



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월27일
 (11) 등록번호 10-1616215
 (24) 등록일자 2016년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
 H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
 H01M 4/505 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7014824
 (22) 출원일자(국제) 2012년09월21일
 심사청구일자 2014년05월30일
 (85) 번역문제출일자 2014년05월30일
 (65) 공개번호 10-2014-0090651
 (43) 공개일자 2014년07월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/074266
 (87) 국제공개번호 WO 2013/111379
 국제공개일자 2013년08월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-014169 2012년01월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP09082325 A
 JP10334919 A
 JP11345615 A
 JP2008282613 A

(73) 특허권자
 제이엑스 킨조쿠 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 1방 2고
 (72) 발명자
 오카모토 겐타로
 일본 이바라키켄 기타이바라키시 하나카와쵸 우스
 바 187번치 4 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부
 시키키가이샤 이소하라쵸 나이
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 퇴_박상호

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

(57) 요약

양호한 전지 특성을 갖는 리튬 이온 전지용 정극 활물질을 제공한다. 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 조성식 : $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+a}$ (상기 식에 있어서, M 은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, Bi, Sn, Mg, Ca, B 및 Zr 에서 선택되는 1 종 이상이고, $0 \leq x \leq 0.1$ 이고, $0 < y \leq 0.7$ 이고, $a > 0$ 이다) 로 나타내고, 300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1100 ppm 이하이다.

명세서

청구범위

청구항 1

조성식 : $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+a}$

(상기 식에 있어서, M 은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, Bi, Sn, Mg, Ca, B 및 Zr 에서 선택되는 1 종 이상이고, $0 \leq x \leq 0.1$ 이고, $0 < y \leq 0.7$ 이고, $a > 0$ 이다)

로 나타내고,

300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1100 ppm 이하이고,

300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량과 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량의 차이가 100 ~ 500 ppm 이고,

이슬점 - 80 °C 에서 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 300 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량과 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량의 차이가 100 ~ 130 ppm 인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 800 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 M 이 Mn 및 Co 에서 선택되는 1 종 이상인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 조성식에 있어서, $a > 0.05$ 인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 조성식에 있어서, $a > 0.1$ 인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 300 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 200 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

습도 50 % 또한 25 °C 의 대기 중에 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1500 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

습도 50 % 또한 25 °C 의 대기 중에 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1200 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서,

이슬점 - 80 °C 에서 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 200 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 및 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전지용 정극 활물질을 사용한 리튬 이온 전지용 정극.

청구항 14

제 13 항에 기재된 리튬 이온 전지용 정극을 사용한 리튬 이온 전지.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬 이온 전지용 정극 (正極) 활물질, 리튬 이온 전지용 정극, 및 리튬 이온 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지의 정극 활물질에는, 일반적으로 리튬 함유 천이 금속 산화물이 사용되고 있다. 구체적으로는, 코발트산리튬 (LiCoO₂), 니켈산리튬 (LiNiO₂), 망간산리튬 (LiMn₂O₄) 등이고, 특성 개선 (고용량화, 사이클 특성, 보존 특성, 내부 저항 저감, 레이트 특성) 이나 안전성을 높이기 위해 이들을 복합화하는 것이 진행되고 있다. 차재용이나 로드 레벨링용과 같은 대형 용도에 있어서의 리튬 이온 전지에는, 지금까지의 휴대 전화 용이나 PC 용과는 상이한 특성이 요구되고 있다.

[0003] 전지 특성의 개선에는, 종래 다양한 방법이 사용되고 있으며, 예를 들어 특허문헌 1 에는,



[0005] ($0.8 \leq x \leq 1.3$, $0 < y \leq 0.5$ 이고, M 은 Co, Mn, Fe, Cr, V, Ti, Cu, Al, Ga, Bi, Sn, Zn, Mg, Ge, Nb, Ta, Be, B, Ca, Sc 및 Zr 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타내고, δ 는 산소 결손 또는 산소 과잉량에 상당하고, $-0.1 < \delta < 0.1$ 을 나타낸다) 의 조성으로 나타내는 리튬니켈 복합 산화물을 분급기에 통과시켜, 입자경이 큰 것과 작은 것으로 평형 분리 입자경 Dh = 1 ~ 10 μm 로 분리하고, 입자경이 큰 것과 작은 것을 중량비로 0 : 100 ~ 100 : 0 으로 배합하는 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극 재료의

제조 방법이 개시되어 있다. 그리고, 이것에 의하면, 레이트 특성과 용량의 다양한 밸런스의 리튬 2 차 전지용 정극 재료를 용이하게 제조할 수 있다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제4175026호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 1 에 기재된 리튬니켈 복합 산화물은, 그 조성식 중의 산소량이 과잉된 것이지만, 여전히 고품질의 리튬 이온 전지용 정극 활물질로는 개선의 여지가 있다.

[0008] 그래서, 본 발명은, 양호한 전지 특성을 갖는 리튬 이온 전지용 정극 활물질을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는, 예의 검토한 결과, 정극 활물질의 산소량과 전지 특성 사이에 밀접한 상관 관계가 있음을 알아냈다. 즉, 정극 활물질의 산소량이 어느 값 이상일 때, 양호한 전지 특성이 얻어짐을 알아냈다.

[0010] 또, 정극 활물질의 수분 함유량, 나아가서는 흡습량과 전지 특성 사이에 밀접한 상관 관계가 있음을 알아냈다. 즉, 정극 활물질의 수분 함유량이 어느 값 이하일 때, 나아가서는 정극 활물질의 흡습량이 어느 값 이하일 때, 특히 양호한 전지 특성이 얻어짐을 알아냈다.

[0011] 상기 지건을 기초로 하여 완성한 본 발명은 일 측면에 있어서,

[0012] 조성식 : $Li(Li_xNi_{1-x-y}M_y)O_{2+a}$

[0013] (상기 식에 있어서, M 은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, Bi, Sn, Mg, Ca, B 및 Zr 에서 선택되는 1 종 이상이고, $0 \leq x \leq 0.1$ 이고, $0 < y \leq 0.7$ 이고, $a > 0$ 이다)

[0014] 로 나타내고, 300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1100 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질이다.

[0015] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 일 실시형태에 있어서, 300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 800 ppm 이하이다.

[0016] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 다른 실시형태에 있어서, M 이 Mn 및 Co 에서 선택되는 1 종 이상이다.

[0017] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 조성식에 있어서, $a > 0.05$ 이다.

[0018] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 조성식에 있어서, $a > 0.1$ 이다.

[0019] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 300 ppm 이하이다.

[0020] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 200 ppm 이하이다.

[0021] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량과 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량의 차이가 100 ~ 500 ppm 이다.

[0022] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량과 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량의 차이가 100 ~ 130 ppm 이다.

- [0023] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 습도 50 % 또한 25 °C 의 대기 중에 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1500 ppm 이하이다.
- [0024] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 습도 50 % 또한 25 °C 의 대기 중에 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1200 ppm 이하이다.
- [0025] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 이슬점 - 80 °C 에서 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 300 ppm 이하이다.
- [0026] 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질은 또 다른 실시형태에 있어서, 이슬점 - 80 °C 에서 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 200 ppm 이하이다.
- [0027] 본 발명은, 다른 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질을 사용한 리튬 이온 전지용 정극이다.
- [0028] 본 발명은, 또 다른 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 리튬 이온 전지용 정극을 사용한 리튬 이온 전지이다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 양호한 전지 특성을 갖는 리튬 이온 전지용 정극 활물질을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] (리튬 이온 전지용 정극 활물질의 구성)
- [0031] 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질의 재료로는, 일반적인 리튬 이온 전지용 정극용의 정극 활물질로서 유용한 화합물을 널리 사용할 수 있는데, 특히 코발트산리튬 (LiCoO₂), 니켈산리튬 (LiNiO₂), 망간산리튬 (LiMn₂O₄) 등의 리튬 함유 천이 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 재료를 사용하여 제조되는 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질은,
- [0032] 조성식 : $Li(Li_xNi_{1-x-y}M_y)O_{2+a}$
- [0033] (상기 식에 있어서, M 은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, Bi, Sn, Mg, Ca, B 및 Zr 에서 선택되는 1 종 이상이고, $0 \leq x \leq 0.1$ 이고, $0 < y \leq 0.7$ 이고, $a > 0$ 이다)
- [0034] 로 나타낸다.
- [0035] 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 산소를 조성식에 있어서 상기와 같이 O_{2+a} (a > 0) 로 나타내고, 과잉으로 함유되어 있으며, 리튬 이온 전지에 사용한 경우, 용량, 레이트 특성 및 용량 유지율 등의 전지 특성이 양호해진다. 여기서, a 에 대해, 바람직하게는 a > 0.05 이고, 보다 바람직하게는 a > 0.1 이다.
- [0036] 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 300 °C 에서 칼 피셔 적정 (JIS K 0113 전위차·전류·전량 (電量)·칼 피셔 적정 방법 통칙) 에 의해 측정된 수분 함유량이 1100 ppm 이하인 리튬 이온 전지용 정극 활물질이다. 칼 피셔법이란 하기 식과 같이 물과 선택적으로 또한 정량적으로 반응하는 칼 피셔 시약 (요오드, 이산화황, 염기 및 알코올 등의 용제에 의해 구성) 을 사용하여 수분을 측정하는 방법이다.
- [0037] $I_2 + SO_2 + 3Base + ROH + H_2O \rightarrow 2Base + HI + Base + HSO_4R$
- [0038] 요오드화물 이온, 이산화황, 염기 및 알코올 등의 용제를 주성분으로 하는 전해액에 시료를 첨가하여 전해 산화를 하면, 하기 식과 같이 요오드가 발생하고, 바로 칼 피셔 반응이 일어난다.
- [0039] $2I^{2-} - 2e \rightarrow I_2$
- [0040] 요오드는 「패러데이의 법칙」에 기초하여, 전기량에 비례하여 생성되기 때문에, 전해 산화에 필요로 한 전기량으로부터 바로 수분량이 구해진다 (물 1 mg = 10.71 컬롬).
- [0041] 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 소정량을 초과한 수분량을 함유하고 있으면, 그것을 사용한 리튬 이온 전지의 전지 특성이 불량해진다. 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질과 같이, 300 °C 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1100 ppm 이하이면, 그것을 사용한 리튬 이온 전지의 사이클 특성, 고온 동작 및 보관

특성과 같은 전지 특성이 양호해진다. 또, 300 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량은, 바람직하게는 800 ppm 이하, 보다 바람직하게는 300 ppm 이하이다.

[0042] 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 또한, 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 300 ppm 이하인 것이 바람직하다. 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 300 ppm 이하이면, 그것을 사용한 리튬 이온 전지의 사이클 특성, 고온 동작 및 보관 특성과 같은 전지 특성이 더욱 양호해진다.

또, 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량은, 바람직하게는 200 ppm 이하, 보다 바람직하게는 120 ppm 이하이다.

[0043] 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 300 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량과 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량의 차이가 100 ~ 500 ppm 인 것이 바람직하다. 이들 수분 함유량의 차이가 100 ~ 500 ppm 이면, 당해 정극 활물질을 사용한 리튬 이온 전지의 사이클 특성이 양호해진다.

또, 300 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량과 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량의 차이는, 보다 바람직하게는 100 ~ 170 ppm 이고, 보다 더 바람직하게는 100 ~ 130 ppm 이다.

[0044] 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 습도 50 % 또한 25 °C 의 대기 중에 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1500 ppm 이하인 것이 바람직하다. 정극 활물질을 이와 같은 성질의 것으로 함으로써, 습도가 높은 공간에서 보관되었다 하더라도 잘 흡습하지 않아, 수분 함유량을 양호하게 억제할 수 있다. 또, 습도 50 % 또한 25 °C 의 대기 중에 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1200 ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 700 ppm 이하인 것이 보다 더 바람직하다.

[0045] 본 발명의 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 이슬점 - 80 °C 에서 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 300 ppm 이하인 것이 바람직하다. 이슬점 - 80 °C 에서 측정하고 있는 것은, 측정 환경의 수분량에 영향받지 않도록 하기 위해서이다. 정극 활물질을 이와 같은 성질의 것으로 함으로써, 이슬점으로부터 80 °C 낮은 공간에서 보관되었다 하더라도 잘 흡습하지 않아, 수분 함유량을 양호하게 억제할 수 있다. 또, 이슬점 - 80 °C 에서 24 시간 방치한 후, 150 °C 에서 칼 피서 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 200 ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 120 ppm 이하인 것이 보다 더 바람직하다.

[0046] 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 1 차 입자, 1 차 입자가 응집되어 형성된 2 차 입자, 또는 1 차 입자 및 2 차 입자의 혼합물로 구성되어 있다. 리튬 이온 전지용 정극 활물질은, 그 1 차 입자 또는 2 차 입자의 평균 입경이 2 ~ 15 μm 인 것이 바람직하다.

[0047] 평균 입경이 2 μm 미만이면 집전체로의 도포가 곤란해진다. 평균 입경이 15 μm 초과이면 충전시에 공극이 발생하기 쉬워져 충전성이 저하된다. 또, 평균 입경은, 보다 바람직하게는 3 ~ 10 μm 이다.

[0048] (리튬 이온 전지용 정극 및 그것을 사용한 리튬 이온 전지의 구성)

[0049] 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 전지용 정극은, 예를 들어, 상기 서술한 구성의 리튬 이온 전지용 정극 활물질과 도전 보조제와 바인더를 혼합하여 조제한 정극 합체를 알루미늄박 등으로 이루어지는 집전체의 편면 또는 양면에 형성한 구조를 갖고 있다. 또, 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 전지는, 이와 같은 구성의 리튬 이온 전지용 정극을 구비하고 있다.

[0050] (리튬 이온 전지용 정극 활물질의 제조 방법)

[0051] 다음으로, 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 전지용 정극 활물질의 제조 방법에 대해 상세하게 설명한다.

[0052] 먼저, 금속염 용액을 제조한다. 당해 금속은, Ni, 및 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, Bi, Sn, Mg, Ca, B 및 Zr 에서 선택되는 1 종 이상이다. 또, 금속염은 황산염, 염화물, 질산염, 아세트산염 등이고, 특히 질산염이 바람직하다. 이것은, 소성 원료 중에 불순물로서 혼입되어도 그대로 소성할 수 있기 때문에 세정 공정을 생략할 수 있는 점과, 질산염이 산화제로서 기능하여, 소성 원료 중의 금속의 산화를 촉진시키는 기능이 있기 때문이다. 금속염에 함유되는 각 금속을 원하는 몰 비율이 되도록 조정해 둔다. 이로써, 정극 활물질 중의 각 금속의 몰 비율이 결정된다.

[0053] 다음으로, 탄산리튬을 순수에 현탁시키고, 그 후, 상기 금속의 금속염 용액을 투입하여 금속 탄산염 용액 슬러리를 제조한다. 이 때, 슬러리 중에 미소 입자의 리튬 함유 탄산염이 석출된다. 또한, 금속염으로서 황산염이나 염화물 등 열처리시에 그 리튬 화합물이 반응하지 않는 경우에는 포화 탄산리튬 용액으로 세정한 후, 여과 분리한다. 질산염이나 아세트산염과 같이, 그 리튬 화합물이 열처리 중에 리튬 원료로서 반응하는 경

우에는 세정하지 않고, 그대로 여과 분리하여 건조시킴으로써 소성 전구체로서 사용할 수 있다.

- [0054] 다음으로, 여과 분리한 리튬 함유 탄산염을 건조시킴으로써, 리튬염의 복합체 (리튬 이온 전지 정극재용 전구체) 의 분말을 얻는다.
- [0055] 다음으로, 소정 크기의 용량을 갖는 소성 용기를 준비하고, 이 소성 용기에 리튬 이온 전지 정극재용 전구체의 분말을 충전한다. 다음으로, 리튬 이온 전지 정극재용 전구체의 분말이 충전된 소성 용기를 소성로에 이설 (移設) 하여, 소성을 실시한다. 소성은, 산소 분위기하에서 소정 시간 가열 유지함으로써 실시한다. 또, 101 ~ 202 KPa 에서의 가압하에서 소성을 실시하면, 더욱 조성 중의 산소량이 증가하기 때문에 바람직하다.
- [0056] 그 후, 소성 용기로부터 분말을 꺼내고, 시판되는 해쇄 장치 등을 사용하여 해쇄를 실시함으로써 정극 활물질의 분체를 얻는다. 이 때의 해쇄는, 미분이 가능한 한 발생하지 않도록, 구체적으로는 입경 4 μm 이하의 미분이 체적 분율로 10 % 이하가 되도록, 또는 분체의 비표면적이 0.40 ~ 0.70 m²/g 이 되도록 적절히 해쇄 강도 및 해쇄 시간을 조정하여 실시한다.
- [0057] 이와 같이 해쇄시의 미분의 발생을 제어함으로써, 체적당 분말의 표면적이 감소하기 때문에, 분말이 공기에 노출되는 면적을 억제할 수 있다. 따라서, 전구체의 분말의 보관시 등에 있어서의 흡습을 양호하게 억제할 수 있다.
- [0058] 실시예
- [0059] 이하, 본 발명 및 그 이점을 보다 잘 이해하기 위한 실시예를 제공하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] (실시예 1 ~ 17)
- [0061] 먼저, 표 1 에 기재된 투입량의 탄산리튬을 순수 3.2 리터에 현탁시킨 후, 금속염 용액을 4.8 리터 투입하였다. 여기서, 금속염 용액은, 각 금속의 질산염의 수화물을, 각 금속이 표 1 에 기재된 조성비가 되도록 조정하고, 또 전체 금속 몰수가 14 몰이 되도록 조정하였다.
- [0062] 또한, 탄산리튬의 현탁량은, 제품 (리튬 이온 2 차 전지 정극 재료, 즉 정극 활물질) 을 Li(Li_xNi_{1-x-y}M_y)O_{2+a} 에 서 x 가 표 1 의 값이 되는 양으로서, 각각 하기 식으로 산출된 것이다.
- [0063]
$$W(g) = 73.9 \times 14 \times (1 + 0.5\{(1 + X)/(1 - X)\}) \times A$$
- [0064] 상기 식에 있어서, 「A」 는, 석출 반응으로서 필요한 양 외에, 여과 후의 원료에 잔류하는 탄산리튬 이외의 리튬 화합물에 의한 리튬의 양을 미리 현탁량에서 빼두기 위해 곱하는 수치이다. 「A」 는, 질산염이나 아세트산 염과 같이, 리튬염이 소성 원료로서 반응하는 경우에는 0.9 이고, 황산염이나 염화물과 같이, 리튬염이 소성 원료로서 반응하지 않는 경우에는 1.0 이다.
- [0065] 이 처리에 의해 용액 중에 미소 입자의 리튬 함유 탄산염이 석출되었지만, 이 석출물을 필터 프레스를 사용하여 여과 분리하였다.
- [0066] 계속해서, 석출물을 건조시켜 리튬 함유 탄산염 (리튬 이온 전지 정극재용 전구체) 을 얻었다.
- [0067] 다음으로, 소성 용기를 준비하고, 이 소성 용기 내에 리튬 함유 탄산염을 충전하였다. 다음으로, 소성 용기를 대기압하에서 산소 분위기로에 넣고, 표 1 에 기재된 소성 온도에서 10 시간 가열 유지한 후 냉각시켜 산화물을 얻었다.
- [0068] 다음으로, 파르베라이저 분쇄기를 사용하여, 해쇄 후의 입경 3 μm 이하의 미분이 소정의 체적 분율이 되도록, 얻어진 산화물을 해쇄하여 리튬 이온 2 차 전지 정극재의 분말을 얻었다.
- [0069] (실시예 18)
- [0070] 실시예 18 로서, 원료의 각 금속을 표 1 에 나타내는 바와 같은 조성으로 하고, 금속염을 염화물로 하고, 리튬 함유 탄산염을 석출시킨 후, 포화 탄산리튬 용액으로 세정하고, 여과하는 것 이외에는, 실시예 1 ~ 17 과 동일한 처리를 실시하였다.
- [0071] (실시예 19)
- [0072] 실시예 19 로서, 원료의 각 금속을 표 1 에 나타내는 바와 같은 조성으로 하고, 금속염을 황산염으로 하고, 리

틈 함유 탄산염을 석출시킨 후, 포화 탄산리튬 용액으로 세정하고, 여과하는 것 이외에는, 실시예 1 ~ 17 과 동일한 처리를 실시하였다.

- [0073] (실시예 20)
- [0074] 실시예 20 으로서, 원료의 각 금속을 표 1 에 나타내는 바와 같은 조성으로 하고, 소성을 대기압하가 아니라 120 KPa 의 가압하에서 실시한 것 이외에는, 실시예 1 ~ 17 과 동일한 처리를 실시하였다.
- [0075] (실시예 21)
- [0076] 실시예 21 로서, 원료의 각 금속을 표 1 에 나타내는 바와 같은 조성으로 하고, 해쇄 공정을 습도 60 % 이하라는 분위기에서 실시한 것 이외에는, 실시예 1 ~ 17 과 동일한 처리를 실시하였다.
- [0077] (비교예 1 ~ 3)
- [0078] 비교예 1 ~ 3 으로서, 원료의 각 금속을 표 1 에 나타내는 바와 같은 조성으로 하고, 마지막의 산화물의 해쇄 에 대해 실시예 1 ~ 17 과 같은 조정을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 ~ 17 과 동일한 처리를 실시하였다.
- [0079] (비교예 4 ~ 6)
- [0080] 비교예 4 ~ 6 으로서, 원료의 각 금속을 표 1 에 나타내는 바와 같은 조성으로 하고, 산소 분위기로가 아니라 공기 분위기로에서 소성 공정을 실시한 점 이외에는, 비교예 1 과 동일한 처리를 실시하였다.
- [0081] (평가)
- [0082] -정극재 조성의 평가-
- [0083] 각 정극재 중의 금속 함유량은, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치 (ICP-OES) 로 측정하여, 각 금속의 조성비 (몰비) 를 산출하였다. 또, 산소 함유량은 LECO 법으로 측정하여 α 를 산출하였다. 이들 수치는 표 1 에 기재된 바와 같이 되었다.
- [0084] -평균 입경의 평가-
- [0085] 각 정극재의 분말을 채취하여, 평균 입경을 입도 분포 측정기에 의해 측정하였다.
- [0086] -수분 함유량의 평가 (1)-
- [0087] 각 정극재의 분말을 밀폐 상태로 실온에 둔 데시케이터 내에서 보관해 두고, 적절히 꺼내어, 칼 피셔 적정에 의해, 기화 장치의 유량계를 보면서 적정 속도를 0.15 ml/분으로 조정하며 300 °C 및 150 °C 에서 각각 수분 함유량을 측정하였다. 당해 측정은 질소 가스를 채운 글로브 박스 중에서 실시하였다. 전해 셀에는, 탈수 에탄올 50 ml, 아쿠아라이트 RSA (칸토 화학사 제조) 100 ml 를 주입하였다. 또, 대극 (對極) 셀에는 아쿠아라이트 CN (칸토 화학사 제조) 15 ml 를 주입하였다.
- [0088] -수분 함유량의 평가 (2)-
- [0089] 각 정극재의 분말을 습도 50 % 또한 25 °C 의 대기 중에 24 시간 방치하고, 바로 칼 피셔 적정에 의해, 기화 장치의 유량계를 보면서 적정 속도를 0.15 ml/분으로 조정하며 150 °C 에서 수분 함유량을 측정하였다. 당해 측정은 질소 가스를 채운 글로브 박스 중에서 실시하였다. 전해 셀에는, 탈수 에탄올 50 ml, 아쿠아라이트 RSA (칸토 화학사 제조) 100 ml 를 주입하였다. 또, 대극 셀에는 아쿠아라이트 CN (칸토 화학사 제조) 15 ml 를 주입하였다.
- [0090] -수분 함유량의 평가 (3)-
- [0091] 각 정극재의 분말을 이슬점 - 80 °C 에서 24 시간 방치하고, 바로 칼 피셔 적정에 의해, 기화 장치의 유량계를 보면서 적정 속도를 0.15 ml/분으로 조정하며 150 °C 에서 수분 함유량을 측정하였다. 당해 측정은 질소 가스를 채운 글로브 박스 중에서 실시하였다. 전해 셀에는, 탈수 에탄올 50 ml, 아쿠아라이트 RSA (칸토 화학사 제조) 100 ml 를 주입하였다. 또, 대극 셀에는 아쿠아라이트 CN (칸토 화학사 제조) 15 ml 를 주입하였다.
- [0092] -전지 특성의 평가-
- [0093] 각 정극재와 도전재와 바인더를 85 : 8 : 7 의 비율로 칭량하고, 바인더를 유기 용매 (N-메틸피롤리돈) 에 용해

시킨 것에 정극 재료와 도전제를 혼합하여 슬러리화하고, Al 박 상에 도포하고 건조 후에 프레스하여 정극으로 하였다. 계속해서, 대극을 Li 로 한 평가용의 2032 형 코인 셀을 제조하고, 전해액으로 1M-LiPF₆ 을 EC-DMC (1 : 1) 에 용해시킨 것을 사용하여, 전류 밀도 0.2 C 시의 방전 용량을 측정하였다. 또 전류 밀도 0.2 C 시의 전지 용량에 대한 전류 밀도 2 C 시의 방전 용량의 비를 산출하여 레이트 특성을 얻었다. 또한, 용량 유지율은, 실온에서 1 C 의 방전 전류에서 얻어진 초기 방전 용량과 100 사이클 후의 방전 용량을 비교함으로써 측정하였다.

[0094] 이들 결과를 표 1 및 2 에 나타낸다.

표 1

실시예	탄산리튬 함량(B)	Ni 를 제외한 전제 금속 중의 각 금속의 조성비										유지 온도 (°C)	x	α	해체 후의 입경 3 μm 이하의 미분 (체적%)
		Ni	Co	Mn	Ti	Cr	Fe	Cu	Al	Sn	Mg				
실시예 1	1393	33	33	33								1000	0	0.15	6.2
실시예 2	1393	33	33	33								1000	0	0.12	5.2
실시예 3	1393	33	33	33								1000	0	0.15	4.9
실시예 4	1393	33	33	33								1000	0	0.14	4.3
실시예 5	1442	33	33	33								970	0.025	0.17	6.3
실시예 6	1393	33	33	33								950	0.05	0.19	5.3
실시예 7	1393	33	33	33						1		1000	0	0.04	4.9
실시예 8	1393	60	15	25								920	0	0.17	6.1
실시예 9	1393	60	15	25								900	0	0.15	6.8
실시예 10	1393	80	10	10								900	0.01	0.12	6
실시예 11	1393	80	10	10								900	0	0.10	6
실시예 12	1393	80	10	10								800	0	0.11	4.9
실시예 13	1393	80	15		2.5							800	0	0.13	6.7
실시예 14	1393	80	15			5						800	0	0.11	6.2
실시예 15	1393	80	15				5					800	0	0.21	6.6
실시예 16	1393	80	15					5				800	0	0.09	6.2
실시예 17	1393	80	15						5			750	0.01	0.13	6.1
실시예 18	1393	33	33	33								1000	0	0.07	6.8
실시예 19	1393	33	33	33								1000	0	0.10	6.9
실시예 20	1393	33	33	33								950	0	0.23	4.1
실시예 21	1393	80	10	10								900	0.09	0.12	4
비교예 1	1393	33	33	33								1000	0	0.18	8.1
비교예 2	1393	60	15	25								920	0	0.09	8.3
비교예 3	1393	80	10	10								800	0	0.12	9
비교예 4	1393	80	10	10								800	0	-0.01	8
비교예 5	1393	80	15							5		800	0	-0.01	8.6
비교예 6	1393	80	15		2.5							800	0.01	0.00	7.8

[0095]

표 2

	평균 입径 (μm)	300℃에서 수분 함유량(a) (ppm)	150℃에서 수분 함유량(b) (ppm)	a-b (ppm)	150℃에서 습도 50%, 25℃, 24 H 방치 후의 수분 함유량 (ppm)	150℃에서 이슬점 -80℃, 24 H 방치 후의 수분 함유량 (ppm)	방전 용량 (mAh/g)	레이트 특성 (%)	용량 유지율 (%)
실시예 1	6.2	260	130	130	650	150	153	92	92
실시예 2	8.1	230	90	140	800	150	154	92	91
실시예 3	10.2	240	100	140	700	200	157	95	92
실시예 4	9.7	240	90	150	700	200	155	95	93
실시예 5	5.1	250	110	140	700	150	155	93	92
실시예 6	9	290	160	130	800	150	160	92	89
실시예 7	10.1	290	120	170	800	200	158	92	88
실시예 8	10	280	160	120	650	200	175	88	87
실시예 9	7.9	250	130	120	700	200	172	89	88
실시예 10	7.9	750	400	350	950	350	185	87	84
실시예 11	8.3	1050	550	500	1000	300	185	86	82
실시예 12	10	250	150	100	800	250	195	87	85
실시예 13	9.5	290	160	130	900	200	185	87	85
실시예 14	10	270	140	130	800	200	186	88	84
실시예 15	8.7	290	160	130	700	200	187	87	84
실시예 16	7.8	270	130	140	700	200	180	88	83
실시예 17	10.7	260	130	130	800	150	190	89	85
실시예 18	9	260	120	140	700	150	153	90	87
실시예 19	9	280	140	140	800	150	151	90	86
실시예 20	9.4	280	140	140	800	150	156	95	93
실시예 21	8	240	130	110	600	120	190	92	92
비교예 1	7	1200	500	700	2500	450	153	88	85
비교예 2	10	1200	600	600	3000	400	165	83	78
비교예 3	11	1400	600	700	2000	400	180	83	82
비교예 4	9	1500	700	800	1300	400	170	80	78
비교예 5	10	1300	500	800	1200	400	165	75	75
비교예 6	8.9	1200	550	650	1700	500	171	79	74

[0096]

[0097]

실시예 1 ~ 21 은, 모두 본 발명에 규정된 조성이 얻어지고, 300 ℃ 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함량이 1100 ppm 이하이고, 방전 용량, 레이트 특성, 용량 유지율이 모두 양호하였다.

[0098]

비교예 1, 3 은, 300 ℃ 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1100 ppm 을 초과하였고, 레이트 특성, 용량 유지율이 불량하였다.

[0099]

비교예 2, 4, 5, 6 은, 본 발명에 규정된 조성이 얻어지지 않고, 300 ℃ 에서 칼 피셔 적정에 의해 측정된 수분 함유량이 1100 ppm 을 초과하였고, 레이트 특성, 용량 유지율이 불량하였다.