



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월16일  
 (11) 등록번호 10-1888552  
 (24) 등록일자 2018년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)  
*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/525* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0138455
- (22) 출원일자 2015년10월01일  
 심사청구일자 2015년10월01일
- (65) 공개번호 10-2016-0041004
- (43) 공개일자 2016년04월15일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-205787 2014년10월06일 일본(JP)  
 JP-P-2015-073914 2015년03월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현  
 KR1020100109605 A\*  
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 그것을 사용한 리튬 이온 이차전지용 양극 및 리튬 이온 이차전지

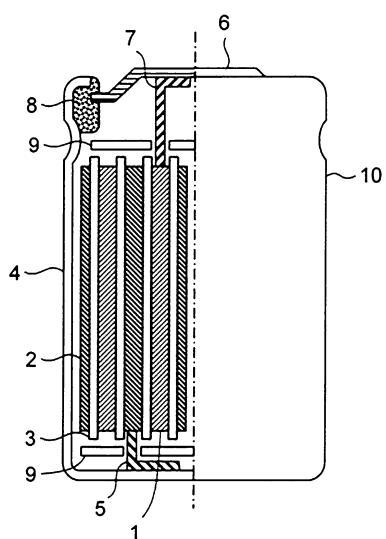
**(57) 요 약**

저(低)저항이며, 고용량이며 충방전 사이클 특성이 뛰어난 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

이하의 조성식(1)

(뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도1



$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 

(1)

[식 중,  $x$ 는  $-0.12 \leq x \leq 0.2$ 를 만족하는 수이며,  $y$ 는  $0.7 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 수이며,  $z$ 는  $0.05 \leq z \leq 0.3$ 을 만족하는 수이며, M은 Mg, Al, Ti, Mn, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다]

으로 표시되는 1차 입자 및 상기 1차 입자가 응집한 2차 입자를 포함하고,

상기 1차 입자 및 상기 2차 입자가 0.1% 이상 2.0% 이하의 중량 비율로 유리(遊離) 리튬 화합물을 포함하고, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 수산화리튬의 중량이, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 탄산리튬의 중량의 60% 이하인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/131* (2013.01)*H01M 4/505* (2013.01)*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**군지 아키라**일本国 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내**평 샤오량**일本国 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내**도쿄로 히사토**일本国 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내**나카바야시 다카시**일本国 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1-2-1 시반스 노  
스 빌딩 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내**다카노 슈이치**일本国 도쿄도 미나토쿠 시바우라 1-2-1 시반스 노  
스 빌딩 히타치 긴조쿠 가부시키가이샤 내**후루츠키 쇼**일本国 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시  
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130130357 A\*

KR1020140025821 A\*

KR1020140016314 A\*

JP2009259605 A\*

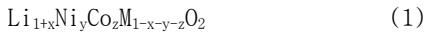
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

이하의 조성식(1)



[식 중, x는  $-0.12 \leq x \leq 0.2$ 를 만족하는 수이며, y는  $0.7 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 수이며, z는  $0.05 \leq z \leq 0.3$ 을 만족하는 수이며, M은 Mg, Al, Ti, Mn, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다]

으로 표시되는 1차 입자 및 상기 1차 입자가 응집한 2차 입자를 포함하고,

상기 1차 입자 및 상기 2차 입자가 0.1% 이상 2.0% 이하의 중량 비율로 유리(遊離) 리튬 화합물을 포함하고, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 수산화리튬의 중량이, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 탄산리튬의 중량의 60% 이하이며,

상기 2차 입자가 개기공(開氣孔)을 갖고, 수은 압입법에 의해 구해지는 세공경  $0.1\mu\text{m}$  이상  $0.5\mu\text{m}$  이하의 범위 내의 개기공 용적률이 8% 이상 16% 이하이며,

BET 비표면적이  $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$  이상  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  이하인

리튬 이온 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1차 입자 및 상기 2차 입자에 있어서의 탄산리튬의 함유량이 0.07중량% 이상 1.50중량% 이하인 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1차 입자 및 상기 2차 입자에 포함되는 상기 유리 리튬 화합물의 중량 비율이 0.1% 이상 1.0% 이하인 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1차 입자 및 상기 2차 입자의 표면에 있어서의 Ni 농도가, 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자의 중심 근방에 있어서의 Ni 농도보다도 낮은 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1차 입자의 평균 입경이  $0.1\mu\text{m}$  이상  $2\mu\text{m}$  이하인 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이온 이차전지용 양극.

## 청구항 8

제7항에 기재된 리튬 이온 이차전지용 양극을 구비하는 리튬 이온 이차전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 그것을 사용한 리튬 이온 이차전지용 양극 및 리튬 이온 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002]

리튬 이온 이차전지는, 니켈·수소 축전지나 니켈·카드뮴 축전지 등의 다른 이차전지와 비교하여, 에너지 밀도가 높고 메모리 효과가 작다는 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 전원, 선박, 철도, 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 구동 전원과 같은 중대형 전원에 이르기까지 그 용도가 확대되고 있어, 전지 성능의 추가적인 향상이 요구되고 있다. 특히, 중대형 전원으로서 전개되는 리튬 이온 이차전지에 대해서는, 저용적으로 고용량을 달성할 수 있는 고에너지 밀도를 갖는 것이 요구되고 있다.

[0003]

이러한 요청에 따라,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형 층상 구조를 갖는  $\text{LiMO}_2$ (M은, Ni, Co, Mn 등의 원소를 나타냄) 양극 활물질은, 높은 충방전 용량을 가지므로 개발이 예의 진행되고 있다. 한편, Ni의 함유량이 높은 층상 양극 활물질은, 충방전 사이클 특성, 특히 사이클에 따라 출력 특성이 저하한다는 과제가 있었다.

[0004]

그래서, 층상 양극 활물질의 충방전 사이클 특성을, 양극 활물질의 입자 표면에 존재하는 불순물량을 저감함에 의해 개선하는 기술이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 입자를 수세(水洗)하여 불순물을 제거하는 기술을 적용하여 얻어지는,  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (M=B, Al의 적어도 1종 이상,  $-0.02 \leq x \leq 0.02$ ,  $0 < y \leq 0.20$ ,  $0 < z \leq 0.10$ )로 표시되는 리튬 복합 화합물 입자 분말에 있어서, 당해 리튬 복합 화합물 입자 분말의 입자 표면을 비행 시간형 2차 이온 질량 분석 장치로 분석했을 때의, 이온 강도비  $A(\text{LiO}^-/\text{NiO}_2^-)$ 가 0.3 이하이며, 또한, 이온 강도 비  $B(\text{Li}_3\text{CO}_3^+/\text{Ni}^+)$ 가 20 이하인 것을 특징으로 하는 양극 활물질이 개시되어 있다. 그 외, 입자를 수세하는 기술을 개시하는 선행 기술로서, 특허문헌 2를 들 수 있다.

[0005]

또한, 층상 양극 활물질의 출력 특성을, 양극 활물질의 공극률이나 개기공(開氣孔) 비율을 조정함에 의해 개선하는 기술이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 3에는, 평균 입자경이  $0.01\mu\text{m}$  이상  $5\mu\text{m}$  이하인 다수의 1차 입자로 이루어지는 2차 입자에 있어서, 공극률이, 3% 이상 30% 이하이며, 개기공률이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질이 개시되어 있다.

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0006]

(특허문헌 0001) 일본국 특개2010-155775호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특개2013-026199호 공보

(특허문헌 0003) 일본국 특개2014-67546호 공보

#### 발명의 내용

##### 해결하려는 과제

[0007]

특허문헌 1에 개시된 바와 같이, 층상 양극 활물질의 입자 표면에 존재하는 불순물인 수산화리튬( $\text{LiOH}$ )이나 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )의 양을 낮게 하는 것은, 전극 제작 시의 도료의 결화를 억제하거나 충방전에 따른 전지 내에서의 부반응을 억제하거나 하는 효과가 있어, 충방전 사이클 특성을 향상시키는 것이 가능하다고 생각된다. 그러나,

총상 양극 활물질의 입자 표면에 존재하는 불순물을 저감시키기 위해, 총상 양극 활물질을 물에 분산시켜서 세정하거나 하면, 활물질 내의 Li가 용출하여 활물질 표면의 결정성이 저하하며, 저항이 증가할 우려가 있다.

[0008] 또한, 특허문헌 3에 개시된 바와 같이, 공극에 차지하는 개기공 비율을 70% 이상으로 함으로써, 양극 활물질 입자 내부에 전해액이 보다 침투할 수 있고, 입자 내부에의 리튬 이온의 확산이 촉진됨과 함께, 전해액과 양극 활물질의 접촉 면적이 커지기 때문에, 충방전 특성, 특히 출력 특성의 개선을 기대할 수 있다. 그러나, 개기공 비율을 높이는 것만으로는, 전해액과 양극 활물질의 접촉 면적이 늘어나므로, 전해액의 분해가 촉진되어서 저항이 증가해버릴 우려가 있다.

[0009] 따라서, 본 발명은, 저(低)저항이며, 고용량이며 충방전 사이클 특성이 뛰어난 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 그것을 사용한 리튬 이온 이차전지용 양극 및 리튬 이온 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질은, 이하의 조성식(1)



[식 중, x는  $-0.12 \leq x \leq 0.2$ 를 만족하는 수이며, y는  $0.7 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 수이며, z는  $0.05 \leq z \leq 0.3$ 을 만족하는 수이며, M은 Mg, Al, Ti, Mn, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다]

[0013] 으로 표시되는 1차 입자 및 상기 1차 입자가 응집한 2차 입자를 포함하고,

[0014] 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자가 0.1% 이상 2.0% 이하의 중량 비율로 유리(遊離) 리튬 화합물을 포함하고, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 수산화리튬의 중량이, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 탄산리튬의 중량의 60% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극은, 상기 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차전지는, 상기 리튬 이온 이차전지용 양극을 구비하는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 저저항이며, 고용량 및 높은 충방전 사이클 특성의 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 그것을 사용한 리튬 이온 이차전지용 양극 및 리튬 이온 이차전지를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 이온 이차전지의 일 실시형태를 나타내는 단면 모식도.

도 2는 수은 압입법에 의해 측정한 실시예1의 2차 입자의 세공 용적 분포를 나타내는 도면.

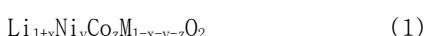
도 3은 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이온 이차전지의 용량과 충방전 사이클 특성의 관계를 나타내는 도면.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 리튬 이온 이차전지용 양극 및 리튬 이온 이차전지에 대해서 상세하게 설명한다.

[0020] 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질은, 총상 구조를 갖는 양극 활물질로서, 1차 입자 및 그 1차 입자가 응집한 2차 입자를 포함하고, 1차 입자 및 2차 입자에 포함되는 유리 리튬 화합물 중, 수산화리튬과 탄산리튬의 중량비에 특징이 있다. 또, 여기에서 유리 리튬 화합물이란, 양극 활물질로서 기능하는 화합물 이외의, 물에 용해하는 리튬 함유 화합물을 말한다. 즉, 본 명세서에 있어서, 1차 입자 및 2차 입자는, 양극 활물질로서 기능하는 화합물에 대하여, 유리 리튬 화합물도 포함한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 1차 입자 및 2차 입자에 대해서 「조성」 또는 「조성식」이라고 할 때에는, 유리 리튬 화합물을 제외하고, 양극 활물질로서 기능하는 화합물만의 「조성」 또는 「조성식」을 의미한다.

[0021] 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질은, 이하의 조성식(1)



- [0023] [식 중,  $x$ 는  $-0.12 \leq x \leq 0.2$ 를 만족하는 수이며,  $y$ 는  $0.7 \leq y \leq 0.9$ 를 만족하는 수이며,  $z$ 는  $0.05 \leq z \leq 0.3$ 을 만족하는 수이며,  $M$ 은 Mg, Al, Ti, Mn, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다]
- [0024] 으로 표시되는 1차 입자 및 상기 1차 입자가 응집한 2차 입자를 포함하고, 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자가 0.1% 이상 2.0% 이하의 중량 비율로 유리 리튬 화합물을 포함하고, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 수산화리튬의 중량이, 상기 유리 리튬 화합물에 있어서의 탄산리튬의 중량의 60% 이하이다.
- [0025] 이 층상 양극 활물질은, 충방전에 따라 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리를 반복하는 것이 가능하며, 또한 저항이 낮은 양극 활물질이다.
- [0026] 조성식(1)으로 표시되는 층상 양극 활물질은, 고용량을 기대할 수 있는 한편, Li를 일정량 이상 뺏을 때의 충방전 사이클 특성이 반드시 뛰어나지는 않다는 특징을 갖고 있다. 이 층상 양극 활물질을 사용한 리튬 이온 이차전지를 고전압까지 충전했을 경우에는, 충방전 사이클 특성이 크게 열화하므로, 통상은, 충전 종지 전압이 낮게 억제되어, 높은 이론 용량을 충분히는 살릴 수 없는 현상이 있다.
- [0027] 층상 양극 활물질의 충방전 사이클 특성을 저하시키는 요인으로서는, 층상 양극 활물질에 포함되는 유리 리튬 화합물을 들 수 있다. 유리 리튬 화합물은 탄산리튬과 수산화리튬을 주체로 하는 것으로서, 특히 수산화리튬과 전해액과의 접촉에 의한 전해액의 분해를 생각할 수 있다. 수산화리튬은 수산기를 포함하므로, 전해액에 포함되는 불소계의 전해질과 반응하여 강산인 불산(HF)을 생성하고, 또한 고전압화에 의해 전해액의 산화 분해가 촉진되어서, 전지 성능의 열화를 초래한다고 생각된다.
- [0028] 그래서, 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질에 있어서는, 고용량에 기여하는 Ni의 비율을 높게 하여 높은 충방전 용량을 유지하고, 수산화리튬과 전해액과의 접촉에 의한 전해액의 산화 분해의 진행을 억제하기 위해서, 1차 입자 및 2차 입자에 포함되는 유리 리튬 화합물의 절대량의 억제와 함께, 특히 수산화리튬의 중량을 탄산리튬의 중량보다 저하시켜서, 충방전 용량 및 충방전 사이클 특성을 개선하고 있다.
- [0029] 상기 조성식(1)에 있어서,  $x$ 는, 층상 양극 활물질( $\text{LiMO}_2$ )의 양론 비율( $\text{Li}:M:O=1:1:2$ )로부터의 Li의 과부족량을 나타내고 있다. Li의 양이 많을수록, 충전 전의 천이 금속의 가수가 높아져서, Li 탈리 시의 천이 금속의 가수 변화의 비율이 저감되므로 충방전 사이클 특성이 향상한다. 한편, Li의 양이 많을수록, 층상 양극 활물질의 충방전 용량이 저하하게 된다. 따라서,  $x$ 는 -0.12 이상 0.2 이하의 범위, 바람직하게는 -0.1 이상 0.2 이하의 범위, 특히 바람직하게는 -0.05 이상 0.1 이하의 범위로 한다.  $x$ 가 -0.12 이상의 조성으면, 충방전에 기여하기에 충분한 Li량이 확보되어, 고용량화를 도모할 수 있다. 또한,  $x$ 가 0.2 이하의 조성으면, 천이 금속의 가수 변화에 의한 전하 보상을 충분히 확보할 수 있어, 고용량과 높은 충방전 사이클 특성을 양립시키기에 특히 유효하다.
- [0030] 상기 조성식(1)에 있어서, Ni의 함유량은 0.7 이상 0.9 이하의 범위로 한다. Ni의 함유량이 0.7 이상의 조성으면, 충방전에 기여하기에 충분한 Ni량이 확보되어, 고용량화를 도모할 수 있다. 한편, Ni의 함유량이 0.9를 초과하는 조성에서는, Li 사이트의 일부가 Ni에 의해 치환되어, 충방전에 기여하기에 충분한 Li량을 확보할 수 없어, 충방전 용량이 저하할 우려가 있다. 보다 바람직하게는 0.75 이상 0.85 이하의 범위이다.
- [0031] 상기 조성식(1)에 있어서, Co의 함유량은 0.05 이상 0.3 이하의 범위로 한다. Co의 함유량이 0.05 이상의 조성으면, 층상 구조를 유지할 수 있고, 뛰어난 충방전 사이클 특성을 얻을 수 있다. 한편, Co의 함유량이 0.3을 초과하는 조성에서는, Co의 비용이 높으므로 공업적으로 불리해진다. 보다 바람직하게는 0.1 이상 0.2 이하의 범위이다.
- [0032] 상기 조성식(1)에 있어서,  $M$ 은 필수 성분이 아니며, 적의 첨가되는 그 외의 금속 원소이며, Mg, Al, Ti, Mn, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다. 조성식(1)에서는, Ni나 Co와 같은 천이 금속 원소를 함유함에 의해, 층상 양극 활물질에 있어서의 전기 화학적 활성을 확보할 수 있다. 또한,  $M$ 의 원소로서, Mg, Al, Ti, Mn, Zr, Mo 및 Nb로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 이들의 천이 금속 사이트를 치환함에 의해, 결정 구조의 안정성이나 층상 양극 활물질의 전기 화학 특성(사이클 특성 등)을 향상 시킬 수 있다.
- [0033] 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질의 1차 입자 및 2차 입자의 조성은, 염밀하게 화학량론비에 따르는 것으로 제한되지 않고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 조성이 부정비여도 되며, 결정 구조 상에 사이트 간의 치환이나 결손을 갖고 있어도 된다. 즉, 층상 화합물 구조를 유지할 수 있는 범위에서의 결정 조성의 차이에 의한 조성의 변동은 허용되는 것이다. 그 때문에, 이상적인 조성의 벨런스이면,  $M$ 의 양은

$1-x-y-z$ 가 되지만, 상기 허용 범위에 있어서 M의 양은,  $1-x-y-z$ 의 값으로부터 벗어나도 상관없다. 허용 범위는  $\pm 0.06$  정도이다. 또한 산소의 양도 층상 구조가 유지되는 범위이면 결손해 있어도 과잉이어도 상관없다.

[0034] 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 소정의 조성을 갖는 1차 입자 및 그 1차 입자가 응집한 2차 입자를 포함하고, 그들 1차 입자 및 2차 입자는 유리 리튬 화합물을 더 포함할 수 있다. 유리 리튬 화합물은, 가역적으로 Li를 삽입 탈리할 수 있는 화합물이 아니며, 적어도 탄산리튬을 포함하고, 또한 수산화리튬, 황산리튬, 질산리튬, 염화리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 화합물을 포함한다. 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 유리 리튬 화합물에 있어서의 수산화리튬의 중량이, 탄산리튬의 중량의 60% 이하이다.

[0035] 상기와 같이, 수산화리튬은 전해액에 포함되는 불소계의 전해질과 반응하면 강산인 불산(HF)을 생성하고, 또한 고전압화에 의해 전해액의 산화 분해가 촉진되어서 전지 성능이 열화하므로, 양호한 충방전 사이를 특성을 얻는 것은 곤란하다. 그래서, 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질에서는, 유리 리튬 화합물의 절대량의 억제와 함께, 특히 수산화리튬의 중량을 작게 함에 의해, 수산화리튬과 전해액과의 접촉에 의한 전해액의 분해를 억제하여 충방전 사이를 특성을 향상시키고 있다.

[0036] 유리 리튬 화합물의 중량 비율이 너무 많으면, 충방전 용량이 저하하는 경향이 있다. 또한,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 이 유리 리튬 화합물로서 소량 존재하면,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{LiHCO}_3$ 의 반응이 일어나므로, 대기 중의  $\text{CO}_2$ 나  $\text{H}_2\text{O}$ 가 결정 중의 Li와 반응하여 결정 중의 Li량이 감소하는 것을 억제할 수 있어 바람직하다. 따라서, 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질의 1차 입자 및 2차 입자에 있어서는, 유리 리튬 화합물의 중량 비율을 0.1% 이상 2.0% 이하로 한다. 보다 바람직하게는, 0.1% 이상 1.0% 이하이다. 더 바람직하게는, 0.4% 이상 0.8% 이하이다. 이 범위이면, 높은 방전 용량 특성과 높은 충방전 사이를 특성을 양립할 수 있다. 양극 활물질의 1차 입자 및 2차 입자에 있어서의 탄산리튬의 함유량은, 0.07중량% 이상 1.50중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0037] 또한, 충상 양극 활물질의 충방전 사이를 특성을 저하시키는 다른 요인으로서, 충방전에 따른 팽창 수축에 의한 2차 입자의 깨짐을 들 수 있다. 2차 입자가 깨지면, 2차 입자 표면과 전해액과의 접촉 면적이 필요 이상으로 증가하고, 전해액의 분해가 촉진되어, 전지 성능의 열화를 초래할 우려가 있다.

[0038] 그래서, 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질에 있어서는, 충방전에 따른 팽창 수축에 의한 2차 입자의 깨짐을 억제하기 위해서, 2차 입자에, 공극이 입자 표면과 연결된 개기공을 마련하고, 또한, 수은 압입법에 의해 구해지는 세공경  $0.1\mu\text{m}$  이상  $0.5\mu\text{m}$  이하의 범위 내의 개기공 용적률(2차 입자의 겉보기 체적에 차지하는, 세공경  $0.1\mu\text{m}$  이상  $0.5\mu\text{m}$  이하의 개기공의 합계 용적의 비율)이, 7% 이상 20% 이하인 것이 바람직하다. 개기공 용적률이 너무 작으면, 충방전에 따른 2차 입자의 깨짐을 억제하는 것은 어렵다. 한편, 개기공 용적률이 너무 크면, 전극 내의 양극 활물질의 비율이 작아져, 높은 충방전 용량을 얻는 것은 어렵다. 그래서, 상기 한 바와 같이 2차 입자의 개기공 용적률은 7% 이상 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8% 이상 16% 이하이다. 이 범위 내이면, 높은 충방전 용량 특성과, 높은 충방전 사이를 특성을 양립할 수 있다.

[0039] 2차 입자 내의 공극에는 입자 표면까지 연결되어 있는 개기공과, 입자 표면에는 연결되어 있지 않은 폐기공의 2종류가 존재한다. 이 중 폐기공은 충방전에 관여하기 어렵기 때문에, 개기공률을 제어하는 것이 유효하다.

[0040] 또한, 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 1차 입자 및 2차 입자의 표면의 Ni 농도가, 중심 근방의 Ni 농도보다도 낮은 것이 바람직하다. 여기에서, 「표면」이란, 1차 입자 및 2차 입자의 최표면으로부터 깊이  $20\text{nm}$ 까지의 영역을 말하고, 「중심 근방」이란, 1차 입자 및 2차 입자의 직경을 100%라고 했을 때에 입자의 중심 부분의 50%의 영역을 말한다. Ni 농도는, 상기 각 영역에서의 평균 농도이다. Ni는 충전 시에는 불안정한 전하 상태가 되고, 전해액의 산화 분해를 촉진하여 전지 성능의 열화를 초래할 우려가 있기 때문에, 표면 근방만 농도가 낮게 되어 있는 것이 바람직하다. 여기에서, 농도가 「낮다」는 것은, 표면에 있어서의  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})$ 의 값(원자비)이 중심 근방에 있어서의  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})$ 의 값(원자비)에 비하여 적어도 0.01 낮은 것을 말한다.

[0041] 또, 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 입자의 결정 구조는, X선 회절법(X-ray diffraction; XRD) 등으로 확인할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 입자의 평균 조성(이 경우, 양극 활물질로서 기능하는 화합물과 유리 리튬 화합물을 합한 평균 조성을 말함)은, 고주파 유도 결합 플라스마(Inductively Coupled Plasma; ICP), 원자 흡광 분석(Atomic Absorption Spectrometry; AAS) 등으로 확인할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 입자에 있어서의 원소 분포는, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법(Time of flight-secondary ion mass spectrometer; TOF-SIMS), 오제 전자 분광(Auger Electron Spectroscopy; AES), X선 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS), 투과 전자

현미경-전자 에너지 손실 분광(Transmission Electron Microscopy-Electron Energy Loss Spectroscopy; TEM-EELS) 등으로 확인할 수 있다.

[0042] 또한, 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 개기공 용적은, 수은 압입법을 사용하여 측정한다. 수은 압입법에서는, 애초에 입자 표면과 연결된 공극(개기공)만 측정되고, 폐기공은 측정되지 않는다. 또한, 측정값이 2차 입자 간의 공극을 포함하지 않도록 할 필요가 있기 때문에, 본 실시형태에 있어서는 세공경  $0.1\mu\text{m}$  이상  $0.5\mu\text{m}$  이하의 범위 내의 개기공 용적을 측정한다. 이와 같이 측정된 개기공 용적(단위 중량당)과, 2차 입자의 겉보기 밀도와의 곱으로 개기공 용적률을 산출할 수 있다.

[0043] 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 1차 입자 및 2차 입자에 있어서의 유리 리튬 화합물의 정량은, 적정법(Titration Method), 가열 발생 가스 분석(Temperature Programmed Desorption-Mass Spectrometry; TPD-MS), 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography; IC) 등에 의해 확인할 수 있다. 또, 그리고, ICP 등에 의해 측정한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 입자의 평균 조성과, 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터, 조성식 (1)에 있어서의 「 $1+x$ 」의 값을 산출할 수 있다.

[0044] 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경은,  $0.1\mu\text{m}$  이상  $2\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 평균 입경을  $2\mu\text{m}$  이하로 함에 의해, 양극에 있어서의 양극 활물질의 충전성이 개선하고, 양호한 에너지 밀도를 달성할 수 있다. 또한, 양극 활물질은, 제조된 1차 입자를, 건식 조립 또는 습식 조립에 의해 조립(造粒)함으로써 2차 입자화해도 된다. 조립 수단으로서는, 예를 들면, 스프레이 드라이어나 전동 유동층 장치 등의 조립기를 이용할 수 있다. 2차 입자의 평균 입경은,  $5\mu\text{m}$  이상  $50\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다.

[0045] 평균 입경은, 주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)이나, 투과형 전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)에 의한 관찰에 의거하여 측정할 수 있다. 관찰에 의해, 입자경이 중앙값에 가까운 순으로 10개의 1차 입자 및 2차 입자를 추출하고, 이들의 입자경의 각종 평균을 산출함에 의해 평균 입경으로 한다. 또, 입자경은, 관찰된 전자 현미경상에 있어서의 입자의 장경과 단경의 평균값으로서 구할 수 있다.

[0046] 본 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 BET 비표면적은,  $0.2\text{m}^2/\text{g}$  이상  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  이하로 하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는  $0.2\text{m}^2/\text{g}$  이상  $1.0\text{m}^2/\text{g}$  이하이다. BET 비표면적을  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  이하, 바람직하게는  $1.0\text{m}^2/\text{g}$  이하로 함에 의해, 양극에 있어서의 양극 활물질의 충전성이 개선하고, 양호한 에너지 밀도를 달성할 수 있다. BET 비표면적은, 자동 비표면적 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다.

[0047] 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법에 대하여 설명한다. 양극 활물질은, 일반적인 양극 활물질의 제조 방법에 준하여 제조할 수 있고, 이러한 제조 방법으로서는, 예를 들면, 고상법(固相法), 공침법, 출겔법, 수열법(水熱法) 등을 들 수 있다.

[0048] 고상법을 사용한 양극 활물질의 제조에서는, 원료의 Li 함유 화합물, Ni 함유 화합물, Co 함유 화합물 및 M 함유 화합물 등을 소정의 원소 조성이 되는 비율로 청량하고, 분쇄 및 혼합하여 원료 분말을 조제한다. Li 함유 화합물로서는, 예를 들면, 아세트산리튬, 질산리튬, 탄산리튬, 수산화리튬, 염화리튬, 황산리튬 등을 사용할 수 있지만, 탄산리튬, 수산화리튬을 사용하는 것이 바람직하다. Ni 및 Co의 함유 화합물로서는, 예를 들면, 산화물, 수산화물, 탄산염, 황산염, 아세트산염 등을 사용할 수 있지만, 산화물, 수산화물, 탄산염을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, M 함유 화합물로서는, 예를 들면, 아세트산염, 질산염, 탄산염, 황산염, 산화물, 수산화물 등을 사용할 수 있지만, 탄산염, 산화물, 수산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 원료 분말을 조제하는 분쇄, 혼합에는, 건식 분쇄 및 습식 분쇄 중 어느 방식도 사용할 수 있다. 분쇄 수단으로서는, 예를 들면, 볼밀, 비드밀, 유성형 볼밀, 애트라이터, 제트밀 등의 분쇄기를 이용할 수 있다.

[0050] 조제된 원료 분말은, 소성함에 의해 양극 활물질의 1차 입자가 된다. 원료 분말의 소성은, 가소성함에 의해 원료 화합물을 열분해시키고, 본소성함에 의해 소결시키는 것이 바람직하다. 또한, 본소성 전에 적의 해쇄 및 분급해도 된다. 가소성에 있어서의 가열 온도는, 예를 들면,  $400^\circ\text{C}$  이상  $700^\circ\text{C}$  이하 정도, 본소성에 있어서의 가열 온도는, 예를 들면,  $700^\circ\text{C}$  이상  $900^\circ\text{C}$  이하, 바람직하게는  $750^\circ\text{C}$  이상  $850^\circ\text{C}$  이하로 한다. 이러한 온도 범위이면, 양극 활물질의 분해나 성분의 휘발을 피하면서, 결정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 가소성에 있어서의 소성 시간은, 2시간 이상 24시간 이하, 바람직하게는 4시간 이상 16시간 이하이며, 본소성에 있어서의 소성 시간은, 2시간 이상 24시간 이하, 바람직하게는 4시간 이상 16시간 이하로 한다. 소성은, 복수회를 반복 행해도 된다. 또한, 본 발명에 있어서, 소성 후의 수세는 불필요하다.

[0051] 소성의 분위기는, 불활성 가스 분위기 및 산화 가스 분위기 중 어느 것이어도 좋지만, 산소, 공기 등의 산화 가스 분위기로 하는 것이 바람직하다. 산화 가스 분위기에서 소성을 행함에 의해, 원료 화합물의 불완전한 열분

해에 의한 불순물의 혼입을 피할 수 있고, 또한 결정성을 향상시킬 수 있다. 또, 소성된 입자는, 제냉이나 공냉해도 되며, 액체 질소 등을 사용하여 급냉해도 된다.

[0052] 특히, 본 발명에 있어서는, 1차 입자 및 2차 입자에 포함되는 유리 리튬 화합물이 0.1% 이상 2.0% 이하이며, 또한 유리 리튬 화합물에 있어서의 수산화리튬의 중량이, 탄산리튬의 중량의 60% 이하인 것을 특징으로 한다. 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을 제조하는 것에 있어서는, 원료 분말의 조성을 조정하거나, 소성 조건을 변경함에 의해 상기 「0.1% 이상 2.0% 이하」 및 「60% 이하」를 실현할 수 있다. 예를 들면, Li 함유 화합물로서 탄산리튬을 사용하는 경우에는 소성 조건을 산소 분위기로 하고, Li 함유 화합물로서 수산화리튬을 사용하는 경우에는, 본소성 후의 공냉을 탄산가스 분위기로 함에 의해 수산화리튬의 중량을 60% 이하로 하는 것이 가능하지만, 이 방법에 한정되는 것은 아니다. 또, 본 발명에 있어서, 1차 입자 및 2차 입자에 포함되는 유리 리튬 화합물의 정량값은, 본소성 후, 대기 중에 방치되는 시간이 10시간 이내의 조건에서 측정된 값을 채용하는 것으로 한다. 10시간을 초과하면, 대기 중에서 수산화리튬이 탄산리튬으로 변화하여 탄소 함유량이 많아지는 경향이 드러나기 때문이다.

[0053] 또한, 개기공 용적률은, 스프레이 드라이어나 전동 유동층 장치 등의 조립기를 사용하여 1차 입자를 조립할 때의 조립 조건이나, 소성 공정에서의 소성 온도의 조건을 적의 설정함에 의해 조정할 수 있다. 예를 들면, 소성 온도를 높게 함에 의해 1차 입자의 소결이 진행되어서 개기공 용적률이 감소하고, 반대로 소성 온도를 낮게 함에 의해 개기공 용적률은 증가한다. 또, 조립은, 소성 공정 후에 행해도 되며, 혹은 원료 분말을 분쇄 혼합한 후에 행해도 된다.

[0054] 이상과 같이 하여 제조된 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질은, 리튬 이온 이차전지용 양극의 재료로서 사용된다.

[0055] 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극은, 주로, 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 도전재 및 결착제를 포함하는 양극 합재층과, 양극 합재층이 도공된 양극 집전체를 구비한다.

[0056] 도전재로서는, 일반적인 리튬 이온 이차전지에 사용되고 있는 도전재를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 흑연 분말, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙 등의 탄소 입자나 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 도전재는, 예를 들면, 양극 합재층 전체의 질량에 대하여 3질량% 이상 10질량% 이하 정도가 되는 양을 사용하면 된다.

[0057] 결착제로서는, 일반적인 리튬 이온 이차전지에 사용되고 있는 결착제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 결착제는, 예를 들면, 양극 합재층 전체의 질량에 대하여 2질량% 이상 10질량% 이하 정도가 되는 양을 사용하면 된다.

[0058] 양극 집전체로서는, 알루미늄제 또는 알루미늄 합금제의 박, 익스팬드 메탈, 편칭 메탈 등을 사용할 수 있다. 박에 대해서는, 예를 들면,  $8\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  이하 정도의 두께로 하면 된다.

[0059] 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극은, 상기의 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을 사용하여, 일반적인 양극의 제조 방법에 준하여 제조할 수 있다. 리튬 이온 이차전지용 양극의 제조 방법의 일례는, 양극 합재 조제 공정, 양극 합재 도공 공정, 성형 공정을 포함한다.

[0060] 양극 합재 조제 공정에서는, 재료가 되는 양극 활물질, 도전재, 결착제를 용매 중에서 혼합함으로써 슬러리상의 양극 합재를 조제한다. 용매로서는, 결착제의 종류에 따라, N-메틸피롤리돈, 물, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 디메틸설폐시드, 테트라히드로퓨란 등에서 선택할 수 있다. 재료를 혼합하는 교반 수단으로서는, 예를 들면, 플래너터리 믹서, 디스퍼 믹서, 자전·공전 믹서 등을 들 수 있다.

[0061] 양극 합재 도공 공정에서는, 조제된 슬러리상의 양극 합재를 양극 집전체 상에 도포한 후, 열처리에 의해 용매 건조시킴에 의해 양극 합재층을 형성한다. 양극 합재를 도포하는 도공 수단으로서는, 예를 들면, 바코터, 닉터블레이드, 롤 전사기 등을 들 수 있다.

[0062] 성형 공정에서는, 건조시킨 양극 합재층을 롤 프레스 등에 의해 가압 성형하고, 필요에 따라 양극 집전체와 함께 재단함에 의해, 소망의 형상의 리튬 이온 이차전지용 양극으로 한다. 양극 집전체 상에 형성되는 양극 합재층의 두께는, 예를 들면,  $50\mu\text{m}$  이상  $300\mu\text{m}$  이하 정도로 하면 된다.

[0063] 이상과 같이 하여 제조된 리튬 이온 이차전지용 양극은, 리튬 이온 이차전지의 재료로서 사용된다. 본 실시형

태에 따른 리튬 이온 이차전지는, 주로, 리튬 이온 이차전지용 양극, 리튬 이온 이차전지용 음극, 세퍼레이터, 비수전해액을 포함하고, 이들이 원통형, 각형, 베른형, 라미네이트 시트형 등의 각종의 형상의 외장체에 수용된 구성이 된다.

[0064] 도 1은, 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지의 일례를 나타내는 단면 모식도이다. 도 1은 원통형의 리튬 이온 이차전지를 예시하고 있으며, 이 리튬 이온 이차전지(10)는, 양극 집전체의 양 표면에 양극 합재가 도공된 양극(1)과, 음극 집전체의 양 표면에 음극 합재가 도공된 음극(2)과, 양극(1) 및 음극(2)의 사이에 개장(介裝)된 세퍼레이터(3)로 이루어지는 전극군을 구비하고 있다. 양극(1) 및 음극(2)은, 세퍼레이터(3)를 개재하여 권회되고, 원통형의 전지캔(4)에 수용되어 있다. 또한, 양극(1)은, 양극 리드편(7)을 개재하여 밀폐 덮개(6)와 전기적으로 접속되고, 음극(2)은, 음극 리드편(5)을 개재하여 전지캔(4)과 전기적으로 접속되고, 양극 리드편(7)과 음극(2), 음극 리드편(5)과 양극(1)의 사이에는, 각각 에폭시 수지 등을 재질로 하는 절연판(9)이 배설되어 전기적으로 절연되어 있다. 각 리드편은, 각각의 집전체와 같은 재질로 이루어지는 전류 인출용의 부재이며, 스롯 용접 또는 초음파 용접에 의해 각 집전체와 접합되어 있다. 또한, 전지캔(4)은, 내부에 비수전해액이 주입된 후, 고무 등의 셀재(8)로 밀봉되고, 정부(頂部)가 밀폐 덮개(6)로 봉지되는 구조로 되어 있다.

[0065] 리튬 이온 이차전지용 음극으로서는, 일반적인 리튬 이온 이차전지에 사용되고 있는 음극 활물질 및 음극 집전체로 구성할 수 있다.

[0066] 음극 활물질로서는, 예를 들면, 금속 리튬, 탄소 재료, 금속 재료, 금속 산화물 재료 등의 1종 이상을 사용할 수 있다. 탄소 재료로서는, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연류나, 코크스, 퍼치 등의 탄화물류나, 비정질 탄소나, 탄소 섬유 등이 있다. 또한, 금속 재료로서는, 리튬, 실리콘, 주석, 알루미늄, 인듐, 갈륨, 마그네슘이나 이들의 합금, 금속 산화물 재료로서는, 주석, 규소 등을 포함하는 금속 산화물이 있다.

[0067] 이 리튬 이온 이차전지용 음극에는, 필요에 따라, 상기의 리튬 이온 이차전지용 양극에 있어서 사용되는 결착제, 도전재와 동종의 군에서 선택되는 것을 사용해도 된다. 결착제는, 예를 들면, 음극 합재층 전체의 질량에 대하여 5질량% 정도가 되는 양을 사용하면 된다.

[0068] 음극 집전체로서는, 구리제 또는 니켈제의 박, 익스팬드 메탈, 편칭 메탈 등을 사용할 수 있다. 박에 대해서는, 예를 들면,  $5\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  이하 정도의 두께로 하면 된다.

[0069] 리튬 이온 이차전지용 음극은, 리튬 이온 이차전지용 양극과 같이, 음극 활물질과 결착제를 혼합한 음극 합재를 음극 집전체 상에 도공하고, 가압 성형하고, 필요에 따라 재단함에 의해 제조된다. 음극 집전체 상에 형성되는 음극 합재층의 두께는, 예를 들면,  $20\mu\text{m}$  이상  $150\mu\text{m}$  이하 정도로 하면 된다.

[0070] 세퍼레이터로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌-폴리프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리아미드 수지, 아라미드 수지 등의 미공성 필름이나 부직포 등을 사용할 수 있다.

[0071] 비수전해액으로서는,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  등의 리튬염을 비수용매에 용해시킨 용액을 사용할 수 있다. 비수전해액에 있어서의 리튬염의 농도는, 0.7M 이상 1.5M 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0072] 비수용매로서는, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸아세테이트, 디메톡시에탄 등을 사용할 수 있다. 또한, 비수전해액에는, 전해액의 산화 분해 및 환원 분해의 억제, 금속 원소의 석출 방지, 이온 전도성의 향상, 난연성의 향상 등을 목적으로 하여, 각종의 첨가제를 첨가할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들면, 전해액의 분해를 억제하는 1,3-프로판설톤, 1,4-부탄설톤 등이나, 전해액의 보존성을 향상시키는 불용성 폴리아디프산 무수물, 헥사히드로무수프탈산 등이나, 난연성을 향상시키는 불소 치환 알킬붕소 등이 있다.

[0073] 이상의 구성을 갖는 본 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지는, 예를 들면, 휴대 전자 기기나 가정용 전기 기기 등의 소형 전원, 전력 저장 장치, 무정전 전원 장치, 전력 평준화 장치 등의 정치용 전원이나, 선박, 철도, 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 구동 전원으로서 사용할 수 있다.

[0074] [실시예]

[0075] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명에 대해서 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위는 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0076] (실시예1)

- [0077] 실시예1에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이, 몰농도비로, 1.03:0.75:0.15:0.10이 되도록 칭량하고, 이들을 습식 분쇄 및 혼합하여 원료 분말을 조제했다. 얻어진 원료 분말을, 스프레이 드라이어로 분무 건조한 후, 고순도 알루미나 용기에 투입하고, 산소 기류하에 있어서 600°C에서 12시간의 가소성을 행했다. 그리고, 얻어진 가소성체를 공냉하고, 해쇄한 후, 다시 고순도 알루미나 용기에 투입하여, 산소 기류하에 있어서 780°C에서 8시간의 본소성을 행했다. 그리고, 얻어진 소성체를 공냉하여, 해쇄 및 분급했다.
- [0078] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석했다. X선 회절 장치(리가크제 RINTIII)를 사용하고, CuK $\alpha$  선을 사용하여 측정한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다. ICP에 의해 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 1.00:0.75:0.15:0.10이었다.
- [0079] 적정법을 사용하여 총 유리 리튬 화합물량을 정량하고, 또한 IC법을 사용하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>량을 정량하고 나머지는 모두 LiOH라고 가정하여 LiOH량을 정량한 결과, LiOH는 0.08중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.49중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 16%인 것을 알 수 있었다. 리튬 원료로서 탄산염을 사용하고 있으며, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 이외에는 대기 중의 수분과 반응하여 형성되는 LiOH로서 존재할 가능성이 가장 높으므로, 총 유리 리튬 화합물 중 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 이외에는 모두 LiOH라는 상기의 가정은 타당하다. ICP에 의해 측정한 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.984</sub>Ni<sub>0.75</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0080] 또한, 도 2에, 수은 압입법에 의해 측정한 2차 입자의 세공 용적 분포를 나타낸다. 측정 장치는 마이크로메리티스제 오토포아9520형을 사용했다. 세공경 0.1 $\mu$ m 이상 0.5 $\mu$ m 이하의 범위 내의 개기공 용적은 0.404m<sup>3</sup>/g이며, 2차 입자의 겉보기 밀도 3.58g/m<sup>3</sup>이었으므로, 개기공 용적률은 14%인 것을 알 수 있었다.
- [0081] 또한, 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경을 산출했다. SEM(히타치하이테크놀러지즈제 S-4300)을 사용하여, 가속 전압 5kV, 배율 10k로 관찰하고, 10개의 1차 입자의 평균 입자경을 평균 입경으로서 산출한 결과, 평균 입경은 0.6 $\mu$ m였다.
- [0082] 또한, 양극 활물질의 BET 비표면적을 측정했다. 자동 비표면적/세공 분포 측정 장치(BEL제 BELSORP-mini)를 사용하여, 흡탈착 등온 곡선으로부터 Langmuir법에 의해 비표면적을 산출한 결과, BET 비표면적은 0.5m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0083] 다음으로, 얻어진 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 리튬 이온 이차전지를 제작했다. 처음에, 얻어진 90질량부의 양극 활물질과, 6질량부의 도전제와, 4질량부의 결착제를 용매 중에서 혼합하고, 플래너터리 믹서를 사용하여 3시간 교반하여 양극 합재를 조제했다. 또, 도전제로서는 탄소 입자의 분말을 사용하고, 결착제로서는 폴리불화비닐리덴을 사용하고, 용매로서는 N-메틸피롤리돈을 사용했다. 이어서, 얻어진 양극 합재를 블레이드 코터를 사용하여, 두께 15 $\mu$ m의 알루미늄제의 박인 양극 집전체의 편면에 도포한 후, 롤 프레스를 사용하여, 합재 밀도가 2.70g/cm<sup>3</sup>이 되도록 가압하고, 직경 15mm의 원판상으로 편평하여, 리튬 이온 이차전지용 양극으로 했다.
- [0084] 음극은 금속 리튬을 사용하여 제작했다. 비수전해액으로서는, 체적비 1:2의 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와의 혼합 용매에, LiPF<sub>6</sub>을 1.0mol/L의 농도로 용해시킨 것을 사용하여, 실시예1에 따른 리튬 이온 이차전지를 제작했다.
- [0085] 다음으로, 제작한 리튬 이온 이차전지에 대해서, 충방전 시험을 행하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 또, 충방전 시험은, 25°C의 환경 온도하에서 행했다.
- [0086] 방전 용량 특성에 대해서는, 이하의 순서로 구했다. 충방전의 조건은, 충전에 대해서는, 0.2C 상당의 전류로 상한 전압 4.3V까지 정전류 저전압 충전으로 하고, 방전에 대해서는, 충전 후에 30분간 휴지한 후, 0.2C 상당의 정전류로 하한 전압 3.0V까지의 방전으로 했다. 이 충방전 사이클을 계 2사이클 반복했다. 그리고, 2사이클째의 0.2C 방전 용량을 양극 활물질의 중량당의 값으로서 방전 용량 특성을 평가했다.
- [0087] 충방전 사이클 특성에 대해서는, 이하의 순서로 구했다. 방전 용량 특성을 평가한 후, 1C 상당의 전류로 상한 전압 4.3V까지 정전류 저전압 충전하고, 10분 간의 휴지 후, 1.0C 상당의 정전류로 하한 전압 3.0V까지 방전했다. 이 충방전 사이클을 계 47사이클 반복한 후, 0.2C 상당의 전류로 상한 전압 4.3V까지 정전류 저전압 충전하고, 30분 간의 휴지 후, 0.2C 상당의 정전류로 하한 전압 3.0V까지 방전했다. 그리고, 방전 용량 특성에 대한, 50사이클째의 0.2C 방전 용량의 분율을 사이클 용량 유지율로서 산출하고, 충방전 사이클 특성을 평가했다.

- [0088] 그 결과, 실시예1에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 191Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 92%였다.
- [0089] (실시예2)
- [0090] 실시예2에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이 몰농도비로 1.03:0.80:0.10:0.10이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0091] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 충상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0092] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 1.00:0.80:0.10:0.10이었다.
- [0093] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.13중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.56중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 23%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.980</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0094] 또한, 개기공 용적률은 16%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.6μm, BET 비표면적은 0.5m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0095] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예2에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예2에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 198Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 89%였다.
- [0096] (실시예3)
- [0097] 본소성의 온도를 760°C로 한 것 외에는, 실시예2와 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0098] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 1.00:0.80:0.10:0.10이었다.
- [0099] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.16중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.59중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 27%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.978</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0100] 또한, 개기공 용적률은 23%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.5μm, BET 비표면적은 1.5m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0101] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예3에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예3에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 202Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 86%였다.
- [0102] (실시예4)
- [0103] 실시예4에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈 및 탄산코발트를, Li:Ni:Co가 몰농도비로 1.03:0.85:0.15가 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0104] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 충상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0105] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co는 1.00:0.85:0.15였다.
- [0106] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.20중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.60중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 33%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.976</sub>Ni<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0107] 또한, 개기공 용적률은 14%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.6μm, BET 비표면적은 0.5m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0108] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예4에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예4에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 205Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 85%였다.
- [0109] (실시예5)

- [0110] 실시예5에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈 및 탄산코발트를, Li:Ni:Co가 몰농도비로 1.13:0.80:0.10이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0111] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0112] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co는 1.10:0.80:0.10이었다.
- [0113] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.20중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.80중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 25%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>1.071</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0114] 또한, 개기공 용적률은 8%였다. 1차 입자의 평균 입경은 1.0μm, BET 비표면적은 0.2m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0115] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예5에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예5에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 186Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 80%였다.
- [0116] (실시예6)
- [0117] 실시예6에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 수산화알루미늄을, Li:Ni:Co:Al이 몰농도비로 1.03:0.70:0.20:0.10이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0118] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0119] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Al은 1.00:0.70:0.20:0.10이었다.
- [0120] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.04중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.36중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 11%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.989</sub>Ni<sub>0.70</sub>Co<sub>0.20</sub>Al<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0121] 또한, 개기공 용적률은 12%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.6μm, BET 비표면적은 0.5m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0122] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예6에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예6에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 187Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 92%였다.
- [0123] (실시예7)
- [0124] 실시예7에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이 몰농도비로 0.98:0.75:0.20:0.10이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0125] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0126] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 0.95:0.75:0.20:0.10이었다.
- [0127] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.28중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.53중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 53%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.925</sub>Ni<sub>0.75</sub>Co<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0128] 또한, 개기공 용적률은 11%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.4μm, BET 비표면적은 0.7m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0129] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예7에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예7에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 180Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 84%였다.
- [0130] (실시예8)

- [0131] 실시예8에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 수산화마그네슘을, Li:Ni:Co:Mg이 몰농도비로 1.03:0.80:0.19:0.01이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0132] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0133] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mg은 1.00:0.80:0.19:0.01이었다.
- [0134] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.15중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.53중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 28%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.980</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.19</sub>Mg<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0135] 또한, 개기공 용적률은 14%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.3μm, BET 비표면적은 0.8m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0136] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예8에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예8에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 195Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 90%였다.
- [0137] (실시예9)
- [0138] 실시예9에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 산화티타늄을, Li:Ni:Co:Ti가 몰농도비로 1.03:0.80:0.19:0.01이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0139] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0140] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Ti는 1.00:0.80:0.19:0.01이었다.
- [0141] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.12중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.56중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 21%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.980</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.19</sub>Ti<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0142] 또한, 개기공 용적률은 8%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.5μm, BET 비표면적은 0.4m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0143] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예9에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예9에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 202Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 88%였다.
- [0144] (실시예10)
- [0145] 실시예10에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 산화지르코늄을, Li:Ni:Co:Zr가 몰농도비로 1.03:0.80:0.19:0.01이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0146] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0147] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Zr는 1.00:0.80:0.19:0.01이었다.
- [0148] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.17중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.55중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 31%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.979</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.19</sub>Zr<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0149] 또한, 개기공 용적률은 11%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.5μm, BET 비표면적은 0.4m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0150] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예10에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예10에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 199Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 90%였다.
- [0151] (실시예11)

- [0152] 실시예11에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 산화몰리브덴을, Li:Ni:Co:Mo가 몰농도비로 1.03:0.80:0.19:0.01이 되도록 칭량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0153] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0154] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mo는 1.00:0.80:0.19:0.01이었다.
- [0155] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.23중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.72중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 32%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.972</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.19</sub>Mo<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0156] 또한, 개기공 용적률은 14%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.4μm, BET 비표면적은 0.7m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0157] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예11에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예11에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 193Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 86%였다.
- [0158] (실시예12)
- [0159] 실시예12에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 산화니오븀을, Li:Ni:Co:Nb가 몰농도비로 1.03:0.80:0.19:0.01이 되도록 칭량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.
- [0160] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0161] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Nb는 1.00:0.80:0.19:0.01이었다.
- [0162] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.15중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.60중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 25%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.978</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.19</sub>Nb<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>였다.
- [0163] 또한, 개기공 용적률은 14%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.4μm, BET 비표면적은 0.7m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0164] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예12에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예12에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 188Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 87%였다.
- [0165] (실시예13)
- [0166] 실시예13에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이, 몰농도비로, 1.00:0.80:0.10:0.10이 되도록 칭량하고, 코어 입자를 실시예1과 같은 순서로 제작했다. 코어 입자의 평균 입경은 0.6μm였다. 또한, 탄산리튬, 탄산니켈 및 탄산망간을, Li:Ni:Mn이 몰농도비로 1.22:0.2:0.6이 되도록 칭량하고, 이들을 습식 분쇄 및 혼합하여 원료 분말을 조제했다. 얻어진 원료 분말을 건조한 후, 고순도 알루미나 용기에 투입하고, 대기 중에 있어서 700°C에서 12시간의 열처리를 행했다. 그리고, 얻어진 가소성체를 공냉하여, 해설했다.
- [0167] 가소성체의 1차 입자의 평균 입경을 코어 입자와 같이 산출한 결과, 평균 입경은 0.05μm였다. 다음으로, 양극 활물질 코어 입자와 가소성체의 입자를 중량비로 98:2가 되도록 칭량하고, 이들을 습식 혼합한 후, 이 용액을 분무 건조하여 코어 입자의 표면에 가소성체의 입자를 부착시켰다. 이어서, 얻어진 입자를 고순도 알루미나 용기에 투입하고, 산소 기류하에 있어서 800°C에서 1시간 가열 처리함에 의해, 실시예13에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을 제조했다.
- [0168] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.
- [0169] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 1.01:0.78:0.10:0.11이었다.
- [0170] 다음으로, 양극 활물질의 표면 및 중심 근방의 원소 분석을 행했다. 제조한 양극 활물질의 시료는, 연마기(gatan사제, 600형)를 사용하여, 아르곤 이온 에칭에 의해 박편화한 후, 원소 분석에 제공했다. 표면에 있어서

의 원자의 농도 분포 등의 원소 분석은, 에너지 손실 분광법(이하, EELS로 약칭함)(gatan사제, Enfina)을 구비한 전계 방출형 투과형 전자 현미경(히타치세이사쿠쇼제, HF-2000(이하, TEM으로 약칭함))을 사용하여, 가속 전압 200kV로 측정하여 확인했다. 또, 원소 분포는 이 외에, TEM과 X선 분석 장치(EDS)를 조합시킨 TEM-EDS나, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS), 오제 전자 분광법(AES) 등으로 확인하는 것이 가능하다.

[0171] Ni/(Ni+Co+Mn) 농도비(원자비)는, 양극 활물질의 최표면으로부터 깊이 20nm까지의 영역에 있어서 약 0.65이며, 깊이 20nm부터 깊이 60nm까지의 영역에 있어서 약 0.70이며, 최표면으로부터 깊이 90nm를 초과하는 영역에 있어서는 약 0.80이었다. 최표면으로부터 깊이 90nm를 초과하는 영역에서는 Ni/(Ni+Co+Mn) 농도비는 일정해지므로, 중심 근방에 있어서의 Ni/(Ni+Co+Mn) 농도비도 약 0.80이라고 추정된다. 따라서, 표면은 중심 근방과 비교하여 Ni/(Ni+Co+Mn) 농도비가 낮게 되어 있는 것이 확인되었다.

[0172] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.02중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.08중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 25%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>1.007</sub>Ni<sub>0.78</sub>Co<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.11</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0173] 또한, 개기공 용적률은 8%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.5μm, BET 비표면적은 0.4m<sup>2</sup>/g이었다.

[0174] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예13에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예13에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 187Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 94%였다.

[0175] (실시예14)

[0176] 실시예14에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈 및 탄산코발트를, Li:Ni:Co가 몰농도비로 1.22:0.70:0.10이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0177] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0178] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co는 1.20:0.70:0.10이었다.

[0179] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.22중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 1.1중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 20%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>1.162</sub>Ni<sub>0.70</sub>Co<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0180] 또한, 개기공 용적률은 10%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.2μm, BET 비표면적은 1.0m<sup>2</sup>/g이었다.

[0181] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예14에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예14에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 175Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 85%였다.

[0182] (실시예15)

[0183] 실시예15에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이 몰농도비로 0.92:0.80:0.20:0.10이 되도록 청량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0184] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0185] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 0.90:0.80:0.20:0.10이었다.

[0186] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.10중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.45중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 22%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.884</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0187] 또한, 개기공 용적률은 17%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.4μm, BET 비표면적은 0.7m<sup>2</sup>/g이었다.

[0188] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예15에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예15에 따른 리튬 이

온 이차전지의 방전 용량 특성은 181Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 83%였다.

[0189] (실시예16)

[0190] 실시예16에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 본소성 온도를 800°C로 한 점 이외에는 실시예2와 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0191] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0192] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은, 1.00:0.80:0.10:0.10이었다.

[0193] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.31중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 1.50중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 21%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.948</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0194] 또한, 개기공 용적률은 20%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.1μm, BET 비표면적은 1.8m<sup>2</sup>/g이었다.

[0195] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예16에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예16에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 182Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 80%였다.

[0196] (실시예17)

[0197] 실시예17에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 본소성 온도를 900°C로 한 점 이외에는 실시예2와 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0198] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0199] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 1.00:0.80:0.10:0.10이었다.

[0200] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.08중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.15중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 53%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.993</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0201] 또한, 개기공 용적률은 7%였다. 1차 입자의 평균 입경은 2.4μm, BET 비표면적은 0.1m<sup>2</sup>/g이었다.

[0202] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예17에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예17에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 184Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 80%였다.

[0203] (실시예18)

[0204] 실시예18에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 처음에, 원료의 수산화리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이 몰농도비로 1.05:0.80:0.10:0.10이 되도록 칭량하고, 본소성 온도를 750°C로 하고, 얻어진 소성체를 CO<sub>2</sub> 분위기 중에서 공냉한 것 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0205] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0206] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은, 1.00:0.80:0.10:0.10이었다.

[0207] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.24중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.65중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 37%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.973</sub>Ni<sub>0.80</sub>Co<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0208] 또한, 개기공 용적률은 11%였다. 1차 입자의 평균 입경은 1.0μm, BET 비표면적은 0.2m<sup>2</sup>/g이었다.

[0209] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 실시예18에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 실시예18에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 196Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 85%였다.

## [0210] (비)교예1)

[0211] 비교예1에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 또, 비교예1에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질은, 실시예와 비교하여 Ni의 비율이 낮은 조성으로 이루어진다.

[0212] 처음에, 원료의 탄산리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이 몰농도비로 1.02:0.60:0.20:0.20이 되도록 칭량한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0213] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0214] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 1.00:0.60:0.20:0.20이었다.

[0215] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.05중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.12중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 42%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.995</sub>Ni<sub>0.60</sub>Co<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0216] 또한, 개기공 용적률은 5%였다. 1차 입자의 평균 입경은 0.6μm, BET 비표면적은 0.5m<sup>2</sup>/g이었다.

[0217] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 비교예1에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 비교예1에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 170Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 93%였다.

## [0218] (비)교예2)

[0219] 비교예2에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 또, 비교예2에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질은, 실시예와 비교하여 Ni의 비율이 높은 조성으로 이루어진다. 또한, Li원으로서 수산화리튬을 사용했다.

[0220] 처음에, 원료의 수산화리튬 및 탄산니켈을, Li:Ni가 몰농도비로 1.05:1.00이 되도록 칭량하고, 본소성 온도를 730°C로 한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0221] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0222] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni는 1.00:1.00이었다.

[0223] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 1.80중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.25중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 720%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한 조성식은, Li<sub>0.920</sub>Ni<sub>1.00</sub>O<sub>2</sub>였다.

[0224] 또한, 개기공 용적률은 1%였다. 1차 입자의 평균 입경은 2.1μm, BET 비표면적은 0.1m<sup>2</sup>/g이었다.

[0225] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 비교예2에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 비교예2에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은 135Ah/kg이며, 충방전 사이클 특성은 61%였다.

## [0226] (비)교예3)

[0227] 비교예3에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질을, 이하의 순서로 제조했다. 또, 비교예3에 따른 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질은, 실시예와 비교하여 유리 리튬 화합물량이 있어서의 LiOH의 중량비가 높은 입자로 이루어진다.

[0228] 처음에, 원료의 수산화리튬, 탄산니켈, 탄산코발트 및 탄산망간을, Li:Ni:Co:Mn이 몰농도비로 1.05:0.75:0.15:0.10이 되도록 칭량하고, 본소성 온도를 750°C로 한 점 이외에는 실시예1과 같은 순서로, 양극 활물질을 제작했다.

[0229] 얻어진 양극 활물질의 결정 구조를 분석한 결과, R3-m에 귀속하는 층상 구조의 피크를 확인할 수 있었다.

[0230] 양극 활물질의 평균 조성을 측정한 바, Li:Ni:Co:Mn은 1.00:0.75:0.15:0.10이었다.

[0231] LiOH와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 실시예1과 같은 순서로 정량한 결과, LiOH는 0.72중량%, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>은 0.19중량%이며, LiOH의 중량은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 중량의 379%인 것을 알 수 있었다. 또한, 평균 조성과 유리 리튬 화합물의 정량 결과로부터 산출한

조성식은,  $\text{Li}_{0.966}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 였다.

[0232] 또한, 개기공 용적률은 3%였다. 1차 입자의 평균 입경은  $1.6\mu\text{m}$ , BET 비표면적은  $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0233] 다음으로, 실시예1과 같은 순서로, 얻어진 양극 활물질을 함유하는 양극을 구비하는 비교예3에 따른 리튬 이온 이차전지를 제조하여, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가했다. 그 결과, 비교예3에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성은  $192\text{Ah/kg}$ 이며, 충방전 사이클 특성은 75%였다.

[0234] 표 1에, 이상의 실시예1~18, 및 비교예1~3에 따른 리튬 이온 이차전지에 있어서의 방전 용량 특성( $\text{Ah/kg}$ ) 및 충방전 사이클 특성(%)을, 양극 활물질의 조성 및 유리 리튬 화합물량, 개기공 용적률, 1차 입자의 평균 입경, BET 비표면적과 함께 나타낸다.

[0235] 또, 실시예에 있어서, 조성식은 이하와 같이 산출했다. 본 발명에 따른 양극 활물질은, 총상 구조를 가지므로,  $\text{LiM}'\text{O}_2(\text{M}'는 금속 원소)가 된다. 따라서, Li, Ni, Co, M의 측정값 mass%로부터, 각각의 몰농도비를 구하고, 구한 몰농도비의 합이 2가 되도록 비례 배분하면, 산소를 제외한 원소의 조성비를 산출할 수 있고, 조성식  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 의 계수 x, y, z를 산출 평가할 수 있다.$

[0236] 본 명세서의 실시예의 각 계수는, 유리 리튬 화합물에 따른 리튬량을 정량하기 전에, Li, Ni, Co, M의 몰농도비의 합이 2가 되도록 비례 배분하고, 이어서, 유리 리튬 화합물에 따른 리튬량을 단순히 줄인 값을 나타내고 있다. 실시예의 각 계수의 합이 2가 되도록 다시 비례 배분함에 의해, 정확한 계수 x, y, z의 값을 구할 수 있다.

[0237] [표 1]

	조성	개기공 용적률 (%)	유리 리튬 화합물량 (총량%)	$\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ (%)	평균 입경 ( $\mu\text{m}$ )	BET 비표 면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	방전 용량 특성 ( $\text{Ah/kg}$ )	충방전 사이클 특성 (%)
실시 예 1	$\text{Li}_{0.966}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	14	0.57	16	0.6	0.5	191	92
실시 예 2	$\text{Li}_{0.980}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	16	0.69	23	0.6	0.5	198	89
실시 예 3	$\text{Li}_{0.978}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	23	0.75	27	0.5	1.5	202	86
실시 예 4	$\text{Li}_{0.978}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	14	0.80	33	0.6	0.5	205	85
실시 예 5	$\text{Li}_{1.071}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	8	1.00	25	1.0	0.2	186	80
실시 예 6	$\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	12	0.40	11	0.6	0.5	187	92
실시 예 7	$\text{Li}_{0.925}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	11	0.81	53	0.4	0.7	180	84
실시 예 8	$\text{Li}_{0.960}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	14	0.68	28	0.3	0.8	195	90
실시 예 9	$\text{Li}_{0.980}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	8	0.68	21	0.5	0.4	202	88
실시 예 10	$\text{Li}_{0.979}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.19}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$	11	0.72	31	0.5	0.4	199	90
실시 예 11	$\text{Li}_{0.972}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.19}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	14	0.95	32	0.4	0.7	193	86
실시 예 12	$\text{Li}_{0.978}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.19}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	14	0.75	25	0.4	0.7	188	87
실시 예 13	$\text{Li}_{1.007}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.11}\text{O}_2$	8	0.10	25	0.5	0.4	187	94
실시 예 14	$\text{Li}_{1.162}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	10	1.32	20	0.2	1.0	175	85
실시 예 15	$\text{Li}_{0.984}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	17	0.55	22	0.4	0.7	181	83
실시 예 16	$\text{Li}_{0.948}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	20	1.81	21	0.1	1.8	182	80
실시 예 17	$\text{Li}_{0.993}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	7	0.23	53	2.4	0.1	184	80
실시 예 18	$\text{Li}_{0.973}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	11	0.89	37	1.0	0.2	196	85
비교 예 1	$\text{Li}_{0.995}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	5	0.17	42	0.6	0.5	170	93
비교 예 2	$\text{Li}_{0.920}\text{Ni}_{1.00}\text{O}_2$	1	2.05	720	2.1	0.1	135	61
비교 예 3	$\text{Li}_{0.966}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	3	0.91	379	1.6	0.1	192	75

[0238] [0239] 도 3은, 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이온 이차전지의 방전 용량 특성과 충방전 사이클 특성의 관계를 나타내는 도면이다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예1~18에 따른 리튬 이온 이차전지는, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성이 어느 것이나 높은 수준에 있어, 뛰어난 특성을 갖고 있다. 한편, 비교예1~3에 따른 리튬 이온 이차전지는, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성이 적어도 한쪽이, 실시예의 수준에는 미치지 못하여, 양호한 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성이 양립하고 있지 않다.

[0240] 특히, Ni의 비율(y)이 낮은 비교예1, 및 Ni의 비율(y)이 높은 비교예2는, 표 1에 나타낸 바와 같이, 방전 용량 특성이  $135\text{Ah/kg} \sim 170\text{Ah/kg}$ 으로 낮았다. 이에 반해, Ni의 비율(y)이 적정한 실시예1에서는, 방전 용량 특성이

개선되어 있었다. 또한, 실시예2~18에 대해서도 방전 용량 특성이 개선 경향을 나타냈다.

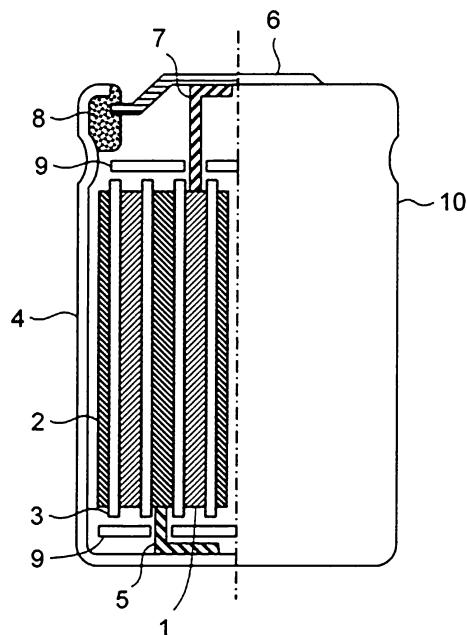
[0241] 또한, 유리 리튬 화합물에 있어서의 LiOH의 비율이 높은 비교예2 및 3에서는, 충방전 사이클 특성이 61%~75%로 낮았다. 비교예2 및 3은, LiOH와 전해액과의 접촉에 의한 전해액의 분해에 의해, 충방전 사이클 특성이 저하했다고 생각된다. 이에 반해, 실시예1~18은, 충방전 사이클 특성이 개선 경향을 나타냈다. 따라서, 유리 리튬 화합물에 있어서의 LiOH의 중량비를  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 60% 이하로 낮게 함에 의해, 양극 활물질의 방전 용량을 저하시키지 않고, LiOH와 전해액과의 접촉에 의한 전해액의 분해의 진행이 억제되어, 방전 용량 특성 및 충방전 사이클 특성의 향상에 기여하는 것이 확인되었다.

### 부호의 설명

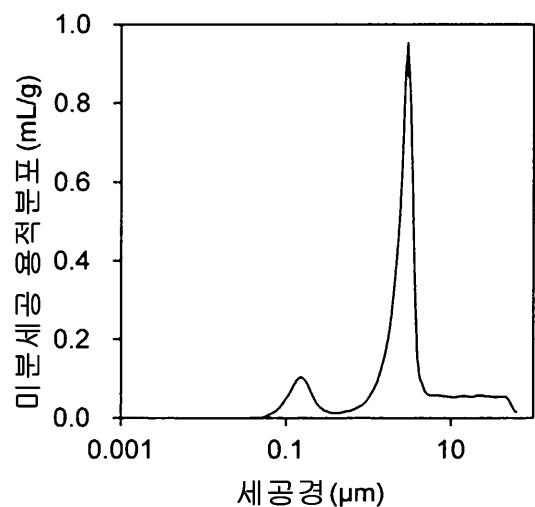
- [0242] 1 양극
- 2 음극
- 3 세퍼레이터
- 4 전지캔
- 5 음극 리드핀
- 6 밀폐 덮개
- 7 양극 리드핀
- 8 씰재
- 9 절연판
- 10 리튬 이온 이차전지

### 도면

#### 도면1



도면2



도면3

