



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월27일

(11) 등록번호 10-1852737

(24) 등록일자 2018년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C01G 53/00* (2006.01) *C01G 41/00* (2006.01)  
*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)  
*H01M 4/525* (2010.01)

(52) CPC특허분류

*C01G 53/50* (2013.01)  
*C01G 41/00* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7017668

(22) 출원일자(국제) 2015년11월27일

심사청구일자 2017년06월27일

(85) 번역문제출일자 2017년06월27일

(65) 공개번호 10-2017-0081705

(43) 공개일자 2017년07월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/083367

(87) 국제공개번호 WO 2016/084930

국제공개일자 2016년06월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-241790 2014년11월28일 일본(JP)

JP-P-2015-212398 2015년10월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02012105048 A1\*

JP2013125732 A\*

JP2013152866 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질과 그 제조 방법, 및 상기 정극 활물질을 이용한 비수 계 전해질 이차 전지

**(57) 요 약**

정극재에 이용한 경우에 고용량과 함께, 한층 더 고출력이 얻어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 제공한다.

일반식:  $Li_xNi_{1-x-y}Co_yM_zO_2$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 일차 입자 및 일차 입자가 응집한 이차 입자로 이루어지는 Li 금속 복합 산화물 입자와, 그 산화물 입자에 대하여 2 질량% 이상의 수분과, W 화합물, 또는 W 화합물 및 Li 화합물과의 W 혼합물로, 함유되는 W량에 대한 수분과 고체분의 W 화합물, 또는 W 화합물 및 Li 화합물에 함유되는 합계 Li량의 몰비가 1.5 이상, 3.0 미만인 W 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 그 W 혼합물을 열처리하여 일차 입자 표면에 텅스텐산리튬을 형성시키는 열처리 공정을 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*C01P 2004/50* (2013.01)

*C01P 2004/84* (2013.01)

*C01P 2006/40* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

일반식:  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성된 층상 구조의 결정 구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물 분말과,

상기 리튬 금속 복합 산화물 분말에 대하여 2 질량% 이상, 20 질량% 이하의 수분과,

텅스텐 화합물, 또는 텅스텐 화합물 및 리튬 화합물과의 텅스텐 혼합물이고,

함유되는 텅스텐량에 대한, 상기 수분과 고체분의 텅스텐 화합물, 또는 수분과 고체분의 텅스텐 화합물 및 리튬 화합물에 함유되는 합계 리튬량의 몰비가 1.5 이상 3.0 미만인 상기 텅스텐 혼합물을 얻는 혼합 공정과,

얻어진 상기 텅스텐 혼합물을 열처리하여 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율이 50 mol% 이상, 95 mol% 이하인 텅스텐산리튬을 형성시키는 열처리 공정

을 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 텅스텐 혼합물에 있어서의 수분이, 리튬 금속 복합 산화물 분말에 대하여, 2 질량% 이상, 20 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물 분말을 물과 혼합하여 슬러리를 형성하여, 상기 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세하는 수세 공정과, 계속해서, 상기 수세 공정 후에 고액 분리하는 고액 분리 공정을, 상기 혼합 공정의 전(前)공정으로서 구비하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 슬러리에 포함되는 리튬 금속 복합 산화물 분말의 농도가, 물 1 L에 대하여 200~5000 g 인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 텅스텐 화합물을, 적어도 상기 수세 공정 중, 또는 고액 분리 공정 후에 첨가하여 상기 텅스텐 혼합물을 얻는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 수세 공정은, 리튬 금속 복합 산화물 분말을, 텅스텐 화합물의 수용액과 혼합한 슬러리를 형성하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 텅스텐 화합물이 분말 상태인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열처리를 100~600°C에서 행하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 텉스텐 혼합물에 포함되는 텉스텐량을, 상기 리튬 금속 복합 산화물 분말에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여, 0.05~2.0 원자%로 하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

### 청구항 10

일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성된 층상 구조의 결정 구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물 분말로 이루어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서,

일반식:  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_{2+a}$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ ,  $0 < a \leq 0.03$ ,  $0 \leq a \leq 0.15$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되고, 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬을 가지고, 상기 텉스텐산리튬에 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율이 50 mol% 이상, 95 mol% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물 입자의 표면에 존재하는 텉스텐산리튬 이외의 리튬 화합물에 함유되는 리튬량이, 정극 활물질 전량에 대하여 0.08 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

### 청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 텉스텐산리튬에 함유되는 텉스텐량이, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 W의 원자수가 0.05~2.0 원자%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

### 청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 텉스텐산리튬이, 입자경 1~200 nm의 미립자로서 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

### 청구항 14

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 텉스텐산리튬이, 막 두께 1~150 nm의 피막으로서 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

### 청구항 15

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 텉스텐산리튬이, 입자경 1~200 nm의 미립자 및 막 두께 1~150 nm의 피막의 양 형태로서 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

### 청구항 16

제10항 또는 제11항에 기재된 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 포함하는 정극을 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질과 그 제조 방법, 및 상기 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 휴대 전화나 노트형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 전자 기기의 보급에 따라, 높은 에너지 밀도를 갖는 소형이며 경량인 비수계 전해질 이차 전지의 개발이 강하게 요구되고 있다. 또한, 하이브리드 자동차를 비롯한 전기

자동차용의 전지로서 고출력의 이차 전지의 개발이 강하게 요구되고 있다.

[0003] 이러한 요구를 만족하는 이차 전지로서, 리튬 이온 이차 전지가 있다.

[0004] 이 리튬 이온 이차 전지는, 부극 및 정극과 전해액 등으로 구성되고, 부극 및 정극의 활물질은, 리튬을 탈리 및 삽입하는 것이 가능한 재료가 이용되고 있다. 이러한 리튬 이온 이차 전지는, 현재 연구, 개발이 활발히 이루어지고 있지만, 그 중에서도, 층상 또는 스피넬형의 리튬 금속 복합 산화물을 정극 재료에 이용한 리튬 이온 이차 전지는, 4 V급의 높은 전압이 얻어지기 때문에, 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서 실용화가 진행되고 있다.

[0005] 지금까지 주로 제안되어 있는 재료로는, 합성이 비교적 용이한 리튬코발트 복합 산화물( $\text{LiCoO}_2$ )이나, 코발트보다 저렴한 니켈을 이용한 리튬니켈 복합 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ), 리튬니켈코발트망간 복합 산화물( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ), 망간을 이용한 리튬망간 복합 산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 등을 들 수 있다.

[0006] 이 중 리튬니켈 복합 산화물은, 높은 전지 용량이 얻어지는 재료로서 주목되고 있다. 또한, 최근에는 고출력화에 필요한 저저항화가 중요시되고 있다. 상기 저저항화를 실현하는 방법으로서 이원소(異元素)의 첨가가 이용되고 있고, 특히 W, Mo, Nb, Ta, Re 등의 고(高) 가수를 취할 수 있는 전이 금속이 유용한 것으로 여겨지고 있다.

[0007] 예컨대, 특허문헌 1에는, Mo, W, Nb, Ta 및 Re로부터 선택되는 1종 이상의 원소가, Mn, Ni 및 Co의 합계 몰량에 대하여 0.1~5 몰% 함유되어 있는 리튬 이차 전지 정극 재료용 리튬 전이 금속계 화합물 분체가 제안되고, 일차 입자의 표면 부분의 Li 및 Mo, W, Nb, Ta 및 Re 이외의 금속 원소의 합계에 대한 Mo, W, Nb, Ta 및 Re의 합계 원자비가, 일차 입자 전체의 상기 원자비의 5배 이상인 것이 바람직하다고 되어 있다.

[0008] 이 제안에 의하면, 리튬 이차 전지 정극 재료용 리튬 전이 금속계 화합물 분체의 저비용화 및 고안전성화와 고부하 특성, 분체 취급성 향상의 양립을 도모할 수 있다.

[0009] 그러나, 상기 리튬 전이 금속계 화합물 분체는, 원료를 액체 매체 중에서 분쇄하고, 이들을 균일하게 분산시킨 슬러리를 분무 건조하고, 얻어진 분무 건조체를 소성함으로써 얻고 있다. 그 때문에, Mo, W, Nb, Ta 및 Re 등의 이원소의 일부가 층상으로 배치되어 있는 Ni와 치환되어 버려, 전지의 용량이나 사이클 특성 등의 전지 특성이 저하되어 버리는 문제가 있었다.

[0010] 또한, 특허문헌 2에는, 적어도 층상 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물을 갖는 비수 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서, 그 리튬 전이 금속 복합 산화물은, 일차 입자 및 그 응집체인 이차 입자의 한쪽 또는 양쪽으로 이루어지는 입자의 형태로 존재하고, 그 입자의 적어도 표면에, 몰리브덴, 바나듐, 텉스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 구비하는 화합물을 갖는 비수 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 제안되어 있다.

[0011] 이에 따라, 한층 더 엄격한 사용 환경 하에 있어서도 우수한 전지 특성을 갖는 비수 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 얻어지며, 특히, 입자의 표면에 몰리브덴, 바나듐, 텉스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 화합물을 가짐으로써, 열 안정성, 부하 특성 및 출력 특성의 향상을 저해하지 않고, 초기 특성이 향상된다고 되어 있다.

[0012] 그러나, 몰리브덴, 바나듐, 텉스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소에 의한 효과는, 초기 특성, 즉 초기 방전 용량 및 초기 효율의 향상에 있다고 되어 있고, 출력 특성에 관해서 언급한 것은 아니다. 또한, 개시되어 있는 제조 방법에 의하면, 첨가 원소를 리튬 화합물과 동시에 열처리한 수산화물과 혼합하여 소성하기 때문에, 첨가 원소의 일부가 층상으로 배치되어 있는 니켈과 치환되어 버려 전지 특성의 저하를 초래하는 문제가 있었다.

[0013] 또한, 특허문헌 3에는, 정극 활물질의 주위에 Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Mo로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 금속 및 또는 이를 복수개의 조합에 의해 얻어지는 금속간 화합물, 및 또는 산화물을 피복한 정극 활물질이 제안되어 있다.

[0014] 이러한 피복에 의해, 산소 가스를 흡수시켜 안전성을 확보할 수 있다고 되어 있지만, 출력 특성에 관해서는 전혀 개시되어 있지 않다. 또한, 개시되어 있는 제조 방법은, 유성 볼 밀을 이용하여 피복하는 것이고, 이러한 피복 방법에서는, 정극 활물질에 물리적인 손상을 부여하여, 전지 특성이 저하되어 버린다.

[0015] 또한, 특허문헌 4에는, 니켈산리튬을 주체로 하는 복합 산화물 입자에 텉스텐산 화합물을 피착시켜 가열 처리를 행한 것으로, 탄산 이온의 함유량이 0.15 중량% 이하인 정극 활물질이 제안되어 있다.

[0016] 이 제안에 의하면, 정극 활물질의 표면에 텉스텐산 화합물 또는 텉스텐산 화합물의 분해물이 존재하고, 충전 상태에 있어서의 복합 산화물 입자 표면의 산화 활성을 억제하기 때문에, 비수 전해액 등의 분해에 의한 가스 발생을 억제할 수 있다고 되어 있지만, 출력 특성에 관해서는 전혀 개시되어 있지 않다.

[0017] 또한, 개시되어 있는 제조 방법은, 바람직하게는 피착 성분을 용해한 용액의 비점 이상으로 가열한 복합 산화물 입자에, 텉스텐산 화합물과 함께 황산 화합물, 질산 화합물, 붕산 화합물 또는 인산 화합물을 피착 성분으로서 용매에 용해한 용액을 피착시키는 것이고, 용매를 단시간에 제거하기 때문에, 복합 산화물 입자 표면에 텉스텐 화합물이 충분히 분산되지 않고, 균일하게 피착되지 않는다는 문제점이 있다.

[0018] 또한, 리튬니켈 복합 산화물의 고출력화에 관한 개선이 이루어지고 있다. 예컨대 특허문현 5에는, 일차 입자 및 상기 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물로서, 상기 리튬 금속 복합 산화물의 표면에,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ ,  $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$  중 어느 것으로 표시되는 텉스텐산리튬을 포함하는 미립자를 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 제안되고, 고용량과 함께 고출력이 얻어진다고 되어 있다. 그러나, 고용량이 유지되면서 고출력화되어 있기는 하지만, 한층 더 고용량화가 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0019] (특허문현 0001) 일본 공개특허공보 제2009-289726호

(특허문현 0002) 일본 공개특허공보 제2005-251716호

(특허문현 0003) 일본 공개특허공보 평11-16566호

(특허문현 0004) 일본 공개특허공보 제2010-40383호

(특허문현 0005) 일본 공개특허공보 제2013-125732호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0020] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여, 정극재에 이용된 경우에 고용량과 함께, 가스 발생량의 증가를 억제하면서, 한층 더 고출력이 얻어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0021] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용되고 있는 리튬 금속 복합 산화물의 분체 특성, 및 전지의 출력 특성에 대한 영향에 관해서 예의 연구한 바, 리튬 금속 복합 산화물을 구성하는 일차 입자 및 이차 입자의 표면에, 특정한 형태를 갖는 텉스텐산리튬을 형성시킴으로써, 정극 활물질의 반응 저항을 저감하여 전지의 출력 특성을 향상시키는 것이 가능한 것을 알아냈다. 또한, 그 제조 방법으로서, 리튬 금속 복합 산화물의 입자 외의 리튬과 텉스텐을 특정한 비율로 제어한 혼합물을 열처리함으로써, 상기 텉스텐산리튬의 형태를 제어하는 것이 가능한 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이른 것이다.

[0022] 즉, 본 발명의 제1 발명은, 일반식:  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 일차 입자, 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성된 총상 구조의 결정 구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물 분말과, 그 리튬 금속 복합 산화물 분말에 대하여 2 질량% 이상의 수분과, 텉스텐 화합물 또는 텉스텐 화합물 및 리튬 화합물과의 텉스텐 혼합물이고, 함유되는 텉스텐량에 대한 수분과 고체분의 텉스텐 화합물, 또는 수분과 고체분의 텉스텐 화합물 및 리튬 화합물에 함유되는 합계 리튬량의 몰비가 1.5 이상, 3.0 미만인 텉스텐 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 텉스텐 혼합물을 열처리하여 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬을 형성시키는 열처리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.

[0023] 본 발명의 제2 발명은, 제1 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법에 있어서, 리튬 금속

복합 산화물 분말을 물과 혼합하여 슬러리를 형성하여, 그 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세 공정과, 계속해서 수세 공정 후에 고액 분리하는 고액 분리 공정을 혼합 공정의 전(前)공정으로서 구비하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.

- [0024] 본 발명의 제3 발명은, 제2 발명에 있어서의 슬러리에 포함되는 리튬 금속 복합 산화물 분말의 농도가, 물 1 L에 대하여 200~5000 g인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0025] 본 발명의 제4 발명은, 제2 및 제3 발명에 있어서, 텉스텐 화합물을 적어도 수세 공정 중, 고액 분리 공정 후에 첨가하여 텉스텐 혼합물을 얻는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0026] 본 발명의 제5 발명은, 제4 발명에 있어서의 수세 공정이, 리튬 금속 복합 산화물 분말을, 텉스텐 화합물의 수용액과 혼합한 슬러리를 형성하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0027] 본 발명의 제6 발명은, 제4 발명에 있어서의 텉스텐 화합물이 분말 상태인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0028] 본 발명의 제7 발명은, 제1 내지 제6 발명에 있어서의 열처리를 100~600°C에서 행하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0029] 본 발명의 제8 발명은, 제1 내지 제7 발명에 있어서의 텉스텐 혼합물에 포함되는 텉스텐량을, 리튬 금속 복합 산화물 분말에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여, 0.05~2.0 원자%로 하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0030] 본 발명의 제9 발명은, 일차 입자, 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성된 층상 구조의 결정 구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물 분말로 이루어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서, 일반식:  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_z\text{O}_{2+a}$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ ,  $0 < a \leq 0.03$ ,  $0 \leq a \leq 0.15$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되고, 그 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬을 갖고, 텉스텐산리튬에 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율이 50 mol% 이상인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0031] 본 발명의 제10 발명은, 제9 발명에 있어서의 리튬 금속 복합 산화물 입자의 표면에 존재하는 텉스텐산리튬 이외의 리튬 화합물에 함유되는 리튬량이, 정극 활물질 전량에 대하여 0.08 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0032] 본 발명의 제11 발명은, 제9 및 제10 발명에 있어서의 텉스텐산리튬에 함유되는 텉스텐량이, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 W의 원자수가 0.05~2.0 원자%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0033] 본 발명의 제12 발명은, 제9 내지 제11 발명에 있어서의 텉스텐산리튬이, 입자경 1~200 nm의 미립자로서 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0034] 본 발명의 제13 발명은, 제9 내지 제11 발명에 있어서의 텉스텐산리튬이, 막 두께 1~150 nm의 피막으로서 상기 리튬 금속 복합 산화물 일차 입자의 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0035] 본 발명의 제14 발명은, 제9 내지 제11 발명에 있어서의 텉스텐산리튬이, 입자경 1~200 nm의 미립자 및 막 두께 1~150 nm의 피막의 양 형태로서 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0036] 본 발명의 제15 발명은, 제9 내지 제14 발명에 있어서의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 포함하는 정극을 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지이다.

### 발명의 효과

- [0037] 본 발명에 의하면, 전지의 정극재에 이용한 경우에, 가스 발생량을 억제하면서, 고용량과 함께 고출력이 실현 가능한 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 얻어진다.

[0038] 또한, 그 제조 방법은, 용이하고 공업적 규모에서의 생산에 알맞은 것으로, 그 공업적 가치는 매우 크다.

### 도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은, 임피던스 평가의 측정예와 해석에 사용한 등가 회로의 개략 설명도이다.

도 2는, 전지 평가에 사용한 2032형 코인 전지(1)의 개략 단면도이다.

도 3은, 실시예에서 얻어진 정극 활물질의 주사 현미경에 의한 단면 관찰 결과를 나타내는 일례이다.

도 4는, 전지 평가에 사용한 라미네이트 셀(4)의 개략 설명도이다.

도 5는, 유압 프레스기(PA)에 의해 라미네이트 셀(4)을 가압하는 가스 발생량의 평가 방법을 나타내는 개략 설명도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명에 관해서, 우선 본 발명의 정극 활물질에 관해서 설명한 후, 그 제조 방법과 본 발명에 의한 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지에 관해서 설명한다.

[0041] (1) 정극 활물질

[0042] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성된 충상 구조의 결정 구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물 분말로 이루어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서, 정극 활물질의 조성이 일반식:  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+z}$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ ,  $0 < a \leq 0.03$ ,  $0 \leq a \leq 0.15$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되고, 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬을 갖고, 상기 텉스텐산리튬 중에 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율이 50 mol% 이상인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0043] 본 발명에 있어서는, 모재로서 일반식:  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물을 이용함으로써, 높은 충방전 용량을 얻는 것이다. 보다 높은 충방전 용량을 얻기 위해서는, 상기 일반식에 있어서,  $x+y \leq 0.2$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.10$ 으로 하는 것이 바람직하다. 높은 열적 안정성이 요구되는 경우에는,  $x+y > 0.2$ 로 하는 것이 바람직하다.

[0044] 또한, 그 모재가 일차 입자와 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성된 리튬 금속 복합 산화물 분말(이하, 이차 입자와 단독으로 존재하는 일차 입자를 합쳐서 「리튬 금속 복합 산화물 입자」라고 하는 경우가 있음)의 형태를 채용하고, 그 일차 입자 표면에 형성된 텉스텐산리튬 중에 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율(이하,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  존재 비율이라고 함)이 50 mol% 이상인 것에 의해, 가스 발생량의 증가를 억제함과 동시에 충방전 용량을 유지하면서 출력 특성을 향상시키는 것이다.

[0045] 일반적으로, 정극 활물질의 표면이 이종 화합물에 의해 완전히 피복되어 버리면, 리튬 이온의 이동(인터칼레이션)이 크게 제한되기 때문에, 결과적으로 리튬니켈 복합 산화물이 갖는 고용량이라는 장점이 없어져 버린다.

[0046] 이에 대하여, 본 발명에 있어서는, 리튬 금속 복합 산화물 입자의 표면 및 내부의 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬을 형성시키고 있지만, 이 텉스텐산리튬은, 리튬 이온 전도성이 높아, 리튬 이온의 이동을 촉진하는 효과가 있다. 이 때문에, 리튬 금속 복합 산화물 입자의 일차 입자 표면에 상기 텉스텐산리튬을 형성시킴으로써, 전해액과의 계면에서 Li의 전도 패스를 형성하는 점에서, 정극 활물질의 반응 저항(이하, 정극 저항이라고 하는 경우가 있음)을 저감하여 전지의 출력 특성을 향상시키는 것이다.

[0047] 즉, 정극 저항이 저감됨으로써, 전지 내에서 손실되는 전압이 감소하고, 실제로 부하측으로 인가되는 전압이 상대적으로 높아지기 때문에, 고출력이 얻어진다. 또한, 부하측으로의 인가 전압이 높아짐으로써, 정극에서의 리튬의 삽입·탈출이 충분히 행해지기 때문에, 전지의 충방전 용량(이하, 「전지 용량」이라고 하는 경우가 있음)도 향상되는 것이다.

[0048] 여기서, 이 텉스텐산리튬 중에서,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  존재 비율을 50 mol% 이상으로 하는 것이 중요하다.

[0049] 즉, 텉스텐산리튬은  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ ,  $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$  등 많은 존재 형태를 갖지만,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 는, 리튬 이온 전도성이 높고,

일차 입자의 표면에  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 를 존재시킴으로써, 정극 활물질의 반응 저항이 보다 크게 저감되기 때문에, 보다 큰 출력 특성 향상의 효과가 얻어진다. 또한, 정극 저항의 저감에 의해, 전지 용량의 향상도 가능해진다.

[0050] 또한,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 는, 리튬 이온 전도성이 높은  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  등의 텉스텐산리튬과 비교하여 용매, 특히 수분에 의해 해리하기 어렵기 때문에, 전지의 고온 보존 시에 있어서의 가스 발생량을 억제하는 것이 가능하고, 안전성상의 문제도 적다.

[0051] 또한, 본 발명에 있어서는, 이  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  존재 비율을 바람직하게는 50 mol% 초과, 90 mol% 이하, 보다 바람직하게는 50 mol% 초과, 80 mol% 이하로 함으로써, 리튬 이온 전도성이 높고, 정극 저항 저감 효과가  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 보다 큰  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 를 소량 존재시켜, 가스 발생량의 증가의 억제와 정극 저항의 더욱 큰 저감 효과를 얻고 있다.

[0052] 텉스텐산리튬의 존재 형태의 측정은, 존재 형태가 몰비로 특정 가능하면 되고, X선이나 전자선을 이용한 기기 분석에 의해 가능하다. 또한, 염산에 의한 pH 적정 분석에 의해 산출해도 좋다.

[0053] 전해액과의 접촉은, 일차 입자 표면에서 일어나기 때문에, 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬(이하, 「LWO」라고 하는 경우가 있음)이 형성되어 있는 것이 중요하다. 여기서, 본 발명에 있어서의 일차 입자 표면이란, 이차 입자의 외면에서 노출되어 있는 일차 입자 표면과 이차 입자 외부와 통하여 전해액이 침투 가능한 이차 입자의 표면 근방 및 내부의 공극에 노출되어 있는 일차 입자 표면, 또한 단독으로 존재하는 일차 입자의 표면을 포함하는 것이다. 또한, 일차 입자 사이의 입계이더라도 일차 입자의 결합이 불완전하고 전해액이 침투 가능한 상태로 되어 있으면 포함되는 것이다.

[0054] 이 전해액과의 접촉은, 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자의 외면만이 아니라, 상기 이차 입자의 표면 근방 및 내부의 일차 입자 사이의 공극, 나아가서는 상기 불완전한 입계에서도 생기기 때문에, 상기 일차 입자 표면에도 LWO를 형성시키고, 리튬 이온의 이동을 촉진하는 것이 필요하다. 따라서, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면의 대부분에 LWO를 형성시킴으로써, 정극 활물질의 반응 저항을 한층 더 저감시키는 것이 가능해진다.

[0055] 또한, LWO의 일차 입자 표면 상에 있어서의 형태는, 일차 입자 표면을 충상물로 피복한 경우에는, 전해액과의 접촉 면적이 작아져 버리고, 또한, 충상물을 형성하면, 화합물의 형성이 특정한 일차 입자 표면에 집중한다는 결과가 되기 쉽다. 따라서, 피복물로서의 충상물이 높은 리튬 이온 전도성을 갖고 있음으로써, 충방전 용량의 향상, 정극 저항의 저감이라는 효과가 얻어지기는 하지만, 충분하지 않아 개선의 여지가 있다.

[0056] 따라서, 보다 높은 효과를 얻기 위해, LWO는, 입자경 1~200 nm의 미립자로서 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 존재하는 것이 바람직하다.

[0057] 이러한 형태를 채용함으로써, 전해액과의 접촉 면적을 충분한 것으로 하여, 리튬 이온 전도성을 효과적으로 향상시킬 수 있기 때문에, 충방전 용량을 향상시킴과 동시에 정극 저항을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다. 그 입자경이 1 nm 미만에서는, 미세한 입자가 충분한 리튬 이온 전도성을 갖지 않는 경우가 있다.

[0058] 또한, 입자경이 200 nm를 초과하면, 미립자의 일차 입자 표면에 있어서의 형성이 불균일해지고, 정극 저항 저감의 보다 높은 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0059] 여기서, 미립자는 완전히 일차 입자 표면의 전면에 있어서 형성되어 있을 필요는 없고, 점재하고 있는 상태여도 좋다. 점재하고 있는 상태라도, 리튬 금속 복합 산화물 입자의 외면 및 내부의 일차 입자 표면에 미립자가 형성되어 있으면, 정극의 반응 저항의 저감 효과가 얻어진다. 또한, 미립자는, 모두가 입자경 1~200 nm의 미립자로서 존재할 필요가 없고, 바람직하게는 일차 입자 표면에 형성된 미립자의 개수로 50% 이상이, 1~200 nm의 입자 경 범위에서 형성되어 있으면 높은 효과가 얻어진다.

[0060] 한편, 일차 입자 표면을 박막으로 피복하면, 비표면적의 저하를 억제하면서, 전해액과의 계면에서 Li의 전도 패스를 형성시킬 수 있어, 보다 높은 충방전 용량의 향상, 정극 저항의 저감이라는 효과가 얻어진다. 이러한 박막 형의 LWO에 의해 일차 입자 표면을 피복하는 경우에는, 막 두께 1~150 nm의 피막으로서 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 존재하는 것이 바람직하다.

[0061] 그 막 두께가 1 nm 미만에서는, 피막이 충분한 리튬 이온 전도성을 갖지 않는 경우가 있다. 또한, 막 두께가 150 nm를 초과하면, 리튬 이온 전도성이 저하되고, 정극 저항 저감의 보다 높은 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다.

- [0062] 그러나, 이 피막은, 일차 입자 표면 상에서 부분적으로 형성되어 있어도 좋고, 모든 피막의 막 두께 범위가 1~150 nm가 아니어도 좋다. 즉, 일차 입자 표면에 적어도 부분적으로 막 두께가 1~150 nm인 피막이 형성되어 있으면, 높은 효과가 얻어진다.
- [0063] 또한, 미립자 형태와 박막의 피막 형태가 혼재하여 일차 입자 표면에 LWO가 형성되어 있는 경우에도, 전지 특성에 대한 높은 효과가 얻어진다.
- [0064] 한편, 리튬 금속 복합 산화물 입자 사이에서 불균일하게 텅스텐산리튬이 형성된 경우에는, 리튬 금속 복합 산화물 입자 사이에서의 리튬 이온의 이동이 불균일해지기 때문에, 특정한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 부하가 가해지고, 사이클 특성이나 출력 특성의 약화를 초래하기 쉽다.
- [0065] 따라서, 리튬 금속 복합 산화물 입자 사이에 있어서도 균일하게 텅스텐산리튬이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0066] 이러한 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면의 성상은, 예컨대, 전계 방사형 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰함으로써 판단할 수 있고, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질에 관해서는, 리튬 금속 복합 산화물로 이루어지는 일차 입자 표면에 텅스텐산리튬이 형성되어 있는 것을 확인하고 있다.
- [0067] 따라서, 이 텅스텐산리튬의 형성량은, 반응 저항을 저감시키기 위해 충분한 양이며, 또한 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면을 충분히 확보할 수 있는 양으로 하는 것이 필요하다.
- [0068] 이러한 리튬 금속 복합 산화물 입자의 표면에 존재하는 텅스텐산리튬 이외의 리튬 화합물에 함유되는 리튬량(이하, 잉여 리튬량이라고 함)은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.08 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.05 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 잉여 리튬량을 0.08 질량% 이하로 함으로써, 고온 시의 가스 발생을 보다 효과적으로 억제하는 것을 가능하게 하고 있다.
- [0070] 즉, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에는, 텅스텐산리튬 이외에도 수산화리튬 및 탄산리튬이 존재하고, 리튬 금속 복합 산화물 표면에 존재하는 잉여 리튬량을 제거함으로써, 수산화리튬 및 탄산리튬이 원인으로서 생기는 전지의 고온 보존 시의 가스 발생을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0071] 또한, 텅스텐산리튬에 포함되는 텅스텐량은, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여, 3.0 원자% 이하이고, 0.05~2.0 원자%로 하는 것이 바람직하다.
- [0072] 3.0 원자% 이하의 텅스텐을 첨가함으로써, 출력 특성의 개선 효과가 얻어진다. 또한, 0.05~2.0 원자%로 함으로써, LWO의 형성량을 정극 저항을 저감시키기 위해 충분한 양으로 함과 동시에, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면을 충분히 확보할 수 있는 양으로 할 수 있어, 높은 전지 용량과 출력 특성을 또한 양립시킬 수 있다.
- [0073] 텅스텐량이 0.05 원자% 미만에서는, 출력 특성의 개선 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있고, 텅스텐량이 2.0 원자%를 초과하면, 형성되는 텅스텐산리튬이 지나치게 많아져 리튬 금속 복합 산화물과 전해액의 리튬 전도가 저해되고, 충방전 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0074] 또한, 정극 활물질 전체의 리튬량은, 텅스텐산리튬에 포함되는 리튬분만큼 증가하지만, 정극 활물질 중의 Ni, Co 및 M의 원자수의 합(Me)과 Li의 원자수와의 비 「Li/Me」가 0.95~1.30이고, 0.97~1.25인 것이 바람직하고, 0.97~1.20인 것이 보다 바람직하다. 이에 따라, 심재로서의 리튬 금속 복합 산화물 입자의 Li/Me를 바람직하게는 0.95~1.25, 보다 바람직하게는 0.95~1.20으로 하여 높은 전지 용량을 얻음과 동시에, LW 화합물의 형성에 충분한 양의 리튬을 확보할 수 있다. 보다 높은 전지 용량을 얻기 위해서는, 정극 활물질 전체의 Li/Me를 0.95~1.15, 리튬 금속 복합 산화물 입자의 Li/Me를 0.95~1.10으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0075] 그 Li/Me가 0.95 미만이면, 얻어진 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지에 있어서의 정극의 반응 저항이 커지기 때문에, 전지의 출력이 낮아져 버린다. 또한, Li/Me가 1.30을 초과하면, 정극 활물질의 초기 방전 용량이 저하됨과 동시에, 정극의 반응 저항도 증가되어 버린다.
- [0076] 본 발명의 정극 활물질은, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 텅스텐산리튬을 형성시켜 출력 특성을 개선한 것이고, 정극 활물질로서의 입경, 템 밀도 등의 분체 특성은, 통상적으로 이용되는 정극 활물질의 범위 내이면 된다.
- [0077] (2) 정극 활물질의 제조 방법

- [0078] 이하, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법을 공정별로 상세히 설명한다.
- [0079] [혼합 공정]
- [0080] 혼합 공정은, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성된 층상 구조의 결정 구조를 갖는 리튬 금속 복합 산화물 분말과, 그 리튬 금속 복합 산화물 분말에 대하여 2 질량% 이상의 수분과 텉스텐 화합물의 혼합물, 또는 리튬 금속 복합 산화물 분말에 대하여 2 질량% 이상의 수분과 텉스텐 화합물 및 리튬 화합물과의 혼합물이고, 함유되는 텉스텐(W)량에 대한, 그 수분과 고체분의 텉스텐 화합물, 또는 수분과 고체분의 텉스텐 화합물 및 리튬 화합물에 함유되는 합계 리튬(Li)량의 몰비(이하, Li 몰비라고 함)가 1.5 이상, 3.0 미만인 텉스텐 혼합물을 얻는 공정이다.
- [0081] 텉스텐 혼합물(이하, 간단히 혼합물이라고 함)에 있어서의 리튬 금속 복합 산화물 분말에 대한 수분은 2 질량% 이상이다. 이에 따라, 이차 입자 외부와 통하고 있는 일차 입자 사이의 공극이나 불완전한 입계까지 수분과 함께 텉스텐 화합물 중의 텉스텐이 침투하고, 일차 입자 표면에 충분한 양의 W를 분산시킬 수 있다. 이 수분의 양은, 2 질량% 이상이면 되지만, 과도하게 수분이 많으면 후공정의 열처리의 효율이 저하되거나, 혹은, 리튬 금속 복합 산화물 입자로부터의 리튬의 용출이 증가하여 혼합물 중의 Li 몰비가 지나치게 높아짐과 동시에, 얻어지는 정극 활물질을 전지의 정극에 이용하였을 때의 전지 특성이 악화되는 경우가 있기 때문에, 수분의 양은 20 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 3~15 질량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 3~10 질량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0082] 수분의 양을 상기 범위로 함으로써, 수분 중에 용출된 리튬분에 의해 pH가 상승하고, 과잉된 리튬의 용출을 억제하는 효과를 나타낸다. 또, 리튬 금속 복합 산화물 분말에 있어서의 Co 및 M의 몰비는, 정극 활물질까지 유지된다.
- [0083] 사용하는 텉스텐 화합물은, 이차 입자 내부의 일차 입자 표면까지 침투시키기 위해, 혼합물에 함유되는 수분에 용해되는 수용성인 것이 바람직하다. 즉, 사용하는 텉스텐 화합물에는, 수용액 상태의 텉스텐 화합물도 포함하는 것이다.
- [0084] 이 수용액의 상태로 존재하는 텉스텐 화합물은, 이차 입자 내부의 일차 입자 표면까지 침투할 수 있는 양이 있으면 되기 때문에, 일부는 고체의 상태로 혼합되어 있어도 좋다. 또한, 상온에서는, 물에 용해시키는 것이 곤란하더라도, 열처리 시의 가온으로 물에 용해되는 화합물이면 된다. 또한, 혼합물 중의 수분은 함유되는 리튬에 의해 알칼리성이 되기 때문에, 알칼리성에 있어서 용해 가능한 화합물이어야 좋다.
- [0085] 이와 같이 텉스텐 화합물은, 물에 용해 가능하면 한정되는 것은 아니지만, 산화텅스텐, 텉스텐산리튬, 텉스텐산암모늄, 텉스텐산나트륨 등이 바람직하고, 불순물 혼입의 가능성에 낮은 산화텅스텐, 텉스텐산리튬, 텉스텐산암모늄이 보다 바람직하고, 산화텅스텐, 텉스텐산리튬이 더욱 바람직하다.
- [0086] 이 혼합물의 Li 몰비는, 1.5 이상, 3.0 미만으로 한다.
- [0087] 이에 따라, 얻어지는 정극 활물질의  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  존재 비율을 50 mol% 이상으로 할 수 있다. Li 몰비가 1.5 미만이 되면,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  존재 비율이 50% 미만이 되고, 산화텅스텐이 증가하여 반응 저항의 저감에 기여하지 않는 텉스텐이 증가한다. 한편, Li 몰비가 3.0 이상이 되면, 상대적으로 생성되는  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 가 많아지고,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  존재 비율이 50% 미만이 된다. 또한, 잉여 리튬량이 많아진다.
- [0088] 그래서,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  존재 비율의 제어와 잉여 리튬량 저감의 관점에서, Li 몰비는 2.5 이하인 것이 바람직하다. Li 몰비를 2.5 이하로 함으로써 과잉된  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 의 생성을 억제할 수 있다.
- [0089] 또, 첨가하는 텉스텐 화합물에 따라서는, Li 몰비가 1.5 미만이 되는 경우가 있는데, 그 경우에는, 리튬 화합물을 첨가하여 부족분을 보충하면 되고, 리튬 화합물로서는 수산화리튬(LiOH) 등의 수용성 화합물이 바람직하다.
- [0090] 또한, 이 혼합물 중에 포함되는 텉스텐량을, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여, 바람직하게는 3.0 원자% 이하, 보다 바람직하게는 0.05~2.0 원자%로 한다. 이에 따라, 정극 활물질 중에 있어서의 텉스텐산리튬에 포함되는 텉스텐량을 바람직한 범위로 할 수 있고, 정극 활물질의 높은 충방전 용량과 출력 특성을 더욱 양립시킬 수 있다.
- [0091] 이 혼합 공정에 있어서는, 혼합물의 수분이 2 질량% 이상이 되도록 텉스텐 화합물과 함께 수분을 공급하여 혼합하면 되고, 텉스텐 화합물의 수용액이나 텉스텐 화합물과 물을 개별로 공급해도 좋다.

- [0092] 한편, 금속 복합 수산화물, 또는 금속 복합 산화물과 리튬 화합물을 소성하여 얻어진 리튬 금속 복합 산화물은, 이차 입자나 일차 입자의 표면에 미반응의 리튬 화합물이 존재하고 있다. 이 때문에, 이 혼합물을 구성하는 수분에 존재하는 리튬량이 지나치게 많아지고, Li 몰비를 제어하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0093] 따라서, 혼합물을 얻기 전에, 리튬 금속 복합 산화물 분말을 물과 혼합하여 슬러리화하고 수세 공정을 구비하는 것이 바람직하고, 수분량을 조정하기 위해, 수세 후에 고액 분리하는 고액 분리 공정을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0094] 이 수세 공정을 구비함으로써, 혼합물 중의 수분 중에 존재하는 리튬량을 저감하여 Li 몰비의 제어를 용이하게 할 수 있다.
- [0095] 수세 공정에 있어서의 수세 조건은, 미반응의 리튬 화합물을 충분히 저감, 예컨대, 리튬 금속 복합 산화물 분말의 전량에 대하여 바람직하게는 0.08 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이하로 저감할 수 있으면 되고, 슬러리화할 때에는, 슬러리에 포함되는 리튬 금속 복합 산화물 분말의 농도를, 물 1 L에 대하여 200~5000 g으로 하여 교반하는 것이 바람직하다.
- [0096] 리튬 금속 복합 산화물 분말의 농도를 이 범위로 함으로써, 리튬 금속 복합 산화물 입자로부터의 리튬의 용출에 의한 열화를 억제하면서, 미반응의 리튬 화합물을 보다 충분히 저감할 수 있다.
- [0097] 수세 시간, 수세 온도도 미반응의 리튬 화합물을 충분히 저감 가능한 범위로 하면 되고, 예컨대, 수세 시간은 5~60분간, 수세 온도는 10~40°C의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0098] 본 발명에 있어서는, 상기와 같은 혼합물이 얻어지면, 텉스텐 화합물을 첨가하는 공정은 제한되지 않지만, 수세 공정을 구비하는 경우, 수세 공정 후에 혼합 공정을 완료시키는 것이 바람직하다. 수세 공정 전에 혼합물을 얻어 버리면, 수세에 의해 텉스텐 화합물이 쟁여 내려가기 때문에, 혼합물 중의 텉스텐량이 부족한 경우가 있다.
- [0099] 따라서, 수세 공정을 구비하는 경우, 적어도 수세 공정 중, 고액 분리 공정 후 중 어느 때에 있어서 텉스텐 화합물을 첨가하여, 소정의 혼합물을 얻는 것이 바람직하다.
- [0100] 텉스텐 화합물을 수세 공정에 있어서 첨가하는 경우, 미리 리튬 금속 복합 산화물 분말과 혼합하는 물에 텉스텐 화합물을 첨가하여 수용액이나 혼탁액으로 해도 좋고, 슬러리화 후에 첨가해도 좋다. 또한, 합계 리튬량의 제어를 용이하게 하기 위해, 텉스텐 화합물은, 수세 시의 슬러리에 전용해되는 화합물, 또는 리튬을 포함하지 않는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 혼합물 중의 고체분의 텉스텐 화합물 중에 함유되는 리튬량에 영향을 받지 않고, 용이하게 혼합물 중의 합계 리튬량을 제어하는 것이 가능해진다.
- [0101] 고액 분리 공정 후에 텉스텐 화합물을 첨가하는 경우에 있어서도, 텉스텐 화합물은 수용액의 상태, 분말의 상태의 어느 것이어도 좋다.
- [0102] 고액 분리 공정 후에 첨가하는 경우에는, 액 성분과 함께 제거되는 리튬이나 텉스텐이 없고, 텉스텐 화합물이 전부 혼합물 중에 잔류하기 때문에, Li 몰비의 제어가 용이해진다.
- [0103] 또한, 수세 공정 중에 텉스텐 화합물을 첨가할 때에는, 텉스텐 화합물은 수용액의 상태, 분말의 상태의 어느 것 이어도 좋다. 텉스텐 화합물을 슬러리에 첨가하여 교반함으로써, 균일한 혼합물이 얻어진다.
- [0104] 사용하는 텉스텐 화합물에, 수용액의 상태, 또는 수용성 화합물을 이용하면, 수세 후의 고액 분리 공정에서 슬러리 중에 용해된 텉스텐 화합물이 슬러리의 액 성분과 함께 제거된다.
- [0105] 그러나, 혼합물 중의 수분에 용해되어 있는 텉스텐에 의해, 혼합물 중의 텉스텐량을 충분한 것으로 할 수 있다. 혼합물 중의 텉스텐량은, 수세 조건이나 고액 분리 조건에 의해, 수분량과 함께 안정된 것이 되기 때문에, 예비 시험에 의해, 텉스텐 화합물의 종류, 첨가량과 함께 이를 조건을 결정하면 된다. 혼합물 중의 텉스텐에 대한 수분과 텉스텐 화합물에 함유되는 합계의 리튬량(이하, 합계 리튬량이라고 함)도 텉스텐량과 동일하게 예비 시험에 의해 결정할 수 있다.
- [0106] 수세 공정에 있어서 텉스텐 화합물을 첨가하였을 때의 혼합물 중의 텉스텐량은, ICP 발광 분광법에 의해 구할 수 있다. 또한, 혼합물을 구성하는 수분에 포함되는 리튬량은, 수세 후에 고액 분리한 액 성분 중의 ICP 발광 분광법에 의한 리튬의 분석치와 수분량으로부터 구할 수 있다.
- [0107] 한편, 혼합물을 구성하는 고체분의 텉스텐 화합물에 함유되는 리튬량은, 수세 후의 액 성분과 동일한 농도의 수산화리튬 수용액 중에 텉스텐 화합물을 첨가하여 수세 시와 동일한 조건으로 교반하고, 잔사로서 남는 텉스텐

화합물의 비율로부터 혼합물에 고체분으로서 남는 양을 산출하고, 고체분으로서 남는 텉스텐 화합물로부터 구할 수 있다.

[0108] 또한, 고액 분리 공정 후에 텉스텐 화합물을 첨가하였을 때의 혼합물 중의 텉스텐량은, 첨가하는 텉스텐 화합물량으로부터 구할 수 있다.

[0109] 한편, 혼합물 중의 합계 리튬량은, 수세 후에 고액 분리한 액 성분 중의 ICP 발광 분광법에 의한 리튬의 분석치와 수분량으로부터 구한 수분 중의 리튬량과, 첨가하는 텉스텐 화합물 또는 텉스텐 화합물 및 리튬 화합물로부터 구한 리튬량의 합으로서 산출하면 된다.

[0110] 고액 분리 공정 후에 텉스텐 화합물을 수용액으로서 첨가하였을 때, 수분량은 지금까지 설명해 온 바와 같이 바람직하게는 20 질량%를 초과하는 경우가 없도록, 수용액을 조정할 필요가 있고, 텉스텐 농도를 0.05~2 mol/L로 하는 것이 바람직하다.

[0111] 이에 따라, 혼합물의 수분을 억제하면서, 필요한 텉스텐량을 첨가할 수 있다. 수분량이 20 질량%를 초과한 경우에는, 재차, 고액 분리하여 수분을 조정하면 되지만, 제거한 액 성분의 텉스텐량과 리튬량을 구하고, 혼합물의 Li 몰비를 확인하는 것이 필요해진다.

[0112] 혼합물에 포함되는 수분량을 2 질량% 이상으로 하기 위해, 고액 분리 공정 후의 혼합은, 50°C 이하의 온도에서 행하는 것이 바람직하다. 50°C를 초과하는 온도로 하면, 혼합 중의 전조에 의해 수분량이 2 질량% 미만이 되는 경우가 있다.

[0113] 텉스텐 화합물과의 혼합은, 균일하게 혼합 가능한 장치이면 한정되지 않고, 일반적인 혼합기를 사용할 수 있다. 예컨대 쉐이커 믹서(shaker mixer)나 뢰디게 믹서(Loedige mixer), 줄리아 믹서(Julia mixer), V 블렌더 등을 이용하여 리튬 금속 복합 산화물 입자의 형해가 파괴되지 않는 정도로 텉스텐 화합물과 충분히 혼합해 주면 된다.

[0114] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 얻어지는 정극 활물질의 조성은, 모재로 하는 리튬 금속 복합 산화물로부터 혼합 공정에 있어서 첨가하여 증가하는 텉스텐과 필요에 따라 첨가되는 리튬분뿐이기 때문에, 모재의 리튬 금속 복합 산화물은, 고용량과 저반응 저항의 관점에서, 공지된 조성이 일반식  $Li_xNi_{1-x-y}Co_yM_zO_2$ (단,  $0 < x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.95 \leq z \leq 1.25$ , M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물이 이용된다.

[0115] 한편으로, 수세하는 경우에는, 수세 시의 리튬 용출에 의해,  $Li/Me$ (일반식에 있어서의 z에 상당)가 감소하기 때문에, 미리 예비 시험에 의해 감소량을 확인해 두고, 수세 전의 재료로서  $Li/Me$ 를 조정한 리튬 금속 복합 산화물을 이용하면 된다. 일반적인 수세 조건에 의한  $Li/Me$ 의 감소량은 0.03~0.08 정도이다. 또한, 혼합 공정에서 수분을 공급하였을 때에도 소량이지만 리튬이 용출된다. 따라서, 모재의 리튬 금속 복합 산화물의  $Li/Me$ 를 나타내는 z는,  $0.95 \leq z \leq 1.30$ 으로 하고,  $0.97 \leq z \leq 1.20$ 으로 하는 것이 바람직하다.

[0116] 또한, 전해액과의 접촉 면적을 많게 하는 것이, 출력 특성의 향상에 유리한 점에서, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 구성되고, 이차 입자에 전해액의 침투 가능한 공극 및 입계를 갖는 리튬 금속 복합 산화물 분말을 이용하는 것이 바람직하다.

#### [열처리 공정]

[0118] 열처리 공정은, 제작한 혼합물을 열처리하는 공정이다.

[0119] 이에 따라, 혼합물의 수분에 포함되는 리튬과 텉스텐으로부터 텉스텐리튬이 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 형성되고, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 얻어진다.

[0120] LWO가 형성되면, 그 열처리 방법은 특별히 한정되지 않지만, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용하였을 때의 전기 특성의 열화를 방지하기 위해, 분위기 중의 수분이나 탄산과의 반응을 피하고, 산소 분위기 등과 같은 산화성 분위기, 또는 진공 분위기 중에서 100~600°C의 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다.

[0121] 열처리 온도가 100°C 미만에서는, 수분의 증발이 충분하지 않고, LWO가 충분히 형성되지 않는 경우가 있다. 한편, 열처리 온도가 600°C를 초과하면, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자가 소결을 일으킴과 동시에 일부의 텉스텐이 리튬 금속 복합 산화물의 층상 구조에 고용되어 버리기 때문에, 전지의 충방전 용량이 저하되는 경우가 있다.

- [0122] 한편, 혼합물에 포함되는 텅스텐 화합물이 고형물로서 잔존하고 있는 경우, 특히 고액 분리 공정 후에 텅스텐 화합물을 분말로서 첨가한 경우에는, 용해가 충분히 행해지는 동안, 예컨대 90°C를 초과할 때까지는 승온 속도를 0.8~1.2°C/분으로 하는 것이 바람직하다. 혼합 공정에 있어서도 텅스텐 화합물의 분말은 혼합물에 포함되는 수분에 용해되지만, 이러한 승온 속도로 함으로써, 승온 중에 고체의 텅스텐 화합물을 충분히 용해시키고, 이차 입자 내부의 일차 입자 표면까지 침투시킬 수 있다.
- [0123] 고체의 텅스텐 화합물을 용해시키는 경우에는, 용해가 충분히 행해지는 동안에는 수분이 휘발하지 않도록 밀폐된 용기 내에서 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0124] 열처리 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 혼합물 중의 수분을 충분히 증발시켜 LWO를 형성하기 위해 3~20시간으로 하는 것이 바람직하고, 5~15시간으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0125] (3) 비수계 전해질 이차 전지
- [0126] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 정극, 부극 및 비수계 전해액 등으로 이루어지고, 일반적인 비수계 전해질 이차 전지와 동일한 구성 요소에 의해 구성된다. 또, 이하에서 설명하는 실시형태는 예시에 불과하며, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 본 명세서에 기재되어 있는 실시형태를 기초로, 당업자의 지식에 기초하여 여러 가지의 변경, 개량을 한 형태로 실시할 수 있다. 또한, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 그 용도를 특별히 한정하는 것은 아니다.
- [0127] (a) 정극
- [0128] 앞서 설명한 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 이용하여, 예컨대, 이하와 같이 하여, 비수계 전해질 이차 전지의 정극을 제작한다.
- [0129] 우선, 분말상의 정극 활물질, 도전제, 결착제를 혼합하고, 또한 필요에 따라 활성탄, 점도 조정 등의 원하는 용제를 첨가하고, 이것을 혼련하여 정극 합재 페이스트를 제작한다.
- [0130] 그 정극 합재 페이스트 중의 각각의 혼합비도, 비수계 전해질 이차 전지의 성능을 결정하는 중요한 요소가 된다. 용제를 제외한 정극 합재의 고형분의 전질량을 100 질량부로 한 경우, 일반적인 비수계 전해질 이차 전지의 정극과 동일하게, 정극 활물질의 함유량을 60~95 질량부로 하고, 도전제의 함유량을 1~20 질량부로 하고, 결착제의 함유량을 1~20 질량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0131] 얻어진 정극 합재 페이스트를, 예컨대, 알루미늄박제의 집전체의 표면에 도포하고, 건조하여, 용제를 비산시킨다. 필요에 따라, 전극 밀도를 높이기 위해, 롤 프레스 등에 의해 가압하는 경우도 있다. 이와 같이 하여, 시트형의 정극을 제작할 수 있다. 시트형의 정극은, 목적으로 하는 전지에 따라 적당한 크기로 재단 등을 하여, 전지의 제작에 제공할 수 있다. 단, 정극의 제조 방법은, 예시한 것에 한정되지 않고, 다른 방법에 의해도 좋다.
- [0132] 정극의 제작에 있어서, 도전제로는, 예컨대, 흑연(천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등)이나, 아세틸렌 블랙, 케чен 블랙(Ketjen black)(등록 상표) 등의 카본 블랙계 재료 등을 이용할 수 있다.
- [0133] 결착제는, 활물질 입자를 단단히 연결하는 역할을 수행하는 것으로, 예컨대, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소 고무, 에틸렌프로필렌디엔 고무, 스티렌부타디엔, 셀룰로오스계 수지, 폴리아크릴산 등을 이용할 수 있다.
- [0134] 또, 필요에 따라, 정극 활물질, 도전제, 활성탄을 분산시키고, 결착제를 용해하는 용제를 정극 합재에 첨가한다. 용제로는, 구체적으로는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 이용할 수 있다. 또한, 정극 합재에는, 전기 이중층 용량을 증가시키기 위해, 활성탄을 첨가할 수 있다.
- [0135] (b) 부극
- [0136] 부극에는, 금속 리튬이나 리튬 합금 등, 혹은, 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 부극 활물질에, 결착제를 혼합하고, 적당한 용제를 첨가하여 페이스트상으로 한 부극 합재를, 구리 등의 금속박 집전체의 표면에 도포하고, 건조하고, 필요에 따라 전극 밀도를 높이기 위해 압축하여 형성한 것을 사용한다.
- [0137] 그 부극 활물질로는, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연, 폐놀 수지 등의 유기 화합물 소성체, 코크스 등의 탄소 물질의 분상체를 이용할 수 있다. 이 경우, 부극 결착제로는, 정극과 동일하게, PVDF 등의 합불소 수지 등을 이용할 수 있고, 이들 활물질 및 결착제를 분산시키는 용제로는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 이용할 수 있다.

[0138] (c) 세퍼레이터

[0139] 정극과 부극 사이에는, 세퍼레이터를 끼워 넣어 배치한다. 세퍼레이터는, 정극과 부극을 분리하고, 전해질을 유지하는 것이고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 얇은 막으로, 미소한 구멍을 다수 갖는 막을 이용할 수 있다.

[0140] (d) 비수계 전해액

[0141] 비수계 전해액은, 지지염으로서의 리튬염을 유기 용매에 용해한 것이다.

[0142] 유기 용매로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 트리플루오로프로필렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트, 또한, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디프로필카보네이트 등의 사슬형 카보네이트, 또한, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디메톡시에탄 등의 에테르 화합물, 에틸메틸솔폰, 부탄솔톤 등의 황 화합물, 인산트리에틸, 인산트리옥틸 등의 인 화합물 등으로부터 선택되는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0143] 지지염으로는, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 등, 및 이들의 복합염을 이용할 수 있다.

[0144] 또한, 비수계 전해액은, 라디칼 포착제, 계면활성제 및 난연제 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0145] (e) 전지의 형상, 구성

[0146] 이상, 설명한 정극, 부극, 세퍼레이터 및 비수계 전해액으로 구성되는 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지의 형상은, 원통형, 적층형 등, 여러 가지의 것으로 할 수 있다.

[0147] 어느 형상을 채용하는 경우라도, 정극 및 부극을, 세퍼레이터를 통해 적층시켜 전극체로 하고, 얻어진 전극체에, 비수계 전해액을 함침시키고, 정극 집전체와 외부로 통하는 정극 단자와의 사이, 및 부극 집전체와 외부로 통하는 부극 단자와의 사이를, 집전용 리드 등을 이용하여 접속하고, 전지 케이스에 밀폐하여, 비수계 전해질 이차 전지를 완성시킨다.

[0148] (f) 특성

[0149] 본 발명의 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지는, 고용량이며 고출력이 된다.

[0150] 특히 보다 바람직한 형태에서 얻어진 본 발명에 의한 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지는, 예컨대, 2032형 코인 전지의 정극에 이용한 경우, 165 mAh/g 이상의 높은 초기 방전 용량과 낮은 정극 저항이 얻어지고, 또한 고용량이며 고출력이다. 또한, 열 안정성이 높고, 안전성에 있어서도 우수하다고 할 수 있다.

[0151] 또, 본 발명에 있어서의 정극 저항의 측정 방법은, 전기 화학적 평가 수법으로서 일반적인 교류 임피던스법으로 전지 반응의 주파수 의존성에 관해서 측정을 행하면, 용액 저항, 부극 저항과 부극 용량, 및 정극 저항과 정극 용량에 기초하는 나이퀴스트(Nyquist) 선도가 도 1과 같이 얻어진다.

[0152] 전극에 있어서의 전지 반응은, 전하 이동에 따르는 저항 성분과 전기 이중층에 의한 용량 성분으로 이루어지고, 이를 전기 회로로 표시하면 저항과 용량의 병렬 회로가 되고, 전지 전체로서는 용액 저항과 부극, 정극의 병렬 회로를 직렬로 접속한 등가 회로로 표시된다. 이 등가 회로를 이용하여 측정한 나이퀴스트 선도에 대하여 피팅 계산을 행하여, 각 저항 성분, 용량 성분을 어렵할 수 있다. 정극 저항은, 얻어지는 나이퀴스트 선도의 저주파수측의 반원의 직경과 동일하다.

[0153] 이상의 점에서, 제작되는 정극에 관해서, 교류 임피던스 측정을 행하고, 얻어진 나이퀴스트 선도에 대하여 등가 회로로 피팅 계산함으로써, 정극 저항을 어렵할 수 있다.

[0154] 실시예

[0155] 본 발명에 의해 얻어진 정극 활물질을 이용한 정극을 갖는 이차 전지에 관해서, 그 성능(초기 방전 용량, 정극 저항)을 측정하였다.

[0156] 이하, 본 발명의 실시예를 이용하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다.

[0157] (전지의 제조 및 평가)

[0158] 정극 활물질의 초기 방전 용량 및 정극 저항의 평가에는, 도 2에 나타내는 2032형 코인 전지(1)(이하, 코인형 전지라고 함)를 사용하였다.

- [0159] 도 2에 나타내는 바와 같이, 코인형 전지(1)는, 케이스(2)와, 이 케이스(2) 내에 수용된 전극(3)으로 구성되어 있다.
- [0160] 케이스(2)는, 중공이고 또한 일단이 개구된 정극 캔(2a)과, 이 정극 캔(2a)의 개구부에 배치되는 부극 캔(2b)을 갖고 있고, 부극 캔(2b)을 정극 캔(2a)의 개구부에 배치하면, 부극 캔(2b)과 정극 캔(2a) 사이에 전극(3)을 수용하는 공간이 형성되도록 구성되어 있다. 전극(3)은, 정극(3a), 세퍼레이터(3c) 및 부극(3b)으로 이루어지고, 이 순서대로 배열되도록 적층되어 있고, 정극(3a)이 정극 캔(2a)의 내면에 접촉하고, 부극(3b)이 부극 캔(2b)의 내면에 접촉하도록 케이스(2)에 수용되어 있다.
- [0161] 또, 케이스(2)는 개스킷(2c)을 구비하고 있고, 이 개스킷(2c)에 의해, 정극 캔(2a)과 부극 캔(2b) 사이가 비접촉 상태를 유지하도록 상대적인 이동이 고정되어 있다. 또한, 개스킷(2c)은, 정극 캔(2a)과 부극 캔(2b)의 간극을 밀봉하여 케이스(2) 안과 외부와의 사이를 기밀 액밀로 차단하는 기능도 갖고 있다.
- [0162] 도 2에 나타내는 코인형 전지(1)는, 이하와 같이 하여 제작하였다.
- [0163] 우선, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질 52.5 mg, 아세틸렌 블랙 15 mg, 및 폴리테트라불화에틸렌 수지(PTFE) 7.5 mg을 혼합하고, 100 MPa의 압력으로 직경 11 mm, 두께 100  $\mu\text{m}$ 로 프레스 성형하여, 정극(3a)을 제작하였다. 그 제작한 정극(3a)을 진공 건조기 중 120°C에서 12시간 건조하였다.
- [0164] 이 정극(3a)과, 부극(3b), 세퍼레이터(3c) 및 전해액을 이용하여, 도 2에 나타내는 코인형 전지(1)를, 노점이 -80°C로 관리된 Ar 분위기의 글로브 박스 내에서 제작하였다.
- [0165] 또, 부극(3b)에는, 직경 14 mm의 원반형으로 편평된 평균 입경 20  $\mu\text{m}$  정도의 흑연 분말과 폴리불화비닐리텐이 동박에 도포된 부극 시트를 이용하였다.
- [0166] 세퍼레이터(3c)에는 막 두께 25  $\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 다공막을 이용하였다. 전해액에는, 1 M의 LiClO<sub>4</sub>를 지지 전해질로 하는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 등량 혼합액(토미야마 약품 공업 주식회사 제조)을 이용하였다.
- [0167] 제조한 코인형 전지(1)의 성능을 나타내는 초기 방전 용량, 정극 저항은, 이하와 같이 평가하였다.
- [0168] 초기 방전 용량은, 코인형 전지(1)를 제작하고 나서 24시간 정도 방치하고, 개회로 전압(OCV)(Open Circuit Voltage)이 안정된 후, 정극에 대한 전류 밀도를 0.1 mA/cm<sup>2</sup>로 하여 컷오프 전압 4.3 V까지 충전하고, 1시간의 휴지 후, 컷오프 전압 3.0 V까지 방전하였을 때의 용량을 초기 방전 용량으로 하였다.
- [0169] 정극 저항은, 코인형 전지(1)를 충전 전위 4.1 V로 충전하고, 주파수 응답 애널라이저 및 포텐쇼 갈바노스탯(potentiogalvanostat)(솔라트론사 제조, 1255B)을 사용하여 교류 임피던스법에 의해 측정하면, 도 1에 나타내는 나이퀴스트 플롯이 얻어진다. 이 나이퀴스트 플롯은, 용액 저항, 부극 저항과 그 용량, 및 정극 저항과 그 용량을 나타내는 특성 곡선의 합으로서 표시하고 있기 때문에, 이 나이퀴스트 플롯에 기초하여 등가 회로를 이용하여 피팅 계산을 행하고, 정극 저항의 값을 산출하였다.
- [0170] 또한, 정극 활물질의 가스 발생량의 평가에는, 도 4의 개략 설명도에 나타내는 라미네이트 셀(4)을 사용하였다.
- [0171] 라미네이트 셀(4)의 제작은, 알루미늄제 접전박(두께 0.02 mm)에, 정극 활물질을 페이스트화하고, 외부와 접속하는 도전부를 남기고 도포하고, 전조시켜, 정극 활물질의 단위 중량이 7 mg/cm<sup>2</sup>인 정극 활물질층이 형성된 정극 시트(5)를 제작하였다.
- [0172] 또한, 구리제 접전박(두께 0.02 mm)에 부극 활물질로서 카본 가루(아세틸렌 블랙)를 페이스트화하고, 동일하게 하여 부극 활물질의 단위 중량이 5 mg/cm<sup>2</sup>인 부극 활물질층이 형성된 부극 시트(6)를 제작하였다.
- [0173] 제작된 정극 시트(5)와 부극 시트(6) 사이에, 폴리프로필렌제 미다공막(두께 20.7  $\mu\text{m}$ , 공공률 밀도 43.9%)으로 이루어지는 세퍼레이터(7)를 개재 삽입하여 적층 시트를 형성하였다. 그리고, 이 적층 시트를 2장의 알루미늄 라미네이트 시트(8)(두께 0.55 mm)에 의해 사이에 끼우고, 알루미늄 라미네이트 시트의 3변을 열융착하여 밀봉하고, 도 4에 나타내는 바와 같은 구성의 라미네이트 셀을 조립하였다.
- [0174] 그 후, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합 용매(용량비 3:3:4)에 LiPF<sub>6</sub>(1 mol/L)과 사이클로헥실벤젠(2 wt%)을 용해한 우베 고산 주식회사 제조의 전해액을 260  $\mu\text{l}$  주입하고, 나머지 1 변을 열융착하여, 도 4에 나타내는 가스 발생량을 평가하는 가스 발생 시험용의 라미네이트 셀(4)을

제작하였다. 제작한 라미네이트 셀(4)의 사이즈는, 세로 60 mm, 폭 90 mm이다.

[0175] (가스 발생 시험)

[0176] 제작한 라미네이트 셀(4)을 25°C로 설정된 히타치 어플라이언스 주식회사 제조의 항온조(코스모피아)에 12시간 보존하였다.

[0177] 12시간 보존한 후, 항온조 내에 수용한 상태인 채로, 충방전 장치(호쿠토 텐코 주식회사 제조: HJ1001SD8)를 이용하여, 3.0-4.3 V의 범위에서, 0.2 C의 일정 전류 모드로 3회 충방전시켰다. 충방전 후에, 4.6 V까지 1 C의 일정 전류 모드로 충전한 후, 항온조 내에 72시간 방치하여, 가스를 라미네이트 셀(4) 내에 발생시켰다. 이 때, 라미네이트 셀(4)은 한쌍의 판상 부재(스테인리스제) 사이에 끼워 유지하고, 한쌍의 판상 부재로부터 라미네이트 셀의 끝으로부터 폭 1 cm분을 노출시켜 노출부로 하였다.

[0178] (발생한 가스량의 평가)

[0179] 가스 발생 시험을 끝낸 가스 발생 시험 종료 라미네이트 셀(이하, 시험 종료 라미네이트 셀이라고 함)(4a)을 항온조로부터 꺼내어, 시험 종료 라미네이트 셀(4a)의 끝으로부터 폭 1 cm분의 곳에 유성 매직으로 마킹을 행하였다.

[0180] 그 후, 도 5의 가스 발생량의 평가 방법의 개략 설명도에 나타내는 바와 같이 시험 종료 라미네이트 셀(4a)을, 수동 유압 프레스기 PA4(엔피에이 시스템 주식회사 제조: 형변 TB-50H)의 테이블(T) 상에 올리고, 이 시험 종료 라미네이트 셀(4a) 상에, 그 끝으로부터 폭 1 cm분(마킹한 부분으로부터 시험 종료 라미네이트 셀(4a)의 끝까지의 부분, 폭(L<sub>1</sub>)의 비가압부(UPA))을 남기고, 가압 부재(PP)가 되는 직방체의 누름판(스테인리스제)을 놓았다.

[0181] 또한, 비가압부(UPA)에는, 적재 부재(MP)로서 직방체의 측정판(스테인리스제)을 배치하고, 측정판에 있어서의 일단부(비가압부에 올려져 있는 부분)의 상면에 다이얼 게이지(Ga)(CITIZEN사 제조: 2A-104)를 설치하였다.

[0182] 그 후, 도 5에 나타내는 바와 같이 수동 유압 프레스기(PA)에 의해 가압 부재(PP)를 프레스하여 4 kN의 압력을 시험 종료 라미네이트 셀(4a)에 가하고, 시험 종료 라미네이트 셀(4a) 내의 가스는 비가압부(UPA)에 모이고, 모인 가스에 의해 비가압부(UPA)가 팽창하여, 적재 부재(MP)에 있어서의 일단부가 상방으로 이동하였다.

[0183] 마지막으로, 다이얼 게이지(Ga)의 값을 읽어, 적재 부재(MP)의 일단부의 이동량을 측정하고, 발생 가스량을 평가하였다.

[0184] 또, 본 실시예에서는, 복합 수산화물 제조, 정극 활물질 및 이차 전지의 제작에는, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조의 시약 특급의 각 시료를 사용하였다.

### 실시예 1

[0186] Ni를 주성분으로 하는 산화물 분말과 수산화리튬을 혼합하여 소성하는 공지 기술로 얻어진 Li<sub>1.030</sub>Ni<sub>0.82</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물 입자의 분말을 모재로 하였다. 이 리튬 금속 복합 산화물 분말의 평균 입경은 12.4 μm이고, 비표면적은 0.3 m<sup>2</sup>/g이었다. 또, 평균 입경은 레이저 회절 산란법에 있어서의 체적 적산 평균치를 이용하고, 비표면적은 질소 가스 흡착에 의한 BET 법을 이용하여 평가하였다.

[0187] 100 mL의 순수에 3.3 g의 수산화리튬(LiOH)을 용해한 수용액 중에, 15.6 g의 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>)을 침가하여 교반함으로써, 텉스텐 화합물의 수용액을 얻었다.

[0188] 다음으로, 모재로 하는 리튬 금속 복합 산화물 분말 75 g을 상기 수용액에 침지하고, 추가로 10분간 교반함으로써 충분히 혼합함과 동시에 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세하였다. 그 후, 누체(Nutsche)를 이용하여 흡인여과함으로써 고액 분리하여, 리튬 금속 복합 산화물 입자와, 액 성분과, 텉스텐 화합물로 이루어지는 텉스텐 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 7.5 질량%였다.

[0189] 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 액 성분의 Li 농도는 1.71 mol/L, 혼합물의 텉스텐 함유량은 0.0038 mol이고, Li 몰비는 2.5였다.

[0190] 얻어진 혼합물을, 스테인리스(SUS)제 소성 용기에 넣고, 진공 분위기 중에 있어서, 100°C까지 승온하여 12시간, 추가로 190°C까지 승온하여 10시간 열처리하고, 그 후 실온까지 노냉각하였다.

- [0191] 마지막으로 눈금 간격 38  $\mu\text{m}$ 의 체에 걸쳐 해체함으로써, 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬을 갖는 정극 활물질을 얻었다.
- [0192] 얻어진 정극 활물질의 텉스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, Ni:Co:Al은, 원자수비로 82:15:3이고, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.5 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.987이고, 심재의 Li/Me는 0.985였다. 또, 심재의 Li/Me는, 수세 시와 동농도의 Li를 포함하는 수산화리튬 용액을 이용하여, 동조건으로 수세한 리튬 금속 복합 산화물 분말을 ICP 발광 분광법에 의해 분석함으로써 구하였다.
- [0193] [텅스텐산리튬 및 잉여 리튬 분석]
- [0194] 얻어진 정극 활물질 중의 텉스텐산리튬의 존재 상태에 관해서, 정극 활물질로부터 용출되어 오는 Li를 적정함으로써 평가하였다.
- [0195] 얻어진 정극 활물질에 순수를 첨가하여 일정 시간 교반 후, 여과한 여과액의 pH를 측정하면서 염산을 첨가해 감으로써 출현하는 중화점으로부터 용출되는 리튬의 화합물 상태를 평가한 바, 텉스텐산리튬 중에는  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 와  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재가 확인되고, 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율을 산출한 바, 60 mol%였다. 또한, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.02 질량%였다.
- [0196] [텅스텐산리튬의 형태 분석]
- [0197] 얻어진 정극 활물질을, 수지에 매립하고, 크로스 섹션 폴리셔 가공을 행하여 관찰용 시료를 제작하였다. 그 시료를 이용하여 배율을 5000배로 한 SEM에 의한 단면 관찰을 행한 바, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 이루어지고, 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬의 미립자가 형성되어 있는 것이 확인되었다. 그 미립자의 입자경은 20~140 nm였다. 또한, 일차 입자 표면에 텉스텐산리튬이 형성되어 있는 이차 입자는, 관찰한 이차 입자수의 90%이고, 이차 입자 사이에서 균일하게 텉스텐산리튬이 형성되어 있는 것이 확인되었다.
- [0198] 또한, 얻어진 정극 활물질의 일차 입자의 표면 부근을 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 관찰한 바, 일차 입자의 표면에 막 두께 2~80 nm의 피복이 형성되고, 피복은 텉스텐산리튬인 것을 확인하였다.
- [0199] [전지 평가]
- [0200] 얻어진 정극 활물질을 사용하여 제작된 정극을 갖는 도 2에 나타내는 코인형 전지(1)의 전지 특성을 평가하였다. 또, 정극 저항은 실시예 1을 100으로 한 상대치를 평가치로 하였다. 초기 방전 용량은 204.6 mAh/g 이었다.
- [0201] [가스 발생량의 평가]
- [0202] 얻어진 정극 활물질을 정극재로서 이용하여 라미네이트 셀(4)을 제작하고, 가스 발생 시험을 행하여, 그 가스 발생량을 평가하였다. 평가는, 실시예 1을 100으로 한 상대치로, 가스의 발생량을 평가하였다.
- [0203] 이하, 실시예 2~7 및 비교예 1~4에 관해서는, 실시예 1로부터 변경한 물질, 조건만을 나타낸다.
- [0204] 측정한 실시예 1~7 및 비교예 1~4의 텉스텐산리튬의 형태 분석 결과 및 초기 방전 용량과 정극 저항의 평가치를 표 1에 나타낸다.
- [0205] 실시예 2
- [0206] 이용한  $\text{LiOH}$ 를 2.0 g,  $\text{WO}_3$ 를 10.5 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.
- [0207] 고액 분리 후의 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 6.7 질량%였다. 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 액 성분의 Li 농도는 1.17 mol/L, 혼합물의 텉스텐 함유량은 0.0023 mol이고, Li 몰비는 2.6이었다.
- [0208] 얻어진 정극 활물질의 텉스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.3 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.986이고, 심재의 Li/Me는 0.983이었다.
- [0209] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텉스텐산리튬 중에는  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 와  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재가 확인되고,

텅스텐산리튬 중에 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율을 산출한 바, 60 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.02 질량%였다.

[0210] 실시예 1과 동일하게 텅스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

### 실시예 3

[0212] 이용한  $\text{LiOH}$ 를 4.9 g,  $\text{WO}_3$ 를 19.3 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0213] 고액 분리 후의 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 7.3 질량%였다.

[0214] 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 액 성분의 Li 농도는 2.35 mol/L, 혼합물의 텅스텐 함유량은 0.0046 mol이고, Li 몰비는 2.8이었다.

[0215] 얻어진 정극 활물질의 텅스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텅스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.6 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.990이고, 심재의 Li/Me는 0.988이었다.

[0216] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텅스텐산리튬 중에는  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 와  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재가 확인되고, 텅스텐산리튬 중에 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율을 산출한 바, 60 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.03 질량%였다.

[0217] 실시예 1과 동일하게 텅스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

### 실시예 4

[0219] 400 mL의 순수에 모재로 하는 리튬 금속 복합 산화물 분말 300 g을 침지하여 수세한 것, 고액 분리 후, 수산화리튬( $\text{LiOH}$ ) 4.0 g, 산화텅스텐( $\text{WO}_3$ ) 1.44 g을 첨가하여 쉐이커 막서 장치(윌리 · 에이 · 바코펜(WAB)사 제조의 TURBULA TypeT2C)를 이용하여 30°C에서 충분히 혼합하여, 텅스텐 혼합물을 얻은 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건에 의해, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0220] 텅스텐 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 7.5 질량%였다.

[0221] 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 고액 분리 시의 액 성분의 Li 농도는 0.31 mol/L, 혼합물의 텅스텐 함유량은 0.062 mol이고, Li 몰비는 2.7이었다.

[0222] 얻어진 정극 활물질의 텅스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텅스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 2.0 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.990이고, 심재의 Li/Me는 0.988이었다.

[0223] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텅스텐산리튬 중에는  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 와  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재가 확인되고, 텅스텐산리튬 중에 포함되는  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 존재 비율을 산출한 바, 55 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.02 질량%였다.

[0224] 실시예 1과 동일하게 텅스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

### 실시예 5

[0226] 400 mL의 순수에 모재로 하는 리튬 금속 복합 산화물 분말 300 g을 침지하여 수세한 것, 고액 분리 후, 그대로 흡인 여과하면서 400 mL의 순수에 31.2 g의 텅스텐산리튬( $\text{Li}_2\text{WO}_4$ )을 용해한 수용액을 첨가하여, 텅스텐 혼합물을 얻은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0227] 텅스텐 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 6.4

질량%였다.

[0228] 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텉스텐산리튬을 첨가한 후의 고액 분리 시의 액 성분의 Li 농도는 0.70 mol/L, 혼합물의 텉스텐 함유량은 0.0065 mol이고, Li 몰비는 2.1이었다.

[0229] 얻어진 정극 활물질의 텉스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.2 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.990이고, 심재의 Li/Me는 0.987이었다.

[0230] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텉스텐산리튬 중에는  $\text{Li}_4\text{W}_0_5$ 와  $\text{Li}_2\text{W}_0_4$ 의 존재가 확인되고, 텉스텐산리튬에 포함되는  $\text{Li}_2\text{W}_0_4$ 의 존재 비율을 산출한 바, 75 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.02 질량%였다.

[0231] 실시예 1과 동일하게 텉스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

#### 실시예 6

[0233] 이용한  $\text{LiOH}$ 를 2.5 g,  $\text{W}_0_3$ 를 15.6 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다. 고액 분리 후의 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 7.6 질량%였다.

[0234] 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 액 성분의 Li 농도는 1.33 mol/L, 혼합물의 텉스텐 함유량은 0.0039 mol이고, Li 몰비는 2.0이었다.

[0235] 얻어진 정극 활물질의 텉스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.5 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.993이고, 심재의 Li/Me는 0.990이었다.

[0236] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텉스텐산리튬 중에는  $\text{Li}_4\text{W}_0_5$ 와  $\text{Li}_2\text{W}_0_4$ 의 존재가 확인되고, 텉스텐산리튬 중에 포함되는  $\text{Li}_2\text{W}_0_4$ 의 존재 비율을 산출한 바, 95 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.02 질량%였다.

[0237] 실시예 1과 동일하게 텉스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

#### 실시예 7

[0239] Ni와 Co 및 Mn으로 이루어지는 산화물 분말과 수산화리튬을 혼합하여 소성하는 공지 기술로 얻어진 평균 입경 5.6  $\mu\text{m}$ , 비표면적  $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의  $\text{Li}_{1.175}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물 입자의 분말을 모재로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다. 고액 분리 후의 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 7.7 질량%였다.

[0240] 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 액 성분의 Li 농도는 1.68 mol/L, 혼합물의 텉스텐 함유량은 0.0037 mol이고, Li 몰비는 2.4였다.

[0241] 얻어진 정극 활물질의 텉스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.5 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 1.145이고, 심재의 Li/Me는 1.142였다.

[0242] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텉스텐산리튬 중에는  $\text{Li}_4\text{W}_0_5$ 와  $\text{Li}_2\text{W}_0_4$ 의 존재가 확인되고, 텉스텐산리튬 중에 포함되는  $\text{Li}_2\text{W}_0_4$ 의 존재 비율을 산출한 바, 95 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.02 질량%였다.

[0243] 실시예 1과 동일하게 텉스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

[0244] (비)교예 1)

[0245] 텉스텐 화합물의 수용액을 사용하지 않고, 순수로 변경하여 수세한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0246] 얻어진 정극 활물질의 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, Li/Me는 0.991이었다.

[0247] 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.03 질량%였다.

[0248] 실시예 1과 동일하게 텉스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

[0249] (비)교예 2)

[0250] 이용한 LiOH를 4.5 g, WO<sub>3</sub>를 15.6 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비교예 2에 따른 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0251] 고액 분리 후의 혼합물을 건조시키고, 건조 전후의 질량으로부터 구한 리튬 금속 복합 산화물 입자에 대한 수분량은 7.5 질량%였다.

[0252] 또한, ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 액 성분의 Li 농도는 2.15 mol/L, 혼합물의 텉스텐 함유량은 0.0039 mol이고, Li 몰비는 3.2였다.

[0253] 얻어진 정극 활물질의 텉스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.5 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.994이고, 심재의 Li/Me는 0.992였다.

[0254] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텉스텐산리튬 중에는 Li<sub>4</sub>WO<sub>5</sub>와 Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 존재가 확인되고, 텉스텐산리튬에 포함되는 Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 존재 비율을 산출한 바, 45 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.03 질량%였다.

[0255] 실시예 1과 동일하게 텉스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

[0256] (비)교예 3)

[0257] 텉스텐 화합물의 수용액을 순수로 변경하여 수세하고, 고액 분리하고, 건조시킨 것, 건조 후에 15.1 g의 텉스텐산리튬(Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)을 첨가하여 쉐이커 믹서 장치(윌리 · 에이 · 바코펜(WAB)사 제조의 TURBULA TypeT2C)를 이용하여 충분히 혼합하여 교반하고, 열처리한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건으로, 비교예 3에 따른 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0258] 건조 후의 수분량은 1.0 질량% 미만이었다.

[0259] 얻어진 정극 활물질의 텉스텐 함유량 및 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.5 원자%의 조성인 것이 확인되고, 그 Li/Me는 0.994이고, 심재의 Li/Me는 0.993이었다.

[0260] 또한, 얻어진 정극 활물질에 관해서 적정 분석한 바, 텉스텐산리튬 중에는 Li<sub>4</sub>WO<sub>5</sub>와 Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 존재가 확인되고, 텉스텐산리튬에 포함되는 Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>의 존재 비율을 산출한 바, 98 mol%이고, 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.04 질량%였다.

[0261] 실시예 1과 동일하게 텉스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

[0262] (비)교예 4)

[0263] 텉스텐 화합물의 수용액을 사용하지 않고, 순수로 변경하여 수세한 것 이외에는, 실시예 7과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0264] 얻어진 정극 활물질의 Li/Me를 ICP 발광 분광법에 의해 분석한 바, Li/Me는 1.138이었다.

[0265] 잉여 리튬은, 정극 활물질의 전량에 대하여 0.04 질량%였다.

[0266] 실시예 1과 동일하게 텅스텐산리튬의 형태 분석이나 평가를 행하고, 그 평가 결과를 전지 특성과 함께 표 1에 나타낸다.

표 1

충합물의 수분량 [질량%]	Li 물비	정극 활물질의 W 농도 [원자%]	$\text{Li}_2\text{WO}_4$ 비율 [질량%]	잉여 Li 형태	일차 입자 표면 화합물		초기 방전 용량 [mAh/g]	정극 저항	가스 발생량
					입자경 [nm]	막 두께 [nm]			
실시예 1	7.5	2.5	0.5	60	0.02	박막 + 미립자	20~140	2~80	204.6
실시예 2	6.7	2.6	0.3	60	0.02	박막	—	1~70	205.5
실시예 3	7.3	2.8	0.6	60	0.03	박막 + 미립자	30~160	2~85	200.0
실시예 4	7.5	2.7	2.0	55	0.02	박막 + 미립자	20~190	2~115	199.5
실시예 5	6.4	2.1	0.2	75	0.02	박막	—	2~65	199.8
실시예 6	7.6	2.0	0.5	95	0.02	박막 + 미립자	20~145	2~75	199.1
실시예 7	7.7	2.4	0.5	95	0.02	박막 + 미립자	20~140	2~70	169.8
비교예 1	—	—	0.0	—	0.03	—	—	—	198.2
비교예 2	7.5	3.2	0.5	45	0.03	박막 + 미립자	20~155	2~80	200.1
비교예 3	<1.0	2.0	0.5	98	0.04	—	—	—	199.1
비교예 4	—	—	0.0	—	0.04	—	—	—	158.9

[0267]

#### [평가]

[0268]

표 1로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1~7의 정극 활물질은, 본 발명에 따라 제조되었기 때문에, 정극 저항이 낮고, 텅스텐산리튬이 형성되어 있지 않은 비교예 1 및 4에 비교하여 초기 방전 용량도 높은 것으로 되어 있고, 우수한 특성을 가진 전지로 되어 있다.

[0269]

또한, 도 3에 본 발명의 실시예에서 얻어진 정극 활물질의 주사 현미경에 의한 단면 관찰 결과의 일례를 나타내는데, 얻어진 정극 활물질은 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지고, 일차 입자 표면에 텅스텐산리튬을 포함하는 미립자가 형성되어 있는 것이 확인되었다. 텅스텐산리튬을 포함하는 미립자를 도 3에 있어서 화살표로 나타낸다.

[0270]

한편, 비교예 1 및 4에서는, 일차 입자 표면에 텅스텐산리튬이 형성되어 있지 않기 때문에, 정극 저항이 대폭 높아, 고출력화의 요구에 대응하는 것은 곤란하다.

[0271]

비교예 2 및 3에서는, 정극 활물질에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수에 대한 텅스텐의 양이 실시예 1과 동일한

정도이지만, 비교예 2는 텉스텐산리튬 중의  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 의 양이 45 mol%로 적고,  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 의 비율이 많기 때문에, 정극 저항은 낮고, 가스 발생량은 많아져 있다. 한편, 비교예 3은, 건조 상태에서 텉스텐 화합물과 혼합했기 때문에, 텉스텐산리튬이 이차 입자 내부의 일차 입자 표면에 형성되지 않고, 또한, 텉스텐산리튬이  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 이기 때문에, 가스 발생량은 적지만, 정극 저항이 높아져 있다.

[0273] 이상의 결과로부터, 본 발명의 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지는, 가스 발생량이 억제된 초기 방전 용량이 높고, 정극 저항도 낮은, 우수한 특성을 가진 전지가 되는 것을 확인할 수 있다.

### 산업상 이용가능성

[0274] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 항상 고용량이 요구되는 소형 휴대 전자 기기(노트형 퍼스널 컴퓨터나 휴대 전화 단말 등)의 전원에 적합하고, 고출력이 요구되는 전기 자동차용 전지에도 적합하다.

[0275] 또한, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 우수한 안전성을 갖고, 소형화, 고출력화가 가능한 점에서, 탑재 스페이스에 제약을 받는 전기 자동차용 전원으로서 적합하다. 또, 본 발명은, 순수하게 전기 에너지로 구동하는 전기 자동차용의 전원뿐만 아니라, 가솔린 엔진이나 디젤 엔진 등의 연소 기관과 병용하는 소위 하이브리드차용의 전원으로서도 이용할 수 있다.

### 부호의 설명

[0276] 1: 코인형 전지

2: 케이스

2a: 정극 캔

2b: 부극 캔

2c: 가스켓

3: 전극

3a: 정극

3b: 부극

3c: 세퍼레이터

4: 라미네이트 셀

4a: 가스 발생 시험 종료 라미네이트 셀

5: 정극 시트

6: 부극 시트

7: 세퍼레이터

8: 알루미늄 라미네이트 시트

PA: 수동 유압 프레스기

UPA: 비가압부

$L_1$ : (비가압부의) 폭

PP: 가압 부재

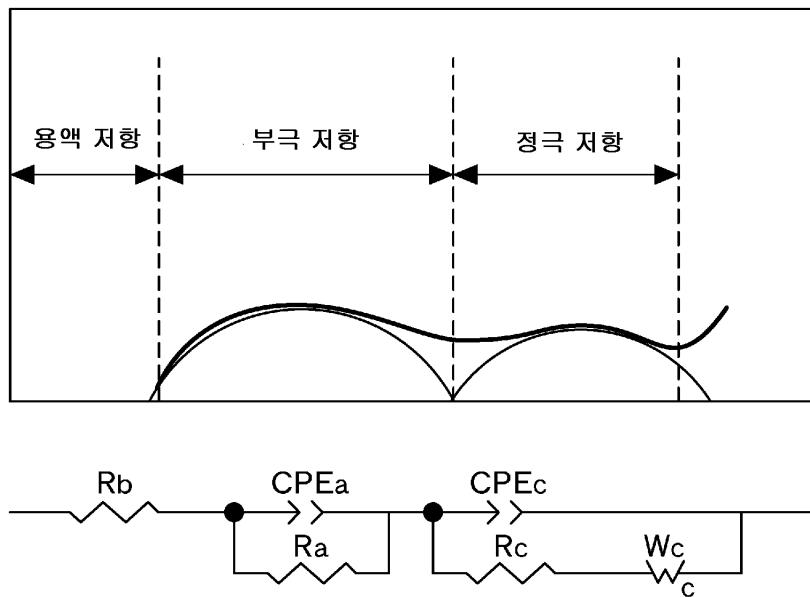
MP: 적재 부재

Ga: 다이얼 게이지

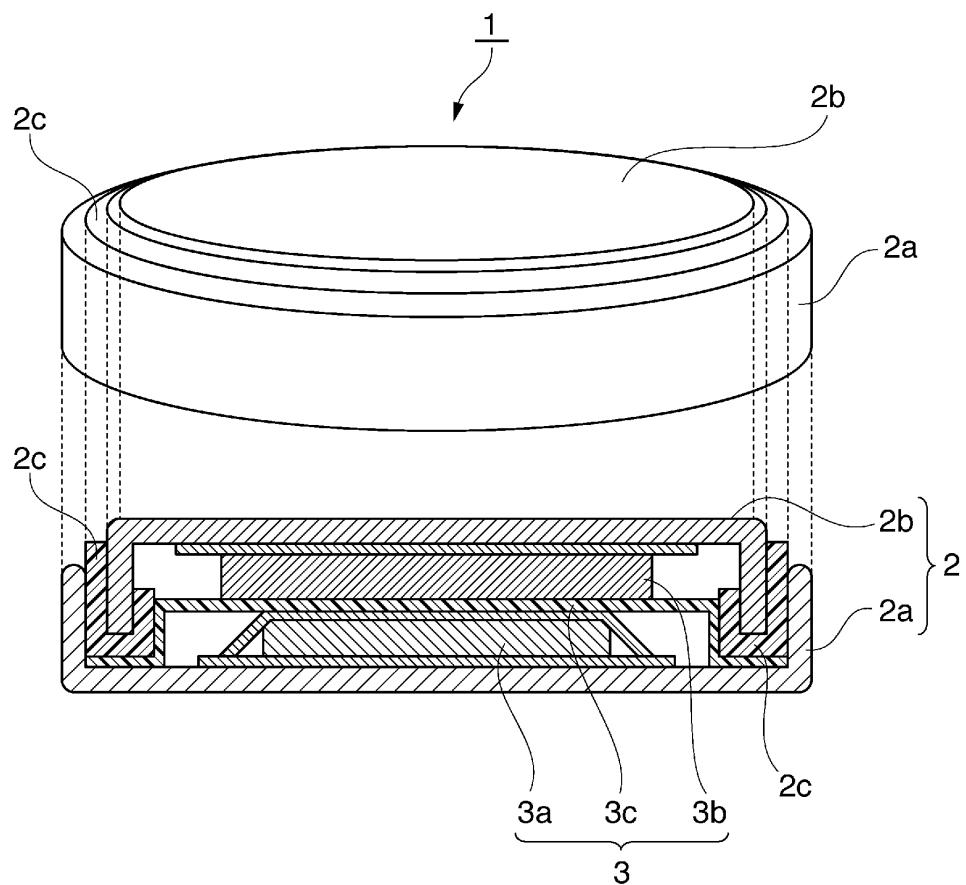
T: 테이블

## 도면

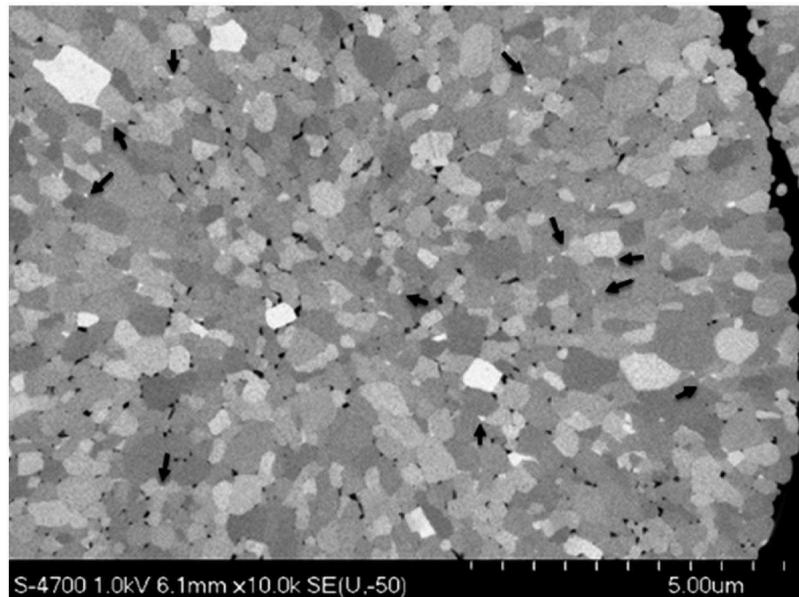
## 도면1



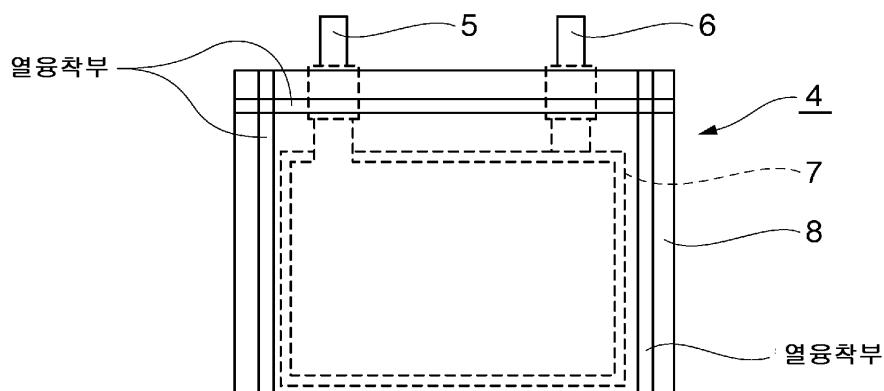
## 도면2



도면3



도면4



도면5

