

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 4/02

(11) 공개번호 특2000-0068352
(43) 공개일자 2000년11월25일

(21) 출원번호	10-1999-7001560		
(22) 출원일자	1999년02월26일		
번역문제출일자	1999년02월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/02955	(87) 국제공개번호	WO 1999/01903
(86) 국제출원출원일자	1998년06월30일	(87) 국제공개일자	1999년01월14일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
	국내특허 : 중국 인도네시아 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	97-175451 1997년07월01일 일본(JP)		
(71) 출원인	마츠시타 덴끼 산교 가부시카가이샤		
	일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006		
(72) 발명자	가와노도모코		
	일본오사카후모리구치시사이고도리1-24-11-426		
	고바야시시게오		
	일본교토후야와타시니시야마마루오3-5		
	와타나베쇼이치로		
	일본나라켄이코마군이카루가초효류지니시1-3-40		
	후지와라다카후미		
	일본오사카후스이타시후지시로다이3초메5-25-205		
	하시모토아키라		
	일본오사카후사카이시가나오카쵸2487-7		
	쇼지야스히코		
	일본오사카후이즈미시이케다시모마치1078		
(74) 대리인	김창세		

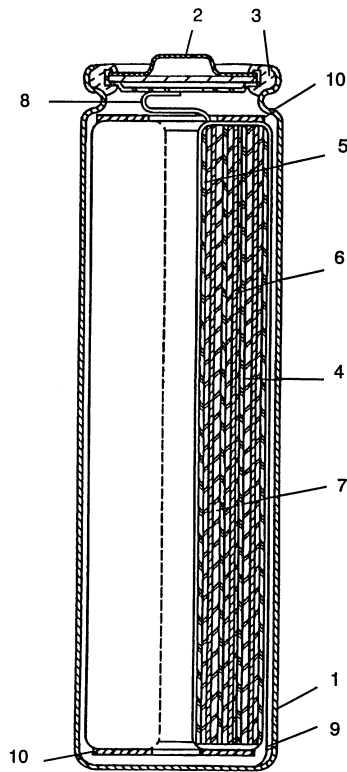
심사청구 : 없음

(54) 비수전해질 이차 전지 및 그 정극 활성 물질의 제조 방법

요약

부극과 분리기를 거쳐 적층하고, 권치형상으로 권회하여 극판군을 형성하는 정극의 활성 물질로서, 천이 금속, IIA 금속, IIIA 금속의 군으로부터 뽑힌 적어도 1종의 금속의 수산화물, 산화물 및 탄산염 중 적어도 1종과, D₅₀이 5~50 μm, D₉₀이 90 μm 이하, 입자경이 100 μm 이상인 입자를 포함하지 않는 리튬 화합물을 혼합하고, 700~1000℃에서 2~30시간 소성하여 분쇄한 리튬 복합 금속 산화물을 이용한다. 이렇게 하여 제조한 정극 활성 물질을 사용함으로써, 비수전해질 이차 전지의 방전 용량과 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 비수(非水) 전해질 이차 전지 및 그 이차 전지에 이용하는 정극(正極) 활성 물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

리튬 전지, 그 중에서도 충전식의 리튬 전지는 고전압, 고에너지 밀도를 갖는 신형 이차 전지로서 최근 연구 개발이 활발하게 행해지고 있다. 초기의 연구에 있어서는, 부극(負極)에 리튬 금속을 이용한 리튬 이차 전지가 고에너지 밀도 전지로서 큰 기대를 모으고 있었다. 그러나, 부극에 리튬 금속을 이용하면 충전시에 생성하는 수지상(樹枝狀:dendrite) 리튬이 전지의 충방전에 의해 성장하여, 전지의 내부 단락, 또한 전지의 이상한 온도 상승이라고 한 문제를 야기한다. 이것을 개량하기 위해서, 리튬 금속 단독이 아니라 알루미늄, 납, 인디움, 비스머스, 카드뮴 등의 저융점 금속과 리튬의 합금을 부극에 이용하는 시도가 이루어져 왔다. 그러나, 이 경우에도, 충방전과 함께 미세화한 합금이 분리를 관통하여, 결국에 내부 단락을 초래하기 때문에 실용성은 어려웠다.

그래서, 최근에는 부극에 탄소를 이용하고, 정극에는 리튬 함유 천이 금속 화합물을 이용한 리튬 이차 전지가 주류로 되어 왔다. 이 전지계에서는 부극의 탄소 중으로의 리튬 이온의 흡장(吸藏)과 방출에 의해 충방전을 실행하기 때문에, 충전에 따르는 덴드라이트가 생성되지 않아, 양호한 사이클 특성을 갖고, 안전성에도 우수한 전지를 만들 수 있게 되었다.

최근, 전자기기, 정보기기 등의 휴대용(portable)화, 코드리스(cordless)화가 급속히 진전되고 있고, 이들 기기의 전원으로서로는 주로 소형, 경량으로 고에너지 밀도를 갖는 이차 전지의 요망이 높으며, 이러한 요망 중에서, 비수전해질 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지는, 고전압, 고에너지 밀도를 갖는 전지로서 주목받고 있다.

종래에 있어서의 리튬 이차 전지의 정극 활성 물질로서는, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등이 알려져 있고, 정극 활성 물질로서 LiCoO_2 를 이용한 전지는 이미 상품화되어 있으며, 또한, 정극 활성 물질로서의 LiNiO_2 는, LiCoO_2 에 비해서 저비용, 고용량으로 되는 것으로부터, 그 연구 개발이 왕성하게 행해지고 있다.

예를 들어, 일본 특허 공개 평성 제 8-138672호 공보에는, 수산화리튬과 니켈염을 에탄올 중에서 혼합하고, 건조하며, 조립한 후, $350\sim 500^\circ\text{C}$ 의 온도로 가소성한 후, $750\sim 850^\circ\text{C}$ 에서 가열함으로써 정극 활성 물질로서의 LiNiO_2 를 제조하는 기술이 개시되어 있다.

또한, 미국 특허 제 5264201호 명세서 또는 일본 특허 공개 평성 제 6-342657호 공보에는, 산화니켈과, 수산화니켈 또는 Fe, Co, Cr, Ti, Mn, V 중 어느 하나의 산화물 또는 수산화물과의 혼합물을 원재료로 하여, 이들 혼합물과 수산화리튬을 혼합하고, 600°C 이상의 온도에서 열처리함으로써, 리튬 복합 니켈-천이

금속 산화물을 합성하는 방법이 개시되어 있다.

또한, 일본 특허 공개 평성 제 8-185861호 공보에는, 리튬 화합물과 니켈 화합물을 혼합하여, 600~900℃의 온도에서 소성한 후, 400~700℃에서 소성함으로써, LiNiO_2 를 제조하는 기술이 개시되어 있다.

또한, 일본 특허 공개 평성 제 8-153513호 공보에는, 리튬 화합물과 금속염, 금속 산화물 또는 금속 수산화물을 혼합하여, 600~1100℃의 온도에서 열처리함으로써, 정극 활성 물질을 합성하는 방법이 개시되어 있다.

종래의 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법에 있어서는, 리튬 화합물을 이용하여 리튬 복합 금속 산화물을 합성하는 기술이기 때문에, 주원료인 리튬 화합물의 입자의 지름이 큰 경우, 예를 들어, D_{50} 이 50 μm 보다 큰 리튬 화합물의 입자, D_{90} 이 90 μm 보다 큰 리튬 화합물의 입자 또는 입자의 지름이 100 μm 이상인 리튬 화합물의 입자가 존재하는 경우, 리튬 화합물과 그것에 혼합하는 금속 탄산염, 금속 산화물 또는 금속 수산화물과의 접촉 면적이 작아지고, 그 결과, 얻어지는 정극 활성 물질 중에 리튬염이 편석하며, 합성 반응이 충분히 진행하지 않아, 활성물 질량당 용량이 저하한다고 하는 문제점이 있었다 (여기서 D_{50} 및 D_{90} 은, 각각 작은 입자의 누적 부피가 50% 및 90%로 되었을 때의 입자의 입경을 나타냄).

또한, 정극 활성 물질 중에 리튬이 편석함으로써, 화학양론 조성보다 리튬량이 적은 리튬 복합 금속 산화물이 부분적으로 생성되고, 이 부분적으로 생성되는 리튬량이 화학양론 조성보다 적은 리튬 복합 금속 산화물은, 충방전을 반복하는 것에 의해 결정의 층 구조가 붕괴되어 리튬 이온의 확산을 방해하여, 비수전해질 이차 전지의 충방전 사이클 특성이 저하한다고 하는 문제점이 있었다.

이들 문제점을 해결하기 위해서, 리튬 화합물과 그 밖의 원재료를 에탄올 등의 용매중에서 혼합하고, 슬러리상으로 함으로써 원재료끼리를 충분히 접촉시킨 상태로 정극 활성 물질을 합성하는 방법이 제안되어 있다(예컨대, 일본 특허 공개 평성 제 8-138672호 공보 참조). 그런데, 이 정극 활성 물질의 제조 방법에 있어서는, 원재료를 용매중에서 혼합함으로써, 건조, 조립 등의 공정이 더 필요해져, 합성 공정수가 증가한다고 하는 문제점이 있었다.

발명의 개시

상기의 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명은, 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질로서, 화학식 Li_xMO_2 ($0.50 \leq x \leq 1.10$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 리튬 복합 금속 산화물을 이용함에 있어서, 이 리튬 복합 금속 산화물은, 화학식 $\text{M}_y(\text{OH})_2$ ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 금속 수산화물 및 화학식 M_yO ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 금속 산화물 및 화학식 M_yCO_3 ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)으로 나타내어지는 금속 탄산염 중 적어도 1종(種)과, D_{50} 이 5~50 μm , D_{90} 이 90 μm 이하이면서, 또한 입자경 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 리튬 화합물을 혼합하고, 소성한 후, 분쇄하여 제작하는 것으로 하고 있다.

그리고, 정극 활성 물질에 있어서의 활성 물질 중량당 방전 용량을 증가시켜, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 구성을 더욱 상세히 이하에 설명한다.

본 발명은, 천이 금속, IIA 금속, IIIA 금속의 군으로부터 뽑힌 1종 이상의 금속의 수산화물, 산화물 및 탄산염 중 적어도 1종과, D_{50} 이 5~50 μm , D_{90} 이 90 μm 이하, 입자경이 100 μm 이상인 입자를 포함하지 않는 리튬 화합물을 혼합하고, 이어서, 바람직하게는 700~1000℃의 온도 범위에서, 바람직하게는 2~30시간 소성한 후, 분쇄하여 정극 활성 물질을 제작하는 것이다.

또한, 정극 활성 물질은 화학식 Li_xMO_2 ($0.50 \leq x \leq 1.10$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 리튬 복합 금속 산화물로 하는 것이다.

또한, 화학식 $\text{M}_y(\text{OH})_2$ ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 금속 수산화물, 화학식 M_yO ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 금속 산화물 또는 화학식 M_yCO_3 ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)으로 나타내어지는 금속 탄산염을 이용하는 것이다.

또한, 리튬 화합물로서는, 수산화리튬, 탄산리튬 및 초산리튬 중 1종 이상이 바람직하다.

금속 수산화물, 금속 산화물 및 금속 탄산염의 입자의 형상은, 구상 또는 타원 구상의 2차 입자를 형성하고 있는 것이 바람직하다.

또한, 금속 수산화물로서는, 수산화코발트 또는 수산화니켈의 단독 또는 그들의 혼합물, 또는 코발트 및 니켈을 함유하는 수산화물, 수산화망간의 단독, 또는 수산화코발트, 수산화니켈 및 수산화망간의 혼합물, 또는 코발트, 니켈 및 망간을 함유하는 수산화물, 수산화알루미늄의 단독, 또는 수산화코발트, 수산화니켈 및 수산화알루미늄의 혼합물, 또는 코발트, 니켈 및 알루미늄을 함유하는 수산화물, 또는, 가열 처리물로서 수산화코발트 또는 수산화니켈의 단독, 또는 그들의 혼합물을 가열 처리하여 얻어진 것, 또는 코발트 및 니켈을 함유하는 수산화물을 가열 처리하여 얻어진 것, 또는 탄산 코발트 또는 탄산 니켈의 단독, 또는 그들의 혼합물을 가열 처리하여 얻어진 것, 또는 코발트 및 니켈을 함유하는 탄산염을 가열 처리하여 얻어진 것 등이 바람직하다.

또, 리튬 복합 금속 산화물 Li_xMO_2 로서는, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 ($x < 1$, $y < 1$, $x+y < 1$) 등이 바람직하다.

리튬 복합 금속 산화물을 제작함에 있어서, 리튬 화합물의 D_{50} 이 50 μm 보다 크거나, D_{90} 이 90 μm 보다 크거나, 또는 직경이 100 μm 이상인 입자가 존재하는 경우, 리튬 화합물과 금속 탄산염, 금속 산화물 또는 금

속 수산화물과의 접촉 면적이 작아지고, 활성 물질 중에 리튬염이 편석하며, 합성 반응이 충분히 진행하지 않아, 활성 물질 중량당 용량이 저하한다. 또한, 활성 물질 중에 리튬이 편석함으로써, 화학량론 조성보다 리튬량이 적은 리튬 복합 금속 산화물이 부분적으로 생성되어, 충방전을 반복함으로써 결정의 층 구조가 붕괴되어, 리튬 이온의 확산을 방해하여, 사이클 특성을 저하시키는 것으로 된다.

또한, 리튬 화합물의 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 보다 작으면, 분체의 유동성이 나쁘게 되고, 원재료를 교반 혼합할 때에 충분히 분산되지 않아서, 활성 물질 중에 리튬염이 편석하는 원인으로 되고, 또한, 교반 혼합할 때에 미립자가 날아 올라서 취급이 곤란해지기 때문에, 원재료로서의 리튬 화합물은 D_{50} 이 $5\sim 50\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, D_{50} 이 $5\sim 30\mu\text{m}$ 이 더욱 바람직하다.

일반적으로, 수산화리튬은, 탄산리튬과 수산화칼슘을 반응시키든지, 또는 황산 리튬과 수산화바륨을 반응시키든지 해서 백색 침전을 생성하여, 수산화리튬-수화물로서 얻을 수 있다. 이렇게 하여 제작된 수산화리튬-수화물은, D_{50} 이 $100\mu\text{m}$ 이상이기 때문에, 이 수산화리튬-수화물을 그대로 리튬 복합 금속 산화물의 제작에 이용하면, 상기의 이유에 의해, 방전 용량, 사이클 특성이 저하한다.

따라서, 리튬 복합 금속 산화물의 제작에 이용하는 수산화리튬-수화물로서는, 분쇄, 분급의 공정을 덧붙여, D_{50} 이 $5\sim 50\mu\text{m}$, D_{90} 이 $90\mu\text{m}$ 이하이면서, 또한 직경이 $100\mu\text{m}$ 이상인 입자를 존재하지 않게 하는 상태로 하여 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, D_{50} 이 $5\sim 30\mu\text{m}$, D_{90} 이 $60\mu\text{m}$ 이하이면서, 또한 직경이 $90\mu\text{m}$ 이상인 입자가 존재하지 않는 상태가 가장 바람직하다.

또, 수산화리튬은, 수산화리튬-수화물을 가열, 탈수함으로써 얻어지지만, 수화(水和)하기 쉽고, 중량이 변화하기 쉬워서, 보관 관리가 곤란해지기 때문에, 이상에서 설명한 바와 같이 하여 제작한 수산화리튬을 이용하는 것이 바람직하다.

또한, 탄산리튬은, 광석으로부터의 추출법, 해수로부터의 회수법에 의해서 합성되지만, 양산되는 것은 주로 광석으로부터의 황산법에 의해 합성된다. 광석을 배소(焙燒;roasting), 분쇄한 후, 황산을 덧붙여 가열해, 물에 의해 추출하여 황산리튬으로 한 후, 소다석회와 반응시켜, 백색 침전으로서 탄산리튬을 얻는다. 이렇게 하여 제작된 탄산리튬은 일반적으로 D_{50} 이 $20\sim 30\mu\text{m}$ 로 되기 때문에, 이것을 그대로 이용하더라도 충분한 효과를 얻을 수 있지만, 분쇄 분급(分級)의 공정을 더 부가하고, D_{50} 이 $5\sim 15\mu\text{m}$, D_{90} 이 $50\mu\text{m}$ 이하이면서, 또한 직경이 $100\mu\text{m}$ 이상인 입자가 존재하지 않는 상태로 하여 사용하면 보다 효과적이다.

이상 설명한 정극 활성 물질의 제작에 있어서, 소성 온도가 700°C 미만 또는 소성 시간이 2시간 미만에서는, 리튬 복합 금속 산화물의 합성 반응이 불충분해, 일부가 미반응으로 되기 때문에, 중량당 용량이 저하한다. 또한, 리튬 복합 금속 산화물의 결정화가 불충분하게 되기 때문에, 충방전을 반복함으로써 결정의 층 구조가 붕괴되어, 이것이 리튬 이온의 확산을 방해하여, 방전 용량을 저하시키는 요인으로 된다.

또한, 소성 온도가 1000°C 보다 높든지, 또는 소성 시간이 30시간보다 긴 경우, 리튬 복합 금속 산화물의 금속 부분에 리튬이, 또한 리튬 부분에 금속이 들어 간 구조로 되어, 결정 구조가 육방정형 구조로부터 암염(岩鹽)형 구조로 변화하여, 충방전시에 리튬 이온의 확산을 방해하기 때문에, 방전 용량 감소의 원인으로 된다.

따라서, 소성 온도로서는, 특히 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, 또한 소성 시간으로서, 특히 2~30시간이 바람직하다.

또, 특히 금속 수산화물, 금속 산화물 또는 금속 탄산염으로서, 구상 또는 타원 구상의 2차 입자를 형성하고 있는 것을 이용하면, 리튬 화합물과의 접촉 면적이 커져서, 합성 반응이 충분히 진행하기 때문에, 충분한 방전 용량을 얻을 수 있다.

본 발명은 정극 활성 물질의 제조 방법에 관한 것으로, 부극을 조금도 한정하는 것은 아니지만 실시예에 기재한 바와 같이 부극에 탄소를 이용한 경우, 고에너지 밀도를 갖고, 여러가지 특성에 우수하며, 안전성도 높은 비수전해질 이차 전지로 할 수 있고, 또한, 흑연을 이용한 경우, 고전압을 얻을 수 있기 때문에, 바람직하다.

또한, 본 발명에 있어서의 비수전해질도 조금도 한정되는 것이 아니라, 비수전해액, 고체 전해질 또는 그 양쪽을 이용하는 것을 생각할 수 있다. 액체의 경우, 용매와 그 용매에 용해하는 리튬염으로 구성되어 있다. 비수용매로서는, 예를 들어, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 브틸렌카보네이트(BC) 등의 환상 카보네이트류, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 등의 비환상 카보네이트류, 기산메틸, 초산메틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸 등의 지방족 칼본산 에스테르류, γ -브틸락톤 등의 γ -락톤류, 1, 2-디메톡시에탄(DME), 1, 2-디에톡시에탄(DEE), 에톡시메톡시에탄(EME) 등의 쇠사슬상 에테르류, 테트라히드로후란, 2-메틸테트라히드로후란 등의 환상 에테르류 등의 비(非)프로톤성 유기 용매를 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

실시예에서 기재한 부극에 탄소를 이용한 전지의 경우, 환상 카보네이트와 비환상 카보네이트와의 혼합계 또는 환상 카보네이트와 비환상 카보네이트 및 지방족 칼본산 에스테르와의 혼합계가 바람직하다.

이들 용매에 용해하는 리튬염으로서, 예를 들어, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등을 들 수 있고, 이들을 사용하는 전해액 등에 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있지만, 특히 LiPF_6 를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 전해액 이외에 다음과 같은 고체 전해질도 병용할 수 있다. 고체 전해질로서는, 무기 고체 전해질과 유기 고체 전해질로 나뉘어진다. 무기 고체 전해질에는, Li 의 질화물, 할로겐화물, 산소산염 등이 잘 알려져 있다. 그 중에서도, Li_3N , LiI , Li_5Nl_2 , $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$, $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , 황화인 화합물 등이 유효하다.

유기 고체 전해질로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리호스화젠, 폴리아지리진, 폴리에틸렌술회드, 폴리비닐알콜, 폴리불화비닐리덴, 폴리헥사플루오로필렌 등이나 이들의 유도체, 혼합물, 복합체 등의 고분자 매트릭스 재료가 유효하다. 특히, 불화비닐리덴과 헥사플루오로필렌의 공중합체(共重合體)나 폴리불화비닐리덴과 폴리에틸렌옥사이드의 혼합물이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도면은 본 발명의 실시예에 의해 얻어진 정극 활성 물질을 이용한 원통형 리튬 이차 전지의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

도면은 실시예에 의해 얻어진 정극 활성 물질을 이용한 원통형 리튬 이차 전지의 단면도를 도시하고 있다. 도면에 있어서, (1)은 내(耐)유기 전해액성의 스테인리스 강판을 가공한 전지 케이스, (2)는 안전 밸브를 마련한 봉지판, (3)은 절연 패킹, (4)는 전지 케이스(1)에 수납한 극판(極板)군이고, 정극(5) 및 부극(6)을 분리기(7)를 거쳐 적층하며, 복수회 권치형상으로 권회하여 형성하고 있다. (8)은 정극(5)로부터 인출하여 봉지판(2)에 접속된 정극 리드, (9)는 부극(6)으로부터 인출하여 전지 케이스(1)의 바닥부에 접속된 부극 리드, (10)은 절연링으로, 극판군(4)의 상부 및 하부에 각각 설치된다.

정극(5)은 다음과 같이 하여 형성하고 있다. 정극 활성 물질로서의 리튬 복합 금속 산화물(10) 중량부에 대하여 아세틸렌 불력(3) 중량부를 혼합하고, 이 혼합물에 폴리불화비닐리덴(4) 중량부를 용해한 N-메틸 피롤리돈 용액을 걸착제로서 가하며, 혼련(混練)하여 페이스트상으로 한다. 이 페이스트상의 혼련물을 두께 0.020mm의 알루미늄박의 양면에 도공(塗工)하고, 건조한 후, 압연하여 두께 0.130mm, 폭 35mm, 길이 270mm의 극판으로 한다.

부극(6)은 다음과 같이 하여 형성하고 있다. 준결정상(mesophase) 소(小)구체를 흑연화한 소위 준결정상 흑연을 사용하고, 이 준결정상 흑연(10) 중량부에 스티렌/브타디엔고무(3) 중량부를 걸착제로서 혼합하며, 카르복시메칠셀룰로스 수용액을 덧붙여 혼련하여 페이스트상으로 한다. 이 페이스트상의 혼련물을 동박(銅箔)의 양면에 도공하고, 건조한 후, 압연하여 두께 0.20mm, 폭 37mm, 길이 280mm의 극판으로 한다.

그리고, 정극(5)에는 알루미늄제의 정극 리드(8)를, 부극(6)에는 니켈제의 부극 리드(9)를 각각 장착하고, 이들 정극(5) 및 부극(6)은, 두께 0.025mm, 폭 45mm, 길이 740mm의 폴리에틸렌제의 분리기(7)를 거쳐 적층하며 권치형상으로 권회하여 극판군(4)으로 하며, 지름 13.8mm, 높이 50mm의 전지 케이스(1)에 납입(納入)하고 있다.

전해액에는, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 20:80의 부피비로 혼합한 용매에, 1 몰/리터의 6 불화인산리튬을 용해한 것을 극판군(4)에 주액(注液)하고 있다.

다음에, 정극(5)에 이용하는 정극 활성 물질로서의 리튬 복합 금속 산화물의 제조 방법에 대하여 설명한다.

Ni에 대하여 Co의 몰비가 20%로 되도록 황산니켈과 황산 코발트를 물에 용해하여 황산니켈-코발트 혼합 용액으로 하고, 이 황산니켈-코발트 혼합 용액에 수산화나트륨 용액을 투입하여 공침(共沈)시킴으로써, 니켈-코발트 수산화물을 얻는다. 얻어진 니켈-코발트 수산화물은 수중에서 수세하고, 80℃에서 건조하여 분말 형상으로 하면, 구상 또는 타원 구상을 닮은 2차 입자경을 형성한 니켈-코발트 수산화물($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$)을 제작할 수 있다.

이렇게 하여 제작한 니켈-코발트 수산화물을, D_{50} 이 30 μm , D_{90} 이 50 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화리튬-수화물에 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 의 몰비가 1/1로 되도록 혼합하여, 산소 분위기 중에서 700℃의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 얻는다. 또, 평균 입경 및 입도 분포는, 레이저식 입도 분포 측정 장치(HOLIBA LA-910)를 이용하여 측정하고, 분산매(分散媒)에는 이소프로필알콜을 이용하였다.

이렇게 하여 제작한 리튬 복합 금속 산화물($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)를 표 1에 있어서의 실시예 1로 한다.

또한, 실시예 1에 있어서 혼합하는 수산화리튬-수화물의 평균 입경 및 입도 분포를 변화시킨 경우, 즉, D_{50} 이 50 μm , D_{90} 이 88 μm 인 경우를 표 1에 있어서의 실시예 2, D_{50} 이 5 μm , D_{90} 이 20 μm 인 경우를 표 1에 있어서의 실시예 3으로 한다.

또한, 실시예 1에 있어서, 소성 온도를 600℃, 900℃, 1000℃, 1050℃로 한 경우를, 각각 표 1에 있어서의 실시예 4~7로 한다.

또한, 실시예 1에 있어서, 소성 시간을 1시간, 2시간, 30시간, 40시간으로 한 경우를, 각각 표 1에 있어서의 실시예 8~11로 한다.

그리고, 실시예 1~11에 있어서의 정극 활성 물질을 이용하여 도면에 나타내어지는 구성의 원통형 리튬 이차 전지를 제작하여, 그 전지 성능을 평가한 결과는 표 1에 나타낸 바대로이다.

실시예 1의 경우와 마찬가지로 방법으로 제작한 니켈-코발트 수산화물($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$)를, D_{50} 이 60 μm , D_{90} 이 88 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화리튬-수화물에, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 의 몰비가 1/1로 되도록 혼합하여, 산소 분위기 중에서 700℃의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 얻은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 표 1에 있어서의 비교예 1로 한다.

또한, 비교예 1에 있어서, D_{50} 이 50 μm , D_{90} 이 98 μm 이면서, 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는

수산화리튬-수화물을 이용한 경우를 표 1에 있어서의 비교예 2로 한다.

또한, 비교예 1에 있어서, D_{50} 이 $50\mu\text{m}$, D_{90} 이 $88\mu\text{m}$ 이면서, 입자경이 $100\mu\text{m}$ 이상인 입자가 부피비로 전체의 3%인 수산화리튬-수화물을 이용한 경우를 표 1에 있어서의 비교예 3으로 한다.

그리고, 비교예 1~3에 있어서의 정극 활성 물질을 이용하여 실시예의 경우와 마찬가지로의 원통형 리튬 이차 전지를 제작하여, 그 전지 성능을 평가한 결과는 표 1에 나타난 바대로이다.

또, 전지 성능의 평가에 대해서는, 이하의 조건으로 충방전 시험을 실행하였다. 충전은, 4.2V에서 2시간의 정전류 일정 전압 충전, 즉 전지 전압이 4.2V에 도달할 때까지는 420mA의 정전류 충전을 실행하고, 그 후, 4.2V를 부하한 상태로 합계 2시간 충전하도록, 전류값이 감소하는 일정한 제한 저항을 설정하였다. 또한, 방전은 610mA의 정전류 방전으로 하고, 방전 중지 전압은 3.0V로 하였다. 이러한 조건의 충방전을 20℃의 환경하에서 실행하고, 사이클 시험에 있어서는, 5 사이클째의 방전 용량을 초기 용량으로 하며, 방전 용량이 300mAh로 열화된 시점을 사이클 수명 말기로 하고, 5 사이클째의 방전 용량을 활성 물질 1g 당 환산하여 활성 물질 비용량으로 하며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 1~3으로부터, 수산화리튬-수화물의 D_{50} 이 5~50 μm 에서는, 활성 물질 비용량, 사이클 특성이 모두 거의 동일하고, D_{50} 이 작은 쪽이, 보다 방전 용량이 높은 것을 알 수 있다.

[표 1]

	LiOH ·H ₂ O D_{50} (μm)	LiOH ·H ₂ O D_{90} (μm)	100 μm 이상의 LiOH ·H ₂ O 의 비율 (%)	소성 온도 (℃)	소성 시간 (hr)	전지의 방전 용량 (mAh)	활성 물질 비용량 (mAh/g)	수명 말기 사이클 수
실시예 1	30	50	0	700	20	787	175	630
실시예 2	50	88	0	700	20	774	172	618
실시예 3	5	20	0	700	20	801	178	649
실시예 4	30	50	0	600	20	752	167	383
실시예 5	30	50	0	900	20	783	174	620
실시예 6	30	50	0	1000	20	774	172	605
실시예 7	30	50	0	1050	20	733	163	480
실시예 8	30	50	0	700	1	743	165	374
실시예 9	30	50	0	700	2	778	173	610
실시예 10	30	50	0	700	30	770	171	628
실시예 11	30	50	0	700	40	725	161	488
비교예 1	60	88	0	700	20	738	164	302
비교예 2	50	98	0	700	20	725	161	294
비교예 3	50	88	3	700	20	742	165	322

또한, 실시예 2와 비교예 1~3으로부터, 수산화리튬-수화물의 D_{50} 이 50 μm 보다 크거나, 또는 수산화리튬-수화물의 D_{50} 이 50 μm 이더라도, D_{90} 이 90 μm 보다 크거나, 또는 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하면, 활성 물질 비용량, 사이클 특성이 모두 저하하는 것을 알 수 있다. 여기서, 활성 물질 중량당 용량이 저하하는 것은, 수산화리튬-수화물의 비표면적이 감소하고, 수산화리튬-수화물과 니켈-코발트 수산화물과의 접촉 면적이 작아진기 때문에, 활성 물질 중에 리튬염이 편석하여, 합성 반응이 충분히 진행하지 않는 것에 기인한다고 생각할 수 있다. 또한, 사이클 특성이 저하하고 있는 것은, 리튬이 편석함에 의해, 화학량론 조성보다 리튬량이 적은 리튬 복합 금속 산화물이 부분적으로 생성되고, 충방전을 반복함으로써 결정의 층 구조가 무너지는 것에 기인하고 있다고 생각할 수 있다.

또한, 실시예 1 및 실시예 4~7로부터, 소성 온도가 600~1050℃의 온도 범위에서는, 사이클 특성이 비교예의 경우에 비해서 우수하고, 또한 700~1000℃의 온도 범위에서는 방전 용량이 거의 동일한 것을 알 수

있다.

또한, 실시예 1 및 실시예 8~11로부터, 소성 시간 1~40시간이라면 방전 용량 또는 사이클 특성이 비교예의 경우에 비해서 우수하고, 또한 2~30시간에서는 방전 용량이 거의 동일한 것을 알 수 있다.

또, 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 8로부터, 소성 온도가 700℃보다 낮거나, 또는 소성 시간이 2시간보다 짧으면, 방전 용량, 사이클 특성이 비교예보다는 우수하지만, 모두 저하하고 있는 것을 알 수 있다. 여기서, 방전 용량이 저하하는 것은, 리튬 복합 금속 산화물의 합성 반응이 불충분하기 때문에, 일부에서 미반응인 부분이 발생하여, 활성 물질 중량당 용량이 저하하는 것에 기인하고, 또한, 사이클 특성이 저하하고 있는 것은, 리튬 복합 금속 산화물의 결정화가 불충분하기 때문에, 충방전을 반복하는 것에 의해 결정의 층 구조가 붕괴되어, 리튬 이온의 확산을 방해하는 것에 기인하고 있다고 생각할 수 있다.

또한, 실시예 1, 실시예 7 및 실시예 11로부터, 소성 온도가 1000℃보다 높거나, 또는 소성 시간이 30시간보다 길면, 활성 물질 비용량, 사이클 특성이 모두 저하하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 사이클 특성은 비교예보다 우수하다. 여기서, 활성 물질 중량당 용량이 저하하고 있는 것은, 리튬 복합 금속 산화물의 금속 부분에 리튬이, 또한 리튬 부분에 금속이 들어 간 구조로 되어, 결정 구조가 육방정형 구조로부터 암염형 구조로 변화해서, 충방전시에 리튬 이온의 확산을 방해하는 것에 기인하고, 또한 사이클 특성이 저하하고 있는 것은, 초기 용량이 낮기 때문에, 용량이 사이클 말기(300mAh)에 도달하는 것이 빠른 것에 기인하고 있다고 생각할 수 있다.

이상으로부터, 소성 온도로서는 700~1000℃가 바람직하고, 소성 시간으로서 2~30시간이 바람직한 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 1의 경우와 마찬가지로의 방법으로 제작한 니켈-코발트 수산화물($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$)과, D_{50} 이 30 μm , D_{90} 이 50 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화리튬을 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 의 몰비가 1/1로 되도록 혼합하고, 산소 분위기중에서 700℃의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 제작한다. 이렇게 하여 제작한 리튬 복합 금속 산화물을 표 2에 있어서의 실시예 12로 한다.

또한, 실시예 12에 있어서, 혼합하는 수산화리튬 대신에, D_{50} 이 30 μm , D_{90} 이 50 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 탄산리튬을 원 재료로서 이용한 경우를 표 2에 있어서의 실시예 13으로 한다.

또한, 실시예 12에 있어서, 혼합하는 수산화리튬 대신에, D_{50} 이 5 μm , D_{90} 이 30 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 탄산리튬을 원 재료로서 이용한 경우를 표 2에 있어서의 실시예 14로 한다.

다음에, Ni에 대하여 Co의 몰비가 20%로 되도록 황산니켈과 황산코발트를 물에 용해하여 황산니켈-코발트 혼합 용액으로 하고, 이 황산니켈-코발트 혼합 용액에 탄산나트륨 용액을 투입하여 공침시킴으로써, 니켈-코발트 탄산염을 얻는다. 얻어진 니켈-코발트 탄산염은 수세하고, 80℃에서 건조하여 분말상으로 하면, 구상 또는 타원 구상을 닮은 2차 입자경을 형성한 니켈-코발트 탄산염($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{CO}_3$)을 제작할 수 있다. 이렇게 하여 제작한 니켈-코발트 탄산염과, D_{50} 이 30 μm , D_{90} 이 50 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화리튬-수화물을 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 의 몰비가 1/1로 되도록 혼합하며, 산소 분위기중에서 700℃의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 제작한다. 이렇게 하여 제작한 리튬 복합 금속 산화물을 표 2에 있어서의 실시예 15로 한다.

또한, 실시예 15의 경우와 마찬가지로의 방법으로 제작한 니켈-코발트 탄산염($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{CO}_3$)을 500℃의 온도로 가열하여, 니켈-코발트 산화물($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)로 한다. 이 니켈-코발트 산화물의 분말은, 니켈-코발트 탄산염의 경우와 마찬가지로, 구상 또는 타원 구상을 닮은 2차 입자경을 형성하고 있기 때문에, 이 니켈-코발트 산화물과 D_{50} 이 30 μm , D_{90} 이 50 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화리튬-수화물을, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 의 몰비가 1/1로 되도록 혼합하여, 산소 분위기중에서 700℃의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 제작한다. 또, 이 공정에 의해 제작한 화합물을 표 2에 있어서의 실시예 16으로 한다.

또한, 실시예 1의 경우와 마찬가지로의 방법으로 제작한 니켈-코발트 수산화물($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$)을, 가열 처리함으로써, 니켈-코발트 산화물($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}$)을 제작할 수 있다. 이렇게 하여 제작한 니켈-코발트 산화물의 분말은, 니켈-코발트 수산화물의 경우와 마찬가지로, 구상 또는 타원 구상을 닮은 2차 입자경을 형성하고 있다. 이 니켈-코발트 산화물과 D_{50} 이 30 μm , D_{90} 이 50 μm 이면서, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화리튬-수화물을, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 의 몰비가 1/1로 되도록 혼합하며, 산소 분위기중에서 700℃의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 제작한다. 이렇게 하여 제작한 리튬 복합 금속 산화물을 표 2에 있어서의 실시예 17로 한다.

그리고, 실시예 12~17에 있어서의 정극 활성 물질을 이용하여 도면에 나타내어지는 구성의 원통형 리튬 이차 전지를 제작하여, 그 전지 성능을 평가한 결과는, 표 2에 나타내어지는 바대로이다.

표 2로부터 명확한 바와 같이, 리튬 복합 금속 산화물의 원재료인 리튬 화합물, 금속 화합물의 종류가 상이하더라도, 활성 물질 비용량, 사이클 특성이 모두 거의 동일한 것을 알 수 있다.

이것으로부터, 리튬 화합물의 D_{50} 이 50 μm 이하, D_{90} 이 90 μm 이하, 또한 입자경이 100 μm 이상인 입자가 존재하지 않으면, 그 원재료중에 의하지 않고서 방전 용량이 높고, 충방전 사이클에 견딜 수 있는 활성 물질을 생성할 수 있는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 13 및 실시예 14로부터, 원재료가 탄산리튬인 경우, D_{50} 이 $5\sim 30\mu\text{m}$, D_{90} 이 $50\mu\text{m}$ 이하이면서, 또한 입자경이 $100\mu\text{m}$ 이상인 입자가 존재하지 않는 경우에, 보다 효과적인 것을 알 수 있다.

[표 2]

	리튬 화합물 종	금속 화합물 종	금속 산화물 원료	리튬원 D_{50} (μm)	리튬원 D_{90} (μm)	100 μm 이상의 리튬원 의 비율 (%)	전지의 방전 용량 (mAh)	활성 물질 비용량 (mAh/g)	수명 말기 사이클 수
실시예 12	수산화 리튬	수산화물	—	30	50	0	787	175	628
실시예 13	탄산 리튬	수산화물	—	30	50	0	778	173	622
실시예 14	탄산 리튬	수산화물	—	5	30	0	801	178	639
실시예 15	수산화 리튬 일수화물	탄산염	—	30	50	0	774	172	606
실시예 16	수산화 리튬 일수화물	산화물	탄산염	30	50	0	797	177	632
실시예 17	수산화 리튬 일수화물	산화물	수산화물	30	50	0	792	176	626

또한, 실시예 1의 경우와 마찬가지로의 방법에 의해 금속 황산염의 금속의 종류와 비율을 바꿔 제작한 금속 수산화물, D_{50} 이 $30\mu\text{m}$, D_{90} 이 $50\mu\text{m}$ 이면서, 또한 입자경이 $100\mu\text{m}$ 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화리튬-수화물을, Li/M(M은 Ni, Co, Mn, Al의 군으로부터 뽑힌 1종 이상)의 물비가 1/1로 되도록 혼합하여, 산소 분위기중에서 700°C 의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 리튬 복합 금속 산화물 LiMO_2 (M은 Ni, Co, Mn, Al의 군으로부터 뽑힌 1종 이상)를 제작한다. 이렇게 하여 제작된 리튬 복합 금속 산화물을 표 3에 있어서의 실시예 18~26으로 한다.

그리고, 실시예 18~26에 있어서의 정극 활성 물질을 이용하여 도면에 나타내어지는 구성의 원통형 리튬 이차 전지를 제작하여, 그 전지 성능을 평가한 결과는 표 3에 나타내어지는 바대로이다.

[표 3]

	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Ni 의 몰비 (%)	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Co 의 몰비 (%)	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Mn 의 몰비 (%)	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Al 의 몰비 (%)	LiOH · H ₂ O D ₅₀ (μ m)	LiOH · H ₂ O D ₉₀ (μ m)	100 μ m 이상의 LiOH · H ₂ O 의 비율 (%)	전지의 방전 용량 (mAh)	활성 물질 비용량 (mAh/g)	수명 말기 사이클 수
실시예 18	100	0	0	0	30	50	0	801	178	602
실시예 19	80	20	0	0	30	50	0	787	175	633
실시예 20	50	50	0	0	30	50	0	778	173	628
실시예 21	20	80	0	0	30	50	0	770	171	642
실시예 22	0	100	0	0	30	50	0	765	170	646
실시예 23	90	0	10	0	30	50	0	774	172	610
실시예 24	90	0	0	10	30	50	0	783	174	608
실시예 25	70	20	10	0	30	50	0	770	171	621
실시예 26	70	20	0	10	30	50	0	765	170	616

표 3으로부터 명확한 바와 같이, 리튬 복합 금속 산화물의 원재료인 금속 수산화물의 금속종이나 금속 함유율이 상이하더라도, 활성 물질비 용량, 사이클 특성이 모두 거의 동일한 것을 알 수 있다.

이것으로부터, 원재료인 리튬 화합물의 D₅₀이 5~50 μ m, D₉₀이 90 μ m 이하이면서, 또한 입자경이 100 μ m 이상인 입자가 존재하지 않으면, 그 원재료중에 상관없이, 방전 용량이 높고, 충방전 사이클에 견딜 수 있는 정극 활성 물질을 생성할 수 있다.

또한, 구상 또는 타원 구상을 닮은 2차 입자경을 형성하고 있는 수산화니켈, 수산화코발트, 수산화망간, 수산화루미늄의 군으로부터 뽑힌 어느 하나 중 2 종류 이상의 화합물과, D₅₀이 30 μ m, D₉₀이

50 μ m이면서, 또한 입자경이 100 μ m 이상인 입자가 존재하지 않는 수산화 리튬-수화물을, Li/M(M은 Ni, Co, Mn, Al의 군으로부터 뽑힌 2종류 이상)의 몰비가 1/1로 되도록 혼합하여, 산소 분위기중에서 700℃의 온도로 20시간 소성한 후, 분쇄함으로써 리튬 복합 금속 산화물 LiMO₂(M은 Ni, Co, Mn, Al의 군으로부터 뽑힌 2 종류 이상)를 제작한다. 이렇게 하여 제작한 리튬 복합 금속 산화물을 표 4에 있어서의 실시예 27~33으로 한다.

그리고, 실시예 27~33에 있어서의 정극 활성 물질을 이용하여 도면에 나타내어지는 구성의 원통형 리튬 이차 전지를 제작하여, 그 전지 성능의 평가를 한 결과는 표 4에 나타내어지는 바대로이다.

표 4로부터 명확한 바와 같이, 금속종이 상이한 금속 수산화물을 혼합하여 리튬 복합 금속 산화물을 제작하더라도, 활성 물질 비용량, 사이클 특성이 모두 거의 동일한 것을 알 수 있다. 또한 Ni의 몰비를 50% 이상으로 하더라도 전지 성능은 문제없기 때문에, 고가인 Co를 절약할 수 있다.

이것으로부터, 리튬 화합물의 D₅₀이 5~50 μ m, D₉₀이 90 μ m 이하, 또한 입자경이 100 μ m 이상인 입자가 존재하지 않으면, 그 원재료중에 상관없이, 방전 용량이 높고, 충방전 사이클에 견딜 수 있는 정극 활성 물질을 생성할 수 있다.

이상의 것으로부터, 정극 활성 물질의 제작에 있어서, 금속 탄산염, 금속 산화물 또는 금속 수산화물과, D₅₀이 5~50 μ m, D₉₀이 90 μ m 이하, 또한 입자경이 100 μ m 이상인 입자가 존재하지 않는 리튬 화합물을 정극 활성 물질의 원재료로서 이용함으로써, 방전 용량 및 사이클 특성에 우수한 비수전해질 이차 전지인 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[표 4]

	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Ni 의 몰비 (%)	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Co 의 몰비 (%)	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Mn 의 몰비 (%)	활성 물질 중의 Li를 제외한 금속에 대한 Al 의 몰비 (%)	LiOH ·H ₂ O D ₅₀ (μ m)	LiOH ·H ₂ O D ₉₀ (μ m)	100 μ m 이상의 LiOH ·H ₂ O 의 비율 (%)	전지의 방전 용량 (mAh)	활성 물질 비용량 (mAh/g)	수명 말기 사이클 수
실시예 27	80	20	0	0	30	50	0	778	173	602
실시예 28	50	50	0	0	30	50	0	770	171	618
실시예 29	20	80	0	0	30	50	0	756	168	624
실시예 30	90	0	10	0	30	50	0	765	170	600
실시예 31	90	0	0	10	30	50	0	765	170	596
실시예 32	70	20	10	0	30	50	0	760	169	594
실시예 33	70	20	0	10	30	50	0	756	168	602

또, 이상에서 설명한 실시예의 경우에 한정되는 것이 아니라, 리튬 복합 금속 산화물로서, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 인 경우에 대하여 설명하였지만, 화학식 Li_xMO_2 ($0.50 \leq x \leq 1.10$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 리튬 복합 금속 산화물의 경우에 대해서도 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.

그리고, 리튬 복합 금속 산화물의 원재료로서 이용하는 금속 수산화물로서는, 화학식 $\text{M}_y(\text{OH})_2$ ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 것, 금속 산화물로서는, 화학식 M_yO ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 것, 금속 탄산염으로서, 화학식 M_yCO_3 ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)으로 나타내어지는 것이 효과적이다.

또한, 상기의 실시예에 있어서는, 원통형의 리튬 이차 전지를 이용하여 평가를 실행하였지만, 각형(角型) 등, 전지 형상이 상이한 경우라도 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.

산업상이용가능성

본 발명은 이상 설명한 바와 같은 형태로 실시되고, 금속 탄산염, 금속 산화물 또는 금속 수산화물 중 적어도 1종과, D_{50} 이 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 이고, D_{90} 이 $90 \mu\text{m}$ 이하, 또한 입자경이 $100 \mu\text{m}$ 이상인 입자가 존재하지 않는 리튬 화합물을 원재료로서 제작한 리튬 복합 금속 산화물을 정극 활성 물질로서 이용함으로써, 원재료끼리의 접촉 면적을 크게 하여, 합성시에 발생하기 쉬운 리튬염의 편석을 억제하여 비수전해질 이차 전지의 방전 용량 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

천이 금속, IIA 금속, IIIA 금속의 군으로부터 뽑힌 적어도 1 종류의 금속의 수산화물, 산화물 및 탄산염 중 적어도 1종과, D_{50} 이 $5 \sim 50 \mu\text{m}$, D_{90} 이 $90 \mu\text{m}$ 이하, 입자경이 $100 \mu\text{m}$ 이상인 입자를 포함하지 않는 리튬 화합물을 혼합하고, 이어서, 소성한 후, 분쇄하는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서의 소성은, 온도 범위를 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 로 하고, 소성 시간을 $2 \sim 30$ 시간으로 하는 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

정극 활성 물질이 화학식 Li_xMO_2 ($0.50 \leq x \leq 1.10$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지는 리튬 복합 금속 산화물인 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

금속 수산화물이 화학식 $M_y(OH)_2$ ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지고, 금속 산화물이 화학식 M_yO ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)로 나타내어지며, 금속 탄산염이 화학식 M_yCO_3 ($0.6 < y \leq 1$, M은 1 종류 이상의 천이 금속, IIA 금속 또는 IIIA 금속)으로 나타내어지는 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

리튬 화합물이 수산화리튬, 수산화리튬-수화물 및 탄산리튬 중 1 종류 이상인 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

금속 수산화물, 금속 산화물 또는 금속 탄산염이, 구상 또는 타원 구상의 2차 입자를 형성하고 있는 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

금속 수산화물이, 수산화코발트 또는 수산화니켈의 단독 또는 그들의 혼합물, 또는 코발트 및 니켈을 함유하는 수산화물인 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

금속 수산화물이, 수산화망간의 단독, 또는 수산화코발트, 수산화니켈 및 수산화망간의 혼합물, 또는 코발트, 니켈 및 망간을 함유하는 수산화물인 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

금속 수산화물이, 수산화알루미늄의 단독, 또는 수산화 코발트, 수산화니켈 및 수산화알루미늄의 혼합물, 또는 코발트, 니켈 및 알루미늄을 함유하는 수산화물인 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

금속 산화물이, 수산화코발트 또는 수산화니켈의 단독, 또는 그들의 혼합물, 또는 코발트 및 니켈을 함유하는 수산화물의 가열 처리물인 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

금속 산화물이, 탄산코발트 또는 탄산니켈의 단독, 또는 그들의 혼합물, 또는 코발트 및 니켈을 함유하는 탄산염의 가열 처리물인 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

금속 수산화물이, 니켈을 전(全) 수산화물 중에 몰비로 50% 이상 포함하고 있는 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질의 제조 방법.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조된 정극 활성 물질을 포함하는 정극과, 탄소를 포함하는 부극과, 그들 사이에 개재시킨 분리기와 비수전해질로 적어도 구성된 비수전해질 이차 전지.

도면

도면1

