



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월18일

(11) 등록번호 10-2034270

(24) 등록일자 2019년10월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) **C01G 41/00** (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/42 (2013.01)
C01G 41/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7027711
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월01일
 심사청구일자 2017년09월28일
- (85) 번역문제출일자 2017년09월28일
- (65) 공개번호 10-2017-0125074
- (43) 공개일자 2017년11월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/056177
- (87) 국제공개번호 WO 2016/140207
 국제공개일자 2016년09월09일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-041681 2015년03월03일 일본(JP)
 JP-P-2015-167280 2015년08월26일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130051012 A*
 KR1020140047044 A*
 JP2012238581 A
 JP2013152866 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤
 일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3
- (72) 발명자
 후루이치 유키
 일본 792-0002 에히메현 니이하마시 이소우라쵸 17-3 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 텐치 갱큐쵸 나이
 교무카이 데츠후미
 일본 792-0002 에히메현 니이하마시 이소우라쵸 17-3 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 텐치 갱큐쵸 나이
- (74) 대리인
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 12 항

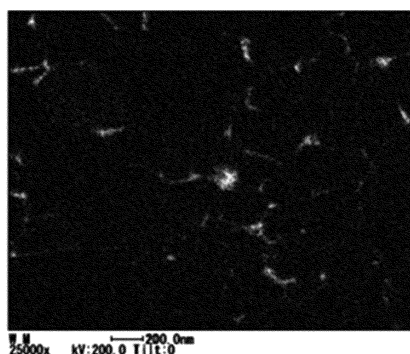
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 정극재에 이용된 경우에 고용량, 고출력을 얻을 수 있는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질과, 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 일반식 $\text{Li}_c\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.97 \leq c \leq 1.25$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되는 일차 입자 및 그것이 응집하여 구 (뒷면에 계속)

대표도 - 도3



성된 이차 입자로 이루어지는 Li 금속 복합 산화물 분말을 수세(水洗)할 때에, 25℃에서 pH 12.5의 수중에 20분간 교반했을 때의 용해도 A를 2.0 g/L 이하로 조정한 W 화합물 분말을 첨가하여 교반한 후에, 고액(固液) 분리하여 W 화합물을 분산시킨 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 그 혼합물을 열처리함으로써 일차 입자 표면에 W를 균일하게 분산시켜, 그 W와 혼합물 중의 Li로부터 W 및 Li를 포함하는 화합물을 일차 입자 표면에 형성하는 열처리 공정을 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 $\text{Li}_c\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.97 \leq c \leq 1.25$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되는 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세(水洗)할 때에, 25℃에서 pH 12.5의 수중에 20분간 교반했을 때의 용해도 A가 2.0 g/L 이하인 텅스텐 화합물의 분말을 첨가하여 교반한 후, 고액(固液) 분리함으로써, 상기 리튬 금속 복합 산화물 분말 중에 텅스텐 화합물을 분산시킨 텅스텐 혼합물을 얻는 혼합 공정과,

상기 혼합 공정에 의해 얻어진 텅스텐 혼합물을 열처리함으로써, 상기 리튬 금속 복합 산화물 분말의 일차 입자의 표면에 텅스텐을 균일하게 분산시킨 후, 상기 일차 입자 표면에 균일하게 분산되어 있는 텅스텐과 상기 텅스텐 혼합물 중의 리튬으로부터, 텅스텐 및 리튬을 포함하는 화합물을, 상기 리튬 금속 복합 산화물 분말의 일차 입자의 표면에 형성하는 열처리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합 공정 시에 첨가하는 텅스텐 화합물이 텅스텐산리튬인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 열처리 공정에 있어서의 열처리가, 산소 분위기 중에 혹은 진공 분위기 중에 있어서, 100~600℃의 온도에서 행하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 텅스텐 혼합물에 포함되는 텅스텐량이, 혼합하는 리튬 금속 복합 산화물 분말에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대해, 0.05~3.0 원자%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 공정 시에 첨가하는 텅스텐 화합물이 $(\text{Li}_2\text{WO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_4$ 를 80% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 텅스텐산리튬이 수산화리튬과 텅스텐 화합물을 반응시켜 얻어진 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합 공정에 있어서의 수세할 때의 온도가 40℃ 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

일반식 (1): $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_z\text{O}_{2+a}$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.0005 \leq z \leq 0.030$, $0.97 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq a \leq 0.20$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되고, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서,

상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물이 형성되고, 상기 이차 입자의 단면의 투과형 전자 현미경 관찰에 있어서, 임의의 20개소 이상의 상기 일차 입자 사이의 공극을 EDX 분석했을 때에 분석한 공극수의 50% 이상에서 텅스텐이 검출되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물이, 막 두께 1~100 nm의 박막의 피복으로서 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물이, 막 두께 1~100 nm의 박막 및 입자 직경 1~200 nm의 미립자의 양쪽 형태로서 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물에 함유되는 텅스텐량에 관하여, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대해 W의 원자수가 0.08~3.0 원자%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 리튬 금속 복합 산화물이, 일반식 (2): $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.95 \leq b \leq 1.20$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 휴대 전자 기기의 보급에 따라, 높은 에너지 밀도를 갖는 소형이며 경량의 비수계 전해질 이차 전지의 개발이 강하게 요망되고 있다. 또한, 하이브리드 자동차를 비롯한 전기 자동차용의 전지로서 고출력의 이차 전지의 개발이 강하게 요망되고 있다.

[0003] 이러한 요구를 만족시키는 이차 전지로서, 리튬 이온 이차 전지가 있다. 이 리튬 이온 이차 전지는, 부극 및 정극과 전해액 등으로 구성되고, 부극 및 정극의 활물질은, 리튬을 탈리(脫離) 및 삽입하는 것이 가능한 재료가 이용되고 있다.

[0004] 이 리튬 이온 이차 전지는, 현재 연구, 개발이 활발히 행해지고 있는 중인데, 그 중에서도, 층상 또는 스핀넬형의 리튬 금속 복합 산화물을 정극 재료에 이용한 리튬 이온 이차 전지는, 4 V급의 높은 전압을 얻을 수 있기 때문에, 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서 실용화가 진행되고 있다.

[0005] 지금까지 주로 제안되어 있는 재료로서는, 합성이 비교적 용이한 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO_2)이나, 코발트보다 저렴한 니켈을 이용한 리튬 니켈 복합 산화물(LiNiO_2), 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), 망간을 이용한 리튬 망간 복합 산화물(LiMn_2O_4) 등을 들 수 있다.

[0006] 이 중 리튬 니켈 복합 산화물 및 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물은, 사이클 특성이 좋고, 저저항으로 고출력을 얻을 수 있는 재료로서 주목받고 있으며, 최근에 와서는 고출력화에 필요한 저저항화가 중요시되고 있다.

[0007] 상기 저저항화를 실현하는 방법으로서, 이원소(異元素)를 첨가하는 것이 행해지고 있고, 특히 W, Mo, Nb, Ta,

Re 등의 고가수를 취할 수 있는 천이 금속이 유용하다고 되어 있다.

- [0008] 예컨대, 특허문헌 1에는, Mo, W, Nb, Ta 및 Re에서 선택되는 1종 이상의 원소가, Mn, Ni 및 Co의 합계 몰량에 대해 0.1~5 몰% 함유되어 있는 리튬 이차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체가 제안되어 있으며, 일차 입자의 표면 부분의 Li 및 Mo, W, Nb, Ta 및 Re 이외의 금속 원소의 합계에 대한 Mo, W, Nb, Ta 및 Re의 합계의 원자비가, 일차 입자 전체의 상기 원자비의 5배 이상인 것이 바람직하다고 되어 있다.
- [0009] 이 제안에 의하면, 리튬 이차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 저비용화 및 고안전성화와 고 부하 특성, 분체 취급성 향상의 양립을 도모할 수 있다.
- [0010] 그러나, 상기 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 원료를 액체 매체 중에서 분쇄하고, 이들을 균일하게 분산시킨 슬러리를 분무 건조하며, 얻어진 분무 건조체를 소성함으로써 얻고 있다. 그 때문에, Mo, W, Nb, Ta 및 Re 등의 이원소의 일부가 층상으로 배치되어 있는 Ni와 치환되어 버려, 전지의 용량이나 사이클 특성 등의 전지 특성이 저하되어 버리는 문제가 있었다.
- [0011] 또한, 특허문헌 2에는, 적어도 층상 구조의 리튬 천이 금속 복합 산화물을 갖는 비수 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서, 그 리튬 천이 금속 복합 산화물은, 일차 입자 및 그 응집체인 이차 입자의 한쪽 또는 양쪽으로 이루어지는 입자의 형태로 존재하고, 그 입자의 적어도 표면에, 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 구비하는 화합물을 갖는 비수 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 제안되어 있다.
- [0012] 이에 의해, 한층 더 엄격한 사용 환경하에 있어서도 우수한 전지 특성을 갖는 비수 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻을 수 있다고 되어 있고, 특히, 입자의 표면에 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 화합물을 가짐으로써, 열안정성, 부하 특성 및 출력 특성의 향상을 손상시키지 않고, 초기 특성이 향상된다고 하고 있다.
- [0013] 그러나, 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소에 의한 효과는, 초기 특성, 즉 초기 방전 용량 및 초기 효율의 향상에 있다고 되어 있으며, 출력 특성에 대해 언급한 것이 아니다. 또한, 개시되어 있는 제조 방법에 의하면, 첨가 원소를 리튬 화합물과 동시에 열처리한 수산화물과 혼합하여 소성하기 때문에, 첨가 원소의 일부가 층상으로 배치되어 있는 니켈과 치환되어 버려 전지 특성의 저하를 초래하는 문제가 있었다.
- [0014] 또한, 특허문헌 3에는, 정극 활물질 주위에 Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Mo에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 금속 및 또는 이들 복수 개의 조합에 의해 얻어지는 금속간 화합물, 및 또는 산화물을 피복한 정극 활물질이 제안되어 있다.
- [0015] 이러한 피복에 의해, 산소 가스를 흡수시켜 안전성을 확보할 수 있다고 하고 있으나, 출력 특성에 대해서는 전혀 개시되어 있지 않다. 또한, 개시되어 있는 제조 방법은, 유성 볼 밀을 이용하여 피복하는 것이며, 이러한 피복 방법에서는, 정극 활물질에 물리적인 손상을 주어 버려, 전지 특성이 저하되어 버린다.
- [0016] 또한, 특허문헌 4에는, 니켈산리튬을 주체로 하는 복합 산화물 입자에 텅스텐산 화합물을 피착시켜 가열 처리를 행한 것으로, 탄산 이온의 함유량이 0.15 중량% 이하인 정극 활물질이 제안되어 있다.
- [0017] 이 제안에 의하면, 정극 활물질의 표면에 텅스텐산 화합물 또는 텅스텐산 화합물의 분해물이 존재하여, 충전 상태에 있어서의 복합 산화물 입자 표면의 산화 활성을 억제하기 때문에, 비수 전해액 등의 분해에 의한 가스 발생을 억제할 수 있다고 하고 있으나, 출력 특성에 대해서는 전혀 개시되어 있지 않다.
- [0018] 또한, 개시되어 있는 제조 방법은, 바람직하게는 피착 성분을 용해한 용액의 비점 이상으로 가열한 복합 산화물 입자에, 텅스텐산 화합물과 함께 황산 화합물, 질산 화합물, 붕산 화합물 또는 인산 화합물을 피착 성분으로서 용매에 용해한 용액을 피착시키는 것이며, 용매를 단시간에 제거하기 때문에, 복합 산화물 입자 표면에 텅스텐 화합물이 충분히 분산되지 않아, 균일하게 피착되지 않는다고 하는 문제점이 있다.
- [0019] 또한, 리튬 니켈 복합 산화물의 고출력화에 관한 개선도 행해지고 있다.
- [0020] 예컨대, 특허문헌 5에는, 일차 입자 및 상기 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물로서, 상기 리튬 금속 복합 산화물의 표면에, Li_2WO_4 , Li_4WO_5 , $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ 중 어느 하나로 표시되는 텅스텐산리튬을 포함하는 미립자를 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 제안되어 있으며, 고용량과 함께 고출력을 얻을 수 있다고 되어 있다.

[0021] 그러나, 고출력화나 고용량화에 대한 요구는 더 높은 것이 되고 있어, 한층 더 개선이 요망되고 있다. 또한, 텅스텐산리튬을 포함하는 미립자를 형성시키기 위해서, 리튬 금속 복합 산화물에 텅스텐을 분산시키는 공정, 및 열처리하는 공정이 필요하여, 생산성이 저하된다고 하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0022] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2009-289726호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2005-251716호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 평성 제11-16566호 공보
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 공개 제2010-40383호 공보
(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 공개 제2013-125732호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여, 전지의 정극에 이용된 경우에 한층 더 개선된 전지 용량과 함께 출력 특성을 얻을 수 있는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 높은 생산성으로 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용되고 있는 리튬 금속 복합 산화물의 분체 특성, 및 전지의 정극 저항에 대한 영향에 대해 예의 연구한 결과, 리튬 금속 복합 산화물의 분말을 수세(水洗)할 때에 난용성의 텅스텐 화합물을 첨가하여 교반한 후에 고액(固液) 분리하고, 열처리함으로써, 전해액과 접촉 가능한 일차 입자 표면에 텅스텐 및 리튬을 포함하는 화합물을 형성시키는 것이 가능하다고 하는 지견을 얻었다. 또한, 상기 일차 입자 표면에 텅스텐 및 리튬을 포함하는 화합물을 형성시킴으로써, 전지의 정극 저항을 저감하여 출력 특성을 향상시키는 것이 가능한 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이른 것이다.

[0025] 즉, 본 발명의 제1 발명은, 일반식 $\text{Li}_c\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.97 \leq c \leq 1.25$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되는 일차 입자 및 그 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세할 때에, 25℃에서 pH 12.5의 수중에 20분간 교반했을 때의 용해도 A를 2.0 g/L 이하로 조정된 텅스텐 화합물의 분말을 첨가하여 교반한 후, 고액 분리함으로써, 리튬 금속 복합 산화물 분말 중에 텅스텐 화합물을 분산시킨 텅스텐 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 그 혼합 공정에 의해 얻어진 텅스텐 혼합물을 열처리함으로써, 리튬 금속 복합 산화물 분말의 일차 입자의 표면에 텅스텐을 균일하게 분산시킨 후, 그 일차 입자 표면에 균일하게 분산되어 있는 텅스텐과 텅스텐 혼합물 중의 리튬으로부터, 텅스텐 및 리튬을 포함하는 화합물을, 그 리튬 금속 복합 산화물 분말의 일차 입자의 표면에 형성하는 열처리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.

[0026] 본 발명의 제2 발명은, 제1 발명에 있어서의 혼합 공정 시에 첨가하는 텅스텐 화합물이 텅스텐산리튬인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.

[0027] 본 발명의 제3 발명은, 제1 및 제2 발명에 있어서의 열처리 공정에 있어서의 열처리가, 산소 분위기 중에 혹은 진공 분위기 중에 있어서, 100~600℃의 온도에서 행하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.

[0028] 본 발명의 제4 발명은, 제1~제3 발명에 있어서의 텅스텐 화합물에 포함되는 텅스텐량이, 혼합하는 리튬 금속 복합 산화물 분말에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대해, 0.05~3.0 원자%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.

[0029] 본 발명의 제5 발명은, 제1~제4 발명에 있어서의 혼합 공정 시에 첨가하는 텅스텐 화합물이 $(\text{Li}_2\text{WO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_4$ 를

80% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.

- [0030] 본 발명의 제6 발명은, 제2 발명에 있어서의 텅스텐리튬이 수산화리튬과 텅스텐 화합물을 반응시켜 얻어진 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0031] 본 발명의 제7 발명은, 제1~제6 발명에 있어서의 혼합 공정에 있어서의 수세할 때의 온도가 40℃ 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이다.
- [0032] 본 발명의 제8 발명은, 일반식 (1): $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_z\text{O}_{2+a}$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.0005 \leq z \leq 0.030$, $0.97 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq a \leq 0.20$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되고, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서, 그 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물이 형성되고, 이차 입자의 단면의 투과형 전자 현미경 관찰에 있어서, 임의의 20개소 이상의 일차 입자 사이의 공극을 EDX 분석했을 때에 분석한 공극수의 50% 이상에서 텅스텐이 검출되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0033] 본 발명의 제9 발명은, 제8 발명에 있어서의 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물이, 막 두께 1~100 nm의 박막의 피복으로서, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0034] 본 발명의 제10 발명은, 제8 및 제9 발명에 있어서의 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물이, 막 두께 1~100 nm의 박막 및 입자 직경 1~200 nm의 미립자의 양쪽 형태로서, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0035] 본 발명의 제11 발명은, 제8~제10 발명에 있어서의 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물에 함유되는 텅스텐량에 관하여, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대해 W의 원자수가 0.08~3.0 원자%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.
- [0036] 본 발명의 제12 발명은, 제8~제11 발명에 있어서의 리튬 금속 복합 산화물이, 일반식 (2): $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.95 \leq b \leq 1.20$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 의하면, 전지의 정극에 이용한 경우에, 한층 더 개선된 고용량과 함께 고출력이 실현 가능한 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0038] 또한, 그 제조 방법은, 용이하고 높은 생산성에 의해 공업적 규모에서의 생산이 가능한 것이며, 그 공업적 가치는 매우 큰 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 임피던스 평가의 측정예와 해석에 사용한 등가 회로의 개략 설명도이다.
- 도 2는 본 발명의 정극 활물질의 단면 투과형 전자 현미경 관찰에 의한 관찰 배율 25000배의 사진이다.
- 도 3은 도 2의 시야에 있어서 텅스텐을 부속의 EDX로 분석한 결과의 맵핑 표시한 도면이다.
- 도 4는 전지 평가에 사용한 2032형 코인 전지(1)의 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 본 발명에 대해 설명하는데, 먼저 본 발명에 따른 정극 활물질에 대해 설명한 후, 그 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0041] (1) 정극 활물질
- [0042] 본 발명에 의해 얻어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 일반식 (1): $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_z\text{O}_{2+a}$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.0005 \leq z \leq 0.030$, $0.97 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq a \leq 0.20$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되고, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지

는 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서, 그 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에, 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물이 형성되고, 이차 입자의 단면의 투과형 전자 현미경 관찰에 있어서, 임의의 20개소 이상의 이차 입자를 형성하는 일차 입자 사이의 공극을 EDX 분석했을 때에, 그 분석한 공극수의 50% 이상에서 텅스텐이 검출되는 것을 특징으로 한다.

[0043] 본 발명에 있어서는, 모재(母材)로서 일반식 (2): $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.95 \leq b \leq 1.20$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물을 이용함으로써, 높은 충방전 용량을 얻는 것이다.

[0044] 또한, 그 모재가 일차 입자와 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물(이하, 이차 입자와 단독으로 존재하는 일차 입자를 합쳐 「리튬 금속 복합 산화물 입자」라고 하는 경우가 있다.)의 형태를 채용하고, 그 일차 입자의 표면(일차 입자 표면)에 형성된 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물에 의해, 전지 용량, 출력 특성에 있어서 보다 높은 전지 성능을 실현하는 것이다.

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

[0046] 이에 대해, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질(이하, 간단히 「정극 활물질」이라고 한다.)에 있어서는, 리튬 금속 복합 산화물 입자의 표면에 리튬(Li)과 텅스텐(W)을 포함하는 화합물(이하, 간단히 「화합물」이라고 하는 경우가 있다.)을 형성시키고 있는데, 이 화합물은, 리튬 이온 전도율이 높아, 리튬 이온의 이동을 촉진하는 효과가 있다. 이 때문에, 리튬 금속 복합 산화물 입자의 표면에 상기 화합물을 형성시킴으로써, 전해액과의 계면에서 Li의 전도 패스를 형성하기 때문에, 정극 활물질의 반응 저항(이하, 「정극 저항」이라고 하는 경우가 있다.)을 저감하여 출력 특성을 향상시키는 것이다.

[0047] 즉, 정극 저항이 저감됨으로써, 전지 내에서 손실되는 전압이 감소하여, 실제로 부하측에 인가되는 전압이 상대적으로 높아지기 때문에, 고출력을 얻을 수 있다. 또한, 부하측에의 인가 전압이 높아짐으로써, 정극에서의 리튬의 삽입 및 방출이 충분히 행해지기 때문에, 전지 용량도 향상되는 것이다. 또한, 반응 저항의 저감에 의해, 충방전 시에 있어서의 활물질의 부하도 저감하기 때문에, 사이클 특성도 향상시킬 수 있다.

[0048] 그래서, 이 화합물은, Li 및 W를 포함함으로써, Li 이온 전도율이 높아, Li 이온의 이동을 촉진하는 효과를 갖는데, 이 화합물 중에 함유되는 W의 50% 이상이, Li_4WO_5 의 형태로 존재하는 것이 바람직하다.

[0049] 즉, Li_4WO_5 는, Li 및 W를 포함하는 화합물 중에서도 Li 이온의 도전 패스가 많아, Li 이온의 이동을 촉진하는 효과가 높기 때문에, W의 50% 이상이 Li_4WO_5 의 형태로 존재함으로써, 더욱 높은 반응 저항의 저감 효과를 얻을 수 있다.

[0050] 여기서, 전해액과의 접촉은, 일차 입자 표면에서 발생하기 때문에, 일차 입자 표면에, 이 화합물이 형성되어 있는 것이 중요하다.

[0051] 본 발명에 있어서의 일차 입자 표면이란, 이차 입자의 외면에서 노출되어 있는 일차 입자 표면과, 이차 입자 외부와 통하여 전해액이 침투 가능한 이차 입자의 표면 근방 및 내부의 공극에 노출되어 있는 일차 입자 표면을 포함하는 것이다. 또한, 일차 입자 사이의 입계라도 일차 입자의 결합이 불완전하여 전해액이 침투 가능한 상태로 되어 있으면, 본 발명에 있어서의 일차 입자 표면에 포함되는 것이다.

[0052] 즉, 이 화합물과 전해액의 접촉은, 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자의 외면만이 아니라, 그 이차 입자의 표면 근방, 및 내부의 공극, 나아가서는 이차 입자를 구성하는 일차 입자 사이에 있어서의 불완전한 입계에서도 발생하기 때문에, 그러한 일차 입자 표면에도 화합물을 형성시켜, 리튬 이온의 이동을 촉진하는 것이 필요하다.

[0053] 따라서, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면의 대부분에 화합물을 형성시킴으로써, 리튬 금속 복합 산화물 입자의 반응 저항을 한층 더 저감시키는 것이 가능해진다.

[0054] 본 발명의 정극 활물질은, 이차 입자의 단면의 투과형 전자 현미경 관찰에 있어서, 이차 입자 내에 존재하는 임의의 20개소 이상의 일차 입자 사이의 공극, 즉, 이들 공극에 면하고 있는 일차 입자의 표면을 EDX 분석했을 때에, 분석한 공극수의 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상에서 텅스텐이 검출되는 것을 특징으로 하고 있다.

- [0055] 일차 입자 표면 상의 텅스텐은 Li와 화합물을 형성하기 쉽기 때문에, 텅스텐이 검출됨으로써, Li와 W를 포함하는 화합물이 형성되어 있다고 할 수 있다. 이에 의해, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면의 충분한 개소에 상기 화합물이 형성되어, 보다 높은 전지 성능을 실현하는 것이 가능해진다. 텅스텐이 검출되는 공극수가, 분석한 공극수의 50% 미만인 되면, 상기 화합물이 형성되어 있지 않은 일차 입자 표면이 증가하기 때문에, 전지 성능의 향상을 충분히 얻을 수 없다.
- [0056] 또한, 이 화합물의 일차 입자 표면 상에 있어서의 형태는, 일차 입자 표면을 충상물로 피복한 경우에는, 전해액과의 접촉 면적이 작아져 버리고, 또한, 충상물을 형성하면, 화합물의 형성이 특정한 일차 입자 표면에 집중된다고 하는 결과가 되기 쉽다. 따라서, 피복물로서의 충상물이 높은 리튬 이온 전도도를 갖고 있음으로써, 충방전 용량의 향상, 반응 저항의 저감이라고 하는 효과를 얻을 수 있으나, 충분하지 않아 개선의 여지가 있다.
- [0057] 그래서, 일차 입자 표면을 박막으로 피복함으로써, 비표면적의 저하를 억제하면서, 전해액과의 계면에서 Li의 전도 패스를 형성시킬 수 있어, 보다 높은 충방전 용량의 향상, 반응 저항의 저감이라고 하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0058] 이러한 박막형의 화합물에 의해 일차 입자 표면을 피복하는 경우에는, 막 두께 1~100 nm의 박막으로서 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0059] 그 막 두께가 1 nm 미만에서는, 피막이 충분한 리튬 이온 전도도를 갖지 않는 경우가 있다. 또한, 막 두께가 100 nm를 초과하면, 상기 충상물의 상태가 되어, 전해액과의 접촉 면적이 작아져, 반응 저항 저감 효과보다 높은 효과를 얻을 수 없는 경우가 있으며, 또한 일차 입자 표면에 있어서의 박막의 형성이 불균일하게 되는 경우가 있다.
- [0060] 또한, 박막의 피막 형태와 미립자 형태가 혼재하여 일차 입자 표면에 화합물이 형성되어 있는 경우에도, 전지 특성에 대한 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0061] 전지 특성 개선의 보다 높은 효과를 얻기 위해서, 미립자 형태로서의 화합물은, 입자 직경 1~200 nm의 미립자로서 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0062] 이러한 형태를 채용함으로써, 전해액과의 접촉 면적을 충분한 것으로 하여, 리튬 이온 전도를 효과적으로 향상시킬 수 있기 때문에, 충방전 용량을 향상시키며, 반응 저항을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다. 그 입자 직경이 1 nm 미만에서는, 미세한 입자가 충분한 리튬 이온 전도도를 갖지 않는 경우가 있다.
- [0063] 그러나, 입자 직경이 200 nm를 초과하면, 일차 입자 표면에 있어서의 미립자의 형성이 불균일하게 되어, 반응 저항 저감의 보다 높은 효과를 얻을 수 없는 경우가 있기 때문이다.
- [0064] 그러나, 미립자 형태로서 존재하는 모두가 입자 직경 1~200 nm의 미립자로서 존재할 필요가 없고, 바람직하게는 일차 입자 표면에 형성된 미립자의 개수로 50% 이상이, 1~200 nm의 입자 직경 범위로 형성되어 있으면, 박막의 피막 형태와의 상호 작용에 의해, 전지 특성 개선의 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.
- [0065] 한편, 리튬 금속 복합 산화물의 이차 입자 사이에서 불균일하게 박막이나 미립자가 형성된 경우에는, 이차 입자 사이에서의 리튬 이온의 이동이 불균일하게 되기 때문에, 특정한 이차 입자에 부하가 가해져, 사이클 특성의 악화나 반응 저항의 상승을 초래하기 쉽다.
- [0066] 따라서, 이차 입자 사이에 있어서도 균일하게 박막 및 미립자가 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0067] 그 화합물의 형성량은, 화합물 중에 함유되는 텅스텐량에 의해 제어하는 것이 가능하며, 화합물 중에 함유되는 텅스텐량을, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대해 W의 원자수가 0.05~3.0 원자%, 바람직하게는 0.08~3.0 원자%, 보다 바람직하게는 0.1~1.50 원자%, 더욱 바람직하게는 0.15~1.00 원자%가 되도록 한다.
- [0068] 이에 의해, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면을 확보하면서 충분한 양의 화합물을 형성시켜, 정극 활물질의 반응 저항을 저감시킬 수 있다. 또한, 이차 입자 내부까지 충방전에 효율적으로 기여하는 것이 가능하기 때문에, 전지 용량도 향상시킬 수 있다.
- [0069] 이 화합물 중에 함유되는 텅스텐량을, 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대해 W의 원자수가 0.05 원자% 미만이 되도록 하면, 화합물의 형성량이 적어, 정극 활물질의 반응 저항을 충분히 저감시킬 수 없는 경우가 있다. 한편, 그 텅스텐량을 3.00 원자%를 초과하여 함유하면, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면이 감소하기 때문에, 이차 입자 내부의 충방전의 효율이 저하되므로, 전지 용량을 향상시키는 효

과가 저하되는 경우가 있다.

- [0070] 다음에, 본 발명의 정극 활물질에 있어서의 이차 입자의 단면 관찰에 있어서 측정되는 공극률은, 0.15~3%인 것이 바람직하고, 0.15~1.5%인 것이 보다 바람직하며, 0.15~0.5%인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 공극률로 공극을 가짐으로써, 이차 입자 내부까지 전해액을 침투시켜, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면을 충분히 확보할 수 있다.
- [0071] 또한, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면은, 비표면적에 의해 제어하는 것도 가능하며, 정극 활물질의 BET법에 의해 측정되는 비표면적이, 0.9~1.5 m²/g인 것이 바람직하다. 이에 의해, 전해액과의 접촉이 가능한 일차 입자 표면을 적절한 면적으로 제어하여, 정극 활물질의 안전성을 확보하면서, 높은 전지 특성을 얻을 수 있다.
- [0072] 여기서, 공극률은, 이차 입자의 임의 단면을, 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하고, 화상 해석함으로써 측정할 수 있다.
- [0073] 예컨대, 복수의 이차 입자를 수지 등에 매립하고, 크로스 섹션 폴리서 가공 등에 의해 입자의 단면 관찰이 가능한 상태로 한 후, 화상 해석 소프트웨어: WinRoof 6.1.1 등을 이용하여, 임의의 20개 이상의 이차 입자를 모수(母數)로 해서, 이들 이차 입자 중의 공극부를 검은 부분, 이차 입자 윤곽 내의 치밀부를 흰 부분으로 하여, 그 합계를 측정 이차 입자 전체 수의 합계 면적을 산출하고, [검은 부분/(검은 부분+흰 부분)]의 면적비를 공극률이라고 규정하며, 계산에 의해 공극률을 구할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 정극 활물질은, 모재인 리튬 금속 복합 산화물을 구성하는 일차 입자 표면에 W 및 Li를 포함하는 화합물을 형성시켜 반응 저항을 저감시켜서 전지 특성을 개선한 것이며, 정극 활물질로서의 입자 직경, 탭 밀도 등의 분체 특성은, 통상으로 이용되는 정극 활물질의 범위 내이면 된다.
- [0075] 또한, 정극 활물질 전체에서는, 상기 Li 및 W를 포함하는 화합물 중의 Li분이, 리튬 금속 복합 산화물에 함유되는 리튬분보다 증가한다.
- [0076] 따라서, 정극 활물질 전체의 리튬량으로서는, 정극 활물질 중의 Ni, Co 및 M의 원자수의 합(Me¹)과 Li의 원자수의 비 「Li/Me¹」이, 0.97~1.25이고, 0.97~1.20인 것이 바람직하다. Li/Me¹이 0.97 미만이면, 얻어진 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지에 있어서의 정극의 반응 저항이 커지기 때문에, 전지의 출력이 낮아져 버린다. 또한, Li/Me¹이 1.25를 초과하면, 정극 활물질의 방전 용량이 저하되고, 정극의 반응 저항도 증가해 버린다. 반응 저항을 작게 하고, 또한 방전 용량을 높게 하여 전지 특성을 더욱 개선하기 위해서는, 「Li/Me¹」이, 0.97~1.20인 것이 보다 바람직하다.
- [0077] 또한, 리튬 금속 복합 산화물 중의 Ni, Co 및 M의 원자수의 합(Me²)과 Li의 원자수의 비 「Li/Me²」는 0.95~1.20인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.97~1.15이다.
- [0078] 「Li/Me²」를 0.95~1.20으로 함으로써, 「Li/Me¹」을 용이하게 0.97~1.25의 범위로 제어할 수 있다. 또한, 리튬 금속 복합 산화물이 우수한 전지 용량이나 출력 특성 등의 전지 특성을 갖는 것이 된다.
- [0079] 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에, W 및 Li를 포함하는 화합물을 부착시키는 것에 의한 효과는, 예컨대, 리튬 코발트계 복합 산화물, 리튬 망간계 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간계 복합 산화물 등의 분말, 또한 본 발명에서 기재한 정극 활물질뿐만이 아니라 일반적으로 사용되는 리튬 이차 전지용 정극 활물질에도 적용할 수 있다.
- [0080] (2) 정극 활물질의 제조 방법
- [0081] 이하, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법(이하, 간단히 「제조 방법」이라고 한다)을 공정마다 상세히 설명한다.
- [0082] [혼합 공정]
- [0083] 이 혼합 공정은, 일반식: Li_cNi_{1-x-y}Co_xM_yO₂(단, 0≤x≤0.35, 0≤y≤0.35, 0.97≤c≤1.25, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되고, 그 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물을 모재로 이용하여, 그 리튬 금속 복합 산화물의 분말을 수세할

때에, 25℃에서 pH 12.5의 수중에 20분간 교반했을 때의 용해도가 2.0 g/L 이하인 텅스텐 화합물 분말을 첨가하여 교반한 후, 고액 분리함으로써, 리튬 금속 복합 산화물 분말 중에 텅스텐 화합물을 분산시킨 텅스텐 혼합물(이하, 간단히 「혼합물」이라고 한다.)을 얻는 공정이다. 수세 시에 있어서 슬러리 상태로 되어 있는 리튬 금속 복합 산화물 분말(이하, 간단히 「슬러리」라고 하는 경우가 있다.)과 텅스텐 화합물 분말을 교반함으로써, 리튬 금속 복합 산화물 분말 중에 W를 균일하게 분산시킬 수 있다.

- [0084] 한편, 텅스텐 화합물의 고체나 용액을 분말 상태의 리튬 금속 복합 산화물 분말에 혼합하는 경우에는, 슬러리 상태와 비교해서 분말 상태에서는 리튬 금속 복합 산화물 분말의 유동이 적어 W를 균일하게 분산시키는 것이 곤란하다. 또한, 균일하게 분산시키기 위해서 장시간의 혼합을 행하면, 생산성이 크게 저하되어 버린다. 또한, 수분이 적은 고체 상태(분말형)의 것끼리를 혼합하는 경우에는, 텅스텐 화합물을 리튬 금속 복합 산화물의 이차 입자 내에 침투시키는 것이 불충분해져, 이차 입자 내의 일차 입자 표면으로까지 화합물을 형성하는 것에 의한 고출력화의 효과가 저하된다.
- [0085] 또한, 텅스텐 화합물의 용액에 리튬 금속 복합 산화물 분말을 침지시켜 고액 분리하는 방법에서도 균일하게 분산시킬 수는 있으나, 고액 분리했을 때에 용해되어 있는 텅스텐이 폐액으로서 손실이 되어 버리거나, 혹은 회수하여 재이용하는 경우에는, 대규모인 액 순환을 위한 설비가 필요해져 제조 비용이 높아져 버린다.
- [0086] 이 혼합 공정에서는, 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세할 때에, 슬러리형의 리튬 금속 복합 산화물 분말과 텅스텐 화합물 분말이 교반에 의해 혼합되면 된다. 따라서, 물과 리튬 금속 복합 산화물 분말을 혼합하여 슬러리로 한 후, 텅스텐 화합물 분말을 슬러리 중에 첨가하여 교반해도 좋고, 미리 텅스텐 화합물 분말을 첨가해 둔 물에 리튬 금속 복합 산화물 분말을 첨가한 후, 교반하여 슬러리형으로서 혼합해도 좋다. 교반 방법은 통상의 교반 방법으로 충분하고, 분말끼리가 균일하게 분산되도록 분말이 침전되지 않을 정도의 속도로 전체가 교반되어 있는 것이 바람직하다.
- [0087] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 수세할 때에, 수온 25℃에서 pH 12.5의 수중에 20분간 교반함으로써 구한 용해도 A가 2.0 g/L 이하인 텅스텐 화합물 분말을 이용한다. 이에 의해, 수세 시의 교반에 의해, 리튬 금속 복합 산화물 분말과 텅스텐 화합물 분말이 균일하게 혼합된다. 용해도 A가 2.0 g/L를 초과하면, 슬러리의 액 성분 중에 용출되는 텅스텐이 많아져, 진술한 텅스텐 화합물의 용액에 리튬 금속 복합 산화물 분말을 침지시켜 고액 분리하는 방법과 동일한 문제가 발생한다.
- [0088] 따라서, 리튬 금속 복합 산화물 분말의 일차 입자 표면에 화합물을 형성시켜 반응 저항을 저감하는 효과를 얻기 위해서는, 다량의 텅스텐 화합물 분말을 첨가할 필요가 있어, 비용이 대폭 상승한다.
- [0089] 이 용해도 A는, 수온 25℃에서 pH 12.5의 수중에 20분간 교반했을 때의 용해도로써 정의되는 것이다. 예컨대, 25℃에서 pH 12.5의 물 100 ml에 텅스텐 화합물 분말 1 g을 첨가한 후, 20분간 교반한다. 교반 후, 수중의 텅스텐 함유량의 분석값으로부터 용해된 텅스텐 화합물 분말의 양을 산출하여, 용해도를 구할 수 있다.
- [0090] 이때의 수온 및 pH 값은, 용해도 측정에 변동이 발생하지 않도록, 수온은 25℃를 중심값으로 하여 상하의 변동 폭 0.5℃로, pH 값은 12.5를 중심값으로 하여 상하의 변동 폭 0.2로 제어하는 것이 바람직하다. 한편 pH 값의 제어는, 수산화나트륨, 수산화칼륨이나 수산화리튬 등으로 조정하는 것이 바람직하다. 혼합 공정에 있어서의 슬러리는, 리튬 금속 복합 산화물 분말로부터의 리튬의 용출에 의해 pH 값이 높아지기 때문에, 용해도 A의 pH 값의 제어에 있어서도 수산화리튬을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0091] 텅스텐 화합물 분말은, 이 용해도 A가 2.0 g/L 이하이면 되는데, 텅스텐 화합물로서는, 산화텅스텐, 텅스텐산리튬, 텅스텐산암모늄, 텅스텐산나트륨 등이 바람직하고, 불순물 혼입의 가능성이 낮은 산화텅스텐, 텅스텐산리튬, 텅스텐산암모늄이 보다 바람직하며, 산화텅스텐, 텅스텐산리튬이 더욱 바람직하다. 특히, 화합물 중의 리튬량을 확보하여, 화합물의 리튬 이온 전도율을 높게 하기 위해서, 텅스텐산리튬이 바람직하고, 용해도의 관점에서, $(\text{Li}_2\text{WO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_4$ 를 80% 이상 포함하는 텅스텐 화합물의 분말을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0092] 이 텅스텐산리튬의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않으나, 수산화리튬과 텅스텐 화합물을 반응시켜 얻는 방법이 용이하여 바람직하다.
- [0093] 또한 용해도 A는, 텅스텐 화합물 분말의 입자 직경에도 영향을 받는다. 즉, 입자 직경이 작은 것은, 용해도 A가 상승하는 경향이 있고, 입자 직경이 큰 것은, 용해도 A가 감소하는 경향이 있다.
- [0094] 따라서, 그 용해도 A가 2.0 g/L 이하가 되도록 입자 직경을 조정하는 것이 바람직하고, 1.5 g/L 이하가 되도록 입자 직경을 조정하는 것이 보다 바람직하다.

- [0095] 텅스텐 화합물 분말이, 일차 입자가 응집한 이차 입자, 또한 이차 입자가 응집한 응집 입자로 구성되어 있는 경우, 일차 입자의 입자 직경이 용해도에 크게 영향을 주기 때문에, 일차 입자의 입자 직경을 조정하는 것이 보다 바람직하다.
- [0096] 즉, 이차 입자나 응집체는, 수세 중에 있어서의 부분적인 용해에 의해, 일차 입자에 가까운 상태로 분산된다.
- [0097] 용해도 A의 하한은 0 g/L여도 좋으며, 즉 전혀 용해되지 않는 것이어도 후술하는 바와 같이 열처리 중에 용해되기 때문에 이용할 수도 있으나, 이차 입자의 내부에 텅스텐을 분산시키기 위해서, 용해도 A는 0.1 g/L 이상인 것이 바람직하고, 0.5 g/L 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0098] 또한, 열처리 중의 온도 상승에 의해 텅스텐 화합물을 충분히 용해시켜, 이차 입자 내부의 일차 입자 표면까지 침투시키는 관점에서는, 수온을 25℃에서 50℃로 높인 경우의 수세의 용해도 B가 2.0 g/L를 초과하는 것이 바람직하고, 3.0 g/L를 초과하는 것이 보다 바람직하다.
- [0099] 이 온도 상승에 따라 용해도가 증가하는 텅스텐 화합물을 이용함으로써, 텅스텐을 리튬 금속 복합 산화물 분말에 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0100] 그 텅스텐 화합물 분말에 있어서의 일차 입자의 입자 직경으로서는, 평균 입자 직경이 0.2~5 μm 인 것이 바람직하고, 0.3~3 μm 인 것이 바람직하다.
- [0101] 평균 입자 직경이 0.2 μm 미만이면, 그 용해도 A가 2.0 g/L를 초과하는 경우가 있다. 한편, 평균 입자 직경이 5 μm 를 초과하면, 수세 후의 고액 분리에 의해 얻어진 혼합물 중에서, 텅스텐 화합물 분말이 거시적으로는 균일하게 분산되어 있어도, 리튬 금속 복합 산화물의 구성 입자 사이 레벨의 미시적인 시점에서는 분산이 불균일하게 되는 경우가 있다. 또한, 평균 입자 직경이 5 μm 를 초과하면, 수세 중에 있어서의 부분적인 용해도 적어진다.
- [0102] 그 혼합물 중에 포함되는 텅스텐량은, 정극 활물질의 텅스텐량이 되기 때문에, 혼합하는 리튬 금속 복합 산화물에 포함되는 니켈, 코발트 및 M의 원자수의 합계(Me)에 대해, 0.05~3.0 원자%가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.
- [0103] 또한 본 발명의 제조 방법에서는, 수세 후에 고액 분리를 행하기 때문에, 슬러리 중에 용해된 텅스텐은, 혼합물 중에 포함되는 액 성분 이외에는 배출된다. 슬러리 중에 용해된 텅스텐의 양은, 슬러리 온도, 교반 조건이나 이용하는 텅스텐 화합물 분말에 의해 안정된 양이 되기 때문에, 예비 시험 등에 의해, 용해되는 텅스텐의 양, 고액 분리 후의 수분량을 구해 두면, 혼합물 중의 텅스텐량을 상기 범위로 용이하게 조정할 수 있다.
- [0104] 그 수세할 때의 온도, 즉 슬러리 온도를 40℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 35℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0105] 텅스텐 화합물 분말은, 슬러리 온도의 상승과 함께 용해도도 상승하기 때문에, 슬러리 온도를 40℃ 이하로 함으로써, 슬러리에의 과잉의 텅스텐 화합물 분말의 용해를 억제할 수 있다.
- [0106] 슬러리 온도의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 세정에 의해 리튬 금속 복합 산화물 분말의 표면에 존재하는 잉여 리튬을 제거하는 효과를 얻을 수 있는 온도이면 되고, 슬러리 온도를 10℃ 이상으로 하는 것이 바람직하며, 15℃ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0107] 또한, 수세할 때의 슬러리 농도는, 고액비, 즉 물 1 L에 대한 리튬 금속 복합 산화물 분말량은, 200~5000 g으로 하는 것이 바람직하고, 500~1500 g으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0108] 고액비를 상기 범위로 함으로써, 리튬 금속 복합 산화물 분말로부터의 리튬의 과잉의 용출을 방지하고, 슬러리의 pH 값을 적정한 것으로 하여, 텅스텐 화합물 분말의 과잉의 용해를 억제할 수 있다. 또한 슬러리의 pH 값은, 11.5~13.5로 하는 것이 바람직하다.
- [0109] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 모재가 되는 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세하기 때문에, 리튬이 수세 시의 슬러리 중에 용출된다. 따라서, 미리 예비 시험에 의해 수세 전의 Li/Me로부터의 감소량을 확인하고, 수세 후의 Li/Me²(일반식 (2)에 있어서의 b에 상당함)를 구해 두며, 수세 전의 재료로서 Li/Me를 조정한 리튬 금속 복합 산화물 분말을 이용하면 된다.
- [0110] 일반적인 수세 조건에 의한 Li/Me의 감소량은 0.03~0.08 정도이다.

- [0111] 따라서, 수세 전의 리튬 금속 복합 산화물은, 고용량과 저반응 저항의 관점에서, 공지인 일반식 $\text{Li}_c\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 0.35$, $0.97 \leq c \leq 1.25$, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al에서 선택되는 적어도 1종의 원소임)로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물을 이용한다.
- [0112] 또한, 전해액과의 접촉 면적을 많게 하는 것이, 출력 특성의 향상에 유리하기 때문에, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물 분말을 이용하여, 이차 입자에 전해액이 침투 가능한 공극 및 입계를 갖는 것이 바람직하다.
- [0113] [열처리 공정]
- [0114] 열처리 공정은, 혼합 공정에 의해 얻어진 혼합물을 열처리함으로써, 리튬 금속 복합 산화물 분말의 일차 입자의 표면에 텅스텐(W)을 균일하게 분산시키고, 또한 상기 텅스텐과 혼합물 중의 리튬(Li)으로부터, 텅스텐 및 리튬을 포함하는 화합물을, 상기 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 형성하는 공정이다.
- [0115] 이에 의해, 혼합물 중의 텅스텐 화합물로부터 공급된 W와, 혼합물 중의 Li, 또한 Li를 함유하는 텅스텐 화합물을 이용한 경우에는 텅스텐 화합물 중의 Li로부터, W 및 Li를 포함하는 화합물을 형성하여, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면에, W 및 Li를 포함하는 화합물을 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0116] 리튬 금속 복합 산화물 분말은, 수세함으로써 잉여 리튬이 용출된다. 그 때문에 혼합물 중에 함유되는 물에는, 수세 시에 용출된 리튬이 포함된다.
- [0117] 또한, W 및 Li를 포함하는 화합물을 형성할 때에는, 용출되지 않은 잉여 리튬이나 일부의 리튬 금속 복합 산화물의 결정 중의 Li와도 반응하여, 상기 화합물이 형성된다.
- [0118] 따라서, 혼합물 중의 Li는, 수세 시에 용출되어 혼합물 중의 수분에 포함되는 리튬, 용출되지 않은 잉여 리튬, 리튬 금속 복합 산화물의 결정 중의 Li를 포함하는 것이다.
- [0119] 이 열처리 조건은, 혼합물을 건조시키고, 또한 W 및 Li를 포함하는 화합물을 형성시키는 조건이면 되는데, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용했을 때의 전기 특성의 열화를 방지하기 위해서, 산소 분위기 혹은 진공 분위기 중에서 100~600℃의 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다. 또한, 열처리의 가열에 의해, 혼합물 중의 텅스텐 화합물 분말이, 혼합물에 포함되는 물에 용해되기 때문에, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자 표면, 즉, 이차 입자의 표면뿐만 아니라, 이차 입자의 표면 근방 및 내부의 공극, 나아가서는 불완전한 입계까지, W를 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0120] 그 열처리 온도가 100℃ 미만에서는, 수분의 증발이 충분하지 않아, 화합물이 충분히 형성되지 않는 경우가 있다. 또한, 텅스텐 화합물 분말의 용해가 부족하여 이차 입자 내부에의 W의 침투가 감소하는 경우도 있다.
- [0121] 한편, 열처리 온도가 600℃를 초과하면, 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자가 소결을 일으키고, 일부의 W가 리튬 금속 복합 산화물의 층상 구조에 고용되어 버리기 때문에, 전지의 충방전 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0122] 또한, 혼합물에 포함되는 텅스텐 화합물의 용해가 충분히 행해지는 동안, 예컨대 90℃를 초과할 때까지는 승온 속도를 0.8~1.2℃/분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0123] 이러한 승온 속도로 함으로써, 승온 중에 텅스텐 화합물을 충분히 용해시켜, 이차 입자 내부의 일차 입자 표면까지 침투시킬 수 있다.
- [0124] 열처리 시의 분위기는, 분위기 중의 수분이나 탄산과의 반응을 피하기 위해서, 탈탄 처리된 분위기인 것이 바람직하고, 산소 분위기 등과 같은 산화성 분위기 혹은 진공 분위기로 하는 것이 바람직하다.
- [0125] 또한 열처리 시간은, 특별히 한정되지 않으나, 혼합물 중의 이차 입자 내부에 W를 침투시키면서 수분을 충분히 증발시켜, 화합물을 형성하기 위해서 5~15시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0126] (3) 비수계 전해질 이차 전지
- [0127] 본 발명에 의해 제공되는 비수계 전해질 이차 전지는, 정극, 부극 및 비수계 전해액 등으로 이루어지며, 일반적인 비수계 전해질 이차 전지와 동일한 구성 요소에 의해 구성된다. 한편, 이하에서 설명하는 실시형태는 예시에 불과하며, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 본 명세서에 기재되어 있는 실시형태를 기초로, 당업자의 지식에 기초하여 여러 가지 변경, 개량을 실시한 형태로 실시할 수 있다. 또한, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전

지는, 그 용도를 특별히 한정하는 것이 아니다.

(a) 정극

앞서 서술한 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 이용하여, 예컨대, 이하와 같이 하여, 비수계 전해질 이차 전지의 정극을 제작한다.

먼저, 분말형의 정극 활물질, 도전재, 결합제를 혼합하고, 또한 필요에 따라 활성탄, 점도 조정 등의 목적의 용제를 첨가하며, 이것을 혼련하여 정극 합제 페이스트를 제작한다.

그 정극 합제 페이스트 중의 각각의 혼합비도, 비수계 전해질 이차 전지의 성능을 결정하는 중요한 요소가 된다. 용제를 제외한 정극 합제의 고형분의 전체 질량을 100 질량부로 한 경우, 일반적인 비수계 전해질 이차 전지의 정극과 마찬가지로, 정극 활물질의 함유량을 60~95 질량부로 하고, 도전재의 함유량을 1~20 질량부로 하며, 결합제의 함유량을 1~20 질량부로 하는 것이 바람직하다.

얻어진 정극 합제 페이스트를, 예컨대, 알루미늄박재의 집전체의 표면에 도포하고, 건조하며, 용제를 비산시킨다. 필요에 따라, 전극 밀도를 높이기 위해서, 롤 프레스 등에 의해 가압하는 경우도 있다. 이와 같이 하여, 시트형의 정극을 제작할 수 있다.

시트형의 정극은, 목적으로 하는 전지에 따라 적당한 크기로 재단 등을 하여, 전지의 제작에 제공할 수 있다. 단, 정극의 제작 방법은, 예시한 것에 한정되지 않고, 다른 방법에 의해서도 좋다.

이 정극의 제작 시에, 도전재로서는, 예컨대, 흑연(천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등)이나, 아세틸렌 블랙, 케첸(Ketjen) 블랙(등록 상표) 등의 카본 블랙계 재료 등을 이용할 수 있다.

또한 결합제는, 활물질 입자를 붙잡아 두는 역할을 행하는 것으로, 예컨대, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소 고무, 에틸렌프로필렌디엔 고무, 스티렌부타디엔, 셀룰로오스계 수지, 폴리아크릴산 등을 이용할 수 있다.

한편, 필요에 따라, 정극 활물질, 도전재, 활성탄을 분산시키고, 결합제를 용해하는 용제를 정극 합제에 첨가한다. 용제로서는, 구체적으로는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 이용할 수 있다. 또한, 정극 합제에는, 전기 이중층 용량을 증가시키기 위해서, 활성탄을 첨가할 수 있다.

(b) 부극

부극에는, 금속 리튬이나 리튬 합금 등, 혹은, 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 부극 활물질에, 결합제를 혼합하고, 적당한 용제를 첨가하여 페이스트형으로 한 부극 합제를, 구리 등의 금속박 집전체의 표면에 도포하고, 건조하며, 필요에 따라 전극 밀도를 높이기 위해서 압축하여 형성한 것을 사용한다.

부극 활물질로서는, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연, 페놀 수지 등의 유기 화합물 소성체, 코크스 등의 탄소 물질의 분상체(粉狀體)를 이용할 수 있다.

이 경우, 부극 결합제로서는, 정극과 마찬가지로, PVDF 등의 불소 함유 수지 등을 이용할 수 있고, 이들 활물질 및 결합제를 분산시키는 용제로서는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 이용할 수 있다.

(c) 세퍼레이터

정극과 부극 사이에는, 세퍼레이터를 끼워 넣어 배치한다. 세퍼레이터는, 정극과 부극을 분리하며, 전해질을 유지하는 것이고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 박막으로, 미소 구멍을 다수 갖는 막을 이용할 수 있다.

(d) 비수계 전해액

비수계 전해액은, 지지염으로서의 리튬염을 유기 용매에 용해한 것이다.

이용하는 유기 용매로서는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 트리플루오로프로필렌카보네이트 등의 환상 카보네이트, 또한, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디프로필카보네이트 등의 선상 카보네이트, 또한, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디메톡시에탄 등의 에테르 화합물, 에틸메틸설포, 부탄설포 등의 황 화합물, 인산트리에틸, 인산트리옥틸 등의 인 화합물 등에서 선택되는 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

또한 지지염에는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등, 및 이들의 복합염을 이용할 수 있다.

- [0147] 또한, 비수계 전해액은, 라디칼 포착제, 계면활성제 및 난연제 등을 포함하고 있어도 좋다.
- [0148] (e) 전지의 형상, 구성
- [0149] 이상과 같이 설명해 온 정극, 부극, 세퍼레이터 및 비수계 전해액으로 구성되는 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지의 형상은, 원통형, 적층형 등, 여러 가지의 것으로 할 수 있다.
- [0150] 어느 형상을 채용하는 경우라도, 정극 및 부극을, 세퍼레이터를 통해 적층시켜 전극체로 하고, 얻어진 전극체에, 비수계 전해액을 함침시키며, 정극 집전체와 외부로 통하는 정극 단자 사이, 및 부극 집전체와 외부로 통하는 부극 단자 사이를, 집전용 리드 등을 이용하여 접속하고, 전지 케이스에 밀폐하여, 비수계 전해질 이차 전지를 완성시킨다.
- [0151] (f) 특성
- [0152] 본 발명의 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지는, 고용량으로 고출력이 된다.
- [0153] 특히, 보다 바람직한 형태로 얻어진 본 발명에 의한 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지는, 예컨대, 2032형 코인 전지의 정극에 이용한 경우, 165 mAh/g 이상의 높은 초기 방전 용량과 낮은 정극 저항을 얻을 수 있고, 또한 고용량이며 고출력이다. 또한, 열안정성이 높고, 안전성에 있어서는 우수하다고 할 수 있다.
- [0154] 한편, 본 발명에 있어서의 정극 저항의 측정 방법을 예시하면, 다음과 같이 된다.
- [0155] 전기 화학적 평가 수법으로서 일반적인 교류 임피던스법으로 전지 반응의 주파수 의존성에 대해 측정을 행하면, 용액 저항, 부극 저항과 부극 용량, 및 정극 저항과 정극 용량에 기초한 나이퀴스트(Nyquist) 선도가 도 1과 같이 얻어진다.
- [0156] 전극에 있어서의 전지 반응은, 전하 이동에 따르는 저항 성분과 전기 이중층에 의한 용량 성분으로 이루어지며, 이들을 전기 회로로 나타내면 저항과 용량의 병렬 회로가 되고, 전지 전체로서는 용액 저항과 부극, 정극의 병렬 회로를 직렬로 접속한 등가 회로로 나타난다.
- [0157] 이 등가 회로를 이용하여 측정한 나이퀴스트 선도에 대해 피팅 계산을 행하여, 각 저항 성분, 용량 성분을 어렵 할 수 있다.
- [0158] 정극 저항은, 얻어지는 나이퀴스트 선도의 저주파수측의 반원의 직경과 동일하다.
- [0159] 이상의 점에서, 제작되는 정극에 대해, 교류 임피던스 측정을 행하고, 얻어진 나이퀴스트 선도에 대해 등가 회로로 피팅 계산함으로써, 정극 저항을 어렵할 수 있다.
- [0160] **실시예**
- [0161] 본 발명에 의해 얻어진 정극 활물질을 이용한 정극을 갖는 이차 전지를 제작하고, 그 성능(초기 방전 용량, 정극 저항)을 측정함으로써 본 발명에 따른 정극 활물질의 평가도 아울러 행하였다.
- [0162] 이하, 본 발명의 실시예를 이용하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것이 아니다.
- [0163] (전지의 제조 및 평가)
- [0164] 정극 활물질의 평가에는, 도 4에 도시된 2032형 코인 전지(1)(이하, 코인형 전지라고 칭한다.)를 사용하였다.
- [0165] 도 4에 도시된 바와 같이, 코인형 전지(1)는, 케이스(2)와, 이 케이스(2) 내에 수용된 전극(3)으로 구성되어 있다.
- [0166] 케이스(2)는, 중공이며 또한 일단이 개구된 정극 캔(2a)과, 이 정극 캔(2a)의 개구부에 배치되는 부극 캔(2b)을 갖고 있고, 부극 캔(2b)을 정극 캔(2a)의 개구부에 배치하면, 부극 캔(2b)과 정극 캔(2a) 사이에 전극(3)을 수용하는 공간이 형성되도록 구성되어 있다.
- [0167] 전극(3)은, 정극(3a), 세퍼레이터(3c) 및 부극(3b)으로 이루어지며, 이 순서로 늘어선도록 적층되어 있고, 정극(3a)이 정극 캔(2a)의 내면에 접촉하며, 부극(3b)이 부극 캔(2b)의 내면에 접촉하도록 케이스(2)에 수용되어 있다.
- [0168] 한편, 케이스(2)는 개스킷(2c)을 구비하고 있고, 이 개스킷(2c)에 의해, 정극 캔(2a)과 부극 캔(2b) 사이가 비접촉의 상태를 유지하도록 상대적인 이동이 고정되어 있다. 또한, 개스킷(2c)은, 정극 캔(2a)과 부극 캔(2b)과

의 간극을 밀봉하여 케이스(2) 내와 외부 사이를 기밀 액밀하게 차단하는 기능도 갖고 있다.

- [0169] 도 4에 도시된 코인형 전지(1)를, 이하와 같이 하여 제작하였다.
- [0170] 먼저, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질 52.5 mg, 아세틸렌 블랙 15 mg, 및 폴리테트라불화에틸렌 수지(PTFE) 7.5 mg을 혼합하고, 100 MPa의 압력으로 직경 11 mm, 두께 100 μm 로 프레스 성형하여, 정극(3a)을 제작하였다. 제작한 정극(3a)을 진공 건조기 중 120℃에서 12시간 건조하였다.
- [0171] 이 정극(3a)과, 부극(3b), 세퍼레이터(3c) 및 전해액을 이용하여, 전술한 코인형 전지(1)를, 노점(露點)이 -80℃로 관리된 Ar 분위기의 글러브 박스 내에서 제작하였다.
- [0172] 한편, 부극(3b)에는, 직경 14 mm의 원반형으로 펀칭된 평균 입자 직경 20 μm 정도의 흑연 분말과 폴리불화비닐리덴이 동박에 도포된 부극 시트를 이용하였다.
- [0173] 세퍼레이터(3c)에는 막 두께 25 μm 의 폴리에틸렌 다공막을 이용하였다. 전해액에는, 1 M의 LiClO_4 를 지지 전해질로 하는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 등량 혼합액(도미야마 야쿠형 고교 가부시기가이샤 제조)을 이용하였다.
- [0174] 제조한 코인형 전지(1)의 성능을 나타내는 초기 방전 용량, 정극 저항은, 이하와 같이 측정을 행하여 평가하였다.
- [0175] 초기 방전 용량은, 코인형 전지(1)를 제작하고 나서 24시간 정도 방치하고, 개회로 전압 OCV(Open Circuit Voltage)가 안정된 후, 정극에 대한 전류 밀도를 0.1 mA/cm^2 로 하여 컷오프 전압 4.3 V까지 충전하며, 1시간의 휴지(休止) 후, 컷오프 전압 3.0 V까지 방전했을 때의 용량을 초기 방전 용량으로 하였다.
- [0176] 또한, 정극 저항은, 코인형 전지(1)를 충전 전위 4.1 V로 충전하고, 주파수 응답 애널라이저 및 퍼텐쇼 갈바노스탯(솔라트론 제조, 1255B)을 사용하여 교류 임피던스법에 의해 측정하면, 도 1에 도시된 나이퀴스트 플롯이 얻어진다.
- [0177] 이 나이퀴스트 플롯은, 용액 저항, 부극 저항과 그 용량, 및 정극 저항과 그 용량을 나타내는 특성 곡선의 합으로서 나타내고 있기 때문에, 이 나이퀴스트 플롯에 기초하여 등가 회로를 이용해서 피팅 계산을 행하여, 정극 저항의 값을 산출하였다.
- [0178] 한편, 본 실시예에서는, 복합 수산화물 제조, 정극 활물질 및 이차 전지의 제작에는, 와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤 제조 시약 특급의 각 시료를 사용하였다.
- [0179] **실시예 1**
- [0180] Ni를 주성분으로 하는 산화물 분말과 수산화리튬을 혼합하여 소성하는 공지 기술로 얻어진 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬 금속 복합 산화물 분말을 원료로 하였다.
- [0181] 즉, 황산니켈과 황산코발트와 알루미늄산나트륨을 수중에 용해하고, 또한 충분히 교반시키면서 수산화나트륨 용액을 첨가하여, Ni와 Co와 Al의 몰비가 Ni:Co:Al=82:15:3이 되도록 하여 생성한 니켈-코발트-알루미늄 복합 공침 수산화물의 공침물(共沈物)을 수세, 건조시킨 후, 수산화리튬 1수화염을 첨가하여, 몰비가 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=103:100$ 이 되도록 조정하여 전구체를 제작하였다.
- [0182] 다음으로, 이들 전구체를 산소 기류 중, 700℃에서 10시간 소성하고, 실온까지 냉각한 후에 분쇄하여 조성식 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 로 표시되는 니켈산리튬으로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물 분말을 얻었다.
- [0183] 이 리튬 금속 복합 산화물 분말의 평균 입자 직경은 12.4 μm 이고, 비표면적은 0.3 m^2/g 이었다. 한편, 평균 입자 직경은 레이저 회절 산란법에 있어서의 체적 적산 평균값을 이용하여, 비표면적은 질소 가스 흡착에 의한 BET법을 이용하여 평가하였다.
- [0184] 다음으로, 리튬 금속 복합 산화물 분말과 혼합하는 텅스텐산리튬 분말을 제작하였다.
- [0185] 수산화리튬 1수화물($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)과 산화텅스텐(WO_3)을 몰비로 2:1이 되도록 혼합하여 반응시켰다. 반응 완료 후, 대기 분위기 중에 있어서 80℃에서 건조시켜, 텅스텐산리튬 분말을 얻었다.
- [0186] 얻어진 텅스텐산리튬 1 g을, 25℃에서 pH 12.5의 물 100 ml에 첨가한 후, 20분간 교반하였다. 교반 후, 여과에 의해 고액 분리하여 잔사를 제거하고, ICP 발광 분광법에 의해 분석하여, 여액(濾液)의 텅스텐 함유량을 구하였

다. 이 분석값으로부터 용해된 텅스텐산리튬의 양을 산출하여, 용해도 A를 구한 결과, 1.2 g/L였다.

[0187] 고액 분리 후의 여액의 pH를 측정하면서 염산을 첨가해 감으로써 출현하는 중화점으로부터 용출되는 리튬의 화합물 상태를 평가한 결과, 텅스텐산리튬은 90 mol% 이상이 Li_2WO_4 인 것을 확인하였다.

[0188] 또한, 얻어진 텅스텐산리튬 분말을 X선 회절법(XRD)에 의해 결정 구조를 분석한 결과, 얻어진 텅스텐산리튬 분말은, $(\text{Li}_2\text{WO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_4$ 라고 결론지었다.

[0189] 원료로 하는 리튬 금속 복합 산화물 분말 75 g을 순수 100 mL에 침지하고, 제작한 텅스텐산리튬 분말 0.29 g을 첨가하여 교반함으로써 충분히 혼합함과 동시에 리튬 금속 복합 산화물 분말을 수세하였다. W 첨가 시의 고액비에 상당하는 수세 슬러리의 농도는, 750 g/L가 된다. 수세 후에, 누체(Nutsche)를 이용하여 여과에 의한 고액분리를 행하여, 텅스텐 화합물 분말과 리튬 금속 복합 산화물 분말의 혼합물을 얻었다.

[0190] 얻어진 혼합물을, SUS제 소성 용기에 넣고, 진공 분위기 중에 있어서, 승온 속도 2.8℃/분으로 210℃까지 승온하며, 210℃에서 13시간 열처리한 후, 실온까지 노냉(爐冷)하였다.

[0191] 노냉 후, 마지막으로 눈 사이즈 38 μm 의 체로 쳐서 해쇄(解碎)함으로써, 일차 입자 표면에 W 및 Li를 포함하는 화합물을 갖는 정극 활물질을 얻었다.

[0192] 얻어진 정극 활물질의 텅스텐 함유량 및 Li/Me^1 을 ICP법에 의해 분석한 결과, 텅스텐 함유량은 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계(Me^1)에 대해 0.5 원자%의 조성인 것이 확인되었고, 그 Li/Me^1 은 0.994였다.

[0193] [리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물의 형태 분석]

[0194] 얻어진 정극 활물질을, 수지에 매립하고, 단면 관찰이 가능하도록 가공을 행한 것에 대해, 배율을 5000배로 한 SEM에 의한 단면 관찰을 행한 결과, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지며, 그 일차 입자 표면에 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물의 미립자가 형성되어 있는 것이 확인되었고, 미립자의 입자 직경은 20~150 nm였다. 또한, 이 관찰로부터 구한, 상기 화상 해석에 의한 이차 입자의 공극률은 0.51%였다.

[0195] 또한, 얻어진 정극 활물질을 수지에 매립하고, 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 이차 입자의 단면 관찰이 가능한 상태로 한 후, 상기 이차 입자의 단면을 TEM 관찰하여, 이차 입자 내에 존재하는 25개소의 일차 입자 사이의 공극을 EDX 분석한 결과, 분석한 공극수의 84%로부터 W가 검출되었다.

[0196] 또한, 일차 입자의 표면 부근을 TEM에 의해 관찰한 결과, 일차 입자의 표면에 막 두께 2~85 nm의 리튬과 텅스텐을 포함하는 화합물의 박막에 의한 피복이 형성되었고, 그 화합물은 텅스텐산리튬인 것을 확인하였다.

[0197] 또한, 정극 활물질 중의 텅스텐산리튬의 존재 상태에 대해, 정극 활물질로부터 용출되어 오는 Li를 적정(滴定)함으로써 평가하였다.

[0198] 얻어진 정극 활물질에 순수를 첨가하여 일정 시간 교반 후, 여과에 의해 얻어진 여액의 pH를 측정하면서 염산을 첨가해 감으로써 출현하는 중화점으로부터 용출되는 리튬의 화합물 상태를 평가한 결과, 텅스텐산리튬 중에는 Li_4WO_5 와 Li_2WO_4 의 존재가 확인되었고, 포함되는 Li_4WO_5 의 존재 비율을 산출한 결과, 83 mol%였다.

[0199] [전지 평가]

[0200] 얻어진 정극 활물질을 사용하여 제작된 정극을 갖는 도 4에 도시된 코인형 전지(1)의 전지 특성을 평가하였다. 한편, 정극 저항은 실시예 1을 100으로 한 상대값을 평가값으로 하였다.

[0201] 초기 방전 용량은 204.6 mAh/g이었다.

[0202] 이하, 실시예 2~3 및 비교예 1~2에 대해서는, 상기 실시예 1과 변경한 물질, 조건만을 나타낸다. 또한, 실시예 1~3 및 비교예 1~2의 초기 방전 용량 및 정극 저항의 평가값을 표 1에 나타낸다.

[0203] 실시예 2

[0204] 첨가한 텅스텐산리튬을 0.12 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻고 평가를 행하며, 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0205] 실시예 3

[0206] 첨가한 텅스텐산리튬을 0.35 g으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극

활물질을 얻고 평가를 행하며, 그 결과를 표 1에 나타낸다.

(비교예 1)

순수 5 ml에 0.6 g의 LiOH를 용해한 수용액 중에, 1.4 g의 WO₃를 첨가하여 교반함으로써, 텅스텐을 함유한 알칼리 용액(W)을 얻었다.

수세 시에는 텅스텐산리튬을 첨가하지 않고, 고액 분리한 후에, 알칼리 용액(W)을 첨가하여 혼합한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻고 평가를 행하며, 그 결과를 표 1에 나타낸다. W 첨가(알칼리 용액 첨가) 시의 액량을 고액 분리 후의 잔류 수분과 알칼리 용액의 합계로 하여, 고액비를 산출하였다.

(비교예 2)

수세 시에는 텅스텐산리튬을 첨가하지 않고, 순수로 수세를 실시한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻고 평가를 행하며, 그 결과를 표 1에 나타낸다.

(종래예)

실시예 1에서 이용한 리튬 금속 복합 산화물 분말 100 중량부에, 파라텅스텐산암모늄((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ · 5H₂O)을 1.632 중량부를 첨가하여, 유발로 충분히 혼합한 혼합물을, 산소 기류 중, 700℃에서 4시간 소성하여 실온까지 냉각한 후, 취출해서 분쇄하여, 종래예의 정극 활물질을 제작하였다.

얻어진 정극 활물질을 이용하여 실시예 1과 동일하게 하여, 평가를 행하고, 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	정극 활물질 W 농도 [원자%]	W 첨가 시의 고액비 [g/L]	열처리 조건	일차 입자 표면 화학물				초기 방전 용량 [mAh/g]	정극 저항
				W 검출 공극수 [%]	형태	입자 직경 [nm]	막 두께 [nm]		
실시예 1	0.5	750	210℃ × 13hr	84	박막+ 미립자	20~150	2~85	204.6	100
실시예 2	0.2	750	210℃ × 13hr	72	박막	—	1~80	205.5	116
실시예 3	0.6	750	210℃ × 13hr	88	박막+ 미립자	30~170	2~90	200.0	108
비교예 1	0.5	6590	210℃ × 13hr	41	박막+ 미립자	20~210	2~105	197.9	137
비교예 2	0	—	210℃ × 13hr	—	—	—	—	198.2	235
종래예	Li _{1.03} Ni _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂ ／ 파라텅스텐산암모늄			—	—	—	—	179.9	218

[평가]

표 1로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1~3의 복합 수산화물 입자 및 정극 활물질은, 본 발명에 따라 제조되었기 때문에, 종래예에 비해 초기 방전 용량이 높고, 정극 저항도 낮은 것으로 되어 있으며, 우수한 특성을 가진 전지로 된다.

또한, 도 2, 도 3에 본 발명의 실시예에서 얻어진 정극 활물질의 TEM 단면 관찰 결과의 일례를 도시하는데, 얻어진 정극 활물질은 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지며, 일차 입자 표면에 텅스텐 및 리튬을 포함하는 화합물이 형성되어 있는 것을 확인하였다.

한편 비교예 1은, 리튬 금속 복합 산화물 분말에 포함되는 Ni, Co 및 W의 원자수에 대한 텅스텐의 양이 실시예 1과 동일한 정도이지만, 수세 후에 텅스텐을 함유한 알칼리 용액을 첨가하여 혼합하는 방법으로 얻어지고 있어, 실시예보다 분산의 균일성이 저하되어, 텅스텐 및 리튬을 포함하는 화합물의 형성에 치우침이 발생함으로써, 정극 저항이 실시예 1보다 증가하고 있다.

비교예 2에서는, 일차 입자 표면에 본 발명에 따른 W와 Li를 포함하는 화합물이 형성되어 있지 않기 때문에, 정극 저항이 대폭 높아, 고출력화의 요구에 대응하는 것은 곤란하다.

[0221] 종래에는, 고체의 텅스텐 화합물과 혼합했기 때문에, W의 분산이 충분하지 않은 것과 화합물 중으로의 Li의 공급이 없기 때문에, 정극 저항이 대폭 높은 결과가 되었다.

[0222] 이상의 결과로부터, 본 발명에 의해 얻어진 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지는, 초기 방전 용량이 높고, 정극 저항도 낮은 것이 되며, 우수한 특성을 가진 전지가 되는 것을 확인할 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0223] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 항상 고용량이 요구되는 소형 휴대 전자 기기(노트북 컴퓨터나 휴대 전화 단말 등)의 전원에 적합하며, 고출력이 요구되는 전기 자동차용 전지에도 적합하다.

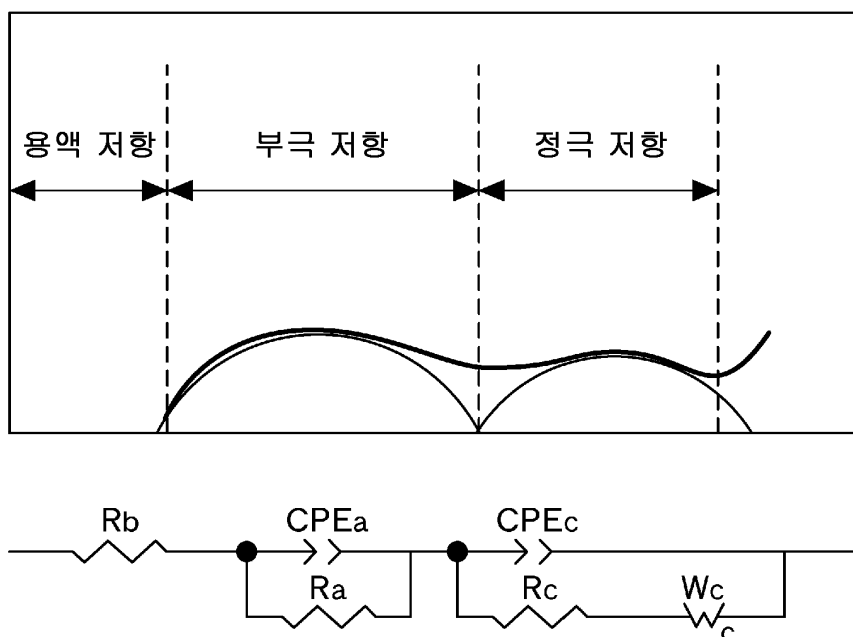
[0224] 또한, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 우수한 안전성을 가지며, 소형화, 고출력화가 가능하기 때문에, 탑재 스페이스에 제약을 받는 전기 자동차용 전원으로서 적합하다. 한편, 본 발명은 순수하게 전기 에너지로 구동하는 전기 자동차용의 전원뿐만 아니라, 가솔린 엔진이나 디젤 엔진 등의 연소 기관과 병용하는 이른바 하이브리드차용의 전원으로서도 이용할 수 있다.

부호의 설명

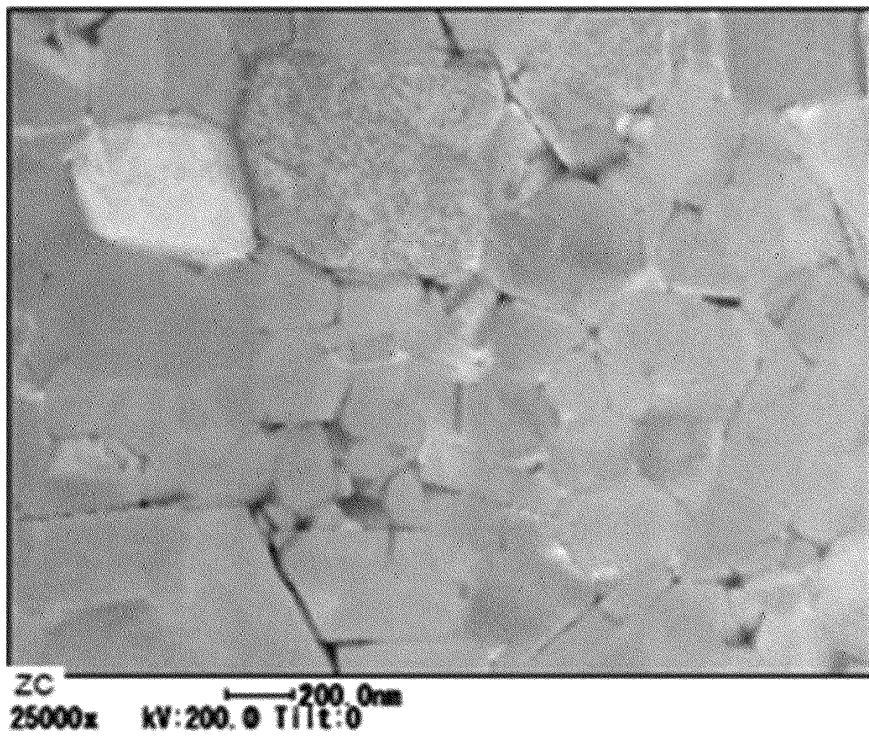
- [0225]
- 1: 코인형 전지
 - 2: 케이스
 - 2a: 정극 캔
 - 2b: 부극 캔
 - 2c: 개스킷
 - 3: 전극
 - 3a: 정극
 - 3b: 부극
 - 3c: 세퍼레이터

도면

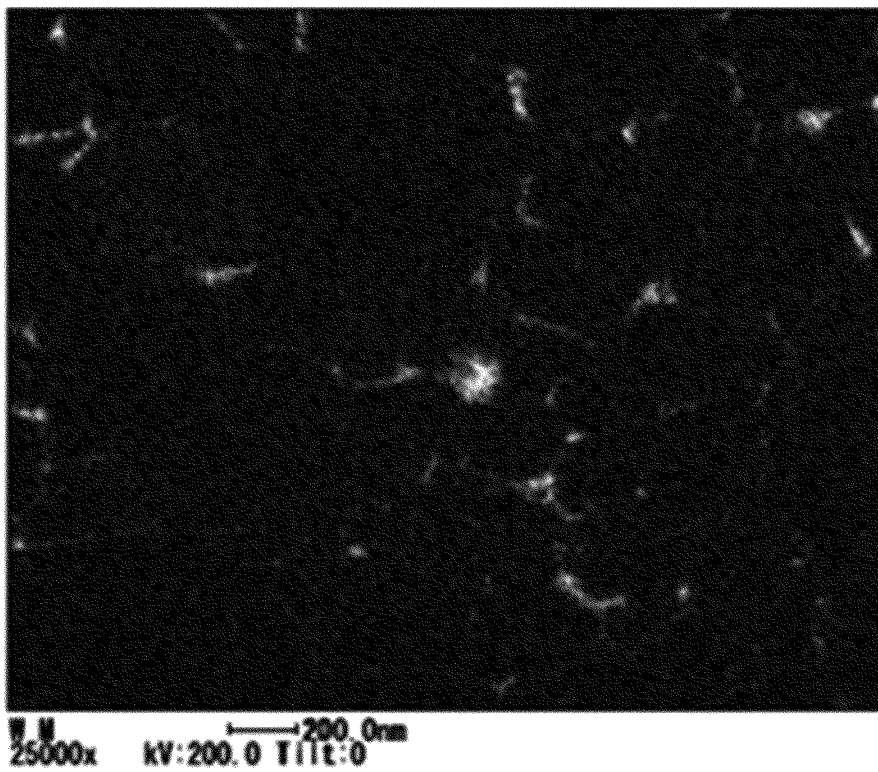
도면1



도면2



도면3



도면4

