(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023468
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7003253
(22) 출원일자(국제) 2018년12월26일
심사청구일자 2020년02월04일
(85) 번역문제출일자 2020년02월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/047888
(87) 국제공개번호 WO 2019/131779
국제공개일자 2019년07월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-252400 2017년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인
히타치 긴조쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 미나토쿠 코난 1쵸메 2방 70고
(72) 발명자
다카노 슈이치
일본 1088224 도쿄토 미나토쿠 코난 1쵸메 2방 70고 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내
군지 아키라
일본 1088224 도쿄토 미나토쿠 코난 1쵸메 2방 70고 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 정석현, 성재동

전체 청구항 수 : 총 7 항

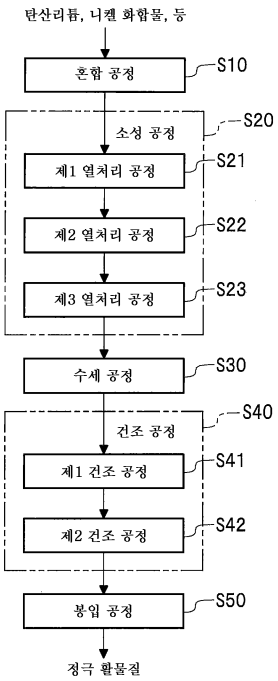
(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질 및 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법, 그리고 리튬 이온 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은, 분체를 구성하는 2차 입자의 파괴 강도가 높고, 또한 도공성이 양호한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질 및 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법, 그리고 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것이다. 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질은, 하기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물의 1차 입자와, 1차 입자가 응

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



집된 2차 입자를 포함하고, 1차 입자의 평균 입경과 2차 입자의 평균 입경의 비가 0.006 이상, 또한 0.25 이하이고, 탄산리튬의 양이 0.4질량% 이하이고, 2차 입자의 파괴 강도가 30MPa 이상이다.

$$Li_{1+a}Ni_xCo_yM1_{1-x-y-z}M2_zO_{2+\alpha} \quad \cdots (1)$$

(단, 식 (1) 중, M1은, Mn 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, M2는, Mg, Ti, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0.7 \leq x < 1.0$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z \leq 0.25$, $0 < 1-x-y-z < 0.3$, $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$임)

(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)

(72) 발명자
도코로 히사토
일본 1088224 도쿄토 미나토쿠 코난 1쵸메 2방 70 고 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내
나카지마 겐에이
일본 1088224 도쿄토 미나토쿠 코난 1쵸메 2방 70 고 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내
도야마 다츠야
일본 1088224 도쿄토 미나토쿠 코난 1쵸메 2방 70 고 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내
다카하시 신
일본 1088224 도쿄토 미나토쿠 코난 1쵸메 2방 70 고 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물의 1차 입자와, 상기 리튬 복합 화합물의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고,

상기 1차 입자의 평균 입경(D_1)과 상기 2차 입자의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)가 0.006 이상, 또한 0.25 이하이고,

탄산리튬의 양이 0.4질량% 이하이고,

상기 2차 입자의 파괴 강도가 30MPa 이상인, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질.

$$Li_{1+a}Ni_xCo_yM1_{1-x-y-z}M2_zO_{2+\alpha} \quad \cdots (1)$$

(단, 상기 식 (1) 중, M1은, Mn 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, M2는, Mg, Ti, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a, x, y, z 및 α는, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0.7 \leq x < 1.0$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z \leq 0.25$, $0 < 1-x-y-z < 0.3$, $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$를 만족시키는 수임)

청구항 2

제1항에 있어서,

탄산리튬의 양이 0.3질량% 이하이고, 상기 2차 입자의 파괴 강도가 40MPa 이상인, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

비표면적이 0.1㎡/g 이상, 또한 1.2㎡/g 이하인, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 2차 입자의 애스펙트비가 0.6 이상, 또한 1.0 이하이고,

상기 2차 입자는, 수은 압입법에 의해 구해지는 세공 직경 0.1㎛ 이상, 또한 0.5㎛ 이하의 범위 내의 개기공 용적률이 20% 이하인, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 5

리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이며,

탄산리튬과 하기 식 (1) 중의 Li 이외의 금속 원소를 각각 포함하는 화합물을 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합 공정과,

상기 혼합물을 소성하여 하기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물을 얻는 소성 공정을 갖고,

상기 소성 공정은,

상기 혼합물을 200℃ 이상 또한 400℃ 이하의 열처리 온도에서 0.5시간 이상 또한 5시간 이하에 걸쳐 열처리하여 제1 전구체를 얻는 제1 열처리 공정과,

상기 제1 전구체를 450℃ 이상 또한 800℃ 이하의 열처리 온도에서 0.5시간 이상 또한 50시간 이하에 걸쳐 산화성 분위기하에서 열처리하여 제2 전구체를 얻는 제2 열처리 공정과,

상기 제2 전구체를 755℃ 이상 또한 900℃ 이하의 열처리 온도에서 0.5시간 이상 또한 50시간 이하에 걸쳐 산화성 분위기하에서 열처리하여 상기 리튬 복합 화합물을 얻는 제3 열처리 공정과,

상기 소성 공정 후에, 탄산리튬의 양이 0.4질량% 이하, 또한 수분율을 500ppm 이하로 한 리튬 복합 화합물을 보존용 용기에 봉입하는 봉입 공정을

갖는, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

$$Li_{1+a}Ni_xCo_yM1_{1-x-y-z}M2_zO_{2+\alpha} \quad \cdots (1)$$

(단, 상기 식 (1) 중, M1은, Mn 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, M2는, Mg, Ti, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a, x, y, z 및 α는, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0.7 \leq x < 1.0$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z \leq 0.25$, $0 < 1-x-y-z < 0.3$, $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$를 만족시키는 수임)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 소성 공정 후에, 상기 리튬 복합 화합물을 수세하는 수세 공정과, 수세된 상기 리튬 복합 화합물을 건조하는 건조 공정을 추가로 갖고,

상기 건조 공정 후에, 탄산리튬의 양이 0.4질량% 이하, 또한 수분율을 500ppm 이하로 한 리튬 복합 화합물을 상기 보존용 용기에 봉입하는, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질을 함유하는 정극을 구비하는, 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질 및 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법, 그리고 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 높은 에너지 밀도를 갖고, 소형이며 경량인 이차 전지로서, 리튬 이온 이차 전지가 널리 보급되어 있다. 리튬 이온 이차 전지는, 니켈·수소 축전지나, 니켈·카드뮴 축전지 등의 다른 이차 전지와 비교하여, 에너지 밀도가 높고, 메모리 효과가 작다고 하는 특징을 갖고 있다. 그 때문에, 휴대 전자 기기, 가정용 전기 기기 등의 소형 전원으로부터, 전력 저장 장치, 무정전 전원 장치, 전력 평준화 장치 등의 정치용 전원이나, 선박, 철도 차량, 하이브리드 철도 차량, 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 구동 전원 등의 중형·대형 전원에 이르기까지, 그 용도가 확대되고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차 전지는, 용도의 확대 등에 수반하여, 더한층의 고용량화가 요구되고 있다. 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량은, 정극 중에 있어서의 정극 활물질의 충전율에 크게 좌우된다. 그 때문에, 정극 제작 시에는, 정극 활물질의 분말이 입도가 조정되고 나서 가압 성형되고 있다. 일반적으로, 정극은, 1차 입자가 응집된 2차 입자가 전해액을 침투시킬 공극을 남겨 높은 충전율의 다공질체를 형성하도록 마련된다. 정극의 성능은, 이러한 상태에 있어서의 고상 내의 확산 거리나 입자간의 계면 저항 등의 영향을 받는다고 여겨지고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 일종으로, α-$NaFeO_2$형의 결정 구조를 갖는 리튬 복합 화합물이 있다. 이러한 종류의 리튬 복합 화합물 중, 니켈의 함유율이 높은 $LiNiO_2$계의 산화물은, 높은 충방전 용량을 나타내므로, 각종 용도로의 응용이 기대되고 있다. 그러나 니켈의 함유율이 높은 리튬 복합 화합물은, 구조의 안정성이 낮아, 충방전 사이클이나 고온 보존에 의해 열화되기 쉬운 것이 알려져 있다. 또한, 충방전에 수반하여 큰 체적 변화를 발생시키는 것이 알려져 있다.

[0005] 리튬 복합 화합물의 입자는, 가압 성형 시에 가해지는 압력이나, 충방전에 수반되는 체적 변화에 의해, 균열 등

의 파괴나, 변형을 발생시키는 경우가 있다. 특히, 리튬 복합 화합물의 2차 입자는, 이러한 응력에 의해 응집 구조가 파괴되기 쉬우므로, 이온이나 전자의 전도에 기여하지 않는 고립 입자를 발생시키거나, 계면 저항을 증대시키거나 하는 것이 문제가 된다. 이러한 상황하에서, 큰 체적 변화를 발생시키는 $LiNiO_2$계의 리튬 복합 화합물에 대해, 입자 강도를 높이는 기술이 검토되고 있다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 조성식: $Li_xNi_{1-(y+z)}Mn_yCo_2O_{2+\alpha}$(상기 식에 있어서, $0.9 \leq x \leq 1.2$이고, $0<y+z \leq 0.3$이고, $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$임)로 표시되고, 평균 입자경 D50이 5 내지 7㎛이고, 입자 강도가 60㎫ 이상이고, 입자경 3㎛ 이상의 입자 내부의 평균 공극률이 5% 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질이 기재되어 있다. 특허문헌 1에는, 소성 시의 승온 속도를 200℃/h 이상으로 제어함으로써, 정극 활물질 중의 공극(포어)이 저감되어, 입자 강도가 향상된다는 취지가 기재되어 있다(단락 0029 참조). 또한, 펄버라이저에 의해, 분급 로터, 분쇄 로터 모두 5000rpm 이상의 회전 속도로 해쇄하면, 내포된 포어가 소실되어, 더욱 입자 강도가 강해진다는 취지가 기재되어 있다(단락 0030 참조).

[0007] 종래, 정극 활물질에 혼입되는 불순물의 영향에 대해서도, 검토가 이루어져 있다. 특허문헌 2에는, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 사이클 특성이, 정극 활물질의 입자 표면에 불순물로서 존재하는 탄산리튬이나 수산화리튬에 영향을 받는다는 취지가 기재되어 있다. 리튬 복합 화합물은, 합성에 사용하는 원료나, 대기에 대한 폭로 등이 원인이며, 탄산리튬 등의 불순물이 이상을 형성한 상태 내지 부착된 상태가 될 수 있는 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2016-149258호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2016-076470호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 1에 기재된 기술에서는, 입자 강도가 60㎫ 정도 이상인 정극 활물질의 분말이 얻어져 있다(실시예 참조). 그러나 특허문헌 1에 있어서는, 정극 활물질의 평균 입자경 D50이 5㎛ 이상으로 제어되어 있고, 2차 입자에 차지하는 1차 입자수의 비율도 높게 제어되어 있다. 그 때문에, 얻어지는 정극 활물질의 분말은, 정극 활물질을 구성하는 입자가 단립자에 가깝고, 2차 입자 중에 포함되는 1차 입자가 1.2 내지 1.7개 정도이다. 또한, 정극 활물질의 분말은, 개개의 입자경이 비교적 크고, 비표면적이 0.6㎡/g 이하 정도로 작은 것이다.

[0010] 정극을 제작하는 데 있어서, 특허문헌 1과 같이 단립자에 가깝고 입자경이 큰 정극 활물질의 분말을 사용하면, 입자 내에 있어서의 이온의 확산 거리가 길어지고, 심부에 위치하는 확산 거리가 긴 영역의 체적률도 높아진다. 그 때문에, 리튬 이온 이차 전지의 출력 특성이 나빠진다고 하는 문제가 있다. 또한, 단립자에 가깝고 입자경이 큰 경우, 정극 활물질의 비표면적을 크게 만들 수 없고, 정극 중의 공공률도 높아지는 경향이 있다. 그 때문에, 입자 강도를 높여도, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량이 낮아지거나, 고출력화가 어려워지거나 할 가능성이 있다.

[0011] 또한, 특허문헌 1에 기재된 기술에서는, 탄산리튬을 원료로 한 액상법으로 정극 활물질을 합성하고 있고, 석출된 리튬 함유 탄산염을 여과 분리하고, 건조를 행하고 나서 소성하고 있다(단락 0028 등 참조). 이와 같이 여과 분리나 건조를 행하는 방법에서는, 공정이 복잡해져 정극 활물질의 양산화가 어려워져, 여과 처리나 여과 분리된 리튬만큼의 재이용을 위해 전용의 설비 기기를 요한다. 또한, 여과 분리하여 건조시킨 전구체는, 입자 형상이 이형이 되어, 입자 형상의 균일성이 낮아지기 쉽다. 그 때문에, 정극 합제층을 형성할 때의 도공성이 나빠, 핸들링에 문제를 발생시키거나, 소성 중, 용이하게 파괴나 변형을 발생시키거나 할 가능성이 있다.

[0012] 이러한 상황하에서, 니켈의 함유율이 높은 리튬 복합 화합물에 대해, 비표면적의 설계에 영향을 받지 않고 적용 가능하고, 정극 활물질을 구성하는 입자를 특허문헌 1과 같이 단립자에 가까운 상태로 하지 않아도 입자 강도를 향상시킬 수 있는 기술이 요구되고 있다. 본 발명자에 의하면, 리튬 복합 화합물의 원료로서 탄산리튬을 사용하는 경우, 특허문헌 2와 같이 탄산리튬 등의 불순물이 혼입될 우려가 있어, 2차 입자의 파괴 강도(입자 파괴

강도)가 저하되는 경향이 있는 것이 확인되어 있다. 입자 파괴 강도가 낮은 2차 입자를 정극 합제층의 형성에 사용한 경우에는, 정극 활물질의 입자끼리나 집전체와의 밀착성이 낮아지는 문제도 있다.

[0013] 그래서 본 발명은, 분체를 구성하는 2차 입자의 파괴 강도가 높고, 또한 도공성이 양호한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질 및 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법, 그리고 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질은, 하기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물의 1차 입자와, 상기 리튬 복합 화합물의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자의 평균 입경(D_1)과 상기 2차 입자의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)가 0.006 이상, 또한 0.25 이하이고, 탄산리튬의 양이 0.4질량% 이하이고, 상기 2차 입자의 파괴 강도가 30MPa 이상이다.

[0015] $$Li_{1+a}Ni_xCo_yM1_{1-x-y-z}M2_zO_{2+\alpha} \quad \cdots (1)$$

[0016] (단, 상기 식 (1) 중, M1은, Mn 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, M2는, Mg, Ti, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a, x, y, z 및 α는, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0.7 \leq x < 1.0$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z \leq 0.25$, $0 < 1-x-y-z < 0.3$, $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$를 만족시키는 수임)

[0017] 또한, 본 발명에 관한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법은, 탄산리튬과 식 (1) 중의 Li 이외의 금속 원소를 각각 포함하는 화합물을 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 상기 혼합물을 소성하여 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물을 얻는 소성 공정을 갖고, 상기 소성 공정은, 상기 혼합물을 200℃ 이상 또한 400℃ 이하의 열처리 온도에서 0.5시간 이상 또한 5시간 이하에 걸쳐 열처리하여 제1 전구체를 얻는 제1 열처리 공정과, 상기 제1 전구체를 450℃ 이상 또한 800℃ 이하의 열처리 온도에서 0.5시간 이상 또한 50시간 이하에 걸쳐 산화성 분위기하에서 열처리하여 제2 전구체를 얻는 제2 열처리 공정과, 상기 제2 전구체를 755℃ 이상 또한 900℃ 이하의 열처리 온도에서 0.5시간 이상 또한 50시간 이하에 걸쳐 산화성 분위기하에서 열처리하여 상기 리튬 복합 화합물을 얻는 제3 열처리 공정과, 상기 소성 공정 후에, 탄산리튬의 양이 0.4질량% 이하 또한 수분율을 500ppm 이하로 한 리튬 복합 화합물을 보존용 용기에 봉입하는 봉입 공정을 갖는다. 또한, 리튬 이온 이차 전지는, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질을 함유하는 정극을 구비한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 분체를 구성하는 2차 입자의 파괴 강도가 높고, 또한 도공성이 양호한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질 및 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법, 그리고 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법의 일례를 나타내는 흐름도이다.

도 2는 리튬 이온 이차 전지의 일례를 모식적으로 나타내는 부분 단면도이다.

도 3은 실시예에 관한 정극 활물질에 있어서의 탄산리튬의 용출량과 입자 파괴 강도의 관계를 나타내는 도면이다.

도 4는 실시예에 관한 정극 활물질의 비표면적과 입자 파괴 강도의 관계를 나타내는 도면이다.

도 5는 실시예 3에 관한 정극 활물질의 주사형 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질 및 그 제조 방법에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 각 도면에 있어서 공통되는 구성에 대해서는 동일한 부호를 붙이고, 중복된 설명을 생략한다.

[0021] [정극 활물질]

[0022] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 결정 구조로서 α-$NaFeO_2$형의 층상 구조를 갖고, 리튬과 전이 금속을 포함하여 조성되는 리튬 복합 산화물(리튬 복합 화합물)로 이루어진다. 정극 활물질의 주상은, 층상 구조를 갖는 리튬 복합 화합물이다. 단, 정극 활물질은, 후기하는 바와 같이, 제조 조건에 의존하여, 탄산리튬을 불가피적 불순물로서 포함할 수 있다. 탄산리튬은, 이상을 형성한 상태나, 정극 활물질의 입자에 부착된 상태로 존재할 수 있다.

[0023] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 리튬 복합 화합물의 입자로 구성되는 분체이며, 하기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물의 1차 입자와, 하기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함한다.

[0024] $$Li_{1+a}Ni_xCo_yM1_{1-x-y-z}M2_zO_{2+\alpha} \quad \cdots (1)$$

[0025] (단, 상기 식 (1) 중, M1은, Mn 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, M2는, Mg, Ti, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a, x, y, z 및 α는, $-0.1 \leq a \leq 0.2$, $0.7 \leq x < 1.0$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z \leq 0.25$, $0 < 1-x-y-z < 0.3$, $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$를 만족시키는 수임)

[0026] 상기 식 (1)로 표시되는 정극 활물질은, 니켈의 함유율이 높기 때문에, 4.3V 부근까지의 범위에서, $LiCoO_2$ 등과 비교하여 높은 충방전 용량을 나타낼 수 있다. 또한, 니켈의 함유율이 높기 때문에, $LiCoO_2$ 등과 비교하여, 원료 비용이 저렴하고, 원료를 입수하기 쉬운 정극 활물질이다.

[0027] 여기서, 상기 식 (1)에 있어서의 a, x, y, z 및 α의 수치 범위의 의의에 대해 설명한다.

[0028] 상기 식에 있어서의 a는, -0.1 이상, 또한 0.2 이하로 한다. a는, 일반식: $LiM1O_2$로 표시되는 리튬 복합 화합물의 양론비, 즉 Li:M1:O=1:1:2로부터의 리튬의 과부족량을 나타내고 있다. 리튬이 과도하게 적으면, 정극 활물질의 충방전 용량이 낮아진다. 한편, 리튬이 과도하게 많으면, 충방전 사이클 특성이 악화된다. a가 상기한 수치 범위이면, 높은 충방전 용량과, 양호한 충방전 사이클 특성을 양립시킬 수 있다.

[0029] a는, -0.02 이상, 또한 0.05 이하로 해도 된다. a가 -0.02 이상이면, 충방전에 기여하기에 충분한 리튬양이 확보되므로, 정극 활물질의 충방전 용량을 높게 할 수 있다. 또한, a가 0.05 이하이면, 전이 금속의 가수 변화에 의한 전하 보상이 충분히 이루어지므로, 높은 충방전 용량과, 양호한 충방전 사이클 특성을 양립시킬 수 있다.

[0030] 니켈의 계수 x는, 0.7 이상, 또한 1.0 미만으로 한다. x가 0.7 이상이면, 다른 전이 금속을 사용하는 경우와 비교하여, 충분히 높은 충방전 용량이 얻어진다. 따라서, x가 상기한 수치 범위이면, 높은 충방전 용량을 나타내는 정극 활물질을, $LiCoO_2$ 등과 비교하여 저렴하게 제조할 수 있다.

[0031] x는, 0.8 이상, 또한 0.95 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.85 이상, 또한 0.95 이하로 하는 것이 더 바람직하다. x가 0.8 이상이고, 더 클수록, 더 높은 방전 용량이 얻어진다. 또한, x가 0.95 이하이고, 더 작을수록, 리튬 이온의 삽입이나 탈리에 수반되는 격자 왜곡 결정 구조 변화가 작아져, 소성 시, 리튬 사이트에 니켈이 혼입되는 양이온 믹싱이나 결정성의 저하가 발생하기 어려워지므로, 충방전 용량이나 충방전 사이클 특성의 악화가 억제된다.

[0032] 코발트의 계수 y는, 0 이상, 또한 0.3 미만으로 한다. 코발트가 첨가되어 있으면, 결정 구조가 안정화되어, 리튬 사이트에 니켈이 혼입되는 양이온 믹싱이 억제되는 등의 효과가 얻어진다. 그 때문에, 충방전 용량을 크게 손상시키지 않고, 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 코발트가 과잉이면, 원료비가 높아지므로, 정극 활물질의 제조 비용이 증대되어 버린다. y가 상기한 수치 범위라면, 양호한 생산성을 갖고, 높은 충방전 용량과, 양호한 충방전 사이클 특성을 양립시킬 수 있다.

[0033] y는, 0.01 이상, 또한 0.2 이하로 해도 되고, 0.03 이상, 또한 0.2 이하로 해도 된다. y가 0.01 이상으로 클수록, 코발트의 원소 치환에 의한 효과가 충분히 얻어져, 충방전 사이클 특성이 더 향상된다. 또한, y가 0.2 이하이면 원료비가 보다 저렴해져, 정극 활물질의 생산성이 더 양호해진다.

[0034] M1의 계수 1-x-y-z는, 0을 초과하고, 또한 0.3 미만으로 한다. 망간 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소(M1)가 원소 치환되어 있으면, 충전에 의해 리튬이 탈리되어도 층상 구조가 더 안정적으로 유지되게 된다. 한편, 이들 원소(M1)가 과잉이면, 니켈 등의 다른 전이 금속의 비율이 낮아져, 정극 활물질의 충방전 용량이 저하된다. 1-x-y-z가 상기한 수치 범위이면, 정극 활물질의 결정 구조를 안정적으로 유지하

여, 높은 충방전 용량과 함께, 양호한 충방전 사이클 특성이나, 열적 안정성 등을 얻을 수 있다.

[0035] M1로 표시되는 원소로서는, 망간, 알루미늄 등이 바람직하다. 이러한 원소는, 높은 니켈 함유량을 갖는 정극재의 결정 구조 안정화에 기여한다. 그 중에서도 망간이 특히 바람직하다. 망간이 원소 치환되어 있으면, 알루미늄이 원소 치환 되는 경우와 비교하여, 더 높은 충방전 용량이 얻어진다. 또한, 리튬 복합 화합물의 소성 시, 망간도 탄산리튬과 하기 식 (2)에 나타내는 바와 같이 반응한다. 이러한 반응에 의해 결정립의 조대화가 억제되고, 고온에서 니켈의 산화 반응을 진행시킬 수 있으므로, 높은 충방전 용량을 나타내는 정극 활물질을 효율적으로 얻을 수 있다.

[0036] $$Li_2CO_3+2M'O+0.5O_2 \rightarrow 2LiM'O_2+CO_2 \quad \cdots (2)$$

[0037] (단, 상기 식 (2) 중, M'은, Ni, Co, Mn 등의 금속 원소를 나타냄)

[0038] M1의 계수 1-x-y-z는, 0.02 이상인 것이 바람직하고, 0.04 이상인 것이 더 바람직하다. M1의 계수 1-x-y-z가 클수록, 망간의 원소 치환에 의한 효과가 충분히 얻어진다. 즉, 더 고온에서 니켈의 산화 반응을 진행시키는 것이 가능해져, 높은 충방전 용량을 나타내는 정극 활물질을 더 효율적으로 얻을 수 있다. 또한, M1의 계수 1-x-y-z는, 0.18 이하인 것이 바람직하다. M1의 계수 1-x-y-z가 0.18 이하이면, 원소 치환되어 있어도 충방전 용량이 높게 유지된다.

[0039] M2의 계수 z는, 0 이상, 또한 0.25 이하로 한다. 마그네슘, 티타늄, 지르코늄, 몰리브덴 및 니오븀으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소(M2)가 원소 치환되어 있으면, 정극 활물질의 활성을 유지하면서도, 충방전 사이클 특성 등의 여러 성능을 향상시킬 수 있다. 한편, 이들 원소(M2)가 과잉이면, 니켈 등의 다른 전이 금속의 비율이 낮아져, 정극 활물질의 충방전 용량이 저하된다. z가 상기한 수치 범위이면, 높은 충방전 용량과, 양호한 충방전 사이클 특성 등을 양립시킬 수 있다.

[0040] 상기 식 (1)에 있어서의 α는, -0.2 이상, 또한 0.2 이하로 한다. α는, 일반식: $LiM'O_2$로 표시되는 리튬 복합 화합물의 양론비, 즉 Li:M':O=1:1:2로부터의 산소의 과부족량을 나타내고 있다. α가 상기한 수치 범위이면, 결정 구조의 결함이 적은 상태이며, 높은 충방전 용량과 양호한 충방전 사이클 특성이 얻어진다.

[0041] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 리튬 복합 화합물의 1차 입자의 평균 입경(D_1)과, 리튬 복합 화합물의 1차 입자가 응집된 2차 입자의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)가 0.006 이상, 또한 0.25 이하이다. 비(D_1/D_2)가 0.006 미만이면, 정극 활물질을 구성하는 1차 입자가, 2차 입자와 비교하여 작아, 1차 입자가 입성장하지 않은 상태이다. 그 때문에, 1차 입자끼리의 결합이 불충분하여 2차 입자의 강도가 낮아진다. 또한, 비표면적이 크므로, 분위기 중의 이산화탄소 등과 반응하기 쉽고, 입자의 표면에 탄산리튬 등의 불순물이 생성되기 쉬운 상태이다. 1차 입자의 표면에 탄산리튬 등의 불순물이 생성되면, 2차 입자의 파괴 강도가 낮아지는 경향이 있다. 입자 파괴 강도가 낮아지면, 정극 합제의 도포 시에 미분을 발생하기 쉬워져, 미분이 결착제를 흡수하는 결과, 결착제의 분포가 불균일해져, 정극 활물질의 입자끼리나 집전체와의 밀착성이 낮아질 우려가 있다. 또한, 입자 파괴 강도가 낮아지면, 가압 성형 시나, 충방전에 수반되는 체적 변화 시에, 파괴나 변형을 발생시키기 쉬워질 우려가 있다. 한편, 비(D_1/D_2)가 0.25를 초과하고 있으면, 정극 활물질을 구성하는 1차 입자가, 2차 입자와 비교하여 크고, 2차 입자를 구성하는 입자수가 지나치게 적은 상태이다. 그 때문에, 입자 내에 있어서의 이온의 확산 거리가 길어져, 리튬 이온 이차 전지의 출력 특성이 나빠질 우려가 있다.

[0042] 이에 비해, 입경의 비(D_1/D_2)가 0.006 이상, 또한 0.25 이하이면, 정극 활물질을 구성하는 1차 입자가, 적절한 크기로 입성장하고 있고, 2차 입자를 구성하는 입자 수도 적절한 상태가 된다. 그 때문에, 1차 입자 자체의 강도가 높아짐과 함께, 비표면적이 적절한 크기가 되고, 또한 이온이 확산되기 쉬운 정극 활물질이 된다. 따라서, 이러한 정극 활물질을 사용하면, 정극 활물질의 도공 상태가 양호해짐과 함께, 외력이나 체적 변화에 대한 안정성도 높아져, 높은 충방전 용량이나 양호한 출력 특성을 나타내는 리튬 이온 이차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 이러한 정극 활물질을 구성하는 2차 입자의 파괴 강도는, 탄산리튬의 양을 저감함으로써, 통상의 순도의 정극 활물질보다 높게 할 수 있다.

[0043] 리튬 복합 화합물의 1차 입자의 평균 입경(D_1)은, 0.1㎛ 이상, 또한 2.0㎛ 이하인 것이 바람직하고, 0.2㎛ 이상, 또한 1.0㎛ 이하인 것이 더 바람직하다. 평균 입경이 이 범위이면, 입자 내에 있어서의 이온의 확산 거리가 과대해지지 않는 한편, 정극 활물질의 비표면적이나, 정극에 있어서의 정극 활물질의 충전율이 높아지기

쉽다. 그 때문에, 높은 충방전 용량이나 양호한 출력 특성을 얻을 수 있다.

[0044] 리튬 복합 화합물의 1차 입자의 입경은, 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)이나, 투과형 전자 현미경(Transmission Electron Microscope: TEM)에 의한 관찰에 기초하여 측정할 수 있다. 입자경이 중앙값에 가까운 순으로 10개의 입자를 추출하고, 이들 입경의 가중 평균을 산출함으로써 평균 입경으로 한다. 또한, 입경은, 관찰된 전자 현미경 상에 있어서의 입자의 장축 직경과 단축 직경의 평균값으로서 구할 수 있다. 또한, 리튬 복합 화합물의 2차 입자의 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해, 체적 기준의 적산 입자경 분포에 있어서의 50% 입자경으로서 구할 수 있다.

[0045] 리튬 복합 화합물의 2차 입자는, 애스펙트비가 0.6 이상, 또한 1.0 이하인 것이 바람직하다. 애스펙트비가 이 범위이면, 2차 입자의 파괴 강도가 균일하게 높아지기 쉽고, 가압 성형 시나 충방전에 수반되는 체적 변화 시에, 파괴나 변형을 발생시키기 어려워진다. 또한, 리튬 복합 화합물의 입자의 충전성이 향상되어, 정극의 성형 밀도나, 정극에 있어서의 정극 활물질의 충전율이 높아진다. 그 때문에, 더 높은 충방전 용량이나 양호한 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다. 리튬 복합 화합물의 2차 입자의 애스펙트비는, 임의의 2차 입자를 전자 현미경으로 관찰하여 입자경이 중앙값에 가까운 순으로 10개의 입자를 추출하고, 이들 입자의 장축 직경 및 단축 직경을 측정하고, 장축 직경을 단축 직경으로 나누어 구한 값을 시료 수 10으로 평균함으로써 구할 수 있다.

[0046] 정극 활물질의 BET 비표면적은, 0.1㎡/g 이상, 바람직하게는 0.2㎡/g 이상이다. 또한, BET 비표면적은, 1.2㎡/g 이하, 바람직하게는 1.0㎡/g 이하이다. BET 비표면적이 이 범위이면, 정극의 성형 밀도나, 정극에 있어서의 정극 활물질의 충전율이 충분히 높아진다. 또한, BET 비표면적이 과도하게 크지 않으므로, 분위기 중의 이산화탄소 등과의 반응이 억제되어, 정극 활물질에 혼입되는 탄산리튬 등의 불순물의 양이 저감되고, 2차 입자의 파괴 강도가 저하되기 어려워진다. 그 결과, 정극 합제의 도포 시에 미분을 발생시키기 어려워져, 균일하게 분포되는 2차 입자나 결착제에 의해, 정극 활물질의 입자끼리나 집전체와의 밀착성이 높게 유지되게 된다. 또한, 가압 성형 시나, 충방전에 수반되는 체적 변화 시에, 파괴나 변형을 발생시키기 어려워진다. 게다가, 정극 활물질 자체의 공극에 결착제가 과잉으로 흡입해 올려지는 일도 없어져, 결착제의 본래의 기능이 손상되기 어려워진다. 그 때문에, 정극 활물질의 도공 상태가 양호해짐과 함께, 외력이나 체적 변화에 대한 안정성도 높아져, 높은 충방전 용량이나 양호한 출력 특성을 나타내는 리튬 이온 이차 전지를 얻을 수 있다.

[0047] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 2차 입자의 개기공 용적률이 20% 이하이면, 정극에 있어서의 정극 활물질의 충전율을 높게 할 수 있다. 또한, 분위기 중의 이산화탄소 등과의 반응을 저감할 수 있으므로, 탄산리튬 등의 양을 저감하여, 가압 성형 시나, 충방전에 수반되는 체적 변화 시에, 파괴나 변형을 발생시키기 어렵게 할 수 있다. 2차 입자의 개기공 용적률은, 12% 이하인 것이 바람직하고, 10% 이하인 것이 더 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써, 2차 입자의 입자 강도를 확보할 수 있어, 방전 용량을 높게 유지한 채, 도공성을 향상시킬 수 있다. 또한, 개기공 용적률은, 0%여도 된다. 이것은, 실질적으로 입자 내부의 공극이 없어도, 비표면적을 0.1㎡/g 이상으로 함으로써, 2차 입자 표면에서의 전지 반응을 유효하게 확보할 수 있기 때문이다. 또한, 2차 입자는 좁혀져 있으므로 입자 강도가 향상되어, 도공성 향상뿐만 아니라 전극 프레스 시의 입자 붕괴를 방지하고, 전극의 고밀도화도 가능하다. 또한, 개기공 용적률은, 2차 입자의 겉보기 체적에 차지하는, 세공 직경 0.1㎛ 이상, 또한 0.5㎛ 이하의 개기공의 합계 용적의 비율을 의미한다. 개기공 용적률은, 수은 압입법을 사용하여 측정한 개기공 용적(단위 중량당)과, 2차 입자의 겉보기 밀도의 곱으로부터 산출할 수 있다.

[0048] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 탄산리튬의 양이, 순수 중에 침지시켰을 때에 용출되는 용출량이며, 0.4질량% 이하이다. 정극 활물질의 원료로서 탄산리튬을 사용하는 경우, 리튬 복합 화합물 중의 리튬이, 소성 중에 탈리된 이산화탄소와 재반응하는 경우가 있다. 또한, 원료 중에 알칼리 화합물이 존재하거나, 리튬과 수분의 반응에 의해 알칼리 화합물이 생성되어 있거나 한 경우, 리튬 복합 화합물 중의 리튬이, 대기 중의 이산화탄소와 반응하는 경우가 있다. 이러한 반응에 의해 층상 구조로부터 리튬을 뽑아내어 탄산리튬이 생성되면, 정극 활물질의 활성이 저하되거나, 입자 파괴 강도가 저하되거나 한다. 그러나 탄산리튬의 용출량이 0.4질량% 이하로 저감되어 있으면, 정극 활물질의 활성이 양호해짐과 함께, 정극 활물질을 구성하는 2차 입자의 파괴 강도가 통상의 순도의 정극 활물질보다 높아진다. 탄산리튬의 용출량은, 0.3질량% 이하로 저감되어 있는 것이 바람직하고, 0.2질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0049] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 불순물로서 포함되는 수산화리튬의 양이, 순수 중에 침지시켰을 때에 용출되는 용출량이며, 0.7질량% 이하인 것이 바람직하다. 리튬 복합 화합물 중의 리튬은, 원료 중에 포함되어 있던 수분이나 대기 중의 수분의 반응에 의해, 수산화리튬을 생성하는 경우가 있다. 수산화리튬은, 정극 활물질의 활성을 저하시키거나, 리튬 이온 이차 전지의 전해액 중에 불산을 발생시켜 충방전 사이클 특성을 악화시키

거나 한다. 또한, PVDF 등의 결착제를 변질시켜, 정극 활물질의 도공성이나 밀착성을 저하시키는 경우가 있다. 그러나 수산화리튬의 용출량이 충분히 저감되어 있으면, 활성이 양호한 정극 활물질이 얻어지고, 리튬 이온 이차 전지의 성능도 악화되기 어려워진다.

[0050] 탄산리튬의 용출량이나 수산화리튬의 용출량은, 정극 활물질을 침지시킨 용액을 중화 적정하는 방법으로 구할 수 있다. 구체적으로는, 정극 활물질을 고형분비가 0.016질량%가 되도록 순수 중에 침지하여, 60분간 침지, 교반시킨 후, 여과하여 얻어진 용액의 중화 적정으로 정량을 행하여, 정극 활물질의 중량당의 불순물 중량으로 환산한다. 탄산리튬의 용출량이나 수산화리튬의 용출량은, 리튬 복합 화합물을 소성할 때의 열처리 온도, 열처리 시간, 분위기 등의 조절이나, 소성된 리튬 복합 화합물을 수세하는 처리에 의해 저감할 수 있다. 또한, 탄산리튬의 용출량이나 수산화리튬의 용출량은, 대기에 대한 폭로 등에 의해 증대되지만, 소성 이후의 공정에 있어서, 소성된 리튬 복합 화합물을 이산화탄소 농도나 수분 농도가 낮은 분위기하에서 취급함으로써 억제할 수 있다.

[0051] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 소성의 직후부터 리튬 이온 전지의 제작 시까지의 수분율이, 500ppm 이하인 것이 바람직하고, 300ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 250ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 수분율이 500ppm 이하이면, 정극 제작 시에 정극 합제의 슬러리가 겔화되기 어려워지므로, 정극 합제의 도공성의 악화를 방지할 수 있다. 또한, 리튬 복합 화합물 중의 리튬과 수분의 반응이나, 전해액과 수분의 반응이 발생하기 어려워지므로, 리튬 이온 이차 전지의 성능이 저하되기 어려워진다. 리튬 복합 화합물의 수분율은, 리튬 복합 화합물을 소성할 때의 열처리 온도, 열처리 시간, 분위기 등의 조절이나, 소성 후의 보존 분위기의 적절한 관리나, 리튬 복합 화합물을 건조시키는 처리에 의해 낮출 수 있다. 리튬 복합 화합물의 수분율은, 칼 피셔법에 의해 측정할 수 있다.

[0052] 본 실시 형태에 관한 정극 활물질은, 리튬 복합 화합물의 2차 입자의 파괴 강도(입자 파괴 강도)가 30㎫ 이상이고, 바람직하게는 40㎫ 이상, 보다 바람직하게는 60㎫ 이상, 더욱 바람직하게는 80㎫ 이상, 또한 200㎫ 이하이다. 이러한 입자 파괴 강도가 있으면, 가압 성형 시나 충방전에 수반되는 체적 변화 시에, 파괴나 변형을 발생하기 어려워진다. 그 때문에, 높은 충방전 용량이나 양호한 출력 특성을 얻을 수 있다. 또한, 입자가 파괴되기 어려워지므로, 정극 집전체에 리튬 복합 화합물을 포함하는 정극 합제를 도공하여 정극 합제층을 형성할 때, 정극 활물질의 입자끼리나 집전체와의 밀착성이 유지되기 쉬워져, 박리 등의 도공 불량이 발생하기 어려워진다. 2차 입자의 파괴 강도는, 탄산리튬의 양을 저감함으로써, 통상의 순도의 정극 활물질보다 높게 할 수 있다. 즉, 2차 입자를 구성하는 입자가 단립자에 가까운지 여부에 관계없이, 외력에 대한 내성을 향상시키는 효과를 얻는 것이 가능하다. 입자 파괴 강도는, 예를 들어 1 입자당의 계측이 가능한 미소 압축 시험기를 사용하여 측정할 수 있다.

[0053] 정극 활물질의 결정 구조는, 예를 들어 X선 회절법(X-ray diffraction; XRD) 등에 의해 확인할 수 있다. 또한, 정극 활물질의 조성은, 고주파 유도 결합 플라스마(Inductively Coupled Plasma; ICP) 발광 분광 분석, 원자 흡광 분석(Atomic Absorption Spectrometry; AAS) 등에 의해 확인할 수 있다.

[0054] [정극 활물질의 제조 방법]

[0055] 다음으로, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법에 대해 설명한다. 상기한 정극 활물질은, 예를 들어 고상법, 공침법, 졸겔법, 수열법 등의 일반적인 정극 활물질의 제조 방법에 준하여 제조할 수 있다. 이하에 있어서는, 상기한 정극 활물질을 탄산리튬을 원료로서 사용하여 고상법으로 합성하는 방법을 설명한다.

[0056] 탄산리튬의 양이 저감되어 있고, 정극 활물질을 구성하는 2차 입자의 파괴 강도가 높아진 상기한 정극 활물질은, 소성의 종료 시에 리튬 복합 화합물 중에 잔류하는 탄산리튬의 양을, 소성의 열처리 온도, 열처리 시간, 분위기 등의 조절에 의해 충분히 저감시켜 두고, 적절하게 입성장시킨 리튬 복합 화합물을 취급하는 이후의 공정에 있어서, 분위기 중의 이산화탄소와의 접촉을 저감시킴으로써 얻어진다. 이때, 소성된 리튬 복합 화합물을 수세하면, 수산화리튬의 용출량과 함께 탄산리튬의 용출량도 저하시킬 수 있다.

[0057] 그래서 본 실시 형태에 있어서는, 고상법에 의해 합성된 리튬 복합 화합물을, 소성 후에 수세, 건조하여, 보존용 용기에 보존된 상태의 정극 활물질을 얻는 제조 방법을 예시한다. 이 제조 방법에서는, 소성의 종료 시로부터 보존용 용기에 봉입할 때까지의 공정에 있어서, 소성된 리튬 복합 화합물을 이산화탄소 농도가 낮은 분위기하에서 취급하여, 분위기 중의 이산화탄소와의 접촉에 의한 탄산리튬의 증가를 방지한다.

[0058] 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법의 일례를 나타내는 흐름도이다.

[0059] 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법은, 혼합 공정 S10과, 소성 공정 S20과, 수세 공정 S30과, 건조 공정 S40과, 봉입 공정 S50을 갖고 있다. 이 공정들을 거침으로써, 상기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물이 합성되고, 품질을 유지한 정극 활물질이 보존용 용기에 봉입된 상태로 얻어진다. 또한, 이 공정들 이외의 공정이 추가되어도 되고, 제외되어도 된다. 예를 들어, 수세 공정 S30 및 건조 공정 S40은, 소성의 종료 시에 있어서의 잔류량이 적은 경우 등에는, 공정이 생략되어도 된다.

[0060] 혼합 공정 S10에서는, 탄산리튬과 상기 식 (1) 중의 Li 이외의 금속 원소를 포함하는 화합물을 혼합한다. 즉, 정극 활물질의 원료로서, 탄산리튬 및 니켈을 포함하는 니켈 화합물을 혼합한다. 또한, 상기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물이, 코발트나, M1로 표시되는 원소나, M2로 표시되는 원소를 포함하는 경우에는, 이 원소들을 포함하는 화합물을 첨가하여 혼합한다.

[0061] 혼합 공정 S10에서는, 리튬을 포함하는 원료로서, 적어도 탄산리튬을 사용한다. 탄산리튬은, 아세트산리튬, 질산리튬, 수산화리튬, 염화리튬, 황산리튬 등과 비교하여 저렴하며, 용이하게 입수할 수 있다. 또한, 탄산리튬은, 약알칼리성이므로, 제조 장치에 대한 대미지가 적어진다는 이점이 있다. 또한, 탄산리튬은, 융점이 비교적 높으므로, 고상법에 의한 합성 시, 액상이 형성되어 결정립이 조대화되는 것을 피할 수 있다.

[0062] 혼합 공정 S10에서는, 니켈을 포함하는 원료로서, 수산화니켈, 탄산니켈, 산화니켈, 황산니켈, 아세트산니켈 등의 니켈 화합물을 사용할 수 있다. 니켈 화합물로서는, 이들 중에서도, 특히 수산화니켈, 탄산니켈 또는 산화니켈을 사용하는 것이 바람직하다.

[0063] 혼합 공정 S10에서는, 코발트를 포함하는 코발트 화합물이나, M1로 표시되는 원소를 포함하는 금속 화합물이나, M2로 표시되는 원소를 포함하는 금속 화합물로서, 질산염, 탄산염, 황산염, 아세트산염, 산화물, 수산화물 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 특히 탄산염, 산화물, 또는 수산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] 혼합 공정 S10에서는, 탄산리튬 등의 원료를 각각 칭량하고, 분쇄 및 혼합하여 분말상의 혼합물을 얻는다. 원료를 분쇄하는 분쇄기로서는, 예를 들어 볼밀, 제트밀, 샌드밀 등의 일반적인 정밀 분쇄기를 사용할 수 있다. 원료의 분쇄는, 건식 분쇄 및 습식 분쇄 중 어느 것이어도 된다. 습식 분쇄하여 얻은 원료 슬러리는, 예를 들어 분무 건조기, 유동상 건조기, 증발기 등의 각종 건조기를 사용하여 건조시킬 수 있다.

[0065] 혼합 공정 S10에서는, 탄산리튬 등의 원료를 평균 입경이 0.5㎛ 이하로 될 때까지 분쇄하는 것이 바람직하고, 평균 입경이 0.2㎛ 이하로 될 때까지 분쇄하는 것이 더 바람직하다. 원료가 이러한 미소한 입경으로 분쇄되어 있으면, 탄산리튬과 니켈 화합물 등의 반응성이 향상되어, 탄산리튬 등의 원료로부터 이산화탄소 등의 성분이 탈리되기 쉬워진다. 또한, 분쇄물의 혼합도가 높아져 소성이 균일하게 진행되기 쉬워져, 정극 활물질로서의 리튬 복합 화합물의 1차 입자의 평균 입경을, 용이하게 적절한 범위로 제어할 수 있게 된다.

[0066] 혼합 공정 S10에서는, 습식 분쇄에 의한 혼합으로 슬러리를 조제하고, 얻어진 슬러리를 분무 건조에 의해 조립하는 것이 바람직하다. 탄산리튬 등의 원료를, 물 등의 매체 중에서 습식 분쇄하여 혼합하고, 얻어진 슬러리를 분무 건조에 의해 조립하면, 소성 후, 2차 입자의 평균 입경이 제어되어 있고, 애스펙트비가 1에 근사한 2차 입자를 안정적으로 얻을 수 있다. 분무 건조기로서는, 2유체 노즐식, 4유체 노즐식, 디스크식 등의 각종 방식을 사용할 수 있다.

[0067] 분무 건조에 의해 조립하는 2차 입자의 평균 입경은, 5㎛ 이상, 또한 25㎛ 이하로 하는 것이 바람직하다. 이러한 입경까지 조립하면, 소성 후에 얻어지는 리튬 복합 화합물의 2차 입자의 평균 입경을, 용이하게 목적의 범위로 할 수 있다. 조립하는 2차 입자의 평균 입경은, 예를 들어 슬러리의 농도, 슬러리의 점도, 슬러리의 분무량, 현탁질의 분산도, 분무 온도, 분무 압력, 송풍 속도 등을 조절하여 제어할 수 있다.

[0068] 소성 공정 S20에서는, 혼합 공정 S10을 거쳐 얻어진 전구체(혼합물)를 소성하여 상기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물을 얻는다. 소성 공정 S20에 있어서, 혼합 공정 S10을 거쳐 얻어진 전구체, 즉, 분무 조립 등의 적절한 처리가 실시된 혼합물이 소정의 조건하에서 소성되어, 층상 구조를 갖는 리튬 복합 화합물이 형성된다. 리튬 복합 화합물의 1차 입자의 평균 입경은, 주로, 소성 공정 S20에 있어서의 열처리 온도나 열처리 시간에 의해 제어할 수 있다. 또한, 소성 공정 S20은, 열처리 온도가 일정한 범위로 제어되는 1단의 열처리에서 행해도 되고, 열처리 온도가 서로 다른 범위로 제어되는 복수단의 열처리에서 행해도 된다.

[0069] 소성 공정 S20은, 도 1에 나타내는 바와 같이, 제1 열처리 공정 S21과, 제2 열처리 공정 S22와, 제3 열처리 공정 S23을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 복수단의 열처리를 행하면, 열처리 온도, 열처리 시간, 분위기 등의

조절에 의해, 리튬 복합 화합물의 입경을 적정한 범위로 성장시키면서, 소성의 종료 시에 리튬 복합 화합물 중에 잔류하는 탄산리튬의 양을 크게 저감할 수 있으므로, 1차 입자 자체의 강도나 2차 입자의 파괴 강도를 높일 수 있다.

[0070] 제1 열처리 공정 S21에서는, 혼합 공정 S10에서 얻어진 혼합물을 200℃ 이상, 또한 400℃ 이하의 열처리 온도에서, 0.5시간 이상, 또한 5시간 이하에 걸쳐 열처리하여 제1 전구체를 얻는다. 제1 열처리 공정 S21은, 혼합 공정 S10에서 얻어진 혼합물로부터, 리튬 복합 화합물의 합성 반응을 방해하는 수분 등을 제거하는 것을 주 목적으로 하여 행해진다.

[0071] 제1 열처리 공정 S21에 있어서, 열처리 온도가 200℃ 이상이면, 불순물의 연소 반응이나 원료의 열분해 등이 충분히 진행되므로, 이후의 열처리에서 불활성의 이상 등이 형성되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 열처리 온도가 400℃ 이하이면, 이 공정에서 리튬 복합 화합물의 결정이 형성되는 일이 거의 없으므로, 수분, 불순물 등이 포함되는 가스의 존재하에서, 순도가 낮은 결정상이 형성되는 것을 방지할 수 있다.

[0072] 제1 열처리 공정 S21에 있어서의 열처리 온도는, 250℃ 이상, 또한 400℃ 이하인 것이 바람직하고, 250℃ 이상, 또한 380℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 열처리 온도가 이 범위이면, 수분, 불순물 등을 효율적으로 제거하는 한편, 이 공정에서 리튬 복합 화합물의 결정이 형성되는 것을 확실하게 방지할 수 있다. 또한, 제1 열처리 공정 S21에 있어서의 열처리 시간은, 예를 들어 열처리 온도, 혼합물에 포함되어 있는 수분이나 불순물 등의 양, 수분이나 불순물 등의 제거 목표, 결정화의 정도 등에 따라서, 적절한 시간으로 할 수 있다.

[0073] 제1 열처리 공정 S21은, 분위기 가스의 기류하나, 펌프에 의한 배기하에서 행하는 것이 바람직하다. 이러한 분위기하에서 열처리를 행함으로써, 수분, 불순물 등이 포함되어 있는 가스를 효율적으로 배제할 수 있다. 분위기 가스의 기류의 유량이나, 펌프에 의한 시간당의 배기량은, 혼합물로부터 발생하는 가스의 체적보다 많게 하는 것이 바람직하다. 혼합물로부터 발생하는 가스의 체적은, 예를 들어 원료의 사용량이나, 연소나 열분해에 의해 가스화되는 성분의 원료당의 몰비 등에 기초하여 구할 수 있다.

[0074] 제1 열처리 공정 S21은, 산화성 가스 분위기하에서 행해도 되고, 비산화성 가스 분위기하에서 행해도 되고, 감압 분위기하에서 행해도 된다. 산화성 가스 분위기로서는, 산소 가스 분위기 및 대기 분위기 중 어느 것이어도 된다. 또한, 감압 분위기로서는, 예를 들어 대기압 이하 등, 적절한 진공도의 감압 조건이어도 된다.

[0075] 제2 열처리 공정 S22에서는, 제1 열처리 공정 S21에서 얻어진 제1 전구체를 450℃ 이상, 또한 800℃ 이하의 열처리 온도에서, 0.5시간 이상, 또한 50시간 이하에 걸쳐 열처리하여 제2 전구체를 얻는다. 제2 열처리 공정 S22는, 탄산리튬과 니켈 화합물 등의 반응에 의해, 탄산 성분을 제거함과 함께, 니켈을 2가로부터 3가로 산화시켜, 리튬 복합 화합물의 결정을 생성시키는 것을 주 목적으로 하여 행해진다.

[0076] 제2 열처리 공정 S22에서는, 원료로서 투입한 탄산리튬의 92질량% 이상을 반응시키는 것이 바람직하고, 97질량% 이상을 반응시키는 것이 더 바람직하다. 탄산리튬의 반응이 불충분하고, 니켈의 산화가 부족하면, 2가의 니켈이 리튬 사이트로 치환되기 쉬워져, 정극 활물질의 충방전 용량이 저하될 우려가 있다. 또한, 제2 열처리 공정 S22의 종료 시에 탄산리튬이 다량으로 잔류하고 있으면, 제3 열처리 공정 S23의 분위기 중에 이산화탄소가 방출되어, 결정을 생성하는 반응이 저해되거나, 탄산 성분이 리튬 복합 화합물의 결정으로 도입되거나 하여, 입자 파괴 강도나 충방전 용량이 저하될 우려가 있다. 이에 비해, 제2 열처리 공정 S22에서 탄산리튬의 대부분을 반응시키면, 제3 열처리 공정 S23에서 높은 입자 파괴 강도나 충방전 용량을 나타내는 리튬 복합 화합물을 소성할 수 있다.

[0077] 또한, 탄산리튬의 반응이 불충분하여, 제2 열처리 공정 S22의 종료 시에 탄산리튬이 다량으로 잔류하고 있으면, 제3 열처리 공정 S23에 있어서 탄산리튬이 용융되어, 액상을 형성할 가능성이 있다. 액상 중에서 리튬 복합 화합물을 소성하면, 결정립이 조대화되어, 리튬 이온 이차 전지의 출력 특성이 악화될 우려가 있다. 이에 비해, 제2 열처리 공정 S22에서 탄산리튬의 대부분을 반응시키면, 제3 열처리 공정 S23에서 액상이 발생하기 어려워지므로, 열처리 온도를 높게 해도, 리튬 복합 화합물의 결정립이 조대화되기 어려워진다. 그 때문에, 리튬 이온 이차 전지의 출력 특성을 확보하면서, 고온에서 니켈의 산화를 진행시켜, 높은 입자 파괴 강도나 충방전 용량을 나타내는 리튬 복합 화합물을 소성할 수 있다.

[0078] 제2 열처리 공정 S22에 있어서, 열처리 온도가 450℃ 이상이면, 탄산리튬과 니켈 화합물 등의 반응에 의해, 층상 구조의 형성이 진행되므로, 미반응 탄산리튬이 잔류하는 것을 방지할 수 있다. 그 때문에, 이후의 열처리에서 탄산리튬이 액상을 형성하기 어려워져, 결정립의 조대화가 억제되어, 높은 입자 파괴 강도나 충방전 용량을 나타내는 정극 활물질이 얻어진다. 또한, 열처리 온도가 800℃ 이하이면, 입성장이 과도하게 진행되는 일이 없

으므로, 정극 활물질의 충방전 용량이 높아진다.

[0079] 제2 열처리 공정 S22에 있어서의 열처리 온도는, 550℃ 이상인 것이 바람직하고, 600℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 650℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 열처리 온도가 이와 같이 높을수록, 탄산리튬의 반응이 더 촉진되어, 탄산리튬의 잔류가 더 확실하게 방지된다. 특히, 상기 식 (1) 중, M1로 표시되는 원소로서 망간을 원소 치환할 때, 망간의 계수 1-x-y-z가 0을 초과하고, 또한 0.075 미만인 경우는, 600℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 망간의 계수 1-x-y-z가 0.075 이상인 경우는, 반응 온도가 낮아지므로, 550℃ 이상으로 하면 된다.

[0080] 제2 열처리 공정 S22에 있어서의 열처리 온도는, 700℃ 이하인 것이 바람직하고, 680℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 열처리 온도가 이와 같이 낮을수록, 입성장이 더 억제되므로, 정극 활물질의 충방전 용량이 높아진다. 또한, 탄산리튬이 용융되기 어려워져, 액상이 형성되기 어려워지므로, 결정립의 조대화를 더 확실하게 억제할 수 있다.

[0081] 제2 열처리 공정 S22에 있어서의 열처리 시간은, 0.5시간 이상, 또한 50시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 2시간 이상, 또한 15시간 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 열처리 시간이 이 범위이면, 탄산리튬의 반응이 충분히 진행되므로, 탄산 성분을 확실하게 제거할 수 있다. 또한, 열처리의 소요 시간이 단축되어, 정극 활물질의 생산성이 향상된다.

[0082] 제2 열처리 공정 S22는, 산화성 분위기에서 행하는 것이 바람직하다. 분위기의 산소 농도는, 80% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 90% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 95% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 100%로 하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 분위기의 이산화탄소 농도를, 5% 이하로 하는 것이 바람직하고, 1% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 제2 열처리 공정 S22는, 산화성 가스의 기류하에서 행하는 것이 바람직하다. 산화성 가스의 기류하에서 열처리를 행하면, 니켈을 확실하게 산화시킬 수 있어, 분위기 중에 방출된 이산화탄소를 확실하게 배제할 수 있다. 제2 열처리 공정 S22는, 가소성 공정으로서 복수 회에 걸쳐 행해도 된다.

[0083] 제3 열처리 공정 S23에서는, 제2 열처리 공정 S22에서 얻어진 제2 전구체를 755℃ 이상, 또한 900℃ 이하의 열처리 온도에서, 0.5시간 이상, 또한 50시간 이하에 걸쳐 열처리하여 리튬 복합 화합물을 얻는다. 제3 열처리 공정 S23은, 제2 전구체 중의 니켈을 2가로부터 3가로 충분히 산화시킴과 함께, 층상 구조를 갖는 리튬 복합 화합물의 결정립을 적절한 크기까지 입성장시키는 것을 주 목적으로 하여 행해진다.

[0084] 제3 열처리 공정 S23에 있어서, 열처리 온도가 755℃ 이상이면, 니켈을 충분히 산화하여, 1차 입자를 적절한 입경으로 성장시킬 수 있으므로, 결정화도가 높고, 개기공 용적률이 낮은 리튬 복합 화합물이 소성된다. 그 때문에, 탄산리튬의 소성 시의 잔류량이나 소성 후의 혼입량이 적어져, 입자 파괴 강도나 충방전 용량이 높은 정극 활물질을 얻을 수 있다. 또한, 열처리 온도가 900℃ 이하이면, 리튬이 휘발되기 어려워, 층상 구조를 갖는 리튬 복합 화합물의 분해가 억제되므로, 소성 후에 얻어지는 결정의 순도가 낮아져 충방전 용량이 저하되는 것을 피할 수 있다.

[0085] 제3 열처리 공정 S23에 있어서의 열처리 온도는, 800℃ 이상인 것이 바람직하고, 840℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 850℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 열처리 온도가 이와 같이 높을수록, 니켈이 더 확실하게 산화되어, 리튬 복합 화합물의 입성장을 촉진시켜 1차 입자의 입경을 더 크게 할 수 있다.

[0086] 제3 열처리 공정 S23에 있어서의 열처리 온도는, 890℃ 이하인 것이 바람직하다. 열처리 온도가 이와 같이 낮을수록, 리튬이 더 휘발되기 어려워지므로, 층상 구조를 갖는 리튬 복합 화합물의 분해를 더 확실하게 방지하여, 높은 충방전 용량을 나타내는 리튬 복합 화합물을 얻을 수 있다.

[0087] 제3 열처리 공정 S23에 있어서의 열처리 시간은, 0.5시간 이상, 또한 15시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 열처리 시간이 이 범위이면, 리튬 복합 화합물의 결정립이 적절한 크기까지 효율적으로 입성장하고, 니켈을 충분히 산화하여, 결정의 순도가 높고, 높은 입자 파괴 강도나 충방전 용량을 나타내는 리튬 복합 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 열처리의 소요 시간이 단축되어, 정극 활물질의 생산성이 향상된다.

[0088] 제3 열처리 공정 S23은, 산화성 분위기에서 행하는 것이 바람직하다. 분위기의 산소 농도는, 80% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 90% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 95% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 100%로 하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 분위기의 이산화탄소 농도를, 5% 이하로 하는 것이 바람직하고, 1% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 제3 열처리 공정 S23은, 산화성 가스의 기류하에서 행하는 것이 바람직하다. 산화성 가스의 기류하에서 열처리를 행하면, 니켈을

확실하게 산화시킬 수 있어, 분위기 중에 방출된 이산화탄소를 확실하게 배제할 수 있다. 제3 열처리 공정 S23은, 본소성 공정으로서 1회가 바람직하지만, 복수 회에 걸쳐 행해도 된다.

[0089] 소성 공정 S20에 있어서는, 열처리의 수단으로서, 로터리 킬른 등의 회전로, 롤러 허스 킬른, 터널로, 푸셔로 등의 연속로, 배치로 등의 적절한 가열 장치를 사용할 수 있다. 제1 열처리 공정 S21, 제2 열처리 공정 S22, 및 제3 열처리 공정 S23은, 동일한 가열 장치를 사용하여 행해도 되고, 다른 가열 장치를 사용하여 행해도 된다. 또한, 각 열처리 공정은 분위기를 변경하여 단속적으로 행해도 되고, 분위기 중의 가스를 배기하면서 열처리를 행하는 경우는 연속적으로 행해도 된다.

[0090] 이상의 혼합 공정 S10, 소성 공정 S20을 거침으로써, 상기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물의 1차 입자와, 상기 식 (1)로 표시되는 리튬 복합 화합물의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하고, 1차 입자의 평균 입경(D_1)과 2차 입자의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)가 0.006 이상, 또한 0.25 이하인 리튬 복합 화합물이 얻어진다.

리튬 복합 화합물은, 2차 입자의 평균 입경이 적절해지도록, 필요에 따라서 분급해도 된다. 소성 후의 리튬 복합 화합물의 수분율은, 500ppm 이하인 것이 바람직하고, 300ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 250ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 소성 후의 리튬 복합 화합물의 수분율은, 칼 피셔법에 의해 측정할 수 있다.

[0091] 입경의 비(D_1/D_2)가 제어되어 있고, 비표면적이 비교적 큰 리튬 복합 화합물은, 통상의 제1 열처리 공정 S21, 제2 열처리 공정 S22, 및 제3 열처리 공정 S23을 거쳐, 결정의 순도가 높은 상태로 소성된 경우라도, 분위기 중의 이산화탄소나 수분과의 반응에 의해, 탄산리튬이나 수산화리튬 등의 불순물이 혼입되어 있는 경우가 있다. 그 때문에, 불순물의 양을 더 저감시킬 경우, 수세 공정 S30에 제공하는 것이 바람직하다.

[0092] 수세 공정 S30에서는, 소성 공정 S20에서 얻어진 리튬 복합 화합물을 수세한다. 리튬 복합 화합물의 수세는, 리튬 복합 화합물을 수중에 침지시키는 방법, 리튬 복합 화합물에 통수하는 방법 등, 적절한 방법으로 행할 수 있다. 리튬 복합 화합물을 수세함으로써, 리튬 복합 화합물의 표면이나 표층 부근에 잔류하고 있는 탄산리튬, 수산화리튬 등을 제거할 수 있다. 리튬 복합 화합물을 침지하는 물은, 정수여도 되고, 교반되어도 된다. 물로서는, 탈이온수, 증류수 등의 순수, 초순수 등을 사용할 수 있다.

[0093] 수세 공정 S30에서는, 리튬 복합 화합물을 수중에 침지시키는 경우, 침지하는 물에 대한 리튬 복합 화합물의 고형분비를, 33질량% 이상, 또한 77질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 고형분비가 33질량% 이상이면, 리튬 복합 화합물로부터 물에 용출되는 리튬의 양이 적게 억제된다. 그 때문에, 충방전 용량, 출력 특성 등이 양호한 정극 활물질을 얻을 수 있다. 또한, 고형분비가 77질량% 이하이면, 분체의 수세를 균일하게 행할 수 있으므로, 불순물을 확실하게 제거할 수 있다.

[0094] 리튬 복합 화합물을 수세하는 시간은, 20분 이하가 바람직하고, 10분 이하가 더 바람직하다. 수세하는 시간이 20분 이하이면, 리튬 복합 화합물로부터 물에 용출되는 리튬의 양이 적게 억제된다. 그 때문에, 충방전 용량, 출력 특성 등이 양호한 정극 활물질을 얻을 수 있다.

[0095] 수중에 침지시킨 리튬 복합 화합물은, 적절한 고액 분리 조작에 의해 회수할 수 있다. 고액 분리의 방법으로서는, 예를 들어, 감압식 여과, 가압식 여과, 필터 프레스, 롤러 프레스, 원심 분리 등을 들 수 있다. 수중으로부터 고액 분리한 리튬 복합 화합물의 수분율은, 20질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 10질량% 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 이와 같이 수분율이 낮으면, 수중에 용출되어 있는 리튬 화합물이 다량으로 재석출되는 일이 없으므로, 정극 활물질의 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 고액 분리 후의 리튬 복합 화합물의 수분율은, 예를 들어 적외선 수분계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0096] 건조 공정 S40에서는, 수세 공정 S30에서 수세된 리튬 복합 화합물을 건조한다. 리튬 복합 화합물을 건조시킴으로써, 전해액의 성분과 반응하여 전지를 열화시키거나, 결착제를 변질시켜 도공 불량을 발생시키거나 하는 수분이 제거된다. 또한, 수세 공정 S30과 건조 공정 S40을 거침으로써, 리튬 복합 화합물의 표면이 개질되므로, 정극 활물질의 분체로서의 압축성이 향상되는 효과가 얻어진다. 건조의 방법으로서는, 예를 들어, 감압 건조, 가열 건조, 감압 가열 건조 등을 사용할 수 있다.

[0097] 건조 공정 S40에 있어서의 분위기는, 이산화탄소를 포함하지 않는 불활성 가스 분위기, 또는 고진공도의 감압 분위기로 한다. 이러한 분위기이면, 분위기 중의 이산화탄소나 수분과의 반응에 의해, 탄산리튬이나 수산화리튬이 혼입된 상태가 되는 것이 방지된다.

[0098] 건조 공정 S40에 있어서의 건조 온도는, 300℃ 이하가 바람직하고, 80℃ 이상, 또한 300℃ 이하가 더 바람직하다. 건조 온도가 300℃ 이하이면, 부반응을 억제하여 건조시킬 수 있으므로, 정극 활물질의 성능이 악화되는

것을 피할 수 있다. 또한, 건조 온도가 80℃ 이상이면, 수분을 단시간에 충분히 제거할 수 있다. 건조 후의 리튬 복합 화합물의 수분율은, 500ppm 이하인 것이 바람직하고, 300ppm 이하인 것이 더 바람직하고, 250ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 건조 후의 리튬 복합 화합물의 수분율은, 칼 피셔법에 의해 측정할 수 있다.

[0099] 건조 공정 S40에서는, 건조 조건을 변경한 2단 이상의 건조 처리를 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 건조 공정 S40은, 도 1에 나타내는 바와 같이, 제1 건조 공정 S41과, 제2 건조 공정 S42를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 복수단의 건조 처리를 행하면, 리튬 복합 화합물의 분체 표면이 급속한 건조로 변질되는 것을 피할 수 있다. 그 때문에, 분체 표면의 변질에 의해 건조 속도가 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0100] 제1 건조 공정 S41에서는, 수세 공정 S30에서 수세된 리튬 복합 화합물을 80℃ 이상, 또한 100℃ 이하의 건조 온도에서 건조시킨다. 제1 건조 공정 S41에 있어서는, 주로 항률 건조 기간의 건조 속도로 리튬 복합 화합물의 입자 표면에 존재하는 대부분의 수분이 제거된다.

[0101] 제1 건조 공정 S41에 있어서, 건조 온도가 80℃ 이상이면, 단시간에 대량의 수분을 제거할 수 있다. 또한, 건조 온도가 100℃ 이하이면 고온에서 발생하기 쉬운 리튬 복합 화합물의 분체 표면의 변질을 억제할 수 있다.

[0102] 제1 건조 공정 S41에 있어서의 건조 시간은, 10시간 이상, 또한 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 건조 시간이 이 범위이면, 리튬 복합 화합물의 분체 표면의 변질이 억제되는 비교적 낮은 건조 온도라도, 리튬 복합 화합물의 입자 표면에 존재하는 대부분의 수분을 제거할 수 있다.

[0103] 제2 건조 공정 S42에서는, 제1 건조 공정 S41에서 건조시킨 리튬 복합 화합물을 190℃ 이상, 또한 300℃ 이하의 건조 온도에서 건조시킨다. 제2 건조 공정 S42에 있어서는, 정극 활물질의 성능을 악화시키는 부반응을 억제하면서, 리튬 복합 화합물의 입자 표층 부근에 존재하는 수분을 저감하여, 적정한 수분율로 건조된 리튬 복합 화합물을 얻는다.

[0104] 제2 건조 공정 S42에 있어서, 건조 온도가 190℃ 이상이면, 리튬 복합 화합물의 입자 표층 부근에 침투되어 있는 수분을 충분히 제거할 수 있다. 또한, 건조 온도가 300℃ 이하이면, 정극 활물질의 성능을 악화시키는 부반응을 억제하여 건조시킬 수 있다.

[0105] 제2 건조 공정 S42에 있어서의 건조 시간은, 10시간 이상, 또한 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 건조 시간이 이 범위이면, 정극 활물질의 성능을 악화시키는 부반응을 억제하여, 리튬 복합 화합물을 충분히 낮은 수분율까지 건조시킬 수 있다.

[0106] 봉입 공정 S50에서는, 건조 공정 S40에서 건조된 리튬 복합 화합물을 보존용 용기에 봉입한다. 리튬 복합 화합물은, 대기에 폭로되면, 대기 중의 이산화탄소나 수분과 반응하여 열화된다. 그 때문에, 리튬 복합 화합물은, 필요에 따라서 해쇄, 분급 등의 후처리를 한 후, 리튬 이온 이차 전지의 제조 시까지 보존용 용기에 보존된다. 보존용 용기에 봉입하는 리튬 복합 화합물은, 2차 입자의 파괴 강도 및 도공성을 확보한다는 관점에서, 적어도, 탄산리튬의 양을 0.4질량% 이하, 또한 수분율을 500ppm 이하로 해 두는 것이 바람직하다.

[0107] 보존용 용기로서는, 가스 투과성이 낮고, 이산화탄소나 수분과의 접촉을 방지할 수 있는 것이면, 알루미늄제관, 강철제관, 컨테이너백, 라미네이트 필름백 등, 적절한 형상 및 재질의 포장 용기를 사용할 수 있다. 보존용 용기의 내부의 분위기는, 이산화탄소 및 수분을 포함하지 않는 불활성 가스 분위기, 또는 고진공도의 감압 분위기로 할 수 있다.

[0108] 이상의 제조 방법에 의하면, 열처리 온도, 열처리 시간, 분위기 등의 조절에 의해, 소성의 종료 시에 리튬 복합 화합물 중에 잔류하는 탄산리튬의 양을 저감하고, 그 후의 공정에 있어서, 분위기 중의 이산화탄소나 수분과의 반응에 의해, 탄산리튬이나 수산화리튬 등의 불순물이 혼입되는 것을 억제할 수 있다. 즉, 소성 공정 S20을 종료한 시점에서, 탄산리튬의 양이 0.4질량% 이하로 저감되어 있으면, 수세 공정 S30, 건조 공정 S40, 봉입 공정 S50을 적절하게 실시함으로써, 순수 중에 침지시켜 용출되는 탄산리튬의 양을 0.4질량% 이하로 유지할 수 있으므로, 2차 입자의 파괴 강도가 높은 정극 활물질을, 리튬 이온 이차 전지의 제조에 사용할 수 있다.

[0109] 정극 활물질에 대한 탄산리튬의 용출량, 수산화리튬의 용출량, 수분율은, 제조 직후의 정극 활물질이나, 보존용 용기에 봉입된 정극 활물질을, 불활성 가스 분위기하에서 적정 셀 등의 시료 용기에 채취하여, 중화 적정이나 전량 적정에 제공함으로써 확인할 수 있다. 보존용 용기의 개봉이나, 시료 용기로의 옮김은, 아르곤 가스 등의 불활성 가스를 도입한 글로브 박스 내에서 행하는 것이 바람직하다. 수분율을 측정하는 전량 적정 시에는, 전해액에 대한 용해가 곤란한 경우, 적절한 승온 범위에서 수분 기화법을 사용해도 된다.

[0110] [리튬 이온 이차 전지]

[0111] 다음으로, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질을 정극에 사용한 리튬 이온 이차 전지에 대해 설명한다.

[0112] 도 2는, 리튬 이온 이차 전지의 일례를 모식적으로 나타내는 부분 단면도이다.

[0113] 도 2에 나타내는 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 리튬 이온 이차 전지(100)는, 비수 전해액을 수용하는 바닥이 있는 원통 형상의 전지 캔(101)과, 전지 캔(101)의 내부에 수용된 권회 전극군(110)과, 전지 캔(101)의 상부의 개구를 밀봉하는 원판상의 전지 덮개(102)를 구비하고 있다.

[0114] 전지 캔(101) 및 전지 덮개(102)는, 예를 들어 스테인리스, 알루미늄 등의 금속 재료에 의해 형성된다. 정극(111)은, 정극 집전체(111a)와, 정극 집전체(111a)의 표면에 형성된 정극 합제층(111b)을 구비하고 있다. 또한, 부극(112)은, 부극 집전체(112a)와, 부극 집전체(112a)의 표면에 형성된 부극 합제층(112b)을 구비하고 있다.

[0115] 정극 집전체(111a)는, 예를 들어 알루미늄, 알루미늄 합금 등의 금속박, 익스팬드 메탈, 펀칭 메탈 등에 의해 형성된다. 금속박은, 예를 들어 15㎛ 이상, 또한 25㎛ 이하 정도의 두께로 할 수 있다. 정극 합제층(111b)은, 상기한 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질을 포함하여 이루어진다. 정극 합제층(111b)은, 예를 들어 정극 활물질과, 도전재, 결착제 등을 혼합한 정극 합제에 의해 형성된다.

[0116] 부극 집전체(112a)는, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금 등의 금속박, 익스팬드 메탈, 펀칭 메탈 등에 의해 형성된다. 금속박은, 예를 들어 7㎛ 이상, 또한 10㎛ 이하 정도의 두께로 할 수 있다. 부극 합제층(112b)은, 리튬 이온 이차 전지용 부극 활물질을 포함하여 이루어진다. 부극 합제층(112b)은, 예를 들어 부극 활물질과, 도전재, 결착제 등을 혼합한 부극 합제에 의해 형성된다.

[0117] 부극 활물질로서는, 일반적인 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 적절한 종류를 사용할 수 있다. 부극 활물질의 구체예로서는, 천연 흑연, 석유 코크스, 피치코크스 등으로부터 얻어지는 이흑연화 재료를 2500℃ 이상의 고온에서 처리한 것, 메소페이즈 카본, 비정질 탄소, 흑연의 표면에 비정질 탄소를 피복한 것, 천연 흑연 또는 인조 흑연의 표면을 기계적 처리함으로써 표면의 결정성을 저하시킨 탄소재, 고분자 등의 유기물을 탄소 표면에 피복·흡착시킨 재료, 탄소 섬유, 리튬 금속, 리튬과 알루미늄, 주석, 규소, 인듐, 갈륨, 마그네슘 등과의 합금, 실리콘 입자 또는 탄소 입자의 표면에 금속을 담지한 재료, 주석, 규소, 리튬, 티타늄 등의 산화물 등을 들 수 있다. 담지시키는 금속으로서는, 예를 들어 리튬, 알루미늄, 주석, 인듐, 갈륨, 마그네슘, 이들의 합금 등을 들 수 있다.

[0118] 도전재로서는, 일반적인 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 적절한 종류를 사용할 수 있다. 도전재의 구체예로서는, 흑연, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙 등의 탄소 입자나, 피치계, 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 등의 탄소 섬유를 들 수 있다. 이들 도전재는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 병용해도 된다. 도전재의 양은, 예를 들어 합제 전체에 대해, 3질량% 이상, 또한 10질량% 이하로 할 수 있다.

[0119] 결착제로서는, 일반적인 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 적절한 종류를 사용할 수 있다. 결착제의 구체예로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리아크릴로니트릴, 변성 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 결착제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 병용해도 된다. 또한, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 증점성의 결착제를 병용해도 된다. 결착제의 양은, 예를 들어 합제 전체에 대해, 2질량% 이상, 또한 10질량% 이하로 할 수 있다.

[0120] 정극(111)이나 부극(112)은, 예를 들어 일반적인 리튬 이온 이차 전지용 전극의 제조 방법에 준하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 활물질과, 도전재, 결착제 등을 용매 중에서 혼합하여 전극 합제를 조제하는 합제 조제 공정과, 조제된 전극 합제를 집전체 등의 기재 상에 도포한 후, 건조시켜 전극 합제층을 형성하는 합제 도공 공정과, 전극 합제층을 가압 성형하는 성형 공정을 거쳐 제조할 수 있다.

[0121] 합제 조제 공정에서는, 재료를 혼합하는 혼합 수단으로서, 예를 들어 플라네터리 믹서, 디스퍼 믹서, 자전·공전 믹서 등의 적절한 혼합 장치를 사용할 수 있다. 용매로서는, 결착제의 종류에 따라서, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, 물, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 디메틸술폭시드, 테트라히드로푸란 등을 사용할 수 있다.

[0122] 합제 도공 공정에서는, 조제된 슬러리상의 전극 합제를 도포하는 수단으로서, 예를 들어 바 코터, 닥터 블레이드, 롤 전사기 등의 적절한 도포 장치를 사용할 수 있다. 도포된 전극 합제를 건조하는 수단으로서는, 예를 들

어 열풍 가열 장치, 복사 가열 장치 등의 적절한 건조 장치를 사용할 수 있다.

[0123] 성형 공정에서는, 전극 합제층을 가압 성형하는 수단으로서, 예를 들어 롤 프레스 등의 적절한 가압 장치를 사용할 수 있다. 정극 합제층(111b)에 대해서는, 예를 들어 100㎛ 이상, 또한 300㎛ 이하 정도의 두께로 할 수 있다. 또한, 부극 합제층(112b)에 대해서는, 예를 들어 20㎛ 이상, 또한 150㎛ 이하 정도의 두께로 할 수 있다. 가압 성형한 전극 합제층은, 필요에 따라서 정극 집전체와 함께 재단하여, 원하는 형상의 리튬 이온 이차 전지용 전극으로 할 수 있다.

[0124] 도 2에 나타내는 바와 같이, 권회 전극군(110)은, 띠상의 정극(111)과 부극(112)을 세퍼레이터(113)를 사이에 두고 권회함으로써 형성된다. 권회 전극군(110)은, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리페닐렌술피드 등으로 형성된 축심에 권회되어, 전지 캔(101)의 내부에 수용된다.

[0125] 세퍼레이터(113)로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌-폴리프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드 수지, 아라미드 수지 등의 미다공질 필름이나, 이러한 미다공질 필름의 표면에 알루미나 입자 등의 내열성 물질을 피복한 필름 등을 사용할 수 있다.

[0126] 도 2에 나타내는 바와 같이, 정극 집전체(111a)는, 정극 리드편(103)을 통해 전지 덮개(102)와 전기적으로 접속된다. 한편, 부극 집전체(112a)는, 부극 리드편(104)을 통해 전지 캔(101)의 저부와 전기적으로 접속된다. 권회 전극군(110)과 전지 덮개(102) 사이, 및 권회 전극군(110)과 전지 캔(101)의 저부 사이에는, 단락을 방지하는 절연판(105)이 배치된다. 정극 리드편(103) 및 부극 리드편(104)은, 각각 정극 집전체(111a)나 부극 집전체(112a)와 마찬가지의 재료로 형성되고, 정극 집전체(111a) 및 부극 집전체(112a)의 각각에 스폿 용접, 초음파 압접 등에 의해 접합된다.

[0127] 전지 캔(101)은, 내부에 비수 전해액이 주입된다. 비수 전해액의 주입 방법은, 전지 덮개(102)를 개방한 상태에서 직접 주입하는 방법이어도 되고, 전지 덮개(102)를 폐쇄한 상태에서 전지 덮개(102)에 마련한 주입구로부터 주입하는 방법 등이어도 된다. 또한, 전지 캔(101)은, 전지 덮개(102)가 코킹 등에 의해 고정되어 밀봉된다. 전지 캔(101)과 전지 덮개(102) 사이에는, 절연성을 갖는 수지 재료로 이루어지는 시일재(106)가 끼워져, 전지 캔(101)과 전지 덮개(102)가 서로 전기적으로 절연된다.

[0128] 비수 전해액은, 전해질과, 비수 용매를 포함하여 조성된다. 전해질로서는, 예를 들어 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ 등의 각종 리튬염을 사용할 수 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 등의 쇄상 카르보네이트나, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트나, 메틸아세테이트, 에틸메틸카르보네이트, 메틸프로필카르보네이트 등의 쇄상 카르복실산에스테르나, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤 등의 환상 카르복실산에스테르나, 에테르류 등을 사용할 수 있다. 전해질의 농도는, 예를 들어 0.6M 이상, 또한 1.8M 이하로 할 수 있다.

[0129] 비수 전해액은, 전해액의 산화 분해, 환원 분해의 억제나, 금속 원소의 석출 방지나, 이온 전도성의 향상이나, 난연성의 향상 등을 목적으로 하여, 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들어 인산트리메틸, 아인산트리메틸 등의 유기 인 화합물이나, 1,3-프로판술톤, 1,4-부탄술톤 등의 유기 황 화합물이나, 폴리아디프산무수물, 헥사히드로무수프탈산 등의 무수카르복실산류, 붕산트리메틸, 리튬비스옥살레이트보레이트 등의 붕소 화합물 등을 들 수 있다.

[0130] 이상의 구성을 갖는 리튬 이온 이차 전지(100)는, 전지 덮개(102)를 정극 외부 단자, 전지 캔(101)의 저부를 부극 외부 단자로 하여, 외부로부터 공급된 전력을 권회 전극군(110)에 축전할 수 있다. 또한, 권회 전극군(110)에 축전되어 있는 전력을 외부의 장치 등에 공급할 수 있다. 또한, 이 리튬 이온 이차 전지(100)는, 원통형의 형태로 되어 있지만, 리튬 이차 전지의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 각형, 버튼형, 라미네이트 시트형 등의 적절한 형상이어도 된다.

[0131] 리튬 이온 이차 전지(100)는, 예를 들어 휴대 전자 기기, 가정용 전기 기기 등의 소형 전원이나, 전력 저장 장치, 무정전 전원 장치, 전력 평준화 장치 등의 정치용 전원이나, 선박, 철도 차량, 하이브리드 철도 차량, 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 구동 전원 등, 각종 용도로 사용할 수 있다.

[0132] **실시예**

[0133] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명에 대해 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위는 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0134] [실시예 1]

[0135] 먼저, 출발 원료로서, 탄산리튬, 수산화니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을 준비하였다. 다음으로, 각 원료를, 원자비로 Li:Ni:Co:Mn이, 1.04:0.80:0.10:0.10이 되도록 칭량하고, 분쇄기로 분쇄함과 함께 습식 혼합하여 슬러리를 조제하였다(혼합 공정 S10).

[0136] 계속해서, 얻어진 슬러리를 스프레이 드라이어로 건조시킨 후, 건조시킨 혼합물을 소성하여 리튬 복합 화합물의 소성분을 얻었다(소성 공정 S20). 구체적으로는, 슬러리를 건조시킨 혼합물 300g을, 세로 300㎜, 가로 300㎜, 높이 100㎜의 알루미나 용기에 충전하고, 연속 반송로에 의해, 대기 분위기하, 350℃에서 1시간에 걸쳐 열처리하여 제1 전구체를 얻었다(제1 열처리 공정 S21). 그리고 제1 전구체를, 산소 농도 99% 이상의 분위기로 치환한 소성로에 의해, 산소 기류 중, 650℃에서 4시간에 걸쳐 열처리하여 제2 전구체를 얻었다(제2 열처리 공정 S22). 그 후, 제2 전구체를, 산소 농도 99% 이상의 분위기로 치환한 소성로에 의해, 산소 기류 중, 880℃에서 1시간에 걸쳐 열처리하여 리튬 복합 화합물을 얻었다(제3 열처리 공정 S23). 얻어진 리튬 복합 화합물의 소성분은, 눈 크기 53㎛ 이하로 분급하여 시료의 정극 활물질로 하였다.

[0137] 계속해서, 얻어진 정극 활물질 40g을 즉시 여과기에 넣고, 또한 순수 20mL를 주입하였다(수세 공정 S30). 그리고 감압식 여과를 행하고, 여과 분리된 정극 활물질을, 진공 중, 80℃에서 14시간에 걸쳐 건조시킨 후, 진공 중, 240℃에서 14시간에 걸쳐 건조시켰다(건조 공정 S40). 소성하여 얻어진 리튬 복합 화합물은, 건조가 종료될 때까지 대기와의 접촉을 최대한 피하여, 이하의 측정을 행할 때까지 보존용 용기에 보존하였다.

[0138] [실시예 2]

[0139] 정극 활물질의 입경을 변경하고, 수세 공정 S30 및 건조 공정 S40을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0140] [실시예 3]

[0141] 제3 열처리 공정 S23의 열처리 온도를 825℃로 한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0142] [실시예 4]

[0143] 정극 활물질의 원료를, 원자비로 Li:Ni:Co:Mn이, 1.04:0.80:0.15:0.05가 되도록 칭량하고, 정극 활물질의 입경을 변경하고, 수세 공정 S30을 정극 활물질 10g에 순수 5mL를 주입하여 행한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0144] [실시예 5]

[0145] 제3 열처리 공정 S23의 열처리 시간을 3시간으로 하고, 정극 활물질의 입경을 변경하고, 수세 공정 S30 및 건조 공정 S40을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0146] [실시예 6]

[0147] 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0148] [실시예 7]

[0149] 정극 활물질의 입경을 변경하고, 수세 공정 S30 및 건조 공정 S40을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0150] [실시예 8]

[0151] 정극 활물질의 입경을 변경하고, 수세 공정 S30을 정극 활물질 40g에 순수 20mL를 주입하여 행하고, 건조 공정 S40에서, 80℃에서 14시간에 걸쳐 건조시킨 후, 190℃에서 14시간에 걸쳐 건조시킨 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0152] [실시예 9]

[0153] 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 8과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0154] [실시예 10]

[0155] 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 8과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0156] [실시예 11]

[0157] 정극 활물질의 입경을 변경하고, 건조 공정 S40에서, 80℃에서 14시간에 걸쳐 건조시킨 후, 240℃에서 14시간에 걸쳐 건조시킨 것 이외에는, 실시예 8과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0158] [실시예 12]

[0159] 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0160] [실시예 13]

[0161] 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0162] [실시예 14]

[0163] 정극 활물질의 원료로서 또한 산화티타늄을 사용하고, 각 원료를, 원자비로 Li:Ni:Co:Mn:Ti가, 1.02:0.90:0.03:0.05:0.02가 되도록 칭량하고, 제3 열처리 공정 S23의 열처리 온도를 860℃로 하고, 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0164] [실시예 15]

[0165] 제3 열처리 공정 S23의 열처리 온도를 850℃, 제3 열처리 공정 S23의 열처리 시간을 2시간으로 하고, 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 14와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0166] [비교예 1]

[0167] 제3 열처리 공정 S23의 열처리 온도를 750℃로 하고, 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0168] [비교예 2]

[0169] 제3 열처리 공정 S23의 열처리 온도를 725℃로 하고, 정극 활물질의 입경을 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 정극 활물질을 얻었다.

[0170] (정극 활물질의 입도, 애스펙트비)

[0171] 정극 활물질을 구성하는 1차 입자의 평균 입경(D_1)과, 2차 입자의 애스펙트비는, 전자 현미경 관찰에 의해 측정하였다. 전자 현미경으로서는, 전계 방출형 주사 전자 현미경 「S-4700」(히타치 하이테크놀러지즈사 제조)을 사용하고, 정극 활물질을 가속 전압 5.0kV, 배율 3000배로 관찰하고, 입자경이 중앙값에 가까운 순으로 10개의 입자를 추출하여, 이들 1차 입자 및 2차 입자의 단축 직경과 장축 직경을 측정하였다. 1차 입자의 평균 입경은, 단축 직경과 장축 직경으로부터 2축 평균 직경으로서 구하였다. 또한, 애스펙트비는, 2차 입자의 장축 직경을 단축 직경으로 나누어 구하였다. 1차 입자의 평균 입경 및 애스펙트비는, 입자의 시료 수를 10으로 하여 평균함으로써 구하였다. 또한, 2차 입자의 평균 입경(D_2)은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용하고, 2차 입자의 체적 기준의 적산 입자경 분포에 있어서의 50% 입자경을 측정하여 구하였다.

[0172] (정극 활물질의 조성, 비표면적, 수분율의 측정)

[0173] 정극 활물질의 조성을, ICP 발광 분광 분석 장치 「OPTIMA8300」(퍼킨엘머사 제조)을 사용하여 분석하였다. 또한, 분석용 시료는, 정극 활물질을 왕수에 용해시켜 조제하였다. 또한, 정극 활물질의 비표면적을, 자동 비표면적 측정 장치 「BELCAT」(니혼벨사 제조)를 사용하여 BET법에 의해 구하였다. 또한, 정극 활물질의 소성 후와 건조 후의 수분율을, 칼 피셔 수분 측정 장치 「VA-100/CA-100」(미츠비시 가가쿠 아날리테크사 제조)을 사용하여 측정하였다.

[0174] (개기공 용적률)

[0175] 정극 활물질을 구성하는 2차 입자의 개기공 용적률은, 포로시미터 「오토포어 9520형」(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)을 사용하고, 수은 압입법을 사용하여 측정하였다. 측정용 셀에 정극 활물질 0.5g을 수용하고, 세공 직경이 0.1㎛ 이상, 또한 0.5㎛ 이하에 대응하는 범위에서 개기공의 용적 분포를 측정하였다. 그리고 2차 입자의 겉보기 밀도와의 곱으로부터 개기공 용적률을 산출하였다.

[0176] (탄산리튬의 용출량)

[0177] 정극 활물질로부터 용출되는 탄산리튬의 양을 자동 적정 장치 「COM-1700A」(히라누마 산교사 제조)를 사용하여 중화 적정에 의해 측정하였다. 먼저, 아르곤 가스로 버블링한 30mL의 순수 중에 0.5g의 정극 활물질을 분산시켰다. 그리고 분산액을 60분에 걸쳐 교반한 후, 흡인 여과에 의해 여과액을 회수하고, 그 여과액을 염산으로 적정하였다. 적정 곡선은 2단계가 되며, 제1 등량점까지가 수산화리튬의 수산화물 이온과 탄산리튬의 탄산 이온의 합계량에 대응하고 있고, 제1 등량점으로부터 제2 등량점까지가 탄산 이온으로부터 생성된 탄산수소 이온의 양에 대응하고 있다. 그 때문에, 제1 등량점으로부터 제2 등량점까지의 적정량으로부터 탄산리튬의 양(질량%)을 산출하였다.

[0178] (2차 입자의 입자 파괴 강도)

[0179] 정극 활물질을 구성하는 2차 입자의 입자 파괴 강도는, 미소 압축 시험기 「MCT-510」(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)을 사용하여 측정하였다. 가압판 상에 미소량의 정극 활물질을 살포하고, 시험력 49mN, 부하 속도 0.4747mN/초로 압자를 1 입자에 압입하여, 2차 입자가 압괴될 때의 하중을 파괴 강도로서 구하였다.

[0180] (정극 활물질의 도공성, 방전 용량)

[0181] 정극 활물질을 사용하여 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 정극 활물질의 도공성과 리튬 이온 이차 전지의 방전 용량을 평가하였다. 먼저, 정극 활물질과, 결착제와, 도전재를 혼합하여, 정극 합제 슬러리를 조제하였다. 그리고 조제한 정극 합제 슬러리를, 두께 20㎛의 알루미늄박으로 이루어지는 집전체에 도포하고, 120℃에서 건조시켜 정극 합제층을 형성한 후, 전극 밀도가 2.6g/㎤가 되도록 프레스로 압축 성형하고, 직경 15㎜의 원반 형상으로 펀칭하여 정극을 제작하였다. 여기서, 정극 활물질의 도공성을, 정극 합제층과 집전체의 밀착 상태를 육안으로 평가하였다. 구체적으로는, 정극 합제층의 박리가 발생하지 않는 경우를 「○」의 평가, 정극 합제층의 전체에 박리된 영역이 확대되어 있어, 전극의 접촉 면적을 확보할 수 없는 경우를 「×」의 평가로 하였다.

[0182] 또한, 부극 활물질로서 금속 리튬을 사용하여 부극을 제작하였다. 그 후, 제작한 정극과 부극을 사용하여, 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다. 비수 전해액으로서는, 체적비가 3:7이 되도록 에틸렌카르보네이트와 디메틸카르보네이트를 혼합한 용매에, 농도가 1.0mol/L가 되도록 $LiPF_6$을 용해시킨 용액을 사용하였다. 제작한 리튬 이온 이차 전지의 각각에 대해, 충전은, 충전 전류를 0.2CA로 하여, 충전 종지 전압(4.3V)까지 정전류, 정전압으로 행하고, 방전은, 방전 전류를 0.2CA로 하여, 방전 종지 전압(3.3V 또는 2.5V)까지 정전류로 행하여 방전 용량을 측정하였다.

[0183] 표 1에, 실시예 및 비교예에 관한 정극 활물질의 화학 조성, 1차 입자의 평균 입경(D_1), 2차 입자의 평균 입경(D_2), 1차 입자의 평균 입경(D_1)과 2차 입자의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2), 소성 온도와 소성 시간(제3 열처리 공정 S23의 열처리 온도와 열처리 시간), 수세·건조의 유무(수세 공정 S30에 있어서의 정극 활물질의 분말과 순수의 사용량, 및 건조 공정 S40에 있어서의 건조 온도와 건조 시간, 「-」가 불실시), 소성 후와 건조 후의 수분율, 2차 입자의 애스펙트비, 비표면적, 개기공 용적률, 탄산리튬의 용출량, 입자 파괴 강도, 도공성, 방전 용량의 결과를 나타낸다.

표 1

	화학 조성	평균 입경 1차 입자 (D1)[㎛]	평균 입경 2차 입자 (D2)[㎛]	입경비 (D1/D2)	소성 온도 [℃]	소성 시간 [h]	수세	건조	수분율 [ppm]	에스펙트비	비표면적 [m2/g]	개기공 용적률 [%]	탄산리튬 용출량 [질량%]	입자 파괴 강도 [MPa]	도공성	방전 용량 [Ah/kg] 4.3-3.3V 0.2CA	방전 용량 [Ah/kg] 4.3-2.5V 0.2CA
실시예 1	Li:1.04 Ni:0.8 Co:0.1 Mn:0.1	1.2	12	0.1	880	1	분말:40g 순수:20mL	80℃×14h →240℃×14h	230	0.92	0.58	0	0.13	86	○	176	–
실시예 2		1.6	10	0.16	880	1	–	–	450	0.93	0.23	0	0.15	76	○	176	–
실시예 3		0.3	12	0.025	825	1	–	–	–	0.93	0.96	7	0.29	45	○	190	–
실시예 4	Li:1.04 Ni:0.8 Co:0.15 Mn:0.05	0.72	5	0.144	880	1	분말:10g 순수:5mL	80℃×14h →240℃×14h	450	0.94	0.58	0	0.29	45	○	–	190
실시예 5		1.16	12	0.097	880	3	–	–	200	0.94	0.24	0	0.12	51	○	–	191
실시예 6		1.03	12	0.086	880	1	분말:10g 순수:5mL	80℃×14h →240℃×14h	460	0.95	0.61	0	0.14	61	○	–	190
실시예 7		0.76	12	0.063	880	1	–	–	190	0.94	0.23	0	0.17	95	○	–	189
실시예 8		0.72	13	0.055	880	1	분말:40g 순수:20mL	80℃×14h →180℃×14h	300	0.93	0.55	0	0.17	59	○	–	189
실시예 9		1.0	13	0.077	880	1	분말:40g 순수:20mL	80℃×14h →180℃×14h	430	0.94	0.64	0	0.23	48	○	–	188
실시예 10		0.74	13	0.057	880	1	분말:40g 순수:20mL	80℃×14h →180℃×14h	450	0.95	0.59	0	0.15	62	○	–	189
실시예 11		0.75	14	0.054	880	1	분말:40g 순수:20mL	80℃×14h →240℃×14h	260	0.94	0.57	0	0.086	98	○	–	190
실시예 12		0.74	14	0.053	880	1	분말:40g 순수:20mL	80℃×14h →240℃×14h	200	0.94	0.42	0	0.087	89	○	–	189
실시예 13		0.6	11	0.055	880	1	–	–	370	0.94	0.58	0	0.156	82	○	–	193
실시예 14	Li:1.02 Ni:0.9 Co:0.03 Mn:0.05 Ti:0.02	0.82	12	0.052	860	1	–	–	220	0.94	0.28	0	0.191	60	○	–	200
실시예 15		0.53	11	0.048	850	2	–	–	210	0.94	0.23	0	0.163	68	○	–	189
비교예 1	Li:1.04 Ni:0.8 Co:0.1 Mn:0.1	0.07	16	0.004	750	1	–	–	1800	0.91	1.43	25	0.45	25	×	–	–
비교예 2		0.06	12	0.005	725	1	–	–	2500	0.93	1.89	28	0.53	19	×	–	–

[0184]

[0185] 도 3은, 실시예에 관한 정극 활물질에 있어서의 탄산리튬의 용출량과 입자 파괴 강도의 관계를 나타내는 도면이다.

[0186] 도 3에 나타내는 바와 같이, 정극 활물질을 순수 중에 침지시켜 용출되는 탄산리튬의 용출량이 저감될수록, 정극 활물질을 구성하는 2차 입자의 입자 파괴 강도가 높아짐을 알 수 있다. 도 3에 의하면, 탄산리튬의 용출량이 0.4질량% 이하에서 30㎫ 이상의 입자 파괴 강도가 얻어지는 것을 알아낼 수 있다.

[0187] 또한, 표 1에 나타내는 바와 같이, 1차 입자의 평균 입경(D_1)과 2차 입자의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)가 0.006 이상, 또한 0.25 이하의 범위에 있어서는, 탄산리튬의 용출량이 저감됨으로써, 적어도 30㎫ 이상의 입자 파괴 강도가 얻어져 있다. 탄산리튬의 용출량 및 입자 파괴 강도는, 입경비(D_1/D_2), 비표면적 및 개기공 용적률에 대해, 대략 상관을 나타내고 있지만, 동등한 입경비(D_1/D_2)나 비표면적이나 개기공 용적률인 실시예끼리를 비교하면, 탄산리튬의 용출량이 입자 파괴 강도에 크게 영향을 미치고 있다고 추정된다. 예를 들어, 실시예 1과 비교

하여 단립자에 가까운 실시예 2보다, 수세를 행한 실시예 1에서 입자 파괴 강도가 높게 되어 있고, 정극 활물질을 구성하는 입자를 단립자에 가까운 상태로 하지 않아도, 탄산리튬의 용출량을 저감함으로써, 2차 입자의 외력에 대한 내성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 실시예 11, 12는, 다른 실시예와 동등한 입경비(D_1/D_2)나 비표면적이나 개기공 용적률이지만, 탄산리튬의 용출량이 작아, 높은 입자 파괴 강도를 나타내고 있다.

[0188] 도 4는, 실시예에 관한 정극 활물질의 비표면적과 입자 파괴 강도의 관계를 나타내는 도면이다.

[0189] 도 4에 나타내는 바와 같이, 정극 활물질의 비표면적과 입자 파괴 강도는, 탄산리튬의 용출량의 경우와 유사한 상관을 나타내며, 비표면적이 작아질수록, 2차 입자의 입자 파괴 강도가 높아짐을 알 수 있다. 단, 실시예 1 내지 15끼리의 변동은 비교적 커, 비표면적의 크기만으로, 입자 파괴 강도가 결정되는 것은 아님을 알 수 있다. 비표면적이 1.20㎡/g 이하이고, 탄산리튬의 용출량이 0.4질량% 이하인 실시예 1 내지 15와, 비표면적이 1.2㎡/g를 초과하고, 탄산리튬의 용출량이 0.4질량%를 초과하는 비교예 1 내지 2를 비교하면, 비표면적이 어느 정도 작고, 탄산리튬의 용출량도 저감되어 있고, 또한 입자 파괴 강도가 높은 실시예 1 내지 15에서는, 정극 활물질의 도공성이 개선되어 있다. 입자 파괴 강도의 향상에 의해, 정극 합제의 도포 시에 미분을 발생시키기 어려워져, 정극 활물질의 입자끼리나 집전체와의 밀착성이 향상된 점, 가압 성형 시에 2차 입자가 파괴되기 어려워진 점 등이 기여한 것이라고 추정된다.

[0190] 또한, 실시예 1, 2 등과 실시예 3을 비교하면, 비표면적이 큰 실시예 3은, 입자 파괴 강도에 대해서는 실시예 1, 2 등보다 열화되어 있지만, 방전 용량은 높게 되어 있다. 실시예 3과 같이 소성 온도가 어느 정도 낮고, 비표면적이나 개기공 용적률이 크면, 반응 면적이 확대되므로, 높은 방전 용량을 얻는 것이 가능하다. 이러한 정극 활물질에 대해서도, 탄산리튬의 용출량을 수세 등에 의해 저감함으로써, 입자 파괴 강도나 도공성을 더 향상시킬 수 있다고 생각할 수 있다.

[0191] 도 5는, 실시예 3에 관한 정극 활물질의 주사형 전자 현미경 사진이다.

[0192] 도 5에는, 제작한 실시예 3에 관한 정극 활물질의 분말을, 주사형 전자 현미경을 사용하여, 가속 전압 5.0kV, 배율 5000배로 관찰한 결과를 나타낸다. 도 5에 있어서, 부호 1은, 리튬 복합 화합물의 1차 입자, 부호 2는, 리튬 복합 화합물의 2차 입자를 나타낸다.

[0193] 도 5에 나타내는 바와 같이, 1차 입자의 평균 입경(D_1)과 2차 입자의 평균 입경(D_2)의 비(D_1/D_2)가 비교적 작은 정극 활물질은, 2차 입자를 구성하는 입자가 단립자에 가까운 종래의 정극 활물질과는 달리, 다수의 미소한 입자로 구성되어 있다. 이러한 형태의 입자는, 비표면적이나 개기공 용적률이 어느 정도의 크기를 갖는 경향이 있다. 그러나 탄산리튬의 용출량을 저감하여, 2차 입자의 파괴 강도를 향상시키면, 정극 활물질의 도공성을 개선하여 리튬 이온 이차 전지의 성능을 향상시킬 수 있다고 생각할 수 있다.

부호의 설명

[0194] 100: 리튬 이온 이차 전지

101: 전지 캔

102: 전지 덮개

103: 정극 리드편

104: 부극 리드편

105: 절연판

106: 시일재

110: 권회 전극군

111: 정극

111a: 정극 집전체

111b: 정극 합제층

112: 부극

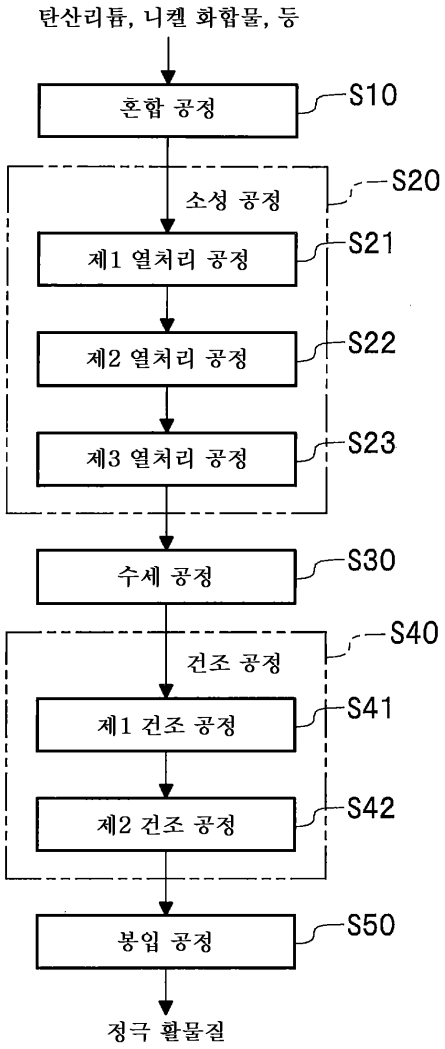
112a: 부극 집전체

112b: 부극 합제층

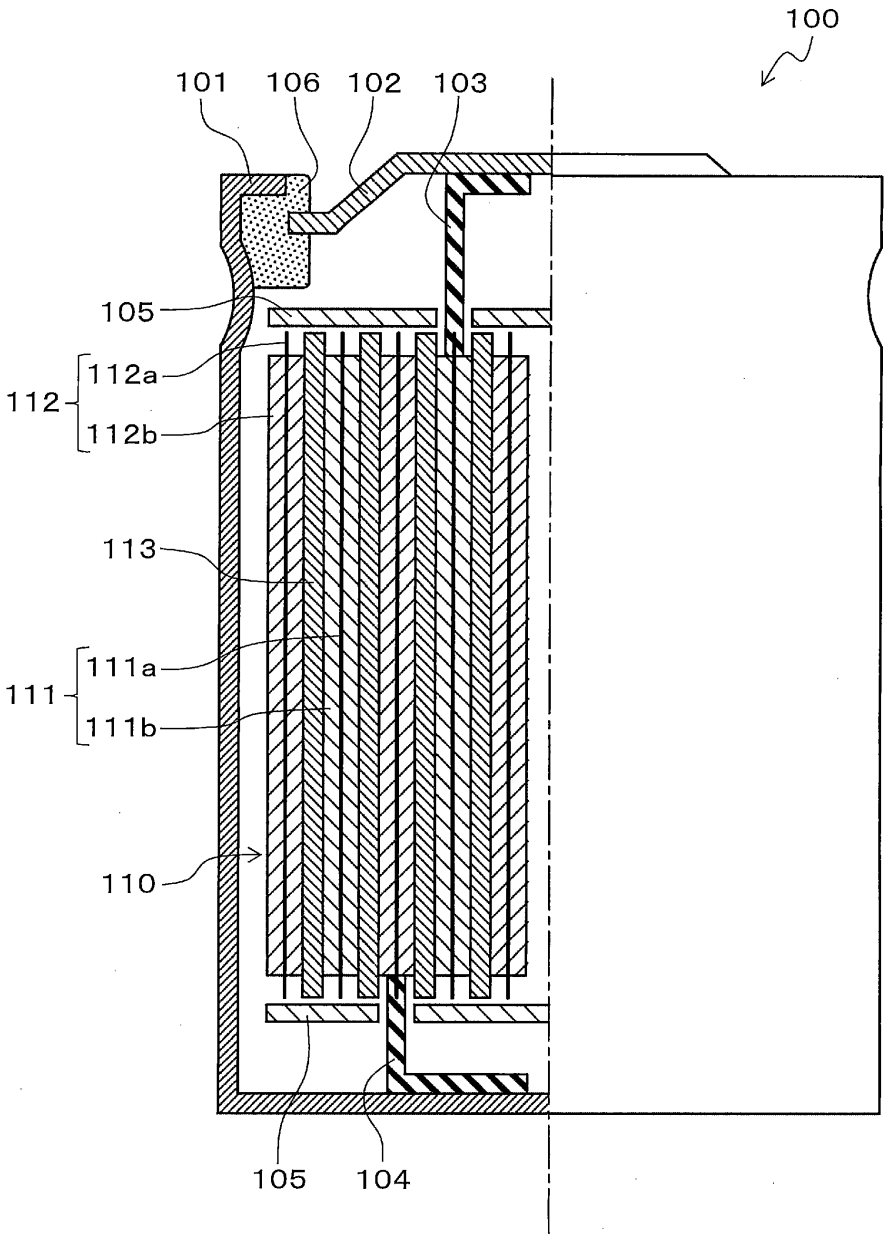
113: 세퍼레이터

도면

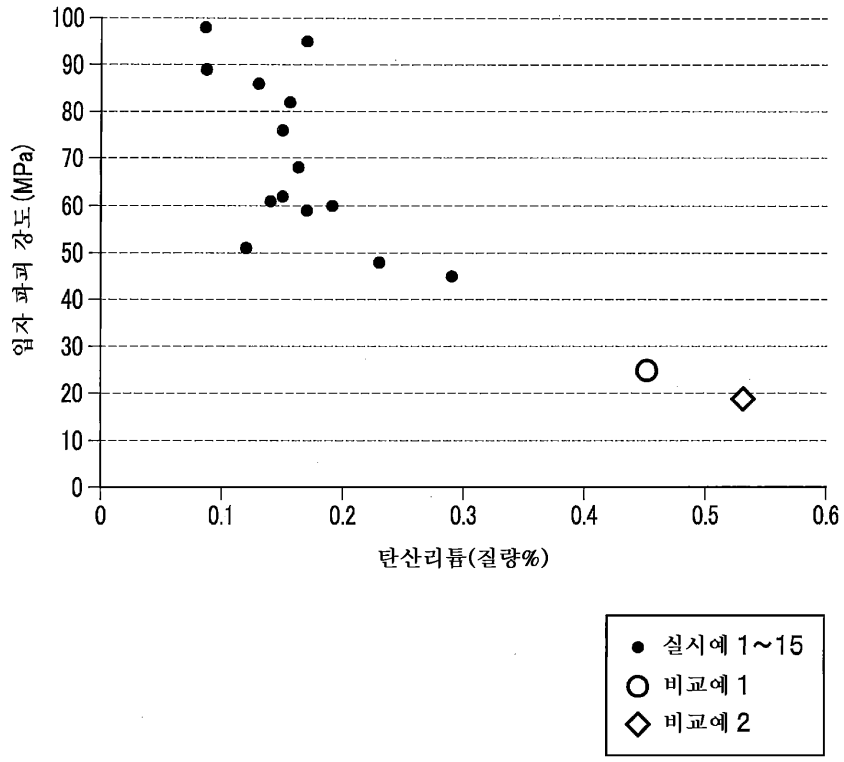
도면1



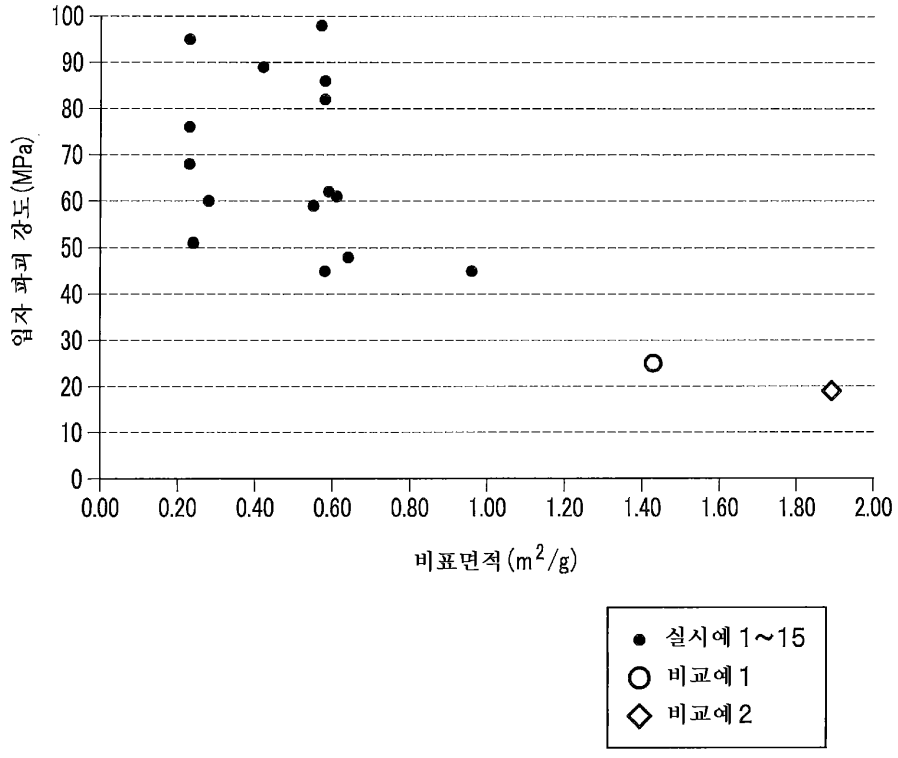
도면2


100
101
106
102
103
105
112
112a
112b
113
111
111a
111b
110
105
104

도면3


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
입자 파괴 강도 (MPa)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
탄산리튬(질량%)
실시예 1~15
비교예 1
비교예 2

도면4


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
입자 파괴 강도 (MPa)
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
1.20
1.40
1.60
1.80
2.00
비표면적 (m^2/g)
실시예 1~15
비교예 1
비교예 2

도면5

