



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0030090
(43) 공개일자 2016년03월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7034394
(22) 출원일자(국제) 2014년07월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년12월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/067555
(87) 국제공개번호 WO 2015/005180
국제공개일자 2015년01월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-144947 2013년07월10일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시끼가이샤 다나카 가가꾸 쟁규쇼
일본 9103131 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45
아자 스나하마와리 5반지 10
스미포모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오구 신가와 2쵸메 27-1
- (72) 발명자
이이다 야스타카
일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나카 가가꾸
쟁규쇼 나이
야마시타 다이스케
일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나카 가가꾸
쟁규쇼 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 정극 활물질, 정극 및 이차 전지

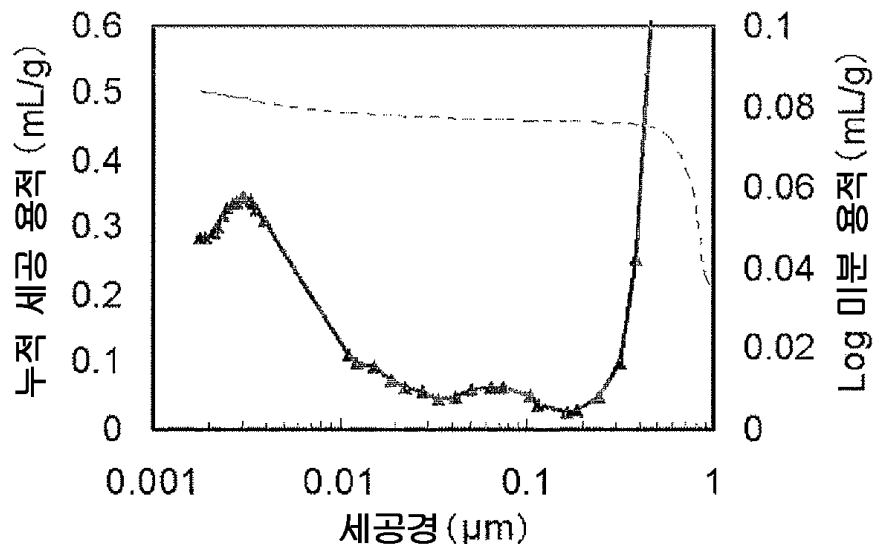
(57) 요약

빙점하에 있어서 종래보다 낮은 전지 저항을 나타내는 리튬 이차 전지에 유용한 정극 활물질을 제공한다.

니켈, 코발트 및 망간으로 이루어지는 군으로 구성되는 적어도 1 종의 원소를 함유하고, 층상 구조를 갖는 리튬 이차 전지용 정극 활물질로서, 하기 요건 (1) ~ (3) 을 모두 만족하는 리튬 이차 전지용 정극 활물질. :

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



(1) 1 차 입자경이 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, 2 차 입자경이 $1 \sim 10 \mu\text{m}$

(2) CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서,

$2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 $100 \sim 1200 \text{ \AA}$, 또한 $2\theta = 44.6 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 $100 \sim 700 \text{ \AA}$

(3) 수는 압입법에 의해 얻어진 세공 분포에 있어서,

세공경이 $10 \sim 200 \text{ nm}$ 의 범위에 세공 피크를 갖고,

또한, 그 범위에서의 세공 용적이 $0.01 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/10 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

마스카와 다카아키

일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나카 가가꾸
겐꾸쇼 나이

이토 히로유키

일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나카 가가꾸
겐꾸쇼 나이

구리타 히로유키

일본 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가
가꾸 가부시끼가이샤 나이

다카모리 겐지

일본 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가
가꾸 가부시끼가이샤 나이

이마나리 유이치로

일본 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미또모 가
가꾸 가부시끼가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

니켈, 코발트 및 망간으로 이루어지는 군으로 구성되는 적어도 1 종의 원소를 함유하고, 층상 구조를 갖는 리튬 이차 전지용 정극 활물질로서, 하기 요건 (1) ~ (3) 을 모두 만족하는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질.

(1) 1 차 입자경이 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 또한 2 차 입자경이 $1 \sim 10 \mu\text{m}$

(2) CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서,

$2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 $100 \sim 1200 \text{ \AA}$,

또한 $2\theta = 44.6 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 $100 \sim 700 \text{ \AA}$

(3) 수은 압입법에 의해 얻어진 세공 분포에 있어서,

세공경이 $10 \sim 200 \text{ nm}$ 의 범위에 세공 피크를 갖고,

또한, 그 범위에서의 세공 용적이 $0.01 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

일반식 $\text{Li}_a\text{M}_s^1\text{M}_{1-s}^2\text{O}_2$ (M^1 은 Ni, Co 및 Mn 의 어느 1 종 이상으로 구성되는 필수 금속, M^2 는 Fe, Cu, Ti, Mg, Al, W, Zn, Sn, Zr, Ga 및 V 중 어느 1 종 이상의 임의 금속을 나타내고, a 는 $0.9 \leq a \leq 1.2$, s 는 $0.9 \leq s \leq 1$ 로 한다) 로 나타내는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

2 차 입자경이 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 인, 리튬 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

BET 비표면적이 $0.8 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 리튬 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

입자 내부에 공극을 갖는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

$\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (여기서, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0.3 < x < 1$, $0 \leq y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $x+y+z = 1$ 로 한다) 로 나타내는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이차 전지용 정극 활물질을 갖는, 리튬 이차 전지용 정극.

청구항 8

제 7 항에 기재된 리튬 이차 전지용 정극을 갖는, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 정극 활물질, 정극 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 금속 복합 산화물은, 리튬 이차 전지 등의 리튬 이차 전지에 정극 활물질로서 사용되고 있다. 리튬 이차 전지는 이미 휴대전화 용도나 노트북 컴퓨터 용도 등의 소형 전원으로 실용화되어 있고, 나아가 자동차 용도나 전력 저장 용도 등의 중·대형 전원에 있어서도 적용이 시도되어 왔다.

[0003] 종래의 정극 활물질로서, 특허문헌 1 에 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물로, 세공 반경이 1 μm , 세공 용적이 0.55 cm^3/g 인 리튬 이차 전지용 정극 활물질이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2010-278015호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 상기한 바와 같은 종래의 리튬 금속 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용하여 얻어지는 리튬 이차 전지는, 높은 전류 레이트에 있어서의 고출력이 요구되는 용도, 즉 자동차 용도나 전동 공구 등의 파워 톨 용도에 있어서 충분한 것은 아니다. 특히, 빙점하에 있어서의 불충분하여, 한층 더 고출력화가 요구되고 있다.

[0006] 본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 입자 응집 형태를 제어함으로써, 빙점하에 있어서 종래보다 낮은 전지 저항을 나타내는 리튬 이차 전지에 유용한 정극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이러한 리튬 이차 전지용 정극 활물질을 사용한 정극, 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 더불어서 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 과제를 해결하기 위해서 본 발명의 일 양태는, 니켈, 코발트 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 함유하고, 바람직하게는, 일반식 $\text{Li}_a\text{M}_s^1\text{M}_{1-s}^2\text{O}_2$ (M^1 은 Ni, Co 및 Mn 의 어느 1 종 이상으로 구성되는 필수 금속, M^2 는 Fe, Cu, Ti, Mg, Al, W, Zn, Sn, Zr, Ga 및 V 중 어느 1 종 이상의 임의의 금속을 나타내고, a 는 $0.9 \leq a \leq 1.2$, s 는 $0.9 \leq s \leq 1$ 로 한다) 로 나타내는 층상 구조를 갖는 리튬 이차 전지용 정극 활물질로서, 하기 요건 (1) ~ (3) 을 만족하는 리튬 이차 전지용 정극 활물질을 제공한다.

[0008] (1) 1 차 입자경이 0.1 ~ 1 μm , 2 차 입자경이 1 ~ 10 μm

[0009] (2) CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서, $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 100 ~ 1200 Å, 또한, $2\theta = 44.6 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 100 ~ 700 Å

[0010] (3) 수은 압입법에 의해 얻어진 세공 분포에 있어서, 세공경이 10 ~ 200 nm 의 범위에 세공 피크를 갖고, 또한 그 범위에서의 세공 용적이 0.01 ~ 0.05 cm^3/g

[0011] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 2 차 입자경이 1 ~ 5 μm 인 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명의 일 양태에 있어서는, BET 비표면적이 0.8 ~ 4 m^2/g 인 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명의 일 양태에 있어서는, 입자 내부에 공극을 갖는 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 일 양태에 있어서는, $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (여기서, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0.3 < x < 1$, $0 < y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $x+y+z = 1$ 로 한다) 인 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 양태는, 상기 서술한 정극 활물질을 갖는 정극을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 양태는, 부극 및 상기 서술한 정극을 갖는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 빙점하에 있어서 종래보다 전지 저항이 저감, 즉 고출력을 나타내는 리튬 이차 전지에 유용한 리튬 이차 전지용 정극 활물질을 제공할 수 있다. 또한, 이러한 리튬 이차 전지용 정극 활물질을 사용한 정극, 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1 은, 리튬 이온 이차 전지의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

도 2 는, 실시예의 정극 활물질 1 의 세공 분포 측정 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] [리튬 이차 전지용 정극 활물질]

[0020] 본 실시형태의 리튬 이차 전지용 정극 활물질은, 니켈, 망간 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속을 함유하고, 바람직하게는 일반식 $\text{Li}_a\text{M}_s^1\text{M}_{1-s}^2\text{O}_2$ (M^1 은 Ni, Co 및 Mn 의 어느 1 종 이상으로 구성되는 필수 금속, M^2 는 Fe, Cu, Ti, Mg, Al, W, Zn, Sn, Zr, Ga 및 V 중 어느 1 종 이상의 임의 금속을 나타내고, a 는 $0.9 \leq a \leq 1.2$, s 는 $0.9 \leq s \leq 1$ 로 한다) 로 나타내는 층상 구조를 갖는 리튬 이차 전지용 정극 활물질 (이하, 간단히 「리튬 금속 복합 산화물」이라고 하는 경우가 있다) 로서, 하기 요건 (1) ~ (3) 을 만족하는 것이다.

[0021] (1) 1 차 입자경이 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, 2 차 입자경이 $1 \sim 10 \mu\text{m}$

[0022] (2) CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서, $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 $100 \sim 1200 \text{ \AA}$, 또한 $2\theta = 44.6 \pm 1^\circ$ 의 범위 내의 피크에 있어서의 결정자 사이즈가 $100 \sim 700 \text{ \AA}$

[0023] (3) 수은 압입법에 의해 얻어진 세공 분포에 있어서, 세공경이 $10 \sim 200 \text{ nm}$ 의 범위에 세공 피크를 갖고, 또한 그 범위에서의 세공 용적이 $0.01 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$

[0024] 이하에 있어서, 순서대로 설명한다.

[0025] 보다 용량을 높이는 리튬 이차 전지를 얻는 의미에서, 본 발명의 정극 활물질은, 일반식이 일반식 $\text{Li}_a\text{M}_s^1\text{M}_{1-s}^2\text{O}_2$ (M^1 은 Ni, Co 및 Mn 의 어느 1 종 이상으로 구성되는 필수 금속, M^2 는 Fe, Cu, Ti, Mg, Al, W, Zn, Sn, Zr, Ga 및 V 중 어느 1 종 이상의 임의 금속을 나타내고, a 는 $0.9 \leq a \leq 1.2$, s 는 $0.9 \leq s \leq 1$ 로 한다) 로 표시되는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 정극 활물질에 있어서, 보다 용량을 높이는 리튬 이차 전지를 얻는 의미에서, 상기 일반식은 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (여기서, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0.3 < x < 1$, $0 \leq y < 0.4$, $0 < z < 0.4$, $x+y+z = 1$ 로 한다) 인 것이 보다 바람직하고, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (여기서, $0.9 \leq a \leq 1.2$) 인 것이 더욱 바람직하다.

[0027] (층상 구조)

[0028] 먼저, 본 실시형태의 리튬 금속 복합 산화물의 결정 구조는 층상 구조이고, 육방정형의 결정 구조 또는 단사정형의 결정 구조인 것이 보다 바람직하다.

[0029] 육방정형의 결정 구조는, P3, P3₁, P3₂, R3, P-3, R-3, P312, P321, P3₁12, P3₂12, P3₂21, R32, P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c, P-31m, P-31c, P-3m1, P-3c1, R-3m, R-3c, P6, P6₁, P6₅, P6₂, P6₄, P6₃, P-6, P6/m, P6₃/m, P622, P6₁22, P6₅22, P6₂22, P6₄22, P6₃22, P6mm, P6cc, P6₃cm, P6₃mc, P-6m2, P-6c2, P-62m, P-

62c, P6/mmm, P6/mcc, P6₃/mcm, P6₃/mmc 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 공간군에 귀속된다.

[0030] 또한, 단사정형의 결정 구조는, P2, P2₁, C2, Pm, Pc, Cm, Cc, P2/m, P2₁/m, C2/m, P2/c, P2₁/c, C2/c 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 공간군에 귀속된다.

[0031] 이들 중, 얻어지는 리튬 이차 전지의 방전 용량이 증대되기 때문에, 정극 활물질의 결정 구조는 공간군 R-3m 에 귀속되는 육방정형의 결정 구조, 또는 C2/m 에 귀속되는 단사정형의 결정 구조인 것이 특히 바람직하다.

[0032] 본 실시형태의 리튬 금속 복합 산화물의 공간군은, 다음과 같이 하여 확인할 수 있다.

[0033] 먼저 정극 활물질에 관해서, Cu-K α 를 선원으로 하고, 또한 회절각 2 θ 의 측정 범위를 10° 이상 90° 이하로 하는 분말 X 선 회절 측정을 실시하고, 이어서 그 결과를 바탕으로 리트벨트 해석을 실시하여, 리튬 금속 복합 산화물이 갖는 결정 구조 및 이 결정 구조에 있어서의 공간군을 결정한다. 리트벨트 해석은, 재료의 분말 X 선 회절 측정에 있어서의 회절 피크의 데이터 (회절 피크 강도, 회절각 2 θ) 를 이용하여 재료의 결정 구조를 해석하는 수법으로, 종래부터 사용되고 있는 수법이다 (예를 들어 「분말 X 선 해석의 실제 - 리트벨트법 입문 -」 2002년 2월 10일 발행, 일본 분석 화학회 X 선 분석 연구 간담회편 참조).

[0034] (입자경)

[0035] 본 발명의 정극 활물질의 입자 형태는, 1 차 입자가 응집하여 형성된 2 차 입자여도 되고, 1 차 입자와 1 차 입자가 응집하여 형성된 2 차 입자와의 혼합물이어도 된다. 본 발명의 1 차 입자경은 0.1 μm 이상 1 μm 이하가 바람직하다. 1 차 입자가 응집하여 형성된 2 차 입자경은 1 μm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 1 차 입자의 평균 입자경은 SEM 으로 관찰함으로써 측정할 수 있다. 본 발명의 효과를 보다 높이는 의미에서, 2 차 입자경은 1 μm 이상 5 μm 이하인 것이 바람직하다.

[0036] 또, 본 실시형태에 있어서 정극 활물질의 「2 차 입자경」이란, 이하의 방법 (레이저 회절 산란법) 에 의해 측정되는 값을 가리킨다.

[0037] 먼저, 정극 활물질의 분말 0.1 g 을 0.2 질량% 헥사메타인산나트륨 수용액 50 ml 에 투입하고, 그 분말을 분산시킨 분산액을 얻는다. 얻어진 분산액에 대해서 말반사 제조 마스터사이저 2000 (레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치) 을 사용해서 입도 분포를 측정하여, 체적 기준의 누적 입도 분포 곡선을 얻는다. 얻어진 누적 입도 분포 곡선에 있어서, 50 % 누적시의 미소 입자측에서부터 본 입자경 (D₅₀) 의 값이 정극 활물질의 2 차 입자경인 것으로 하였다.

[0038] (결정자 사이즈)

[0039] 본 실시형태의 리튬 금속 복합 산화물에서는, CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서, 2 θ = 18.7 \pm 1° 의 범위 내의 피크 (이하, 피크 A 라고 부르는 경우도 있다) 에 있어서의 결정자 사이즈가 100 ~ 1200 Å 의 범위이고, 또한 2 θ = 44.6 \pm 1° 의 범위 내의 피크 (이하, 피크 B 라고 부르는 경우도 있다) 에 있어서의 결정자 사이즈가 100 ~ 700 Å 이다. 피크 A 에 있어서의 결정자 사이즈는 300 ~ 1100 Å 의 범위인 것이 바람직하고, 500 ~ 1000 Å 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 피크 B 에 있어서의 결정자 사이즈는 150 ~ 650 Å 인 것이 바람직하고, 200 ~ 600 Å 인 것이 보다 바람직하다. 상기한 바람직한 피크 A 에 있어서의 결정자 사이즈와 피크 B 에 있어서의 결정자 사이즈는 임의로 조합하는 것이 가능하다. 이로써, 얻어지는 리튬 이차 전지의 사이클 특성이 양호한 것이 된다는 효과가 있다.

[0040] 또, 본 실시형태에 있어서, 정극 활물질의 피크 A 에 있어서의 결정자 사이즈 및 피크 B 에 있어서의 결정자 사이즈는 다음과 같이 하여 확인할 수 있다.

[0041] 먼저, 정극 활물질에 대해서, Cu-K α 를 선원으로 하며 또한 회절각 2 θ 의 측정 범위를 10° 이상 90° 이하로 하는 분말 X 선 회절 측정을 실시하여, 피크 A 및 피크 B 에 대응하는 피크를 결정한다. 그리고, 결정된 각각의 피크의 반치폭을 산출하고, Scherrer 식 D = K λ /Bcos θ (D : 결정자 사이즈, K : Scherrer 정수 (定數), B : 피크선폭) 를 사용함으로써 결정자 사이즈를 산출할 수 있다. 그 식에 의해 결정자 사이즈를 산출하는 것은 종래부터 사용되고 있는 수법이다 (예를 들어 「X 선 구조 해석 - 원자의 배열을 정하다 -」 2002년 4월 30일 제3판 발행, 와세다 요시오, 마즈바라 에이이치로 저 참조).

[0042] (수은 압입법에 의한 세공 분포)

[0043] 또한, 본 실시형태의 정극 활물질의 수은 압입법으로부터 얻은 세공 분포에 있어서의 세공경이 10 nm 내지 200

nm 의 범위에 있어서, 세공 피크를 가지며 또한 그 범위에서의 세공 용적이 0.01 ~ 0.05 cm³/g 이다. 이 범위의 상한을 초과하면 전극으로 했을 때의 충전율이 저하되어, 전지 용량의 저하를 초래한다. 한편, 이 범위의 하한을 하회하면, 정극 활물질과 전해액의 접촉 계면이 저하되기 때문에, 전지 저항이 증가하여, 출력 특성의 저하를 초래한다. 또한, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에 있어서, 최대의 미분 용적을 나타내는 세공경은 10 nm ~ 200 nm 인 것이 바람직하고, 20 nm ~ 180 nm 인 것이 더욱 바람직하고, 30 nm ~ 150 nm 인 것이 보다 바람직하다.

또, 본 실시형태에 있어서, 정극 활물질의 세공 분포에 있어서의 세공경은 다음과 같은 방법으로 얻을 수 있다.

먼저, 시료가 들어 있는 용기 안을 진공 배기한 다음에, 용기 내에 수은을 채운다. 수은은 표면 장력이 높아, 그대로는 시료 표면의 세공에는 수은이 침입하지 않지만, 수은에 압력을 가하고 서서히 승압해 나가면, 직경이 큰 세공으로부터 순차적으로 직경이 작은 세공으로, 서서히 세공 속으로 수은이 침입해 간다. 압력을 연속적으로 증가시키면서 세공으로의 수은 압입량을 검출하면, 수은에 가한 압력과 수은 압입량과의 관계로부터 수은 압입 곡선이 얻어진다. 여기서, 세공의 형상을 원통상으로 가정하고, 수은에 가해진 압력을 P, 그 세공경 (세공직경) 을 D, 수은의 표면 장력을 σ , 수은과 시료의 접촉각을 θ 로 하면, 세공경은,

$$D = -4 \sigma \times \cos \theta / P$$

로 표시된다.

즉, 수은에 가한 압력 P 와 수은이 침입하는 세공의 직경 D 의 사이에는 상관이 있기 때문에, 얻어진 수은 압입 곡선에 기초하여, 시료의 세공 반경의 크기와 그 체적과의 관계를 나타내는 세공 분포 곡선을 얻을 수 있다.

또, 수은 압입법에 의한 세공경의 대략의 측정 한계는, 하한이 약 2 nm 이상, 상한이 약 200 μ m 이하이다.

수은 압입법에 의한 측정은, 수은 포로시미터 등의 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 수은 포로시미터의 구체예로는, 오토포어 III9420 (Micromeritics 사 제조) 등을 들 수 있다.

(BET 비표면적)

또한, 본 실시형태의 정극 활물질의 BET 비표면적은 0.8 m²/g 이상 4 m²/g 이하인 것이 바람직하다. 이들에 의해, 얻어지는 리튬 이차 전지의 저온에 있어서의 전지 저항이 저감된다. 본 발명의 효과를 보다 높이는 의미에서, 리튬 금속 복합 산화물의 BET 비표면적은 1 m²/g 이상인 것이 바람직하다. 또한, 충전성의 관점에서 바람직한 BET 비표면적은 3 m²/g 이하인 것이 바람직하다.

(2 차 입자 내부의 공극)

또한, 본 실시형태의 정극 활물질은 2 차 입자 내부에 공극을 갖는 입자가 함유되는 것이 바람직하다. 그 공극이란, 정극 활물질 입자의 단면을 관찰했을 때에 그 입자 내부에 존재하는, 직경 50 nm 이상의 공간을 가리킨다. 그 공극은 하나의 입자 내부에 2 개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 5 개 이상 존재하는 것이 보다 바람직하고, 10 개 이상 존재하는 것이 더욱 바람직하다. 이들에 의해, 얻어지는 리튬 이차 전지의 높은 전류 레이트에 있어서의 방전 용량이 높아진다. 또한, 공극의 직경은 60 nm 이상 1000 nm 이하의 범위인 것이 바람직하고, 70 nm 이상 800 nm 이하의 범위인 것이 보다 바람직하고, 75 nm 이상 600 nm 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 이들에 의해, 그 정극 활물질 입자를 사용한 전극의 밀도가 높아져, 고용량의 리튬 이차 전지가 얻어진다.

또, 그 공극의 측정 방법으로는, 구체적으로 이하를 들 수 있다.

측정하는 정극 활물질 입자를 에폭시 수지에 분산하고, 고화시켜, 그 에폭시 수지를 Gatan 사 제조 Ilion 을 사용한 Ar 이온 밀링법으로 단면 (斷面) 가공하고, 가공한 샘플을 히타치 하이테크놀로지 제조 S-4800 을 사용해서 가속 전압이 2 kV 의 전자선을 조사하여 SEM 관찰을 실시한다. SEM 관찰에 의해 얻어진 화상 (SEM 사진) 으로부터 임의로 입자를 추출하고, 그 입자 내부의 공간에 대해서, 그 공간의 투영 이미지를 일정 방향에서부터 그은 평행선 사이에 두고 평행선 사이의 거리 (정방향경) 를 공간의 직경으로서 측정하여, 그 직경이 50 nm 이상이면, 공극으로 한다.

그리고, 본 실시형태의 정극 활물질은 2 차 입자 내부에 공극을 갖는 입자를 20 % 이상 포함하는 것이 바람직하고, 50 % 이상 포함하는 것이 보다 바람직하며, 80 % 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 2 차 입자 내부에 공극을 갖는 입자의 비율은, 예를 들어 2 차 입자 100 개에 대하여, 2 차 입자 내부에 공극을 갖는 입자가 20 개 이상 포함되는 경우를 20 % 이상 포함한다고 정의한다. 이들에 의해, 그 정극 활물질 입자를

사용한 전극의 보액량이 높아져, 고사이클 특성을 갖는 리튬 이차 전지가 얻어진다.

[0056] [리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법]

[0057] 본 발명의 리튬 금속 복합 산화물을 제조하는 데 있어서, 먼저, 리튬 이외의 금속, 즉, Ni, Co 및 Mn 으로 이루어지는 군으로 구성되는 적어도 1 종의 필수 금속, 및, Fe, Cu, Ti, Mg, Al, W, Zn, Sn, Zr, Ga, V 중 어느 1 종 이상의 임의의 금속을 함유하는 금속 복합 화합물을 조제하고, 당해 금속 복합 화합물을 적당한 리튬염과 소성하는 것이 바람직하다. 금속 복합 화합물로는, 금속 복합 수산화물 또는 금속 복합 산화물이 바람직하다.

이하에, 정극 활물질의 제조 방법의 일례를, 금속 복합 화합물의 제조 공정과 리튬 금속 복합 산화물의 제조 공정으로 나누어 설명한다.

[0058] (금속 복합 화합물의 제조 공정)

[0059] 금속 복합 화합물은, 통상적으로 공지된 배치법 또는 공(共)침전법에 의해 제조하는 것이 가능하다. 이하, 금속으로서 니켈, 코발트 및 망간을 함유하는 금속 복합 수산화물을 예로, 그 제조 방법을 상세히 서술한다.

[0060] 먼저 공침전법, 특히 일본 공개특허공보 2002-201028호에 기재된 연속법에 의해 니켈염 용액, 코발트염 용액, 망간염 용액, 및 착화제를 반응시켜, $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ (식 중, $x+y+z = 1$) 로 나타내는 복합 금속 수산화물을 제조한다.

[0061] 상기 니켈염 용액의 용질인 니켈염으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 황산니켈, 질산니켈, 염화니켈 및 아세트산니켈 중 어느 것을 사용할 수 있다. 상기 코발트염 용액의 용질인 코발트염으로는, 예를 들어 황산코발트, 질산코발트, 및 염화코발트 중 어느 것을 사용할 수 있다. 상기 망간염 용액의 용질인 망간염으로는, 예를 들어 황산망간, 질산망간, 및 염화망간 중 어느 것을 사용할 수 있다. 이상의 금속염은, 상기 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ 의 조성비에 대응하는 비율로 사용된다. 또한, 용매로서 물이 사용된다.

[0062] 착화제로는, 수용액 중에서 니켈, 코발트 및 망간의 이온과 착물을 형성 가능한 것으로, 예를 들어 암모늄 이온 공급체 (황산암모늄, 염화암모늄, 탄산암모늄, 불화암모늄 등), 하이드라진, 에틸렌디아민사아세트산, 니트릴로삼아세트산, 우라실아세트산 및 글리신을 들 수 있다.

[0063] 침전시에 있어서는, 수용액의 pH 값을 조정하기 위해, 필요하다면 알칼리 금속 수산화물 (예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨) 을 첨가한다.

[0064] 상기 니켈염 용액, 코발트염 용액 및 망간염 용액 외에, 착화제를 반응조에 연속적으로 공급시키면, 니켈, 코발트 및 망간이 반응하여, $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ 가 제조된다. 반응시에 있어서는, 반응조의 온도가 예를 들어 10 ℃ 이상 60 ℃ 이하, 바람직하게는 20 ~ 60 ℃ 의 범위 내에서 제어되고, 반응조 내의 pH 값은 예를 들어 pH 9 이상 pH 13 이하, 바람직하게는 pH 11 ~ 13 의 범위 내에서 제어되어, 반응조 내의 물질이 적절히 교반된다. 반응조는, 형성된 반응 침전물을 분리를 위해 오버플로우시키는 타입의 것이다.

[0065] 이상의 반응 후, 얻어진 반응 침전물을 물로 세정한 후, 건조시켜, 니켈코발트망간 복합 화합물로서의 니켈코발트망간 수산화물을 단리한다. 또한, 필요에 따라서 약산수로 세정해도 된다. 또, 상기한 예에서는 니켈코발트망간 복합 수산화물을 제조하고 있지만, 니켈코발트망간 복합 산화물을 조제해도 된다.

[0066] 반응조에 공급하는 금속염의 농도, 교반 속도, 반응 온도, 반응 pH, 및 후술하는 소성 조건 등을 적절히 제어함으로써, 하기 공정에서 최종적으로 얻어지는 리튬 금속 복합 산화물의 1 차 입자경, 2 차 입자경, 각 결정자 사이즈, BET 비표면적 등의 각종 물성을 제어할 수 있다. 또한, 원하는 세공 분포나 공극을 실현하기 위해서는, 상기한 조건의 제어에 추가하여 각종 기체, 예를 들어, 질소, 아르곤, 이산화탄소 등의 불활성 가스, 공기, 산소 등에 의한 버블링을 병용해도 된다. 반응 조건에 관해서는, 사용하는 반응조의 사이즈 등에 따라 달라지기도 하기 때문에, 최종적으로 얻어지는 리튬 복합 산화물의 각종 물성을 모니터링하면서 반응 조건을 최적화하면 된다.

[0067] (리튬 금속 복합 산화물의 제조 공정)

[0068] 상기 금속 복합 산화물 또는 수산화물을 건조시킨 후, 리튬염과 혼합한다. 건조 조건은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 금속 복합 산화물 또는 수산화물이 산화·환원되지 않는 조건 (산화물 → 산화물, 수산화물 → 수산화물), 금속 복합 수산화물이 산화되는 조건 (수산화물 → 산화물), 금속 복합 산화물이 환원되는 조건 (산화물 → 수산화물) 중 어느 조건이라도 상관없다. 산화·환원이 되지 않는 조건을 위해서는, 질소, 헬륨 및 아르곤 등의 희가스 등의 불활성 가스를 사용하면 되고, 수산화물이 산화되는 조건에서는 산소 또는 공기 분

위기로 하여 실시하면 된다. 또한, 금속 복합 산화물이 환원되는 조건으로는, 불활성 가스 분위기하, 하이드라진, 아황산나트륨 등의 환원제를 사용하면 된다. 리튬염으로는, 탄산리튬, 질산리튬, 아세트산리튬, 수산화리튬, 수산화리튬수화물, 산화리튬 중 어느 하나, 또는 2 개 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 금속 복합 산화물 또는 수산화물의 건조 후에, 적절히 분급을 실시해도 된다. 이상의 리튬염과 금속 복합 금속 수산화물은 최종 목적물의 조성비를 감안하여 사용된다. 예를 들어, 니켈코발트망간 복합 수산화물을 사용하는 경우, 리튬염과 당해 복합 금속 수산화물은, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (식 중, $x+y+z = 1$)의 조성비에 대응하는 비율로 사용된다. 니켈코발트망간 복합 금속 수산화물 및 리튬염의 혼합물을 소성함으로써, 리튬-니켈코발트망간 복합 산화물이 얻어진다. 또, 소성에는, 원하는 조성에 따라서 건조 공기, 산소 분위기, 불활성 분위기 등이 사용되고, 필요하다면 복수의 가열 공정이 실시된다.

[0069] 상기 금속 복합 산화물 또는 수산화물과, 수산화리튬, 탄산리튬 등의 리튬 화합물의 소성 온도로는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 850 °C 이상 1100 °C 이하, 보다 바람직하게는 850 °C 이상 1050 °C 이하, 특히 바람직하게는 850 °C ~ 1025 °C 이다. 소성 온도가 850 °C 를 하회하면, 에너지 밀도 (방전 용량) 및 고율 방전 성능이 저하된다는 문제를 일으키기 쉽다. 이 이하의 영역에서는 Li 의 이동을 방해하는 구조적 요인이 내재되어 있을 가능성이 있다.

[0070] 한편, 소성 온도가 1100 °C 를 상회하면, Li 의 휘발에 의해서 목표로 하는 조성의 복합 산화물을 얻기가 어려운 등의 제작상 문제나, 입자의 고밀도화에 의해 전지 성능이 저하된다는 문제가 생기기 쉽다. 이는, 1100 °C 를 상회하면, 1 차 입자 성장 속도가 증가하여 복합 산화물의 결정 입자가 지나치게 커지는 것에서 기인하고 있지만, 그것에 추가하여, 국소적으로 Li 결손량이 증대되어, 구조적으로 불안정해져 있는 것도 원인이 아닌지 생각된다. 그리고, 고온으로 될수록, Li 원소가 점유하는 사이트와 천이 금속 원소가 점유하여 이루어지는 사이트 사이의 원소 치환이 극도로 발생하여, Li 전도 패스가 억제됨으로써 방전 용량은 저하된다. 소성 온도를 850 °C 이상 1025 °C 이하의 범위로 함으로써, 특히 높은 에너지 밀도 (방전 용량) 을 나타내고, 충방전 사이클 성능이 우수한 전지를 제작할 수 있다. 소성 시간은 3 시간 ~ 50 시간이 바람직하다. 소성 시간이 50 시간을 초과하면, 전지 성능상 문제는 없지만, Li 의 휘발에 의해 실질적으로 전지 성능이 떨어지는 경향이 된다. 소성 시간이 3 시간보다 적으면, 결정의 발달이 나빠, 전지 성능이 나빠지는 경향이 된다. 또, 상기한 소성 전에 예비 소성을 실시하는 것도 유효하다. 이러한 예비 소성의 온도는 300 ~ 850 °C 의 범위에서, 1 ~ 10 시간 실시하는 것이 바람직하다.

[0071] 소성에 의해 얻은 리튬 금속 복합 산화물은, 분쇄 후에 적절히 분급되어, 리튬 이차 전지에 적용 가능한 정극 활물질로 된다.

[0072] [리튬 이차 전지]

[0073] 이어서 리튬 이차 전지의 구성을 설명하면서, 본 실시형태의 리튬 금속 복합 산화물을 리튬 이차 전지의 정극 활물질로서 사용한 정극, 및 이 정극을 갖는 리튬 이차 전지에 대해서 설명한다.

[0074] 본 실시형태의 리튬 이차 전지의 일례는, 정극 및 부극, 정극과 부극 사이에 끼워지는 세퍼레이터, 정극과 부극 사이에 배치되는 전해액을 갖는다.

[0075] 도 1 은, 본 실시형태의 리튬 이차 전지의 일례를 나타내는 모식도이다. 본 실시형태의 원통형 리튬 이차 전지 (10) 는, 다음과 같이 하여 제조한다.

[0076] 먼저, 도 1(a) 에 나타내는 바와 같이, 띠상을 나타내는 한 쌍의 세퍼레이터 (1), 일단에 정극 리드 (21) 를 갖는 띠상의 정극 (2) 및 일단에 부극 리드 (31) 를 갖는 띠상의 부극 (3) 을, 세퍼레이터 (1), 정극 (2), 세퍼레이터 (1), 부극 (3) 의 순으로 적층하고, 권회함으로써 전극군 (4) 으로 한다.

[0077] 이어서, 도 1(b) 에 나타내는 바와 같이, 전지캔 (5) 에 전극군 (4) 및 도시를 생략한 인슐레이터를 수용한 후, 통 바닥을 봉지하고, 전극군 (4) 에 전해액 (6) 을 함침시켜, 정극 (2) 과 부극 (3) 사이에 전해질을 배치한다. 그리고, 전지캔 (5) 의 상부를 톱 인슐레이터 (7) 및 봉구(封口)체 (8) 로 봉지함으로써, 리튬 이차 전지 (10) 를 제조할 수 있다.

[0078] 전극군 (4) 의 형상으로는, 예를 들어, 전극군 (4) 을 권회의 축에 대하여 수직 방향으로 절단했을 때의 단면 형상이 원, 타원, 직사각형, 모서리를 둥글린 직사각형이 되는 기둥상의 형상을 들 수 있다.

[0079] 또한, 이러한 전극군 (4) 을 갖는 리튬 이차 전지의 형상으로는, 국제 전기 표준 회의 (IEC) 가 정한 전지에 대한 규격인 IEC60086, 또는 JIS C 8500 에서 정해진 형상을 채용할 수 있다. 예를 들어, 원통형, 각형 등의

형상을 들 수 있다.

- [0080] 그리고 리튬 이차 전지는 상기 권회형의 구성에 한정되지 않고, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터의 적층 구조를 반복해서 겹쳐 쌓은 적층형의 구성이어도 된다. 적층형의 리튬 이차 전지로는, 이른바 코인형 전지, 버튼형 전지, 페이퍼형 (또는 시트형) 전지를 예시할 수 있다.
- [0081] 이하, 각 구성에 대해서 순서대로 설명한다.
- [0082] (정극)
- [0083] 본 실시형태의 정극은, 먼저 정극 활물질, 도전재 및 바인더를 함유하는 정극 합제를 조정하고, 정극 합제를 정극 집전체에 담지시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0084] (도전재)
- [0085] 본 실시형태의 정극이 갖는 도전재로는, 탄소 재료를 사용할 수 있다. 탄소 재료로서 흑연 분말, 카본 블랙 (예를 들어 아세틸렌 블랙), 섬유상 탄소 재료 등을 들 수 있다. 카본 블랙은 미립으로 표면적이 크기 때문에, 소량을 정극 합제 중에 첨가함으로써 정극 내부의 도전성을 높여, 충방전 효율 및 출력 특성을 향상시킬 수 있지만, 지나치게 많이 넣으면 바인더에 의한 정극 합제와 정극 집전체의 결합력, 및 정극 합제 내부의 결합력이 모두 저하되어, 오히려 내부 저항을 증가시키는 원인이 된다.
- [0086] 정극 합제 중의 도전재의 비율은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상 20 질량부 이하이면 바람직하다. 도전재로서 흑연화 탄소 섬유, 카본 나노 튜브 등의 섬유상 탄소 재료를 사용하는 경우에는, 이 비율을 낮추는 것도 가능하다.
- [0087] (바인더)
- [0088] 본 실시형태의 정극이 갖는 바인더로는, 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 이 열가소성 수지로는, 폴리불화비닐리덴 (이하, PVdF 라고 하는 경우가 있다), 폴리테트라플루오로에틸렌 (이하, PTFE 라고 하는 경우가 있다), 사불화에틸렌·육불화프로필렌·불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌·불화비닐리덴계 공중합체, 사불화에틸렌·퍼플루오로비닐에테르계 공중합체 등의 불소 수지 ; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 들 수 있다.
- [0089] 이들 열가소성 수지는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 바인더로서 불소 수지 및 폴리올레핀 수지를 사용하고, 정극 합제 전체에 대한 불소 수지의 비율을 1 질량% 이상 10 질량% 이하, 폴리올레핀 수지의 비율을 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하로 함으로써, 정극 집전체와의 밀착력 및 정극 합제 내부의 결합력이 모두 높은 정극 합제를 얻을 수 있다.
- [0090] (정극 집전체)
- [0091] 본 실시형태의 정극이 갖는 정극 집전체로는, Al, Ni, 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 피상의 부재를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 가공하기 쉽고, 저렴하다는 점에서 Al 을 형성 재료로 하여, 박막상으로 가공한 것이 바람직하다.
- [0092] 정극 집전체에 정극 합제를 담지시키는 방법으로는, 정극 합제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법을 들 수 있다. 또한, 유기 용매를 사용하여 정극 합제를 페이스트화하여, 얻어지는 정극 합제의 페이스트를 정극 집전체의 적어도 일면측에 도포하고 건조시키고, 프레스하여 고착시킴으로써, 정극 집전체에 정극 합제를 담지시켜도 된다.
- [0093] 정극 합제를 페이스트화하는 경우, 사용할 수 있는 유기 용매로는, N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민 등의 아민계 용매 ; 테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매 ; 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매 ; 아세트산 메틸 등의 에스테르계 용매 ; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 (이하, NMP 라고 하는 경우가 있다) 등의 아미드계 용매를 들 수 있다.
- [0094] 정극 합제의 페이스트를 정극 집전체에 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 슬릿 다이 도공법, 스크린 도공법, 커튼 도공법, 나이프 도공법, 그라비아 도공법 및 정전 스프레이법을 들 수 있다.
- [0095] 이상에서 예시한 방법에 의해 정극을 제조할 수 있다.
- [0096] (부극)

- [0097] 본 실시형태의 리튬 이차 전지가 갖는 부극은, 정극보다 낮은 전위로 리튬 이온의 도프 또한 탈도프가 가능하면 되고, 부극 활물질을 함유하는 부극 합제가 부극 집전체에 담지되어 이루어지는 전극, 및 부극 활물질 단독으로 이루어지는 전극을 들 수 있다.
- [0098] (부극 활물질)
- [0099] 부극이 갖는 부극 활물질로는 탄소 재료, 칼코겐 화합물 (산화물, 황화물 등), 질화물, 금속 또는 합금으로, 정극보다 낮은 전위로 리튬 이온의 도프 또한 탈도프가 가능한 재료를 들 수 있다.
- [0100] 부극 활물질로서 사용 가능한 탄소 재료로는, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유 및 유기 고분자 화합물 소성체를 들 수 있다.
- [0101] 부극 활물질로서 사용 가능한 산화물로는, SiO_2 , SiO 등 식 SiO_x (여기서, x 는 정 (正) 의 실수) 로 나타내는 규소의 산화물 ; TiO_2 , TiO 등 식 TiO_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 티탄의 산화물 ; V_2O_5 , VO_2 등 식 VO_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 바나듐의 산화물 ; Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO 등 식 FeO_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 철의 산화물 ; SnO_2 , SnO 등 식 SnO_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 주석의 산화물 ; WO_3 , WO_2 등 일반식 WO_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 텅스텐의 산화물 ; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiVO_2 등의 리튬과 티탄 또는 바나듐을 함유하는 복합 금속 산화물을 들 수 있다.
- [0102] 부극 활물질로서 사용 가능한 황화물로는, Ti_2S_3 , TiS_2 , TiS 등 식 TiS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 티탄의 황화물 ; V_3S_4 , VS_2 , VS 등 식 VS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 바나듐의 황화물 ; Fe_3S_4 , FeS_2 , FeS 등 식 FeS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 철의 황화물 ; Mo_2S_3 , MoS_2 등 식 MoS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 몰리브덴의 황화물 ; SnS_2 , SnS 등 식 SnS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 주석의 황화물 ; WS_2 등 식 WS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 텅스텐의 황화물 ; Sb_2S_3 등 식 SbS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 안티몬의 황화물 ; Se_5S_3 , SeS_2 , SeS 등 식 SeS_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 셀렌의 황화물을 들 수 있다.
- [0103] 부극 활물질로서 사용 가능한 질화물로는, Li_3N , $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ (여기서, A 는 Ni 및 Co 중 어느 일방 또는 양방이고, $0 < x < 3$ 이다) 등의 리튬 함유 질화물을 들 수 있다.
- [0104] 이들 탄소 재료, 산화물, 황화물, 질화물은 1 종만 사용해도 되고 2 종 이상을 병용하여 사용해도 된다. 또, 이들 탄소 재료, 산화물, 황화물, 질화물은, 결정질 또는 비정질 중 어느 것이어도 된다.
- [0105] 또한, 부극 활물질로서 사용 가능한 금속으로는, 리튬 금속, 실리콘 금속 및 주석 금속 등을 들 수 있다.
- [0106] 부극 활물질로서 사용 가능한 합금으로는, Li-Al , Li-Ni , Li-Si , Li-Sn , Li-Sn-Ni 등의 리튬 합금 ; Si-Zn 등의 실리콘 합금 ; Sn-Mn , Sn-Co , Sn-Ni , Sn-Cu , Sn-La 등의 주석 합금 ; Cu_2Sb , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 등의 합금을 들 수도 있다.
- [0107] 이들 금속이나 합금은, 예를 들어 박(箔)상으로 가공된 후, 주로 단독으로 전극으로서 사용된다.
- [0108] 상기 부극 활물질 중에서는, 충전시에 미충전 상태에서부터 풀충전 상태에 걸쳐 부극의 전위가 거의 변화하지 않고 (전위 평탄성이 좋다), 평균 방전 전위가 낮고, 반복 충방전시켰을 때의 용량 유지율이 높다 (사이클 특성이 좋다) 는 등의 이유에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연을 주성분으로 하는 탄소 재료가 바람직하게 사용된다. 탄소 재료의 형상으로는, 예를 들어 천연 흑연과 같은 박편상, 메소카본 마이크로비드와 같은 구상, 흑연화 탄소 섬유와 같은 섬유상, 또는 미분말의 응집체 등의 어느 것이어도 상관없다.
- [0109] 상기한 부극 합제는, 필요에 따라서 바인더를 함유해도 된다. 바인더로는 열가소성 수지를 들 수 있고, 구체적으로는 PVdF, 열가소성 폴리이미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 들 수 있다.
- [0110] (부극 집전체)
- [0111] 부극이 갖는 부극 집전체로는, Cu , Ni , 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 떠상의 부재를 들 수 있다. 그 중에서도, 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 가공하기 쉽다는 점에서, Cu 를 형성 재료로 하여 박막상으로 가공한 것이 바람직하다.

- [0112] 이러한 부극 집전체에 부극 합제를 담지시키는 방법으로는, 정극의 경우와 동일하게 가압 성형에 의한 방법, 용매 등을 사용해서 페이스트화하고 부극 집전체상에 도포, 건조 후 프레스하여 압착하는 방법을 들 수 있다.
- [0113] (세퍼레이터)
- [0114] 본 실시형태의 리튬 이차 전지가 갖는 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 합질소 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는, 다공질막, 부직포, 직포 등의 형태를 갖는 재료를 사용할 수 있다. 또한, 이들 재질을 2 종 이상 사용하여 세퍼레이터를 형성해도 되고, 이들 재료를 적층하여 세퍼레이터를 형성해도 된다.
- [0115] 세퍼레이터로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2000-30686호, 일본 공개특허공보 평10-324758호 등에 기재된 세퍼레이터를 들 수 있다. 세퍼레이터의 두께는 전지의 체적 에너지 밀도가 올라가고, 내부 저항이 작아진다는 점에서 기계적 강도가 유지되는 한 얇게 한 쪽이 좋고, 바람직하게는 5 ~ 200 μm 정도, 보다 바람직하게는 5 ~ 40 μm 정도이다.
- [0116] 세퍼레이터는, 바람직하게는 열가소성 수지를 함유하는 다공질 필름을 갖는다. 리튬 이차 전지에 있어서는 정극-부극간의 단락 등이 원인으로 전지 내에 이상 전류가 흘렀을 때에, 단락 지점의 전류를 차단하여 과대전류가 흐르는 것을 저지(셋다운)하는 기능을 갖는 것이 바람직하다. 여기서 셋다운은, 단락에 의해 단락 지점의 세퍼레이터가 과열되어 미리 상정된 사용 온도를 초과한 경우에, 세퍼레이터에 있어서의 다공질 필름이 연화 또는 용해되어 미세구멍을 폐색함으로써 행해진다. 그리고, 세퍼레이터는 셋다운한 후, 어느 정도의 고온까지 전지 내의 온도가 상승하더라도, 그 온도에 의해 파막되지 않고 셋다운한 상태를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0117] 이러한 세퍼레이터로는, 내열 다공층과 다공질 필름이 적층되어 이루어지는 적층 필름을 들 수 있다. 이러한 적층 필름을 세퍼레이터로서 사용함으로써, 본 실시형태에 있어서의 이차 전지의 내열성을 보다 높이는 것이 가능해진다. 적층 필름에 있어서는, 내열 다공층은 다공질 필름의 양면에 적층되어 있어도 된다.
- [0118] (적층 필름)
- [0119] 이하, 상기한 내열 다공층과 다공질 필름이 서로 적층된 적층 필름에 대해서 설명한다.
- [0120] 본 실시형태의 리튬 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용되는 적층 필름에 있어서, 내열 다공층은 다공질 필름보다 내열성이 높은 층이다. 내열 다공층은 무기 분말로 형성되어 있어도 되고 (제 1 내열 다공층), 내열 수지로 형성되어 있어도 되며 (제 2 내열 다공층), 내열 수지와 필러를 함유하여 형성되어 있어도 된다 (제 3 내열 다공층). 내열 다공층이 내열 수지를 함유함으로써, 도공 등의 용이한 수법으로 내열 다공층을 형성할 수 있다.
- [0121] (제 1 내열 다공층)
- [0122] 내열 다공층이 무기 분말로 형성되어 있는 경우, 내열 다공층에 사용되는 무기 분말로는, 예를 들어, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 수산화물, 탄산염, 황산염 등의 무기물로 이루어지는 분말을 들 수 있고, 이들 중에서도 도전성이 낮은 (절연체의) 무기물로 이루어지는 분말이 바람직하게 사용된다. 구체적으로 예시하면, 알루미늄, 실리카, 이산화티탄 또는 탄산칼슘 등으로 이루어지는 분말을 들 수 있다. 이러한 무기 분말은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0123] 이들 무기 분말 중에서도, 화학적 안정성이 높은 점에서 알루미늄 분말이 바람직하다. 또한, 무기 분말을 구성하는 입자가 전부 알루미늄 입자인 것이 보다 바람직하고, 무기 분말을 구성하는 입자가 전부 알루미늄 입자이고, 그 일부 또는 전부가 대략 구상의 알루미늄 입자인 것이 더욱 바람직하다.
- [0124] (제 2 내열 다공층)
- [0125] 내열 다공층이 내열 수지로 형성되어 있는 경우, 내열 다공층에 사용되는 내열 수지로는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르케톤, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르술폰 및 폴리에테르이미드를 들 수 있다. 적층 필름의 내열성을 보다 높이기 위해서는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르술폰 및 폴리에테르이미드가 바람직하고, 보다 바람직하게는 폴리아미드, 폴리이미드 또는 폴리아미드이미드이다.
- [0126] 내열 다공층에 사용되는 내열 수지로서 더욱 바람직하게는 방향족 폴리아미드 (파라 배향 방향족 폴리아미드, 메타 배향 방향족 폴리아미드), 방향족 폴리이미드, 방향족 폴리아미드이미드 등의 합질소 방향족 중합체이고,

특히 바람직하게는 방향족 폴리아미드, 제조하기 쉽기 때문에 특히 바람직한 것은 파라 배향 방향족 폴리아미드 (이하, 파라아라미드라고 하는 경우가 있다) 이다.

[0127] 또한, 내열 수지로서, 폴리-4-메틸펜텐-1 및 고리형 올레핀계 중합체를 들 수도 있다.

[0128] 이들 내열 수지를 사용함으로써, 리튬 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용되는 적층 필름의 내열성, 즉 적층 필름의 열 파막 온도를 보다 높일 수 있다. 이들 내열 수지 중 함질소 방향족 중합체를 사용하는 경우에는, 그 분자 내의 극성에 의해서 때문인지, 전해액과의 상성, 즉 내열 다공층에 있어서의 보액성도 향상되는 경우가 있어, 리튬 이차 전지 제조시에 있어서의 전해액의 함침의 속도도 높고, 리튬 이차 전지의 충방전 용량도 보다 높아진다.

[0129] 이러한 적층 필름의 열 파막 온도는 내열 수지의 종류에 의존하여, 사용 장면, 사용 목적에 따라서 선택 사용된다. 보다 구체적으로는, 내열 수지로서 상기 함질소 방향족 중합체를 사용하는 경우에는 400 °C 정도로, 또한, 폴리-4-메틸펜텐-1 을 사용하는 경우에는 250 °C 정도로, 고리형 올레핀계 중합체를 사용하는 경우에는 300 °C 정도로, 각각 열 파막 온도를 컨트롤할 수 있다. 또한, 내열 다공층이 무기 분말로 이루어지는 경우에는 열 파막 온도를, 예를 들어 500 °C 이상으로 컨트롤하는 것도 가능하다.

[0130] 상기 파라아라미드는, 파라 배향 방향족 디아민과 파라 배향 방향족 디카르복실산할라이드의 축합 중합에 의해 얻어지는 것으로, 아미드 결합이 방향족 고리의 파라 위치 또는 그것에 준한 배향 위치 (예를 들어, 4,4'-비페닐렌, 1,5-나프탈렌, 2,6-나프탈렌 등과 같은 반대 방향으로 동축 또는 평행하게 연장되는 배향 위치) 에서 결합되는 반복 단위로 실질적으로 이루어지는 것이다. 구체적으로는, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로-파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등의 파라 배향형 또는 파라 배향형에 준한 구조를 갖는 파라아라미드가 예시된다.

[0131] 상기한 방향족 폴리아미드로는, 방향족의 2산 무수물과 디아민과의 축중합에 의해 제조되는 전방향족 폴리아미드가 바람직하다.

[0132] 축중합에 사용되는 방향족의 2산 무수물의 구체예로는, 피로멜리트산 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 2,2'-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물을 들 수 있다.

[0133] 축중합에 사용되는 디아민의 구체예로는, 옥시디아닐린, 파라페닐렌디아민, 벤조페논디아민, 3,3'-메틸렌디아닐린, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐술포 및 1,5-나프탈렌디아민을 들 수 있다.

[0134] 또한, 방향족 폴리아미드로는, 용매에 가용인 폴리아미드를 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 폴리아미드로는, 예를 들어, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 2무수물과 방향족 디아민과의 축중합물의 폴리아미드를 들 수 있다.

[0135] 상기한 방향족 폴리아미드이미드로는, 방향족 디카르복실산 및 방향족 디이소시아네이트를 사용하여 이들의 축합 중합으로부터 얻어지는 것, 방향족 2산 무수물 및 방향족 디이소시아네이트를 사용하여 이들의 축합 중합으로부터 얻어지는 것을 들 수 있다. 방향족 디카르복실산의 구체예로는 이소프탈산 및 테레프탈산을 들 수 있다. 또한 방향족 2산 무수물의 구체예로는 무수 트리멜리트산을 들 수 있다. 방향족 디이소시아네이트의 구체예로는, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 오르토톨릴렌디이소시아네이트 및 m-자일릴렌디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0136] 또한, 이온 투과성을보다 높이기 위해서는, 적층 필름이 갖는 내열 다공층의 두께는 1 μm 이상 10 μm 이하, 나아가 1 μm 이상 5 μm 이하, 특히 1 μm 이상 4 μm 이하라고 하는 얇은 내열 다공층인 것이 바람직하다. 또한, 내열 다공층은 미세구멍을 가지며, 그 구멍의 사이즈 (직경) 는 바람직하게는 3 μm 이하, 보다 바람직하게는 1 μm 이하이다.

[0137] (제 3 내열 다공층)

[0138] 또한, 내열 다공층이 내열 수지와 필러를 함유하여 형성되어 있는 경우, 내열 수지는 상기 제 2 내열 다공층에 사용되는 내열 수지와 동일한 것을 사용할 수 있다. 필러는, 유기 분말, 무기 분말 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다. 필러를 구성하는 입자는, 그 평균 입자경이 0.01

μm 이상 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.

- [0139] 필러로서 사용할 수 있는 유기 분말로는, 예를 들어, 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단독 또는 2 종류 이상의 공중합체 ; PTFE, 사불화에틸렌-육불화프로필렌 공중합체, 사불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 불소계 수지 ; 멜라민 수지 ; 우레아 수지 ; 폴리올레핀 수지 ; 폴리메타크릴레이트 등의 유기물로 이루어지는 분말을 들 수 있다. 이러한 유기 분말은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 유기 분말 중에서도, 화학적 안정성이 높은 점에서 PTFE 의 분말이 바람직하다.
- [0140] 필러로서 사용할 수 있는 무기 분말로는, 상기 내열 다공층에 사용되는 무기 분말과 동일한 것을 예시할 수 있다.
- [0141] 내열 다공층이 내열 수지와 필러를 함유하여 형성되어 있는 경우, 필러의 함유량으로는 필러의 재질의 비중에 따라라도 달라지지만, 예를 들어, 필러를 구성하는 입자가 전부 알루미늄 입자인 경우에는, 내열 다공층의 총 질량을 100 질량부로 했을 때, 필러의 질량은 바람직하게는 5 질량부 이상 95 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상 95 질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이상 90 질량부 이하이다. 이들 범위는, 필러의 재질의 비중에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- [0142] 필러의 형상에 대해서는 대략 구상, 판상, 기둥상, 침상, 섬상 등의 형상을 들 수 있고, 어느 입자도 사용할 수 있지만, 균일한 구멍을 형성하기 쉬운 점에서 대략 구상 입자인 것이 바람직하다. 대략 구상 입자로는, 입자의 에스펙트비(입자의 장경/입자의 단경)가 1 이상 1.5 이하인 입자를 들 수 있다. 입자의 에스펙트비는 전자 현미경 사진에 의해 측정할 수 있다.
- [0143] 본 실시형태의 리튬 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용되는 적층 필름에 있어서 다공질 필름은 미세구멍을 갖고, 섀도우 기능을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 다공질 필름은 열가소성 수지를 함유한다.
- [0144] 다공질 필름에 있어서의 미세구멍의 사이즈는 바람직하게는 $3\ \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1\ \mu\text{m}$ 이하이다. 다공질 필름의 공공률은, 바람직하게는 30 체적% 이상 80 체적% 이하, 보다 바람직하게는 40 체적% 이상 70 체적% 이하이다. 리튬 이차 전지에 있어서 미리 상정된 사용 온도를 초과한 경우에는, 열가소성 수지를 함유하는 다공질 필름은, 다공질 필름을 구성하는 열가소성 수지의 연화 또는 용해에 의해 미세구멍을 폐색할 수 있다.
- [0145] 다공질 필름에 사용되는 열가소성 수지는, 리튬 이차 전지에 있어서의 전해액에 용해되지 않는 것을 선택하면 된다. 구체적으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지 및 열가소성 폴리우레탄 수지를 들 수 있고, 이들의 2 종 이상의 혼합물을 사용해도 된다.
- [0146] 세퍼레이터가 보다 저온에서 연화되어 섀도우시키기 위해서는, 다공질 필름이 폴리에틸렌을 함유하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌으로서 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌을 들 수 있고, 분자량이 100만 이상의 초고분자량 폴리에틸렌을 들 수도 있다.
- [0147] 다공질 필름의 돌자 강도를 보다 높이기 위해서는, 다공질 필름을 구성하는 열가소성 수지는 적어도 초고분자량 폴리에틸렌을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 다공질 필름의 제조면에 있어서, 열가소성 수지는 저분자량(중량 평균 분자량 1만 이하)의 폴리올레핀으로 이루어지는 왁스를 함유하는 것이 바람직한 경우도 있다.
- [0148] 또한, 적층 필름에 있어서의 다공질 필름의 두께는 바람직하게는 $3\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $3\ \mu\text{m}$ 이상 $25\ \mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 적층 필름의 두께는 바람직하게는 $40\ \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $30\ \mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 내열 다공층의 두께를 A (μm), 다공질 필름의 두께를 B (μm) 로 했을 때에는, A/B 의 값이 0.1 이상 1 이하인 것이 바람직하다.
- [0149] 본 실시형태에 있어서, 세퍼레이터는 전지 사용시(충방전시)에 전해질을 양호하게 투과시키기 위해, JIS P 8117 에서 정해지는 걸리법에 의한 투기 저항도가 50 초/100 cc 이상, 300 초/100 cc 이하인 것이 바람직하고, 50 초/100 cc 이상, 200 초/100 cc 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0150] 또한, 세퍼레이터의 공공률은, 바람직하게는 30 체적% 이상 80 체적% 이하, 보다 바람직하게는 40 체적% 이상 70 체적% 이하이다. 세퍼레이터는 공공률이 상이한 세퍼레이터를 적층한 것이어도 된다.
- [0151] (전해액)
- [0152] 본 실시형태의 리튬 이차 전지가 갖는 전해액은, 전해질 및 유기 용매를 함유한다.

- [0153] 전해액에 함유되는 전해질로는, LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$, $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB (여기서, BOB 는 bis(oxalato)borate 를 말한다), LiFSI (여기서, FSI 는 bis(fluorosulfonyl)imide 를 말한다), 저급 지방족 카르복실산리튬염, LiAlCl_4 등의 리튬염을 들 수 있고, 이들의 2 종 이상의 혼합물을 사용해도 된다. 그 중에서도 전해질로는, 불소를 함유하는 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0154] 또한 상기 전해액에 함유되는 유기 용매로는, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카보네이트류 ; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 에테르류 ; 폼산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류 ; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류 ; N,N-디메틸폼아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류 ; 술폴란, 디메틸술폰, 1,3-프로판술폰 등의 함황 화합물, 또는 이들의 유기 용매에 추가로 플루오로기를 도입한 것 (유기 용매가 갖는 수소 원자 중 1 이상을 불소 원자로 치환한 것) 을 사용할 수 있다.
- [0155] 유기 용매로는, 이들 중의 2 종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 카보네이트류를 함유하는 혼합 용매가 바람직하며, 고리형 카보네이트와 비고리형 카보네이트의 혼합 용매 및 고리형 카보네이트와 에테르류의 혼합 용매가 더욱 바람직하다. 고리형 카보네이트와 비고리형 카보네이트의 혼합 용매로는, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트를 함유하는 혼합 용매가 바람직하다. 이러한 혼합 용매를 사용한 전해액은, 동작 온도 범위가 넓고, 높은 전류 레이트에 있어서의 충방전을 실시해도 잘 열화되지 않으며, 장시간 사용해도 잘 열화되지 않고, 또한 부극의 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에서도 난분해성이라는 많은 장점을 갖는다.
- [0156] 또한, 전해액으로는, 얻어지는 리튬 이차 전지의 안전성이 높아지기 위해서, LiPF_6 등의 불소를 함유하는 리튬염 및 불소 치환기를 갖는 유기 용매를 함유하는 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르 등의 불소 치환기를 갖는 에테르류와 디메틸카보네이트를 함유하는 혼합 용매는, 높은 전류 레이트에 있어서의 충방전을 실시해도 용량 유지율이 높기 때문에 더욱 바람직하다.
- [0157] 상기한 전해액 대신에 고체 전해질을 사용해도 된다. 고체 전해질로는, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산 사슬 또는 폴리옥시알킬렌 사슬의 적어도 1 종 이상을 함유하는 고분자 화합물 등의 유기계 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 유지시킨, 이른바 겔 타입의 것을 사용할 수도 있다. 또한 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 등의 황화물을 함유하는 무기계 고체 전해질을 들 수 있고, 이들의 2 종 이상의 혼합물을 사용해도 된다. 이들 고체 전해질을 사용함으로써, 리튬 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다.
- [0158] 또한, 본 실시형태의 리튬 이차 전지에 있어서 고체 전해질을 사용하는 경우에는, 고체 전해질이 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있으며, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않지 않는 경우도 있다.
- [0159] 이상과 같은 구성의 정극 활물질은 상기 서술한 본 실시형태의 리튬 금속 복합 산화물을 사용하고 있기 때문에, 정극 활물질을 사용한 리튬 이차 전지를, 종래보다 빙점하에 있어서 낮은 전지 저항을 나타내는 것으로 할 수 있다.
- [0160] 또한, 이상과 같은 구성의 정극은 상기 서술한 본 실시형태의 리튬 금속 복합 산화물을 사용한 정극 활물질을 갖기 때문에, 리튬 이차 전지를, 빙점하에 있어서 낮은 전지 저항을 나타내는 것으로 할 수 있다.
- [0161] 그리고 이상과 같은 구성의 리튬 이차 전지는, 상기 서술한 정극을 갖기 때문에, 종래보다 빙점하에 있어서 낮은 전지 저항을 나타내는 리튬 이차 전지가 된다.
- [0162] **실시예**
- [0163] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

- [0164] 본 실시예에 있어서는, 리튬 금속 복합 산화물 (정극 활물질) 의 평가, 정극 및 리튬 이차 전지의 제작 평가를 다음과 같이 실시하였다.
- [0165] (1) 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 평가
- [0166] 1. 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 조성 분석
- [0167] 후술하는 방법으로 제조되는 리튬 금속 복합 산화물의 조성 분석은, 얻어진 리튬 금속 복합 산화물의 분말을 염산에 용해시킨 후, 유도 결합 플라즈마 발광 분석 장치 (에스아이아이 나노테크놀로지 주식회사 제조, SPS3000) 를 사용하여 실시하였다.
- [0168] 2. 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 1 차 입자경의 측정
- [0169] 측정하는 리튬 금속 복합 산화물의 입자를 샘플 스테이지 위에 부착한 도전성 시트 상에 올리고, 닛폰 전자 주식회사 제조 JSM-5510 을 사용해서 가속 전압이 20 kV 의 전자선을 조사하여 SEM 관찰을 실시하였다. SEM 관찰에 의해 얻어진 화상 (SEM 사진) 으로부터 임의로 50 개의 1 차 입자를 추출하고, 각각의 1 차 입자에 대해서, 1 차 입자의 투영 이미지를 일정 방향에서부터 그 평행선 사이에 두고 평행선 사이의 거리 (정방향경) 를 1 차 입자의 입자경으로서 측정하였다. 얻어진 입자경의 산술 평균값을, 리튬 금속 복합 산화물의 평균 1 차 입자경으로 하였다.
- [0170] 3. 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 2 차 입자경의 측정
- [0171] 측정하는 리튬 금속 복합 산화물의 분말 0.1 g 을 0.2 질량% 헥사메타인산나트륨 수용액 50 ml 에 투입하고, 그 분말을 분산시킨 분산액을 얻었다. 얻어진 분산액에 대해서 말번사 제조 마스터사이저 2000 (레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치) 를 사용해서 입도 분포를 측정하여, 체적 기준의 누적 입도 분포 곡선을 얻었다. 얻어진 누적 입도 분포 곡선에 있어서, 50 % 누적시의 미소 입자측에서부터 본 입자경 (D_{50}) 의 값을 리튬 금속 복합 산화물의 평균 2 차 입자경으로 하였다.
- [0172] 4. 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 결정자 사이즈 측정
- [0173] 리튬 금속 복합 산화물의 분말 X 선 회절 측정은, X 선 회절 장치 (X'Pert PRO, PANalytical 사) 를 사용해서 실시하였다. 얻어진 리튬 금속 복합 산화물을 전용의 기관에 충전하고, Cu-K α 선원을 사용하여 회절각 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 의 범위에서 측정을 실시함으로써, 분말 X 선 회절 도형을 얻었다. 분말 X 선 회절 패턴 종합 해석 소프트웨어 JADE5 를 사용하여, 그 분말 X 선 회절 도형으로부터 피크 A 에 대응하는 피크의 반가폭 및 피크 B 에 대응하는 피크의 반치폭을 얻고, Scherrer 식에 의해 결정자 직경을 산출하였다.
- [0174] 피크 A : $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$
- [0175] 피크 B : $2\theta = 44.6 \pm 1^\circ$
- [0176] 5. 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 수은 압입법에 의한 세공 분포 측정
- [0177] 전처리로서 리튬 금속 복합 산화물을 120 $^\circ\text{C}$, 4 시간, 항온 건조시켰다. 오토포어 III9420 (Micromeritics 사 제조) 을 사용해서, 하기의 측정 조건으로 세공 분포 측정을 실시하였다. 또 수은의 표면 장력은 480 dynes/cm, 수은과 시료의 접촉각은 140° 로 하였다.
- [0178] 측정 조건
- [0179] 측정 온도 : 25 $^\circ\text{C}$
- [0180] 측정 압력 : 1.07 psia \sim 59256.3 psia
- [0181] 6. 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 BET 비표면적 측정
- [0182] 측정하는 리튬 금속 복합 산화물의 분말 1 g 을 질소 분위기 중, 150 $^\circ\text{C}$ 에서 15 분간 건조시킨 후, 마이크로메리틱스 제조 플로소브 II2300 을 사용하여 측정하였다.
- [0183] (2) 정극의 제작
- [0184] 후술하는 제조 방법으로 얻어지는 리튬 금속 복합 산화물 (정극 활물질) 과 도전재 (아세틸렌블랙 : 흑연 = 9 : 1 (질량비)) 와 바인더 (PVdF) 를, 정극 활물질 : 도전재 : 바인더 = 92 : 5 : 3 (질량비) 의 조성이 되도록 첨가하여 혼련함으로써, 페이스트상의 정극 합제를 조제하였다. 정극 합제의 조제시에는, N-메틸-2-피롤리돈

을 유기 용매로서 사용하였다.

[0185] 얻어진 정극 합제를, 집전체가 되는 두께 40 μm 의 Al 박에 도포하고 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 시간 진공 건조를 실시하여, 정극을 얻었다. 이 정극의 전극 면적은 1.65 cm^2 로 하였다.

[0186] (3) 리튬 이차 전지 (코인 셀) 의 제작

[0187] 이하의 조작을, 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 실시하였다.

[0188] 「(2) 정극의 제작」에서 제작한 정극을, 코인형 전지 R2032 용의 코인 셀 (호센 주식회사 제조) 의 아래 뚜껑에 알루미늄박면을 밀을 향하게 하여 두고, 그 위에 적층 필름 세퍼레이터 (폴리에틸렌제 다공질 필름 위에, 내열 다공층을 적층 (두께 16 μm)) 를 두었다. 여기에 전해액을 300 μl 주입하였다. 사용한 전해액은, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 16 : 10 : 74 (체적비) 혼합액에, 비닐카보네이트를 1 vol%, LiPF_6 을 1.3 mol/l 가 되도록 용해하여 조제하였다.

[0189] 다음으로, 부극으로서 인조 흑연 (히타치 카세이사 제조 MAGD) 을 사용하여, 상기 부극을 적층 필름 세퍼레이터의 상측에 두고, 개스킷을 개재하여 윗 뚜껑을 덮고, 코킹기로 코킹하여 리튬 이차 전지 (코인형 전지 R2032. 이하, 「코인형 전지」라고 부르는 경우가 있다) 를 제작하였다.

[0190] (4) 충방전 시험

[0191] 「(3) 리튬 이차 전지 (코인 셀) 의 제작」에서 제작한 코인형 전지를 사용하여, 이하에 나타내는 조건으로 충방전 시험을 실시하였다. 충방전 시험에 있어서의, 충전 용량 및 방전 용량을 각각 다음과 같이 하여 구하였다.

[0192] <충방전 시험 조건>

[0193] 시험 온도 : 25 $^{\circ}\text{C}$

[0194] 충전시 조건 : 충전 최대 전압 4.2 V, 충전 시간 5 시간, 충전 전류 0.2 CA

[0195] 방전시 조건 : 방전 최소 전압 2.7 V, 방전 시간 5 시간, 방전 전류 0.2 CA

[0196] <전지 저항 측정>

[0197] 상기에서 측정한 방전 용량을 충전 심도 (이하, SOC 로 부르는 경우가 있다) 100 % 로 하여, -30 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 SOC 50 %, 100 % 의 전지 저항 측정을 하였다. 또, 각 SOC 로 조정하는 것은 25 $^{\circ}\text{C}$ 환경하에서 실시하였다. 전지 저항 측정은, -30 $^{\circ}\text{C}$ 항온조 내에 SOC 조정된 코인형 셀을 2 시간 정지 (靜置) 하고, 20 μA 로 15 초간 방전, 5 분 정지, 20 μA 로 15 초간 충전, 5 분 정지, 40 μA 로 15 초간 방전, 5 분 정지, 20 μA 로 30 초간 충전, 5 분 정지, 80 μA 로 15 초간 방전, 5 분 정지, 20 μA 로 60 초간 충전, 5 분 정지, 160 μA 로 15 초간 방전, 5 분 정지, 20 μA 로 120 초간 충전, 5 분 정지의 순으로 실시하였다. 전지 저항은, 20, 40, 80, 120 μA 방전시에 측정된 10 초 후의 전지 전압과 각 전류치의 플롯으로부터 최소 제곱 근사법을 사용하여 기울기를 산출하고, 이 기울기를 전지 저항으로 하였다.

[0198] (실시에 1)

[0199] 1. 정극 활물질 1 의 제조

[0200] 교반기 및 오버플로우 파이프를 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 첨가하였다.

[0201] 황산니켈 수용액과 황산코발트 수용액과 황산망간 수용액을 니켈 원자와 코발트 원자와 망간 원자의 원자비가 0.33 : 0.33 : 0.33 이 되도록 혼합하여, 혼합 원료액을 조정하였다.

[0202] 다음으로, 반응조 내에, 교반하에 이 혼합 원료 용액과 황산암모늄 수용액을 착화제로서 연속적으로 첨가하고, 반응조 내의 용액의 pH 가 11.7 이 되도록 수산화나트륨 수용액을 적시 적하하여, 니켈코발트망간 복합 수산화물 입자를 얻었다. 얻어진 입자를 여과 후 수세하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킴으로써, 니켈코발트망간 복합 수산화물의 건조 분말을 얻었다. 이 니켈코발트망간 복합 수산화물의 BET 비표면적은 13.1 m^2/g 이었다.

[0203] 이상과 같이 하여 얻어진 니켈코발트망간 복합 수산화물의 건조 분말과 탄산리튬 분말을 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.07$ 이 되도록 칭량하여 혼합한 후, 대기 분위기하 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간 소성하여, 원하는 정극 활물질 1, 즉 리튬-니켈코발트망간 복합 산화물을 얻었다.

- [0204] 2. 리튬 금속 복합 산화물의 평가
- [0205] 얻어진 정극 활물질 1 의 조성 분석을 실시한 결과, Li : Ni : Co : Mn 의 몰비는 1.02 : 0.34 : 0.33 : 0.33 이었다.
- [0206] 정극 활물질 1 의 1 차 입자경, 2 차 입자경은 각각 0.49 μm , 3.5 μm 였다.
- [0207] 정극 활물질 1 의 피크 A, 피크 B 에서 산출되는 결정자 사이즈는, 각각 919 Å, 504 Å 이었다.
- [0208] 정극 활물질 1 의 세공 분포 측정 결과 (도 2) 로부터, 65 nm 에 피크를 갖고, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에서의 세공 용적은 0.012 cm^3/g 이었다. 또한, BET 비표면적은 1.0 m^2/g 이었다.
- [0209] 3. 리튬 이차 전지의 -30 °C 에서의 전지 저항 측정
- [0210] 정극 활물질 1 을 사용하여 코인형 전지를 제작하고 -30 °C 에서 SOC 100 %, 50 % 에서의 전지 저항은 각각 1259 Ω , 1538 Ω 이었다.
- [0211] (실시예 2)
- [0212] 1. 정극 활물질 2 의 제조
- [0213] 반응조 내의 pH 를 12.6 으로 설정한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 니켈코발트망간 복합 수산화물을 얻었다. 이 니켈코발트망간 복합 수산화물의 BET 비표면적은 38.5 m^2/g 이었다.
- [0214] 이상과 같이 하여 얻어진 니켈코발트망간 복합 수산화물의 건조 분말에 대하여 Li : (Ni+Co+Mn) 이 1.07 : 1 이 되도록 탄산리튬을 혼합하고, 950 °C, 10 시간 유지하여 소성을 실시하고, 실온까지 냉각하여 정극 활물질 2 를 얻었다.
- [0215] 2. 리튬 금속 복합 산화물의 평가
- [0216] 얻어진 정극 활물질 2 의 조성 분석을 실시한 결과, Li : Ni : Co : Mn 의 몰비는 1.10 : 0.34 : 0.33 : 0.33 이었다.
- [0217] 정극 활물질 2 의 1 차 입자경, 2 차 입자경은 각각 0.37 μm , 2.6 μm 였다.
- [0218] 정극 활물질 2 의 피크 A, 피크 B 에서 산출되는 결정자 사이즈는 각각 994 Å, 589 Å 이었다.
- [0219] 정극 활물질 2 의 세공 분포 측정 결과로부터, 74 nm 에 피크를 갖고, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에서의 세공 용적은 0.030 cm^3/g 이었다. 또한, BET 비표면적은 1.9 m^2/g 이었다.
- [0220] 3. 리튬 이차 전지의 -30 °C 에서의 전지 저항 측정
- [0221] 정극 활물질 2 를 사용하여 코인형 전지를 제작하고 -30 °C 에서 SOC 100 %, 50 % 에서의 전지 저항은, 1219 Ω , 1294 Ω 이었다.
- [0222] (실시예 3)
- [0223] 1. 정극 활물질 3 의 제조
- [0224] 850 °C 에서 소성을 실시한 것 이외에는 실시예 2 와 동일한 조작을 실시하여, 정극 활물질 3 을 얻었다.
- [0225] 2. 리튬 금속 복합 산화물의 평가
- [0226] 얻어진 정극 활물질 3 의 조성 분석을 실시한 결과, Li : Ni : Co : Mn 의 몰비는 1.05 : 0.34 : 0.33 : 0.33 이었다.
- [0227] 정극 활물질 3 의 1 차 입자경, 2 차 입자경은 각각 0.19 μm , 2.7 μm 였다.
- [0228] 정극 활물질 3 의 피크 A, 피크 B 에서 산출되는 결정자 사이즈는 각각 640 Å, 429 Å 이었다.
- [0229] 정극 활물질 3 의 세공 분포 측정 결과로부터, 95 nm 에 피크를 갖고, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에서의 세공 용적은 0.034 cm^3/g 이었다. 또한, BET 비표면적은 2.6 m^2/g 이었다.
- [0230] 3. 리튬 이차 전지의 -30 °C 에서의 전지 저항 측정
- [0231] 정극 활물질 3 을 사용하여 코인형 전지를 제작하고 -30 °C 에서 SOC 100 %, 50 % 에서의 전지 저항은 각각

1374 Ω, 1418 Ω 이었다.

[0232] (실시예 4)

[0233] 1. 정극 활물질 4 의 제조

[0234] 반응조 내의 pH 를 12.0 으로 설정한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 니켈코발트망간 복합 수산화물을 얻었다. 이 니켈코발트망간 복합 수산화물의 BET 비표면적은 20.8 m²/g 이었다.

[0235] 이상과 같이 하여 얻어진 니켈코발트망간 복합 수산화물의 건조 분말에 대하여 Li : (Ni+Co+Mn) 이 1.07 : 1 이 되도록 탄산리튬을 혼합하고, 950 ℃, 10 시간 유지하여 소성을 실시하고, 실온까지 냉각하여 정극 활물질 4 를 얻었다.

[0236] 2. 리튬 금속 복합 산화물의 평가

[0237] 얻어진 정극 활물질 4 의 조성 분석을 실시한 결과, Li : Ni : Co : Mn 의 몰비는 1.08 : 0.33 : 0.33 : 0.34 였다.

[0238] 정극 활물질 4 의 1 차 입자경, 2 차 입자경은 각각 0.46 μm, 3.1 μm 였다.

[0239] 정극 활물질 4 의 피크 A, 피크 B 에서 산출되는 결정자 사이즈는 각각 994 Å, 547 Å 이었다.

[0240] 정극 활물질 4 의 세공 분포 측정 결과로부터, 108 nm 에 피크를 갖고, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에서의 세공 용적은 0.025 cm³/g 이었다. 또한, BET 비표면적은 1.3 m²/g 이었다.

[0241] 3. 리튬 이차 전지의 -30 ℃ 에서의 전지 저항 측정

[0242] 정극 활물질 4 를 사용하여 코인형 전지를 제작하고 -30 ℃ 에서 SOC 100 %, 50 % 에서의 전지 저항은 각각 1207 Ω, 1367 Ω 이었다.

[0243] (실시예 5)

[0244] 1. 정극 활물질 5 의 제조

[0245] 반응조 내의 pH를 12.5 로 설정한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 니켈코발트망간 복합 수산화물을 얻었다. 이 니켈코발트망간 복합 수산화물의 BET 비표면적은 49.9 m²/g 이었다.

[0246] 이상과 같이 하여 얻어진 니켈코발트망간 복합 수산화물의 건조 분말에 대하여 Li : (Ni+Co+Mn) 이 1.07 : 1 이 되도록 탄산리튬을 혼합하고, 950 ℃, 10 시간 유지하여 소성을 실시하고, 실온까지 냉각하여 정극 활물질 5 를 얻었다.

[0247] 2. 리튬 금속 복합 산화물의 평가

[0248] 얻어진 정극 활물질 5 의 조성 분석을 실시한 결과, Li : Ni : Co : Mn 의 몰비는 1.09 : 0.33 : 0.34 : 0.33 이었다.

[0249] 정극 활물질 5 의 1 차 입자경, 2 차 입자경은 각각 0.37 μm, 2.7 μm 였다.

[0250] 정극 활물질 5 의 피크 A, 피크 B 에서 산출되는 결정자 사이즈는 각각 970 Å, 601 Å 이었다.

[0251] 정극 활물질 5 의 세공 분포 측정 결과로부터, 95 nm 에 피크를 갖고, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에서의 세공 용적은 0.030 cm³/g 이었다. 또한, BET 비표면적은 1.9 m²/g 이었다.

[0252] 3. 리튬 이차 전지의 -30 ℃ 에서의 전지 저항 측정

[0253] 정극 활물질 5 를 사용하여 코인형 전지를 제작하고 -30 ℃ 에서 SOC 100 %, 50 % 에서의 전지 저항 측정은 각각 1217 Ω, 1280 Ω 이었다.

[0254] (비교예 1)

[0255] 1. 정극 활물질 6 의 제조

[0256] 반응조 내의 pH 를 8.6 으로 설정한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 니켈코발트망간 복합 수산화물을 얻었다. 이 니켈코발트망간 복합 수산화물의 BET 비표면적은 9.3 m²/g 이었다.

[0257] 이상과 같이 하여 얻어진 니켈코발트망간 복합 수산화물의 건조 분말에 대하여 Li : (Ni+Co+Mn) 이 1.05 : 1

이 되도록 수산화리튬을 혼합하고, 1000 °C, 10 시간 유지하여 소성을 실시하고, 실온까지 냉각하여 정극 활물질 6 을 얻었다.

2. 리튬 금속 복합 산화물의 평가

얻어진 정극 활물질 6 의 조성 분석을 실시한 결과, Li : Ni : Co : Mn 의 몰비는 0.83 : 0.33 : 0.32 : 0.35 였다.

정극 활물질 6 의 1 차 입자경, 2 차 입자경의 측정은 각각 1.01 μm , 8.1 μm 였다.

정극 활물질 6 의 피크 A, 피크 B 에서 산출되는 결정자 사이즈는, 각각 1118 Å, 721 Å 이었다.

정극 활물질 6 의 세공 분포 측정 결과로부터, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에 피크는 확인되지 않았다. 또한, BET 비표면적은 0.4 m^2/g 이었다.

3. 리튬 이차 전지의 -30 °C 에서의 전지 저항 측정

정극 활물질 6 을 사용하여 코인형 전지를 제작하고 -30 °C 에서 SOC 100 %, 50 % 에서의 전지 저항 측정을 실시한 결과 각각 3147 Ω , 3489 Ω 이었다.

(비교예 2)

1. 정극 활물질 7 의 제조

반응조 내의 pH 를 11.8 로 설정하고, 교반 조건을 적절히 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 니켈코발트망간 복합 수산화물을 얻었다. 이 니켈코발트망간 복합 수산화물의 BET 비표면적은 12.8 m^2/g 이었다.

이상과 같이 하여 얻어진 니켈코발트망간 복합 수산화물의 건조 분말과 탄산리튬 분말을 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.05$ 가 되도록 칭량하여 혼합한 후, 대기 분위기하 890 °C 에서 30 시간 소성하고, 소성 후, 생성물을 체 분급하였다. 체 분급한 후, 생성물의 2 회째 소성을 대기 분위기하 890 °C 에서 4 시간 실시하여, 목적으로 하는 정극 활물질 7 즉 리튬-니켈코발트망간 복합 산화물을 얻었다.

2. 리튬 금속 복합 산화물의 평가

얻어진 정극 활물질 7 의 조성 분석을 실시한 결과, Li : Ni : Co : Mn 의 몰비는 1.02 : 0.33 : 0.34 : 0.33 이었다.

정극 활물질 7 의 1 차 입자경, 2 차 입자경은 각각 0.52 μm , 5.0 μm 였다.

정극 활물질 7 의 피크 A, 피크 B 에서 산출되는 결정자 사이즈는 각각 909 Å, 461 Å 이었다.

정극 활물질 7 의 세공 분포 측정 결과로부터, 10 nm 내지 200 nm 의 범위에 피크는 확인되지 않았다. 또한, BET 비표면적은 0.7 m^2/g 이었다.

3. 리튬 이차 전지의 -30 °C 에서의 전지 저항 측정

정극 활물질 7 을 사용하여 코인형 전지를 제작하고 -30 °C 에서 SOC 100 %, 50 % 에서의 전지 저항은 각각 1815 Ω , 2207 Ω 이었다.

표 1

	1 차 입자경 (μm)	2 차 입자경 (μm)	결정자 사이즈 피크 A (Å)	결정자 사이즈 피크 B (Å)	세공 피크의 유무	세공 피크 용적 (cm^3/g)	BET 비표면적 (m^2/g)
실시예1	0.49	9.5	919	504	유	0.011	1.0
실시예2	0.37	2.6	994	589	유	0.030	1.9
실시예3	0.19	2.7	640	429	유	0.034	2.6
실시예4	0.46	3.1	994	547	유	0.025	1.3
실시예5	0.37	2.7	970	601	유	0.030	1.6
비교예1	1.01	8.1	1118	721	무	—	0.4
비교예2	0.52	5.0	909	461	무	—	0.7

[0277]

평가의 결과, 실시예 1 ~ 5 의 리튬 금속 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용한 리튬 이차 전지에서는, 모두 비교예 1 및 2 의 리튬 금속 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용한 리튬 이차 전지보다 방전하에 있어서 전지 저항이 저감, 즉 고출력을 나타낸다.

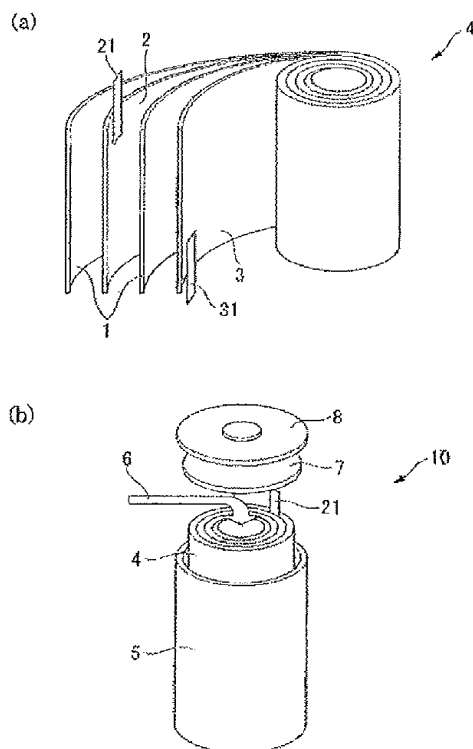
부호의 설명

[0278]

1 : 세퍼레이터, 2 : 정극, 3 : 부극, 4 : 전극군, 5 : 전지캔, 6 : 전해액, 7 : 톱 인슐레이터, 8 : 봉구체, 10 : 비수 전해질 이차 전지, 21 : 정극 리드, 31 : 부극 리드

도면

도면1



도면2

