



등록특허 10-2713713



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월04일  
(11) 등록번호 10-2713713  
(24) 등록일자 2024년09월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/366* (2022.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7011717
- (22) 출원일자(국제) 2016년10월03일  
심사청구일자 2021년06월04일
- (85) 번역문제출일자 2018년04월25일
- (65) 공개번호 10-2018-0067558
- (43) 공개일자 2018년06월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/079303
- (87) 국제공개번호 WO 2017/073246  
국제공개일자 2017년05월04일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2015-209492 2015년10월26일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현  
JP2013152866 A\*  
W02015008582 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 8 항

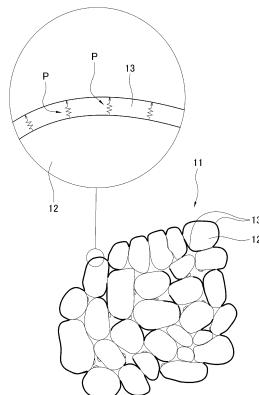
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질, 및 상기 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지

**(57) 요 약**

정극재에 이용된 경우에 고용량 또한 고출력을 양립시킬 수 있는 비수계 전해질 이차 전지용의 정극 활물질을 제공한다. 하기 일반식(1)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자 및 상기 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지고, 일차 입자의 표면에 W 및 Li을 포함하는 1~200 nm의 두께의 피막을 갖고, LiNi 복합

(뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도1

산화물의 결정에 있어서의 c 축의 길이가 14.183~14.205 옹스트롬인 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이다.

일반식:  $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \dots \dots \dots (1)$

(식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $0.95 \leq b \leq 1.03$ ,  $0 < x \leq 0.15$ ,  $0 < y \leq 0.07$ ,  $x+y \leq 0.16$ 을 만족한다)

(52) CPC특허분류

**H01M 4/505** (2013.01)

**H01M 4/525** (2013.01)

**H01M 4/62** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 일반식(1)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자 및 상기 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서,

상기 일차 입자의 표면에 W 및 Li을 포함하는 1~200 nm의 두께의 피막을 갖고,

X선 회절의 리트밸트 해석으로부터 얻어지는 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 결정에 있어서의 c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상, 14.205 옹스트롬 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질:

일반식:  $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \dots (1)$

(식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. b는  $0.95 \leq b \leq 1.03$ , x는  $0 < x \leq 0.15$ , y는  $0 < y \leq 0.07$ ,  $x+y \leq 0.16$ 을 만족하는 수치이다).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이차 입자의 단면 관찰에 있어서 계측되는 공극부는, 상기 이차 입자의 단면에서 상기 일반식 (1)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물이 존재하지 않는 부분이며,

상기 공극부에 의해 산출된 공극률이 0.5~4.0%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 텉스텐 및 리튬을 포함하는 피막에 함유되는 텉스텐의 원자수가,

상기 일차 입자의 리튬 니켈 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.1~3.0 원자%인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 하기 일반식(2)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질:

일반식:  $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_{z2+a} \dots (2)$

(식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. b는  $0.95 < b \leq 1.10$ , x는  $0 < x \leq 0.15$ , y는  $0 < y \leq 0.07$ ,  $x+y \leq 0.16$ , z는  $0.001 \leq z \leq 0.03$ , a는  $0 \leq a \leq 0.2$ 를 만족하는 수치이다).

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 피막에 포함되는 W 및 Li이, 텉스텐산리튬의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 평균 입경이 5~30  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 일차 입자의 표면에 상기 피막을 가짐과 함께,

입자의 직경이 1~200 nm인, 텉스텐 및 리튬을 포함하는 미립자를 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

## 청구항 8

제1항에 기재된 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 포함하는 정극을 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 이차 전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질, 및 상기 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002]

최근, 휴대 전화, 노트형 퍼스널 컴퓨터 등의 소형 전자 기기의 급속한 확대와 함께, 충방전 가능한 전원으로서, 비수계 전해질 이차 전지의 수요가 급격히 신장되고 있다.

[0003]

이 비수계 전해질 이차 전지의 정극 활물질로는, 코발트산리튬( $\text{LiCoO}_2$ )으로 대표되는 리튬 코발트 복합 산화물과 함께, 니켈산리튬( $\text{LiNiO}_2$ )으로 대표되는 리튬 니켈 복합 산화물, 망간산리튬( $\text{LiMnO}_2$ )으로 대표되는 리튬 망간 복합 산화물 등이 널리 이용되고 있다.

[0004]

그런데, 코발트산리튬은, 매장량이 적기 때문에 고가이며, 또한 공급 불안정으로 가격의 변동도 큰 코발트를 주성분으로서 함유하고 있다는 문제점이 있었다. 이 때문에, 비교적 저렴한 니켈 또는 망간을 주성분으로서 함유하는 리튬 니켈 복합 산화물 또는 리튬 망간 복합 산화물이 비용의 관점에서 주목되고 있다.

[0005]

그러나, 망간산리튬은, 열 안정성에서는 코발트산리튬에 비교하여 우수하지만, 충방전 용량이 다른 재료에 비교하여 매우 작으며, 또한 수명을 나타내는 충방전 사이클 특성도 매우 짧은 점에서, 전지로서의 실용상의 과제가 많다. 한편, 니켈산리튬은, 코발트산리튬보다 큰 충방전 용량을 나타내는 점에서, 저렴하고 높은 에너지 밀도의 전지를 제조할 수 있는 정극 활물질로서 기대되고 있다.

[0006]

이 니켈산리튬은, 통상, 리튬 화합물과 수산화니켈 또는 옥시수산화니켈 등의 니켈 화합물을 혼합, 소성하여 제조되고 있고, 그 형상은, 일차 입자가 단분산된 분말 또는 일차 입자의 집합체인 공극을 가진 이차 입자의 분말이 되지만, 어느 것이나 충전 상태에서의 열 안정성이 코발트산리튬에 뒤떨어진다는 결점이 있었다.

[0007]

즉, 순수한 니켈산리튬에서는, 열 안정성이나 충방전 사이클 특성 등에 문제가 있어, 실용 전지로서 사용할 수 없었다. 이것은, 충전 상태에 있어서의 결정 구조의 안정성이 코발트산리튬에 비교하여 낮기 때문이다.

[0008]

이 때문에, 충전 과정에서 리튬이 빠진 상태에 있어서의 결정 구조의 안정화를 도모하고, 정극 활물질로서 열 안정성 및 충방전 사이클 특성이 양호한 리튬 니켈 복합 산화물을 얻기 위해, 리튬 니켈 복합 산화물에 있어서의 니켈의 일부를 다른 물질과 치환하는 것이 일반적으로 행해지고 있다.

[0009]

예컨대, 특허문헌 1에는, 정극 활물질로서,  $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ (M은 Al, Mn, Sn, In, Fe, V, Cu, Mg, Ti, Zn, Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속이며, 또한  $0 < a < 1.3$ ,  $0.02 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.02 \leq d/c+d \leq 0.9$ ,  $1.8 < e < 2.2$ 의 범위로서, 더욱  $b+c+d = 1$ 임)를 이용한 비수계 전지가 제안되어 있다.

[0010]

또한, 리튬 니켈 복합 산화물의 열적 안정성을 개선시키는 방법으로서, 소성 후의 니켈산리튬을 수세하는 기술이 개발되어 있다.

[0011]

예컨대, 특허문헌 2에는, 니켈 수산화물 또는 니켈 옥시 수산화물을, 대기 분위기하,  $600\sim1100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 배소하여 니켈 산화물을 조제하고, 리튬 화합물을 혼합한 후, 산소 분위기하, 최고 온도가  $650\sim850^\circ\text{C}$ 의 범위에서 소성하고, 얻어진 소성 분말을 수중에서  $A \leq B/40$ (식 중, A는, 분 단위로서 표시한 수세 시간, B는, g/L의 단위로 표시한 소성 분말의 슬러리 농도를 나타냄)을 만족하는 시간 이내로 수세한 후, 여과, 건조하는 비수계 전해질 이차 전지용의 정극 활물질의 제조 방법이 제안되어 있다.

[0012]

그러나, 리튬 니켈 복합 산화물에 있어서의 니켈의 일부를 다른 물질과 치환하는 경우, 다량의 원소 치환(바꿔 말하면 니켈 비율을 낮게 한 상태)을 행한 경우, 열 안정성은 높아지지만, 전지 용량의 저하가 생긴다. 한편, 전지 용량의 저하를 막기 위해, 소량의 원소 치환(바꿔 말하면 니켈 비율을 높게 한 상태)을 행한 경우에는, 열 안정성이 충분히 개선되지 않는다. 더구나, 니켈 비율이 높아지면, 소성시에 양이온 미싱을 발생하기 쉽고 합성

이 곤란하다는 문제점도 있다.

[0013] 또한, 소성 후의 니켈산리튬을 수세하면, 비수계 전해질 이차 전지에 채용한 경우에, 고용량으로 열 안정성이나 고온 환경하에서의 보존 특성이 우수한 정극 활물질이 얻어진다고 되어 있지만, 고용량화나 고출력화의 요구에 충분히 대응한 것은 얻어지고 있지 않다.

[0014] 한편, 출력 특성을 개선하기 위해, 리튬 니켈 복합 산화물에 텅스텐 화합물을 첨가하는 방법이 검토되어 있다.

[0015] 예컨대, 특허문헌 3에는, 화학식  $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (다만,  $0.10 \leq x \leq 0.35$ ,  $0 \leq y \leq 0.35$ ,  $0.97 \leq z \leq 1.20$ , M은, Mn, V, Mg, Mo, Nb, Ti 및 Al로부터 선택되는 적어도 1종의 원소)로 표시되는 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 금속 복합 산화물 분말의 일차 입자 표면이, W 및 Li를 포함하는 미립자를 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 제안되고, W 및 Li를 포함하는 미립자가 정극 재료 표면에 존재함으로써, 전해액과의 사이의 Li 이온의 이동이 용이해지고, 정극 반응 저항이 저감됨으로써 전지의 고출력화가 가능하다고 되어 있다.

[0016] 그러나, 상기 정극 활물질은, W 및 Li를 포함하는 화합물이 미립자로 존재하기 때문에, 출력 특성은 개선되어 있지만, 그 효과는 한정적이다. 또한, 출력 특성은 개선되어 있지만, 니켈 비율이 낮아, 더 나은 고용량화가 요구된다. 또한, 니켈 비율을 높였을 때에는 열적 안정성의 검토도 필요해진다.

[0017] 따라서, 니켈의 일부를 다른 물질과 치환한 리튬 니켈 복합 산화물은 여러가지로 개발되어 있기는 하지만, 현상황에서는, 비수계 전해질 이차 전지에 채용한 경우에, 고용량화나 고출력화의 요구에 충분히 대응할 수 있는 리튬 니켈 복합 산화물로 이루어지는 정극 활물질이 얻어지고 있지 않다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0018] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 평5-242891호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 제2007-273108호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 제2012-079464호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0019] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여, 정극재에 이용된 경우에 고용량 또한 고출력을 양립시킬 수 있는 비수계 전해질 이차 전지용의 정극 활물질과, 이 정극 활물질을 채용한 고용량, 고출력으로 안정성이 높은 비수계 전해질 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용되고 있는 리튬 금속 복합 산화물의 분체 특성, 및 전지의 정극 저항에 대한 영향에 관하여 예의 연구한 바, 니켈 비율을 높인 리튬 니켈 복합 산화물에 있어서의 결정 구조를 제어함과 함께, 리튬 니켈 복합 산화물을 구성하는 일차 입자 표면에, W 및 Li를 포함하는 화합물 피막을 1~200 nm로 형성시킴으로써, 고용량 또한 고출력을 양립시키는 것이 가능하다는 지견을 얻었다.

[0021] 제1 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 하기 일반식(1)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자 및 상기 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서, 일차 입자의 표면에 W 및 Li를 포함하는 1~200 nm의 두께의 피막을 갖고, X선 회절의 리트벨트 해석으로부터 얻어지는 리튬 니켈 복합 산화물의 결정에 있어서의 c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상, 14.205 옹스트롬 이하인 것을 특징으로 한다.

[0022] 일반식:  $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \dots (1)$

- [0023] (식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. b는  $0.95 \leq b \leq 1.03$ , x는  $0 < x \leq 0.15$ , y는  $0 < y \leq 0.07$ , x+y는  $x+y \leq 0.16$ 을 만족하는 수치이다)
- [0024] 제2 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 제1 발명에 있어서, 이차 입자의 단면 관찰에 있어서 계측되는 텉스텐 및 리튬을 포함하는 피막을 공극부에 포함시킨 공극률이, 0.5~4.0%인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 제3 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 제1 발명 또는 제2 발명에 있어서, 텉스텐 및 리튬을 포함하는 피막에 함유되는 텉스텐의 원자수가, 일차 입자의 리튬 니켈 복합 산화물에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여 0.1~3.0 원자%인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 제4 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 제1 발명 내지 제3 발명 중 어느 하나에 있어서, 하기 일반식(2)로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 일반식:  $Li_bNi_{1-x-y}Co_xW_zO_{2+a} \dots (2)$
- [0028] (식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. b는  $0.95 < b \leq 1.10$ , x는  $0 < x \leq 0.15$ , y는  $0 < y \leq 0.07$ , x+y는  $x+y \leq 0.16$ , z는  $0.001 \leq z \leq 0.03$ , a는  $0 \leq a \leq 0.2$ 를 만족하는 수치이다)
- [0029] 제5 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 제1 발명 내지 제4 발명 중 어느 하나에 있어서, 피막에 포함되는 W 및 Li가, 텉스텐산리튬의 형태로 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 제6 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 제1 발명 내지 제5 발명 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 평균 입경이 5~30  $\mu m$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 제7 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 제1 발명 내지 제6 발명 중 어느 하나에 있어서, 일차 입자의 표면에 피막을 가짐과 함께, 텉스텐 및 리튬을 포함하는 미립자로서, 상기 미립자의 직경이 1~200 nm인 미립자를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 제8 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 제1 발명 내지 제6 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 갖는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

- [0033] 제1 발명에 의하면, X선 회절의 리트밸트 해석으로부터 얻어지는 리튬 니켈 복합 산화물의 결정에 있어서의 c축 길이가, 14.183 옹스트롬 이상, 14.205 옹스트롬 이하인 것에 의해 리튬층의 층간 거리가 증가하기 때문에, 결정으로부터의 Li의 삽입 발출성이 향상되고, 그러한 리튬 니켈 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용하면, 고용량, 또한 고출력의 정극 활물질이 되고, 또한 일차 입자의 표면에 W 및 Li를 포함하는 피막을 가지면, 정극 활물질의 반응 저항을 저감할 수 있어, 더욱 높은 출력 특성이 얻어진다.
- [0034] 제2 발명에 의하면, 적절한 공극률을 갖고 있기 때문에, 이차 입자 내부까지 전해액을 충분히 침투시킬 수 있어, 전지 용량이나 출력 특성을 더욱 높은 것으로 할 수 있다.
- [0035] 제3 발명에 의하면, 텉스텐의 원자수가, 복합 산화물 입자에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여, 0.1~3.0 원자%인 것에 의해, 높은 충방전 용량과 출력 특성을 양립시킬 수 있다.
- [0036] 제4 발명에 의하면, 적절한 리튬 함유량을 갖고 있기 때문에, 전지 용량 및 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 제5 발명에 의하면, 텉스텐산리튬이 형성되어 있기 때문에 리튬 이온 전도성이 더욱 높아지고, 반응 저항의 저감 효과가 보다 큰 것이 된다.
- [0038] 제6 발명에 의하면, 리튬 니켈 복합 산화물 입자가 적정한 평균 입경을 갖고 있기 때문에, 전지 용량이나 출력 특성을 유지하면서 정극에 있어서의 충전성을 높게 할 수 있다.
- [0039] 제7 발명에 의하면, 일차 입자의 표면에 피막을 가짐과 함께, 텉스텐 및 리튬을 포함하는 미립자로서, 상기 미립자의 직경이 1~200 nm인 미립자를 가짐으로써, 전해액과의 접촉 면적을 충분한 것으로 하여, 리튬 이온 전도를 효과적으로 향상시킬 수 있기 때문에, 충방전 용량을 향상시킬 수 있음과 함께, 반응 저항을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다.
- [0040] 제8 발명에 의하면, 고용량으로 안정성이 높은 비수계 전해질 이차 전지가 얻어지기 때문에, 충방전 가능한 이

차 전지로서 적합하다.

### 도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은, 본 발명의 실시형태에 관련된 정극 활물질의 충전시의 Li 이온의 이동 상태를 나타내는 이미지도이다.

도 2는, 전지 평가에 사용한 코인형 전지(1)의 개략 단면도이다.

도 3은, 임피던스 평가의 측정예와 해석에 사용한 등가 회로의 개략 설명도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명에 관하여, 우선 본 발명의 정극 활물질에 관하여 설명한 후, 그 제조 방법과 본 발명에 의한 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 이차 전지에 관하여 설명한다.

[0043] (1) 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질

[0044] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질(이하, 간단히 정극 활물질이라고 함)은, 하기 일반식(1)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자 및 상기 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 정극 활물질로서, 그 일차 입자의 표면에 W 및 Li를 포함하는 1~200 nm의 피막을 갖고, X선 회절의 리트밸트 해석으로부터 얻어지는 리튬 니켈 복합 산화물의 결정에 있어서의 c 축의 길이가, 14.183 옹스트롬 이상, 14.205 옹스트롬 이하인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0045] 일반식:  $Li_bNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2 \dots (1)$

[0046] (식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. b는  $0.95 \leq b \leq 1.03$ , x는  $0 < x \leq 0.15$ , y는  $0 < y \leq 0.07$ ,  $x+y \leq 0.16$ 을 만족하는 수치이다)

[0047] 여기서, 리튬 니켈 복합 산화물은, 일차 입자의 표면에 미립자를 형성시키는 모재이고, 이하에 기재하는 복합 산화물 입자는, 표면에 미립자를 갖는 일차 입자와, 그 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자를 합친 것을 의미한다.

[0048] [조성]

[0049] 본 발명의 정극 활물질은, 육방정계의 층상 화합물인 리튬 니켈 복합 산화물로 이루어지고, 상기 일반식(1)에 있어서, 니켈(Ni)의 함유량을 나타내는  $(1-x-y)$ 가, 0.84 이상, 1 미만이다.

[0050] 본 발명의 정극 활물질에 있어서, 니켈 함유량이 많을수록, 정극 활물질로서 사용한 경우에 고용량화가 가능해지지만, 니켈의 함유량이 지나치게 많아지면, 열 안정성이 충분히 얻어지지 않게 되고, 소성시에 양이온 박성이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다. 한편, 니켈의 함유량이 적어지면, 용량이 저하되고, 정극의 충전성을 높여도 전지 용적당의 용량이 충분히 얻어지지 않는 등의 문제도 생긴다.

[0051] 따라서, 본 발명의 정극 활물질에 있어서의 리튬 니켈 복합 산화물의 니켈 함유량은, 0.84 이상 0.98 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.845 이상 0.950 이하가 보다 바람직하고, 0.85 이상 0.95 이하가 더욱 바람직하다.

[0052] 코발트(Co)의 함유량을 나타내는 x는,  $0 < x \leq 0.15$ 이고, 바람직하게는  $0.02 \leq x \leq 0.15$ , 보다 바람직하게는  $0.03 \leq x \leq 0.13$ 이다.

[0053] 코발트 함유량이 상기 범위인 것에 의해, 우수한 사이클 특성, 열 안정성이 얻어진다. 이 코발트 함유량이 증가함으로써 정극 활물질의 사이클 특성을 개선할 수 있지만, 코발트 함유량이 0.15를 초과하면, 정극 활물질의 고용량화가 곤란해진다.

[0054] 또한, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소 M의 함유량을 나타내는 y는,  $0 < y \leq 0.07$ 이고, 바람직하게는  $0.01 \leq y \leq 0.05$ 이다. M의 함유량이 상기 범위인 것에 의해, 우수한 사이클 특성, 열 안정성이 얻어진다.

[0055] y가 0.07을 초과하면, 정극 활물질의 고용량화가 곤란해진다. 첨가 원소가 첨가되지 않는 경우, 전지 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 없기 때문에, 전지 특성의 개선 효과를 충분히 얻기 위해서는, y를 0.01 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0056] 리튬(Li)의 함유량을 나타내는 b는,  $0.95 \leq b \leq 1.03$ 이다.

- [0057] b가 0.95 미만이 되면, 충상 화합물에 있어서의 리튬층에 Ni 등의 금속 원소가 혼입되고 Li의 삽입 발출성이 저하되기 때문에, 전지 용량이 저하됨과 함께 출력 특성이 악화된다. 한편, b가 1.03을 초과하면 충상 화합물에 있어서의 메탈층에 Li이 혼입되기 때문에, 전지 용량이 저하된다.
- [0058] 따라서, 본 발명에 있어서의 정극 활물질 중의 리튬 니켈 복합 산화물의 리튬 함유량은, 전지 용량 및 출력 특성을 양호한 것으로 하기 위해서는,  $0.95 \leq b \leq 1.03$ 이고,  $0.95 \leq b \leq 1.01$ 이 보다 바람직하다.
- [0059] [c 축의 길이]
- [0060] 여기서, 본 발명의 정극 활물질에서는, 리튬 니켈 복합 산화물의 니켈의 함유량은, 0.84 이상, 바람직하게는 0.98 이하이고, 매우 높은 니켈의 함유량을 갖고 있다.
- [0061] 니켈은, 그 함유량이 높아지면, 열 안정성의 저하 등의 문제가 생기기 때문에, 통상, 니켈의 함유량은 0.84보다 낮게, 일반적으로는 0.80~0.83 정도가 되도록 조정된다.
- [0062] 그러나, 본 발명의 정극 활물질에서는, 리튬 니켈 복합 산화물의 결정을, X선 회절의 리트벨트 해석을 행함으로써 얻어지는 c 축의 길이를 적절히 제어함으로써, 높은 니켈의 함유량을 가능하게 하고 있다.
- [0063] 즉, 본 발명의 정극 활물질에서는, 그 결정의 X선 회절의 리트벨트 해석을 행함으로써 얻어지는 c 축의 길이(이하, 간단히 c 축의 길이라고 함)를, 14.183 옹스트롬 이상, 바람직하게는 14.185 옹스트롬 이상으로 함으로써, 높은 니켈의 함유량을 가능하게 하고 있다.
- [0064] 또한, 본 발명의 정극 활물질과 같은 육방정계의 리튬 니켈 복합 산화물의 경우, c 축 길이는, 결정으로부터의 리튬(Li)의 삽입 발출성에 영향을 미친다.
- [0065] 일반적으로는, c 축 길이가 길어짐으로써 리튬층의 층간 거리가 증가하기 때문에, 결정으로부터의 Li의 삽입 발출성이 향상되고, 그러한 리튬 니켈 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용하면, 고용량, 또한 고출력의 정극 활물질이 된다.
- [0066] 한편, c 축 길이가 짧아지면, 결정으로부터의 Li의 삽입 발출성이 저하되기 때문에, 정극 활물질로서 사용한 경우, 리튬 니켈 복합 산화물은 용량이 저하되고, 출력도 낮아진다. 또한, 양이온 믹싱에 의한 결정성의 저하가 생기기 때문에, 사이클 특성이나 열 안정성도 열화된다.
- [0067] 예컨대, c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 미만인 경우에는, 결정으로부터의 Li의 삽입 발출성이 저하되기 때문에, 전지 용량이나 출력 특성의 저하가 생긴다.
- [0068] 본 발명의 정극 활물질은, c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상으로 되어 있기 때문에, 결정으로부터의 Li의 삽입 발출성이 우수하고, 고용량, 또한 고출력의 정극 활물질이 된다.
- [0069] 즉, 본 발명의 정극 활물질에 있어서는, c 축의 길이를 14.183 옹스트롬 이상으로 함으로써, 니켈 함유량의 증가에 따르는 고용량화와 함께, c 축의 길이를 길게 하는 것에 의한 고용량화 및 고출력화를 실현하고 있다.
- [0070] 이 c 축의 길이의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 그 상한은 14.205 옹스트롬 정도이고, 본 발명의 정극 활물질에서는, c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상, 14.205 옹스트롬 이하인 것이 바람직하다.
- [0071] c 축의 길이가 14.185 옹스트롬 이상, 14.200 옹스트롬 이하로 하면, 보다 높은 결정성에 의해 고용량화와 열 안정성이 향상되는 점에서 보다 바람직하다.
- [0072] [W 및 Li을 포함하는 피막]
- [0073] 일반적으로, 정극 활물질의 표면이 이종 화합물에 의해 완전히 피복되어 버리면, 리튬 이온의 이동(인터컬레이션)이 크게 제한되기 때문에, 결과적으로 리튬 니켈 복합 산화물이 갖는 고용량이라는 장점이 소실되어 버린다.
- [0074] 도 1에는, 본 발명의 실시형태에 관련된 정극 활물질의 충전시의 Li 이온의 이동 상태를 이미지도로서 나타낸다. 본 발명에서는 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자(12)의 표면에 텅스텐(W) 및 리튬(Li)을 포함하고, 두께가 1~200 nm, 바람직하게는 1~150 nm, 보다 바람직하게는 2~100 nm인 피막(13)을 형성시키고 있는데, 이 피막(13)은, 리튬 이온 전도성이 높고, 리튬 이온의 이동을 촉진하는 효과가 있다. 이 때문에, 일차 입자의 표면에 그 미립자를 형성시킴으로써, 전해액과의 계면에서 Li의 전도 패스(P)를 형성하는 점에서, 정극 활물질의 반응 저항(이하, 「정극 저항」이라고 하는 경우가 있음)을 저감하고 출력 특성을 향상시키는 것이다.
- [0075] 즉, 정극 저항이 저감됨으로써, 전지 내에서 손실되는 전압이 감소하고, 실제로 부하측으로 인가되는 전압이 상

대적으로 높아지기 때문에, 고출력이 얻어진다. 또한, 부하측으로의 인가 전압이 높아짐으로써, 정극에서의 리튬의 삽입 발출이 충분히 행해지기 때문에, 전지 용량도 향상되는 것이다. 또한, 정극 저항의 저감에 의해, 충방전시에 있어서의 활물질의 부하도 저감되는 점에서, 사이클 특성도 향상시킬 수 있다.

[0076] 여기서, 복합 산화물 일차 입자(12)의 표면을 W 및 Li를 포함하는 화합물로 과도하게 두껍게 피복한 경우에는, 비표면적의 저하가 일어나기 때문에, 설령 상기 화합물이 높은 리튬 이온 전도성을 갖고 있었다 하더라도, 전해액과의 접촉 면적이 작아져 버리고, 그것에 의해 충방전 용량의 저하, 반응 저항의 상승을 초래하기 쉽다. 또한, 상기 화합물이 존재함으로써 반응 저항이 저하되지만, 상기 화합물 자체는 전자 전도가 낮기 때문에 전극의 전자 전도성은 저하되고, 출력 특성이 저하되는 사태가 된다.

[0077] 그러나, 본 발명에 의한 범위의 막두께로 상기 화합물의 피복을 형성시킴으로써, 전극 표면을 과도하게 작게 하거나, 전극의 별크 저항을 현저히 상승시키는 일 없이, 리튬 이온 전도를 효과적으로 향상시킬 수 있기 때문에, 충방전 용량의 저하를 억제함과 함께 반응 저항을 저감시킬 수 있다.

[0078] 이러한 피막(13)은, 그 피막 두께가 1~200 nm이고, 그 피막 두께가 1 nm 미만에서는, 충분한 리튬 이온 전도성을 갖지 않는다. 또한, 피막 두께가 200 nm를 초과하면, 반응 면적의 저하나 전극의 별크 저항의 상승이 일어나고, 반응 저항의 저감 효과가 충분히 얻어지지 않는다.

[0079] 또한, 전해액과의 접촉은, 일차 입자(12) 표면에서 일어나기 때문에, 일차 입자(12) 표면에 상기 피막(13)이 형성되어 있는 것이 중요하다.

[0080] 여기서, 본 발명에 있어서의 일차 입자 표면이란, 이차 입자(11)의 외면에서 노출되어 있는 일차 입자(12) 표면과 이차 입자(11) 외부와 통하여 전해액이 침투 가능한 이차 입자(11)의 표면 근방 및 내부의 공극에 노출되어 있는 일차 입자(12) 표면을 포함하는 것이다. 또한, 일차 입자(12) 사이의 입계이더라도 일차 입자(12)의 결합이 불완전하고 전해액이 침투 가능한 상태로 되어 있으면 포함되는 것이다.

[0081] 따라서, 일차 입자(12) 표면 전체에 상기 피막을 형성시킴으로써, 리튬 이온의 이동을 더욱 촉진하고, 복합 산화물 입자의 반응 저항을 한층 더 저감시키는 것이 가능해진다. 이 피막(13)은, 전해액과 접촉 가능한 일차 입자(12)의 전표면에 있어서 형성되어 있을 필요는 없지만, 피복되어 있는 비율이 높을수록, 보다 반응 저항의 저감 효과가 얻어지기 쉽다.

[0082] 또한, 피막(13)과 미립자가 혼재한 상태로 일차 입자(12) 표면에 상기 화합물이 형성되어 있는 경우에도, 전지 특성에 대한 높은 효과가 얻어진다.

[0083] 전지 특성 개선의 보다 높은 효과를 얻기 위해, 미립자 형태로서의 화합물은, 입자경 1~200 nm의 미립자로서 리튬 금속 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 존재하는 것이 바람직하다.

[0084] 이러한 형태를 채용함으로써, 전해액과의 접촉 면적을 충분한 것으로 하여, 리튬 이온 전도를 효과적으로 향상시킬 수 있기 때문에, 충방전 용량을 향상시킴과 함께 반응 저항을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다. 그 입자경이 1 nm 미만에서는, 미세한 입자가 충분한 리튬 이온 전도도를 갖지 않는 경우가 있다.

[0085] 그러나, 입자경이 200 nm를 초과하면, 일차 입자 표면에 있어서의 미립자의 형성이 불균일해지고, 반응 저항의 보다 높은 효과가 얻어지지 않는 경우가 있기 때문이다.

[0086] 그러나, 미립자 형태로서 존재하는 모두가 입자경 1~200 nm의 미립자로서 존재할 필요가 없고, 바람직하게는 일차 입자 표면에 형성된 미립자의 개수로 50% 이상이, 1~200 nm의 입자경 범위에서 형성되어 있으면, 박막의 피막 형태와의 상호 작용에 의해, 전지 특성 개선의 보다 높은 효과가 얻어진다.

[0087] 이러한 일차 입자의 표면의 성상은, 예컨대, 전계 방사형 주사 전자 현미경의 단면 관찰, 주사 투과형 전자 현미경(STEM)의 EDX 분석에 의한 단면 원소 맵핑, 투과형 전리 현미경에 의한 단면 관찰 등으로 판단할 수 있고, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질에 관해서는, 리튬 니켈 복합 산화물로 이루어지는 일차 입자의 표면에 W 및 Li를 포함하는 피막이 형성되어 있는 것을 확인하고 있다.

[0088] 한편, 리튬 니켈 복합 산화물 입자 사이에서 불균일하게 상기 화합물이 형성된 경우는, 입자 사이에서의 리튬 이온의 이동이 불균일해지기 때문에, 특정한 복합 산화물 입자에 부하가 걸리고, 사이클 특성의 악화나 반응 저항의 상승을 초래하기 쉽다. 따라서, 리튬 니켈 복합 산화 입자 사이에 있어서도 균일하게 상기 화합물이 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0089] 본 발명에 있어서의 이 화합물은, W 및 Li를 포함하는 것이면 되지만, W 및 Li이 텉스텐산리튬의 형태로 되어

있는 것이 바람직하고,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ ,  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Li}_9\text{W}_{19}\text{O}_{55}$ ,  $\text{Li}_3\text{W}_{10}\text{O}_{30}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{W}_5\text{O}_{15}$  또는 이들의 수화물로부터 선택되는 적어도 1종의 형태인 것이 바람직하다. 이 텅스텐산리튬이 형성됨으로써, 리튬 이온 전도성이 더욱 높아지고, 반응 저항의 저감 효과가 보다 큰 것이 된다.

[0090] 이 화합물에 포함되는 템스텐의 원자수는, 복합 산화물 입자에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여, 0.1~3.0 원자%로 하는 것이 바람직하고, 0.1~1.0 원자%로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1~0.6 원자%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 이에 따라, 높은 충방전 용량과 출력 특성을 양립시킬 수 있다.

[0091] 템스텐량이 0.1 원자% 미만에서는, 상기 화합물의 형성이 불충분해지고 출력 특성의 개선 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있고, 템스텐량이 3.0 원자%를 초과하면, 피복 막두께가 지나치게 두꺼워져, 비표면적이 저하되고, 또한 전극의 벌크 저항이 올라가기 때문에, 충분한 반응 저항 저감 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0092] 또한, 상기 화합물에 포함되는 리튬량은, 특별히 한정되지 않고, 리튬이 포함되고 상기 화합물이 형성되면 리튬이온 전도도의 향상 효과가 얻어지지만, 템스텐산리튬을 형성시키는 데 충분한 양으로 하는 것이 바람직하다.

[0093] 템스텐량을 0.1~3.0 원자%로 한 경우, 정극 활물질은, 하기 일반식(2)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0094] 일반식:  $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_z\text{O}_{2+a} \dots (2)$

[0095] (식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. b는  $0.95 < b \leq 1.10$ , x는  $0 < x \leq 0.15$ , y는  $0 < y \leq 0.07$ , x+y는  $x+y \leq 0.16$ , z는  $0.001 \leq z \leq 0.03$ , a는  $0 \leq a \leq 0.2$ 를 만족하는 수치이다)

[0096] 리튬(Li)의 함유량을 나타내는 b는,  $0.95 \leq b \leq 1.10$ 이다. b가 1.10을 초과하면, 리튬은 일차 입자 표면에 형성되는 상기 화합물에 소비되지만, 리튬 니켈 복합 산화물 중의 리튬 함유량이 지나치게 많아져, 충상 화합물에 있어서의 메탈층에 Li이 혼입되는 경우가 있다. 한편, b가 0.95 이하가 되면, 리튬이 상기 화합물에 소비되는 결과, 충상 화합물에 있어서의 리튬층에 Ni 등의 금속 원소가 혼입되기 쉬워져 버리는 경우가 있다. 그 때문에, 전지 용량 및 출력 특성을 향상시키기 위해서는,  $0.95 < b \leq 1.08$ 이 보다 바람직하다. 템스텐(W)의 함유량을 나타내는 z는,  $0.001 \leq z \leq 0.01$ 이 보다 바람직하다.

[0097] [평균 입경]

[0098] 본 발명의 정극 활물질은, 지금까지 나타낸 리튬 니켈 복합 산화물 입자로 이루어지고, 그 복합 산화물 입자의 평균 입경은  $5\sim30 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고,  $5\sim25 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하고,  $8\sim20 \mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0099] 평균 입경이  $5 \mu\text{m}$  미만이 되면, 전지의 정극 활물질로서 이용했을 때의 정극에 있어서의 충전성이 저하되어, 체적당의 전지 용량이 저하되는 경우가 있다. 한편, 평균 입경이  $30 \mu\text{m}$ 를 초과하면, 정극 활물질과 전지의 전해액과의 접촉 면적이 감소하여, 전지 용량이나 출력 특성의 저하가 생기는 경우가 있다.

[0100] 따라서, 본 발명의 정극 활물질은, 전지 용량이나 출력 특성을 유지하면서 정극에 있어서의 충전성을 더욱 높게 하기 위해, 상기 복합 산화물 입자의 평균 입경을  $8\sim20 \mu\text{m}$ 로 하는 것이 더욱 바람직하고,  $8\sim17 \mu\text{m}$ 로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0101] 본 발명의 정극 활물질은, 일차 입자, 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어져 있다. 이러한 입자 구조를 채용함으로써, 상기 전해액과의 접촉은, 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자의 외면뿐만 아니라, 이차 입자의 표면 균방 및 내부의 공극, 나아가서는 불완전한 입계에서도 생기게 된다.

[0102] 이러한 전해액과의 접촉을 이루기 위해, 본 발명에 관련된 복합 산화물 입자의 평균 입경을 상기 범위로 하는 것이 바람직하다. 이 평균 입경의 범위에 있어서는, 전해액과의 접촉과 충전성을 우수한 상태로 양립시키는 것이 가능하다.

[0103] 또한, 정극 활물질의 BET 법 측정에 의한 비표면적은,  $0.4\sim1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위인 것이 바람직하고,  $0.4\sim1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0104] 이러한 비표면적을 가짐으로써, 전해액과의 접촉이 적정한 범위가 되고, 전지 용량이나 출력 특성을 보다 높은 것으로 할 수 있다. 그러나, 비표면적이  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  미만이 되면, 전해액과의 접촉이 지나치게 적어지는 경우가

있고,  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하면, 전해액과의 접촉이 지나치게 많아져, 열 안정성이 저하되는 경우가 있다.

[0105] 본 발명에 있어서의 상기 이차 입자의 단면 관찰에 있어서 계측되는 공극률, 즉 텉스텐 및 리튬을 포함하는 미립자도 공극부에 포함시킨 공극률은, 0.5~4.0%인 것이 바람직하고, 0.7~3.5%인 것이 보다 바람직하다.

[0106] 상기한 바와 같이, 여기서 말하는 공극률은, 공극 중에 존재하는 텉스텐 및 리튬을 포함하는 미립자도 공극부로서 산출한 것이다. 바꿔 말하면, 공극부는, 상기 이차 입자의 단면에 있어서, 일반식(1)로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물이 존재하지 않는 부분이다.

[0107] 상기 공극률로 함으로써, 이차 입자 내부까지 전해액을 충분히 침투시킬 수 있어, 전지 용량이나 출력 특성을 더욱 높은 것으로 할 수 있다. 한편, 공극률이 4.0%를 초과하면, 결정성이 불충분해지고, 반응 저항이 높아지는 경우가 있다.

[0108] 여기서, 공극률은, 상기 이차 입자의 임의 단면을, 주사형 전자 현미경을 이용하여 관찰하고, 화상 해석함으로써 측정할 수 있다.

[0109] 예컨대, 복수의 이차 입자를 수지 등에 매립하고, 크로스 섹션 폴리셔 가공 등에 의해 입자의 단면 관찰이 가능한 상태로 한 후, 화상 해석 소프트: WinRoof 6.1.1 등에 의해, 임의의 20개 이상의 이차 입자에 대하여, 이차 입자 중의 공극부를 흑으로 하고, 이차 입자 윤곽 내의 치밀부를 백으로 하여 전입자의 합계 면적을 측정하고, [흑 부분/(흑 부분 + 백 부분)]의 면적비를 계산함으로써 공극률을 구할 수 있다.

#### [0110] (2) 정극 활물질의 제조 방법

[0111] 이하, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법을 공정별로 상세히 설명한다.

[0112] 정극 활물질의 제조 방법은, 하기 (A)~(D)의 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

##### [0113] (A) 소성 공정

[0114] 소성 공정은, 니켈 화합물과 리튬 화합물을 혼합한 리튬 혼합물을, 산소 분위기하 등의 산화성 분위기 중에서, 700~780°C의 온도 범위에서 소성하여, 다음의 일반식(3)으로 표시되고, 일차 입자 및 상기 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말을 조제하는 공정이다.

[0115] 일반식:  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \dots (3)$

[0116] (식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. a는,  $0.98 \leq a \leq 1.11$ , x는  $0 < x \leq 0.15$ , y는  $0 < y \leq 0.07$ , x+y는  $x+y \leq 0.16$ 을 만족하는 수치이다)

##### [0117] [니켈 화합물]

[0118] 소성 공정에 이용되는 니켈 화합물은, 니켈 및 코발트를 함유하며, 또한 첨가 원소 M으로서 Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 화합물이다.

[0119] 니켈 화합물로서, 예컨대, 니켈 복합 수산화물, 상기 니켈 복합 수산화물을 산화제에 의해 산화하여 얻어지는 니켈 옥시 복합 수산화물, 상기 니켈 옥시 복합 수산화물을 500~750°C의 온도에서 산화 배소하여 얻어지는 니켈 복합 산화물, 상기 니켈 복합 수산화물을 500~750°C의 온도에서 산화 배소하여 얻어지는 니켈 복합 산화물, 상기 니켈 복합 수산화물 및 상기 니켈 옥시 복합 수산화물의 혼합물을 500~750°C의 온도에서 산화 배소하여 얻어지는 니켈 복합 산화물 중 어느 것을, 소성 공정에 있어서의 원료가 되는 니켈 화합물로서 이용하는 것도 가능하다.

[0120] 이 니켈 화합물로서 이용되는 니켈 복합 수산화물은, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 공침법, 균일 침전법 등의 정석법으로 얻어진 니켈 복합 수산화물을 사용할 수 있다.

[0121] 정석법에서는, 여러가지 조건에서 니켈 복합 수산화물이 얻어지고, 그 정석조건은 특별히 한정되지 않지만, 이하의 조건에서 얻어진 것이 바람직하다.

[0122] 구체적으로는, 40~60°C로 가온한 반응조 중에, 니켈 및 코발트를 함유하며, 또한 첨가 원소 M으로서 Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 금속 화합물의 수용액과, 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액을 적하하여, 얻어진 니켈 복합 수산화물이 바람직하다.

[0123] 특히, 반응 용액을 알칼리성, 바람직하게는 액온 25°C 기준의 pH 값으로 10~14로 유지할 수 있도록, 알칼리 금

속 수산화물의 수용액을 필요에 따라 적하하여 조제된 니켈 복합 수산화물이 바람직하다.

[0124] 또한 첨가 원소 M은, 니켈 및 코발트와 함께 공침전시켜도 좋지만, 정석에 의해 수산화물을 얻은 후, 첨가 원소 M을 포함하는 금속 화합물로 피복하거나, 혹은, 그 금속 화합물을 포함하는 수용액을 함침함으로써 니켈 복합 수산화물을 얻을 수도 있다.

[0125] 상기 정석법에 의해 얻어진 니켈 복합 수산화물은, 높은 부피 밀도의 분말이 된다.

[0126] 또한, 이러한 높은 부피 밀도의 복합 수산화물은, 소성 공정 후의 수세 처리 후에 있어서, 비표면적이 작은 리튬 니켈 복합 산화물 입자를 얻기 쉬워지기 때문에, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용되는 리튬 니켈 복합 산화물의 원료로서 적합한 니켈 복합 수산화물이 된다.

[0127] 반응 용액의 온도가 60°C를 초과하거나, 또는 pH가 14를 초과한 상태에서 니켈 수산화물을 정석하면, 액 중에서 핵 생성의 우선도가 높아져 결정 성장이 진행되지 않고 미세한 분말밖에 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 온도가 40°C 미만, 또는 pH가 10 미만인 상태에서 니켈 복합 수산화물을 정석하면, 액 중에서 핵의 발생이 적고, 입자의 결정 성장이 우선적이 되어, 얻어지는 니켈 복합 수산화물에, 조대 입자가 혼입되는 경우가 있다. 또한, 반응액 중의 금속 이온의 잔존량이 많아지고, 조성 어긋남을 발생하는 경우가 있다.

[0128] 이러한 조대 입자의 혼입이나 조성 어긋남을 발생한 니켈 복합 수산화물을 원료로서 이용하면, 얻어진 정극 활물질의 전지 특성이 저하된다.

[0129] 따라서, 소성 공정에 있어서 니켈 화합물로서 이용되는 니켈 복합 수산화물을 정석법에 의해 얻는 경우에는, 반응 용액이 40~60°C로 유지되며, 또한, 반응 용액을 액온 25°C 기준의 pH 값으로 10~14로 유지된 상태에서 정석하는 것이 바람직하다.

[0130] 소성 공정에서는, 니켈 화합물로서, 니켈 옥시 복합 수산화물을 이용하는 것이 가능하다. 니켈 옥시 수산화물을 얻는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 니켈 복합 수산화물을, 차아염소산소다, 과산화수소수 등의 산화제에 의해 산화하여 조제된 것이 바람직하다. 이 방법에 의해 얻어진 니켈 옥시 복합 수산화물은 높은 부피 밀도의 분말이 된다.

[0131] 이러한 높은 부피 밀도의 니켈 옥시 복합 수산화물은, 소성 공정 후의 수세 처리 후에 있어서, 비표면적이 작은 리튬 니켈 복합 산화물 입자를 얻기 쉬워지기 때문에, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용되는 리튬 니켈 복합 산화물의 원료로서 적합한 니켈 옥시 복합 수산화물이 된다.

[0132] 또한, 소성 공정에서는, 니켈 화합물로서, 니켈 복합 산화물을 사용하는 것도 가능하다.

[0133] 니켈 복합 산화물을 얻는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 상기 니켈 복합 수산화물, 또는, 니켈 옥시 복합 수산화물을, 산화성 분위기에 있어서, 500~750°C, 보다 바람직하게는 550~700°C의 온도에서 산화 배소하여 얻는 것이 바람직하다.

[0134] 이와 같이 하여 얻어진 니켈 복합 산화물을 이용하면, 리튬 화합물과 혼합한 혼합물을 소성하여 리튬 니켈 복합 산화물을 얻었을 때에, 리튬 니켈 복합 산화물 중의 Li와 Li 이외의 금속과의 조성비를 안정시키는 것이 가능해진다. 그렇게 하면, 리튬 니켈 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용했을 때에 고용량화 및 고출력화가 가능해진다는 이점이 얻어진다.

[0135] 여기서, 니켈 복합 수산화물 또는 니켈 옥시 복합 수산화물을 산화 배소할 때에, 산화 배소 온도가 500°C 미만인 경우, 니켈 복합 수산화물 등의 산화물로의 전환이 불완전해지는 경우가 있다.

[0136] 산화물로의 전환이 불완전한 니켈 복합 산화물을 사용하여 얻어지는 리튬 니켈 복합 산화물은, 그 조성을 안정시키는 것이 어렵고, 소성시에 조성의 불균일화가 일어나기 쉽다.

[0137] 또한, 산화 배소 후의 니켈 복합 산화물 중에 니켈 복합 수산화물 등이 잔류하고 있으면, 소성시에 수증기가 발생하고, 리튬 화합물과 니켈 복합 산화물의 반응이 저해되고, 결정성이 저하된다는 문제가 생기는 경우가 있다.

[0138] 한편, 산화 배소 온도가 750°C를 초과하면, 얻어지는 니켈 복합 산화물의 결정성이 높아지고, 후공정의 소성에 있어서의 리튬 화합물과 니켈 복합 산화물의 반응성이 저하되기 때문에, 최종적으로 얻어지는 리튬 니켈 복합 산화물의 결정성이 저하되고, c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상으로 되지 않는 경우가 있다.

[0139] 또한, 니켈 복합 산화물이 급격히 입자 성장을 일으켜, 조대한 니켈 복합 산화물 입자가 형성되어 벼리고, 리튬 화합물을 혼합하여 소성하여 얻어지는 리튬 니켈 복합 산화물의 평균 입경이 지나치게 커질 가능성성이 있다.

- [0140] 따라서, 니켈 복합 수산화물 또는 니켈 옥시 복합 수산화물을, 산화성 분위기 중에서 산화 배소하여 니켈 복합 산화물을 얻는 경우에는, 바람직하게는 500~750°C, 보다 바람직하게는 550~700°C의 온도에서 산화 배소한다.
- [0141] 또한, 산화 배소 온도에서의 유지 시간은, 1~10시간으로 하는 것이 바람직하고, 2~6시간으로 하는 것이 보다 바람직하다. 1시간 미만에서는 산화물로의 전환이 불완전해지는 경우가 있고, 10시간을 초과하면 니켈 복합 산화물의 결정성이 지나치게 높아지는 경우가 있다.
- [0142] 산화 배소의 분위기는, 산화성 분위기이면 되지만, 취급성이나 비용을 고려하면, 대기 분위기로 하는 것이 바람직하다.
- [0143] 니켈 화합물로서 이용되는 니켈 복합 수산화물은, 황산근( $\text{SO}_4$ )의 함유량이 0.1~0.4 질량%인 것이 바람직하고, 0.1~0.3 질량%인 것이 보다 바람직하다. 이에 따라, 후공정의 소성에 있어서, 리튬 니켈 복합 산화물의 결정성의 제어가 용이해진다.
- [0144] 즉, 황산근의 함유량을 0.1~0.4 질량%로 함으로써, c 축의 길이를 용이하게 제어할 수 있다. 또한, 소성시에 있어서의 일차 입자의 성장에 의한 이차 입자의 수축을 적절한 것으로 할 수 있기 때문에, 공극률도 용이하게 제어할 수 있다.
- [0145] 그러나, 황산근의 함유량이 0.1 질량% 미만이 되면, 결정화의 진행이 지나치게 빨라져, 14.183 옹스트롬 이상으로 되지 않는 경우가 있다. 또한, 일차 입자가 성장하여 이차 입자의 수축이 커지고, 비표면적이나 공극률이 지나치게 작아진다. 한편, 황산근의 함유량이 0.4 질량%를 초과하면, 일차 입자의 성장이 억제되기 때문에, 비표면적이나 공극률이 지나치게 커진다.
- [0146] 또한, 니켈 복합 수산화물로부터 얻어진 니켈 옥시 복합 수산화물 및 니켈 복합 산화물은, 니켈 복합 수산화물에 함유되는 황산근과 거의 동량의 황산근을 함유한다.
- [0147] 따라서, 니켈 복합 수산화물의 황산근( $\text{SO}_4$ )의 함유량을 0.1~0.4 질량%로 함으로써, 니켈 복합 수산화물로부터 얻어지는 니켈 옥시 복합 수산화물, 혹은 니켈 복합 산화물을 원료로 하여 활물질을 얻은 경우에도 동일한 효과가 얻어진다.
- [0148] 상기 니켈 복합 수산화물은, 정석법 방법으로 얻어진 니켈 복합 수산화물이 바람직하지만, 그 때에 원료로서 황산니켈 등의 황산염을 이용하고, 정석 후에 충분히 세정함으로써 황산근을 0.1~0.4 질량% 함유한 니켈 복합 수산화물을 얻는 것이 바람직하다.
- [0149] 또한, 세정은, 액온 25° 기준으로 pH를 11~13으로 조정한 알칼리 수용액을 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액의 pH가 11 미만이 되면, 황산근의 함유량을 0.1~0.4 질량%까지 저감할 수 없는 경우가 있다. 알칼리 수용액의 pH가 13을 초과해도 황산근을 저감하는 효과가 향상되지 않을 뿐만 아니라, 알칼리 수용액 중의 양이온이 불순물로서 잔류할 우려가 있다.
- [0150] 알칼리 수용액으로는, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 탄산나트륨 등의 탄산염의 수용액이 바람직하게 이용된다. 알칼리 수용액에 의한 세정 후에는, 수세하는 것이 바람직하다.
- [0151] [리튬 화합물과의 혼합]
- [0152] 니켈 화합물과 혼합되는 리튬 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 리튬의 수산화물, 옥시 수산화물, 산화물, 탄산염, 질산염 및 할로겐화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0153] 이러한 리튬 화합물을 사용한 경우에는, 소성 후에 불순물이 잔류하지 않는다는 이점이 얻어진다. 니켈 화합물과의 반응성이 양호한 리튬의 수산화물을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0154] 니켈 화합물과 리튬 화합물의 혼합비는, 특별히 한정되지 않지만, 소성 후의 리튬 니켈 복합 산화물에 있어서의 리튬과 리튬 이외의 금속 원소의 조성은, 니켈 화합물과 리튬 화합물을 혼합하여 얻어진 혼합물 중의 조성으로 거의 유지된다.
- [0155] 따라서, 니켈 화합물 중의 니켈과 그 밖의 금속 원소의 합계량에 대하여, 리튬 화합물 중의 리튬량이 몰비로 0.98~1.11이 되도록 조정하는 것이 바람직하다.
- [0156] 상기 몰비가 0.98 미만에서는, 얻어지는 소성 분말의 결정성이 매우 나빠지는 경우가 있다. 또한, 얻어지는 소성 분말 중의 리튬 함유량이 0.98 미만이 되는 경우가 있다.

- [0157] 한편, 물비가 1.11을 초과하면, 소성이 진행되기 쉬워져 과소성이 되기 쉽고, 얻어지는 소성 분말의 리튬 함유량도 1.11을 초과할 가능성이 있다.
- [0158] 니켈 화합물과 리튬 화합물을 혼합하는 장치나 방법은, 양자를 균일하게 혼합할 수 있는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, V 블렌더 등의 건식 혼합기 또는 혼합 조립 장치 등을 사용할 수 있다.
- [0159] [소성]
- [0160] 니켈 화합물과 리튬 화합물을 혼합한 리튬 혼합물은, 산화성 분위기 중에서 700~780°C의 온도 범위, 바람직하게는 730~760°C의 온도 범위에서 소성된다.
- [0161] 500°C를 초과하는 온도에서 소성하면, 리튬 니켈 복합 산화물이 생성되기는 하지만, 700°C 미만에서는 그 결정이 미발달로 구조적으로 불안정해진다. 이러한 리튬 니켈 복합 산화물을 정극 활물질로서 사용하면, 충방전에 의한 상전이 등에 의해 용이하게 정극 활물질의 결정 구조가 파괴되어 버린다. 또한, 일차 입자의 성장도 불충분해지고, 비표면적이나 공극률이 지나치게 커지는 경우가 있다.
- [0162] 한편, 780°C를 초과하는 온도에서 소성하면, 양이온 빅성이 생기기 쉬워지고, 리튬 니켈 복합 산화물의 결정 내의 충상 구조가 무너지고, 리튬 이온의 삽입, 탈리가 곤란해질 가능성이 있다. 또한, c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상으로 되지 않는다.
- [0163] 더구나, 리튬 니켈 복합 산화물의 결정이 분해되어 버리고, 산화니켈 등이 생성되어 버릴 가능성이 있다. 또한, 복합 산화물 입자가 소결을 일으켜, 조대한 복합 산화물 입자가 형성되어 버리고, 리튬 니켈 복합 산화물의 평균 입경이 지나치게 커지는 경우가 있다. 또한, 일차 입자가 성장하고, 비표면적이나 공극률이 지나치게 작아지는 경우가 있다.
- [0164] 따라서, 리튬 혼합물은, 소성 온도가 700~780°C의 온도 범위, 바람직하게는 730~760°C의 온도 범위에서, X선 회절의 리트벨트 해석으로부터 얻어지는 c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상이 되도록 소성한다.
- [0165] 또한, 소성 온도에서의 유지 시간은, 1~6시간으로 하는 것이 바람직하고, 2~4시간으로 하는 것이 보다 바람직하다. 유지 시간이 1시간 미만에서는, 결정화가 불충분해져 c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상으로 되지 않는 경우가 있고, 6시간을 초과하면 소성이 지나치게 진행되어, 양이온 빅성이 생기는 경우가 있다.
- [0166] 특히, 리튬 화합물 중의 결정수 등을 제거할 수 있고, 또한, 리튬 니켈 복합 산화물의 결정 성장이 진행되는 온도 영역에서 균일하게 반응시키기 위해, 400~600°C의 온도에서 1~5시간, 계속해서 700~780°C의 온도에서 3시간 이상의 2단계로 소성하는 것이 특히 바람직하다.
- [0167] 이 소성은, 산화성 분위기이면 리튬 니켈 복합 산화물의 합성이 가능하지만, 18~100 용량%의 산소와 불활성 가스의 혼합 가스 분위기로 하는 것이 바람직하고, 산소 농도 90 용량% 이상의 혼합 가스 분위기로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0168] 산소 농도 18 용량% 이상, 즉, 대기 분위기보다 산소 함유량이 많은 분위기에서 소성하면, 리튬 화합물과 니켈 화합물의 반응성을 올릴 수 있다.
- [0169] 반응성을 더욱 올려, 결정성이 우수한 리튬 니켈 복합 산화물을 얻기 위해, 산소 농도 90 용량% 이상의 혼합 가스 분위기로 하는 것이 보다 바람직하고, 산소 분위기(산소 농도 100%)로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0170] 리튬 혼합물을 소성하는 장치나 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 산소 분위기, 제습 및 제탄산 처리를 실시한 건조 공기 분위기 등의 산소 농도 18 용량% 이상의 가스 분위기로 조정 가능한 전기로, 키플, 관상로, 푸셔로 등의 소성로를 사용할 수 있다.
- [0171] 이상과 같이 하여, 하기 일반식(4)로 표시되고, X선 회절의 리트벨트 해석으로부터 얻어지는 c 축의 길이가 14.183 옹스트롬 이상이고, 일차 입자 및 일차 입자가 응집하여 구성된 이차 입자로 이루어지는 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말을 조제한다.
- [0172] 이 소성물로부터 얻어지는 정극 활물질을 전지의 정극에 이용한 경우에는, 열 안정성 등을 유지할 수 있고, 또한, 리튬 이온의 탈삽입이 용이해짐으로써, 고용량화나 고출력화를 실현할 수 있다.
- [0173] 일반식:  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2 \dots (4)$
- [0174] (식 중, M은, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Zr 및 Mo로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. a는, 0.98 ≤

$a \leq 1.11$ ,  $x$ 는  $0 < x \leq 0.15$ ,  $y$ 는  $0 < y \leq 0.07$ ,  $x+y$ 는  $x+y \leq 0.16$ 을 만족하는 수치이다)

[0175] 여기서, 소성 분말의 리튬 함유량을 나타내는  $a$ 가 0.98 미만이 되면, 소성 분말의 결정성이 저하됨과 함께, 수세 공정 후의 리튬 니켈 복합 산화물에 있어서, 리튬과 리튬 이외의 금속과의 몰비가 0.95 미만이 되고, 충방전 사이클시의 전지 용량의 큰 저하를 야기하는 요인이다.

[0176] 한편,  $a$ 가 1.11을 초과하면, 소성 분말의 표면에 잉여의 리튬 화합물이 다량으로 존재하고, 이것을 수세로 제거하는 것이 어려워진다. 잉여의 리튬 화합물의 제거가 불충분한 정극 활물질을 이용하면, 전지의 충전시에 가스가 다량으로 발생될 뿐만 아니라, 높은 pH를 나타내는 분말이기 때문에 전극 제작시에 사용하는 유기 용제 등의 재료와 반응하여 슬러리가 겔화되어 문제점을 일으키는 요인도 된다.

[0177] 또한,  $a$ 가 1.11을 초과하면, 정극 활물질 중의 리튬 니켈 복합 산화물의 리튬 함유량이 1.03을 초과하여, 얻어지는 정극 활물질을 전지의 정극 활물질로서 이용했을 때에, 전지 용량이 저하됨과 함께 정극의 내부 저항이 커져 버린다.

[0178] 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말을 얻는 방법으로서, 정석법에 의해 리튬 이외의 금속 원소를 고용 또는 분산시킨 니켈 화합물과 리튬 화합물을 원료로 하여 이들을 혼합하고 소성한 경우를 설명했다.

[0179] 그러나, 상기 소성 분말을 얻는 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 원하는 금속 원소를 함유하는 수용액을 전부 혼합한 액을 분무 열분해 처리하는 방법, 및 볼 밀 등 기계 분쇄에 의해 원하는 금속 원소의 화합물을 전부 분쇄 혼합한 후 소성하는 방법을 들 수 있다. 그러나, 비표면적이 작고 열 안정성이 양호한 정극 활물질을 얻기 위해서는, 전술한 방법으로 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말을 얻는 것이 바람직하다.

#### [0180] (B) 수세 공정

[0181] 수세 공정은, 소성 공정에서 얻어진 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말을 수세 처리하는 공정이다.

[0182] 구체적으로는, 물 1 L에 대하여 소성 분말이 700 g~2000 g이 되도록 슬러리를 형성하여, 수세 처리한 후, 여과, 건조하여 리튬 니켈 복합 산화물 분말(수세 분말)을 얻는다.

[0183] 수세 공정에서는, 수세 처리 중의 수세 온도가, 바람직하게는 10~40°C, 보다 바람직하게는 10~30°C가 되도록 조정된다.

[0184] 이와 같이 온도를 조정함으로써, 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말의 표면에 존재하는 불순물이 제거됨과 함께, 표면에 존재하는 탄산리튬이나 수산화리튬 등의 잔사 리튬량을 분말 전체에 대하여 0.10 질량% 이하로 할 수 있다.

[0185] 이에 따라, 얻어지는 정극 활물질을 전지의 정극에 이용한 경우에는, 고온 유지시의 가스 발생을 억제할 수 있고, 고용량 및 고출력과 높은 안전성도 양립시킬 수 있다.

[0186] 이에 대하여, 수세 온도가 10°C 미만인 경우, 소성 분말을 충분히 세정할 수 없어, 소성 분말의 표면에 부착되어 있는 불순물이 제거되지 않고 많이 잔류하는 경우가 있다. 이와 같이 불순물이 소성 분말의 표면에 잔류하면, 얻어지는 정극 활물질의 표면의 저항이 올라가기 때문에, 전지의 정극에 이용한 경우, 정극의 저항치가 상승한다. 더구나, 정극 활물질의 비표면적이 지나치게 작아져, 전해액과의 반응성이 저하되고, 전지의 정극에 이용한 경우에, 고용량화나 고출력화가 달성 곤란해진다.

[0187] 또한, 복합 산화물 입자의 표면에 존재하는 잔사 리튬량이 0.10 질량%를 초과하고, 전지로서 사용될 때의 고온 보존시의 가스 발생이 일어나기 쉬운 상태가 된다.

[0188] 한편, 수세 온도가 40°C를 초과하면, 소성 분말로부터의 리튬의 용출량이 많아져, 표면층에 Li이 빠진 산화니켈(NiO)이나 Li와 H가 치환된 옥시수산화니켈(NiOOH)이 생성될 우려가 있다. 산화니켈(NiO)이나 옥시수산화니켈(NiOOH)은, 어느 것이나 전기 저항이 높은 점에서 복합 산화물 입자 표면의 저항이 상승함과 함께, 리튬 니켈 복합 산화물의 Li이 감소하여 용량이 저하된다.

[0189] 상기 수세에서는, 물과 소성 분말을 혼합하여 슬러리를 형성하고, 이 슬러리를 교반함으로써 소성 분말을 세정한다. 그 때에, 슬러리 중에 포함되는 물 1 L에 대한 소성 분말의 양(g)을, 700~2000 g, 바람직하게는 700~1500 g이 되도록 조정한다.

[0190] 즉, 슬러리 농도가 짙어질수록 슬러리 중의 소성 분말의 양이 많아지지만, 2000 g/L를 초과하면, 슬러리의 점도가 높아지기 때문에 교반이 곤란해진다. 더구나, 슬러리의 액체 중의 알칼리 농도가 높아지기 때문에, 평형의

관계로부터, 소성 분말에 부착되어 있는 부착물의 용해 속도가 느려지고, 또한, 분말로부터의 부착물의 박리가 일어나더라도 재부착되는 경우가 있어, 불순물을 제거하는 것이 어려워진다.

[0191] 한편, 슬러리 농도가 700 g/L 미만에서는, 지나치게 희박하기 때문에, 개개의 입자 표면으로부터 슬러리 중으로 용출되는 리튬의 양이 많아진다. 특히, 니켈 비율이 높아질수록, 리튬의 용출량이 많고, 표면의 리튬량은 적어진다. 이 때문에, 리튬 니켈 복합 산화물의 결정 격자 중으로부터의 리튬의 탈리도 일어나게 되고, 결정이 무너지기 쉬워진다.

[0192] 따라서, 얻어진 정극 활물질을 전지의 정극에 이용한 경우, 전지 용량이 저하된다.

[0193] 소성 분말을 수세하는 시간은 특별히 한정되지 않지만, 5~60분간 정도로 하는 것이 바람직하다. 수세 시간이 짧으면, 분말 표면의 불순물이 충분히 제거되지 않고, 잔류하는 경우가 있다.

[0194] 한편, 수세 시간을 길게 하더라도 세정 효과의 개선은 없고, 생산성이 저하된다.

[0195] 슬러리를 형성하기 위해 사용하는 물은, 특별히 한정되지 않지만, 정극 활물질에 대한 불순물의 부착에 의한 전지 성능의 저하를 막는 데에 있어서는, 전기 전도율 측정으로  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$  미만의 물이 바람직하고,  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$  이하의 물이 보다 바람직하다.

[0196] 또한, 수세 처리 중, 혹은 수세 처리 후의 소성 분말에, 리튬을 포함하는 텉스텐 화합물을 첨가하고, 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 텉스텐을 분산시킨다. 이 텉스텐을 분산시키는 공정은, 후술하는 텉스텐 분산 공정에 있어서 상세히 설명하겠지만, 수세 처리 후에 건조시키는 경우는, 하기와 같이 건조시키는 것이 바람직하다.

[0197] 수세 후의 리튬 니켈 복합 산화물 소성 분말을 건조하는 온도나 방법은 특별히 한정되지 않지만, 건조 온도는,  $80\sim500^\circ\text{C}$ 가 바람직하고,  $120\sim250^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하다.  $80^\circ\text{C}$  이상으로 함으로써, 수세 후의 소성 분말을 단시간에 건조하여, 복합 산화물 입자의 표면과 내부 사이에서 리튬 농도의 구배가 일어나는 것을 억제하고, 전지 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0198] 한편, 수세 후의 소성 분말의 표면 부근에서는, 화학 양론비에 매우 가깝거나 혹은 약간 리튬이 탈리하고 충전 상태에 가까운 상태로 되어 있는 것이 예상된다. 이 때문에,  $500^\circ\text{C}$ 를 초과하는 온도에서는, 충전 상태에 가까운 분말의 결정 구조가 무너지는 계기가 되고, 전기 특성의 저하를 초래할 우려가 있다.

[0199] 따라서, 수세 후의 리튬 니켈 복합 산화물 소성 분말의 물성 및 특성상의 염려를 져감하기 위해서는,  $80\sim500^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, 더욱 생산성 및 열에너지 비용도 고려하면  $120\sim250^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하다.

[0200] 또, 리튬 니켈 복합 산화물 소성 분말의 건조 방법은, 여과 후의 분말을, 탄소 및 황을 포함하는 화합물 성분을 함유하지 않는 가스 분위기하 또는 진공 분위기하로 제어할 수 있는 건조기를 이용하여 소성의 온도에서 행하는 것이 바람직하다.

[0201] (C) 텉스텐 첨가 공정

[0202] 텉스텐(W) 첨가 공정은, 수세 처리 중, 혹은 수세 처리 후의 소성 분말에, 텉스텐 화합물을 첨가하고, 그 소성 분말의 수분율을  $6.5\sim11.5$  질량%로 제어한 상태에서 일차 입자의 표면에 W를 분산시키는 공정이다.

[0203] 즉, W의 첨가는, 수세 처리 중의 슬러리에 대한 첨가, 수세 처리 후의 건조 전의 소성 분말에 대한 첨가, 수세 처리 후에 건조시킨 소성 분말에 대한 첨가의 어느 것이든 가능하고, 수분율을 제어함으로써, W의 분산의 균일성을 높임과 함께 Li의 용출을 억제하고, 정극 활물질의 일차 입자의 표면에 W 및 Li을 포함하는 피막, 혹은 피막과 미립자를 형성시킬 수 있다.

[0204] 소성 분말의 일차 입자의 표면에 분산시키는 텉스텐량은, 그 소성 분말에 포함되는 Ni, Co 및 M의 원자수의 합계에 대하여,  $0.1\sim3.0$  원자%로 하는 것이 바람직하고,  $0.1\sim1.0$  원자%로 하는 것이 보다 바람직하다. 이에 따라, 정극 활물질의 일차 입자의 표면에 W 및 Li을 포함하는 피막, 혹은 피막과 미립자를 보다 균일하게 형성시키고, 전지의 정극에 이용되었을 때에 전해액과의 계면에서 Li의 전도 패스를 형성하여, 활물질의 반응 저항을 저감하고 출력 특성을 더욱 향상시키는 것이 가능해진다.

[0205] (C-1) 수세 처리 중의 슬러리에 대한 첨가

[0206] 수세 처리 중의 슬러리에 있어서 W를 첨가하는 경우, W는, 텉스텐 화합물을 용해시킨 알칼리 용액(이하, 텉스텐 화합물을 용해시킨 알칼리 용액(W)이라고 함)의 형태, 혹은 텉스텐 화합물의 형태의 어느 것으로

첨가해도 좋다.

- [0207] 알칼리 용액(W)으로서 첨가하는 경우, 텉스텐 화합물은, 알칼리 용액에 용해 가능한 것이면 되고, 산화텅스텐, 텉스텐산리튬, 텉스텐산암모늄 등, 알칼리에 대하여 이용성(易溶性)의 텉스텐 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0208] 알칼리 용액(W)에 이용하는 알칼리로는, 높은 충방전 용량을 얻기 위해, 정극 활물질에 있어 유해한 불순물을 포함하지 않는 일반적인 알칼리 용액을 이용한다.
- [0209] 불순물 혼입의 우려가 없는 암모니아, 수산화리튬을 이용할 수 있지만, 리튬(Li)의 인터컬레이션을 저해하지 않는 관점에서 수산화리튬을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0210] Li는 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말로부터 용출되어 공급되기 때문에, 알칼리 용액(W)에 수산화리튬을 이용할 때에는, 텉스텐 화합물이 용해하는 pH로 하면 되고, 알칼리 용액(W)에 수산화리튬을 이용함으로써 W 및 Li를 포함하는 화합물을 형성시키는 데에 보다 충분한 양의 Li을 공급할 수 있다. 또, pH의 조정을 수산화리튬에 의해 행하는 경우에도, 암모니아 등을 보조적으로 이용할 수 있다.
- [0211] 한편, 텉스텐 화합물의 형태로 첨가하는 경우, 텉스텐 화합물은, 알칼리에 대하여 가용성의 텉스텐 화합물로 하는 것이 바람직하고, 리튬을 포함하는 텉스텐 화합물로 하는 것이 보다 바람직하고, 텉스텐산리튬으로 하는 것이 더욱 바람직하고,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ ,  $\text{Li}_6\text{WO}_9$ 로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 특히 바람직하다.
- [0212] 수세시의 슬러리는, 리튬 니켈 복합 산화물의 소성 분말로부터 용출된 Li에 의해 알칼리성으로 되기 때문에, 알칼리에 대하여 가용성의 텉스텐 화합물은, 완전히 용해되지 않더라도 슬러리 중에서 미세한 입자로 분산되어 리튬 니켈 복합 산화물의 이차 입자의 외면에 부착된다. 또한, 슬러리 중에 용해된 텉스텐 화합물의 일부는, 이차 입자의 내부까지 침투하여 일차 입자 표면에 W를 분산시킬 수 있다.
- [0213] 슬러리에 W를 첨가한 후, 텉스텐이 이차 입자의 내부까지 침투하도록 충분히 교반하고, 상기 수분율의 범위가 되도록 고액 분리한다.
- [0214] 고액 분리 후의 잔류 수분에 포함되는 텉스텐량이, 일차 입자의 표면에 분산시키는 텉스텐량이 되기 때문에, 미리 잔류하는 수분을 예비 시험 등으로 구해 두고, 슬러리에 첨가하는 텉스텐량을 조정하면 된다.
- [0215] (C-2) 수세 처리 후의 건조 전의 소성 분말에 대한 첨가
- [0216] W 첨가는, 수세 처리 후의 건조 전의 소성 분말에 있어서 행하는 것이 가능하고, 이 경우, 상기 수세 처리 중의 슬러리에 첨가할 때에 이용한 알칼리 용액(W)의 형태나 텉스텐 화합물의 형태로 첨가할 수 있다.
- [0217] 알칼리 용액(W)으로서 첨가할 때에는, 그 pH를 액온 25°C 기준으로 9~12로 하는 것이 바람직하다.
- [0218] pH가 9 미만인 경우에는, 소성 분말로부터의 리튬 용출량이 지나치게 많아져 전지 특성이 열화할 우려가 있다. 또한, pH가 12를 초과하면, 상기 복합 산화물 입자에 잔류하는 과잉된 알칼리가 지나치게 많아져 전지 특성이 열화할 우려가 있다.
- [0219] 또한, 알칼리 용액(W)의 텉스텐 농도는, 고액 분리 후의 소성 분말에 잔류하는 수분을 포함시켜 0.05~2 mol/L로 하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 수분율의 범위와 첨가하는 텉스텐량이 되도록 텉스텐 농도를 조정한다.
- [0220] 0.05 mol/L 미만에서는, 텉스텐 농도가 낮고 혼합하는 알칼리 용액이 대량으로 필요해지기 때문에, 소성 분말과 혼합할 때에 슬러리화되어 버린다. 슬러리화됨으로써 소성 분말의 총상 격자에 포함되는 Li이 용출되어 버리고, 그 때문에, 전지 특성의 저하를 초래해 버리기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 텉스텐 농도가 2 mol/L를 초과하면, 알칼리 용액이 적어, 상기 일차 입자 표면에 텉스텐을 균일하게 분산시킬 수 없는 경우가 있다.
- [0221] 또한, 알칼리 용액(W)은 수용액인 것이 바람직하다.
- [0222] W를 일차 입자 표면 전체에 분산시키기 위해서는, 이차 입자 내부의 공극 및 불완전한 입계에도 침투시킬 필요가 있고, 휘발성이 높은 알콜 등의 용매를 이용하면, 알칼리 용액이 이차 입자 내부의 공극에 침투하기 전에, 용매가 증발하여 충분히 침투하지 않는 경우가 있다.
- [0223] 한편, 텉스텐 화합물의 형태로 첨가하는 경우, 리튬 니켈 복합 산화물에 잔류하는 수분과 고액 분리 후의 소성 분말로부터 용출된 Li에 의해 일차 입자 표면에 W를 분산시킬 수 있다.
- [0224] 소성 분말에 대한 텉스텐의 분산을 균일하게 하기 위해 혼합할 때에는, 일반적인 혼합기를 사용할 수 있다. 예

컨대 세이커 막서나 레디게 막서, 줄리아 막서, V 블렌더 등을 이용하여 리튬 니켈 복합 산화물의 형태가 파괴되지 않는 정도로 충분히 혼합해 주면 된다. 이에 따라, 알칼리 용액(W)의 형태나 텉스텐 화합물의 형태로도 W를, 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자 표면에 균일하게 분포시킬 수 있다.

[0225] (C-3) 수세 처리 후에 건조시킨 소성 분말에 대한 첨가

건조 후에 있어서의 텉스텐의 첨가는, 알칼리 용액(W)을 이용하여 건조 전의 첨가와 동일하게 행할 수 있다. 그 때에는, 알칼리 용액(W)의 텉스텐 농도를 0.05~2 mol/L로 하는 것이 바람직하고, 고액 분리 후의 소성 분말이 50°C 이하의 온도에서 알칼리 용액(W)을 첨가하는 것이 바람직하다. 50°C를 초과하는 온도로 하면, 알칼리 용액의 건조가 빠르기 때문에, 이차 입자의 공극 및 입계에 충분히 침투하지 않을 우려가 있다.

[0227] 또한, 건조가 빠르면 소성 분말로부터의 Li의 용출을 기대할 수 없고, 특히 알칼리 용액(W)에 Li이 함유되지 않는 경우, 표면에 형성되는 피막에 Li이 함유되지 않는 경우가 있다.

[0228] 건조 후에 W를 첨가하는 경우, 고액 분리에 의한 W 함유량의 감소가 없기 때문에, 첨가한 W의 전량이, 소성 분말의 일차 입자 표면에 분산, 부착되기 때문에, 첨가하는 W 량은, 일차 입자 표면에 피막을 형성시키기 위해 필요한 양으로 하면 된다.

[0229] 상기 어느 첨가 방법에 있어서도, 고액 분리나 후술하는 바와 같은 열처리 후의 해체에 의해, 상기 복합 산화물 입자의 표면 상에 형성된 피막 중의 텉스텐 함유량은, 첨가한 텉스텐량보다 감소하는 경우가 있지만, 그 만큼을 예측하여 W를 첨가하면 된다. 감소량은 예비 시험 등에 의해 용이하게 구하는 것이 가능하고, 첨가 조건을 일정하게 하면, 안정된 W 량을 첨가할 수 있다.

[0230] (D) 열처리 공정

열처리 공정은, 일차 입자의 표면에 W를 분산시킨 리튬 니켈 복합 산화물을 열처리함으로써, W 및 Li을 포함하는 피막을, 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자의 표면에 형성하는 공정이다. 이에 따라, 텉스텐 첨가 공정에 있어서 공급된 W와 Li로부터, W 및 Li을 포함하는 피막을 형성하고, 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자 표면에, W 및 Li을 포함하는 피막을 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 얻어진다. 또, 수세 처리 중의 슬러리, 혹은 수세 처리 후의 건조 전의 소성 분말에 첨가한 경우에는, 건조를 열처리 공정으로 바꿀 수 있다.

[0232] 그 열처리 방법은 특별히 한정되지 않지만, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로서 이용했을 때의 전기 특성의 열화를 방지하기 위해, 산소 분위기 혹은 진공 분위기 중에서 100~600°C의 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다.

[0233] 열처리 온도가 100°C 미만에서는, 수분의 증발이 충분하지 않고, 피막이 충분히 형성되지 않는 경우가 있다. 한편, 열처리 온도가 600°C를 초과하면, 리튬 니켈 복합 산화물의 일차 입자가 소결을 일으킴과 함께 일부의 W가 리튬 니켈 복합 산화물의 층상 구조에 고용되어 벼리기 때문에, 전지의 충방전 용량이 저하되는 경우가 있다.

[0234] 이러한 전지의 충방전 용량의 저하를 억제하기 위해서는, 열처리 온도를 550°C 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 500°C 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0235] 열처리시의 분위기는, 분위기 중의 수분이나 탄산과의 반응을 피하기 위해, 산소 분위기 등과 같은 산화성 분위기 혹은 진공 분위기로 하는 것이 바람직하다.

[0236] 열처리 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 복합 산화물 입자 중의 수분을 충분히 증발시켜 피막을 형성하기 위해 5~15시간으로 하는 것이 바람직하다.

[0237] 건조 후의 복합 산화물 입자의 수분율은 특별히 한정되지 않지만, 0.2 질량% 이하가 바람직하고, 0.1 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0238] 분말의 수분율이 0.2 질량%를 초과하면, 대기중의 탄소, 황을 포함하는 가스 성분을 흡수하여 표면에 리튬 화합물을 생성하는 경우가 있다. 또, 상기 수분율의 측정치는, 기화 온도 300°C의 조건에 있어서 칼피셔 수분계로 측정한 경우의 측정치이다.

[0239] 열처리 후에 복합 산화물 입자에 응집이 생겼을 때에는, 이차 입자의 형태가 파괴되지 않는 정도로 해체하여, 평균 입경이 5~30  $\mu\text{m}$ 인 복합 산화물 입자로 이루어지는 정극 활물질을 제작한다.

[0240] (3) 비수계 전해질 이차 전지

- [0241] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 지금까지 나타낸 리튬 니켈 복합 산화물로 이루어지는 정극 활물질, 특히, 상기 제조 방법에 의해 얻어진 리튬 니켈 복합 산화물을 정극 활물질로서 이용하여 정극을 제작하고, 이 정극을 사용하여 제작된 것으로, 고용량, 고출력으로 안정성이 높은 것이다.
- [0242] 이하, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지의 구조를 설명한다.
- [0243] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지(이하, 간단히 이차 전지라고 함)는, 정극의 재료에 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질(이하, 간단히 정극 활물질이라고 함)을 이용한 것 이외에는, 일반적인 비수계 전해질 이차 전지와 실질적으로 동등한 구조를 갖고 있다.
- [0244] 구체적으로는, 본 발명의 이차 전지는, 케이스와, 이 케이스 내에 수용된 정극, 부극, 비수계 전해액 및 세퍼레이터를 구비한 구조를 갖고 있다.
- [0245] 보다 구체적으로 말하면, 세퍼레이터를 통해 정극과 부극을 적층시켜 전극체로 하고, 얻어진 전극체에 비수계 전해액을 함침시키고, 정극의 정극 집전체와 외부로 통하는 정극 단자와의 사이 및, 부극의 부극 집전체와 외부로 통하는 부극 단자와의 사이를, 각각 집전용 리드 등을 이용하여 접속하고, 케이스에 밀폐함으로써, 본 발명의 이차 전지는 형성되어 있다.
- [0246] 또, 본 발명의 이차 전지의 구조는, 상기 예에 한정되지 않는 것은 물론이고, 또한, 그 외형도 통형이나 적층형 등, 여러가지 형상을 채용할 수 있다.
- [0247] (정극)
- [0248] 우선, 본 발명의 이차 전지의 특징인 정극에 관하여 설명한다.
- [0249] 정극은, 시트상의 부재이고, 본 발명의 정극 활물질을 함유하는 정극 합체를, 예컨대, 알루미늄박제의 집전체의 표면에 도포 건조하여 형성할 수 있지만, 정극의 제작 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 정극 활물질 입자와 결착제를 포함하는 정극 합체를, 띠 형상의 정극 심재(정극 집전체)에 담지시킴으로써 정극을 제작하는 것도 가능하다.
- [0250] 또, 정극은, 사용하는 전지에 맞춰 적절하게 처리된다. 예컨대, 목적으로 하는 전지에 따라 적당한 크기로 형성하는 재단 처리나, 전극 밀도를 높이기 위해 롤 프레스 등에 의한 가압 압축 처리 등이 행해진다.
- [0251] (정극 합체)
- [0252] 정극 합체는, 분말상으로 되어 있는 본 발명의 정극 활물질과, 도전재 및 결착제를 혼합하여 형성된 정극제에, 용체를 첨가하고 혼련하여 형성할 수 있다.
- [0253] 이하, 정극 활물질 이외의 정극 합체를 구성하는 재료에 관하여 설명한다.
- [0254] [결착제]
- [0255] 정극 합체의 결착제로는, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지의 어느 것을 이용해도 좋지만, 열가소성 수지가 바람직하다.
- [0256] 사용하는 열가소성 수지로는, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌부타디엔고무, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 불화비닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0257] 상기 수지는, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 또한, 이들은,  $\text{Na}^+$  이온 등에 의한 가교체여도 좋다.
- [0258] [도전재]
- [0259] 정극 합체의 도전재로는, 전지 내에서 화학적으로 안정된 전자 전도성 재료이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 천연 흑연(인편상 흑연 등), 인조 흑연 등의 흑연류, 아세틸렌 블랙, 케친 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블

랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙류, 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유류, 알루미늄 등의 금속 분말류, 산화아연, 티탄산칼륨 등의 도전성 위스커류, 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물, 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료, 불화카본 등을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0260] 또, 정극 합제에 도전재를 첨가하는 양은, 특별히 한정되지 않지만, 정극 합제에 포함되는 정극 활물질 입자에 대하여, 0.5~50 질량%가 바람직하고, 0.5~30 질량%가 보다 바람직하고, 0.5~15 질량%가 더욱 바람직하다.

#### [용제]

[0262] 용제는, 결착제를 용해하여, 정극 활물질이나 도전재 등을 결착제 중에 분산시키는 것이다. 이 용제는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 사용할 수 있다.

#### [정극 심재]

[0264] 정극 심재(정극 집전체)로는, 전지 내에서 화학적으로 안정된 전자 전도체이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 티탄, 탄소, 도전성 수지 등으로 이루어지는 박 또는 시트를 이용할 수 있고, 이 중에서 알루미늄박, 알루미늄 합금박 등이 보다 바람직하다.

[0265] 여기서, 박 또는 시트의 표면에는, 카본 또는 티탄의 층을 부여하거나, 산화물층을 형성하거나 할 수도 있다. 또한, 박 또는 시트의 표면에 요철을 부여할 수도 있고, 네트, 편침 시트, 라스체, 다공질체, 밤포체, 섬유균성형체 등을 이용할 수도 있다.

[0266] 정극 심재의 두께도, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 1~500  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.

#### [정극 이외의 구성 요소]

[0268] 다음으로, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지의 구성 요소 중, 정극 이외의 구성 요소에 관하여 설명한다.

[0269] 또, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 상기 정극 활물질을 이용하는 점에 특징을 갖는 것이고, 그 밖의 구성 요소는, 그 용도 및 요구되는 성능에 따라 적절히 선택할 수 있고, 후술하는 것에 한정되지 않는다.

#### [부극]

[0271] 부극으로는, 리튬을 충방전할 수 있는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 부극 활물질과 결착제를 포함하고, 임의 성분으로서 도전재나 증점제를 포함하는 부극 합제를 부극 심재에 담지시킨 것을 사용할 수 있다. 이러한 부극은, 정극과 동일한 방법으로 제작할 수 있다.

[0272] 부극 활물질로는, 리튬을 전기 화학적으로 충방전할 수 있는 재료이면 된다. 예컨대, 흑연류, 난흑연화성 탄소 재료, 리튬 합금 등을 이용할 수 있다. 또한, 이들을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0273] 이 리튬 합금은 특별히 한정되지 않지만, 규소, 주석, 알루미늄, 아연 및 마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 합금이 바람직하다.

[0274] 또한, 부극 활물질의 평균 입경은 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 1~30  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.

#### [결착제]

[0276] 부극 합제의 결착제로는, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지의 어느 것을 이용해도 좋지만, 열가소성 수지가 바람직하다.

[0277] 그 열가소성 수지에는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌부타디엔고무, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 불화비닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체 등을 들 수 있다.

- [0278] 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 또한, 이들은  $\text{Na}^+$  이온 등에 의한 가교체여도 좋다.
- [0279] [도전재]
- [0280] 부극 합제의 도전재로는, 전지 내에서 화학적으로 안정된 전자 전도성 재료이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 천연 흑연(인편상 흑연 등), 인조 흑연 등의 흑연류, 아세틸렌 블랙, 케周恩 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙류, 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유류, 구리, 니켈 등의 금속 분말류, 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0281] 이 도전재의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 부극 합제에 포함되는 부극 활물질 입자에 대하여, 1~30 질량%가 바람직하고, 1~10 질량%가 보다 바람직하다.
- [0282] [부극 심재]
- [0283] 부극 심재(부극 집전체)로는, 전지 내에서 화학적으로 안정된 전자 전도체이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 스테인리스강, 니켈, 구리, 티탄, 탄소, 도전성 수지 등으로 이루어지는 박 또는 시트를 이용할 수 있고, 구리 및 구리 합금이 바람직하다.
- [0284] 이 박 또는 시트의 표면에는, 카본, 티탄, 니켈 등의 층을 부여하거나, 산화물층을 형성하거나 할 수도 있다. 또한, 박 또는 시트의 표면에 요철을 부여할 수도 있고, 네트, 편침 시트, 라스체, 다공질체, 발포체, 섬유군 성형체 등을 사용할 수도 있다.
- [0285] 부극 심재의 두께도, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 1~500  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0286] [비수계 전해액]
- [0287] 비수계 전해액으로는, 리튬염을 용해한 비수 용매가 바람직하다.
- [0288] 사용하는 비수 용매는, 특별히 한정되지 않지만, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 비닐렌카보네이트(VC) 등의 고리형 카보네이트류, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디프로필카보네이트(DPC) 등의 사슬형 카보네이트류, 포름산메틸, 아세트산메틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸 등의 지방족 카르복실산에스테르류,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 락톤류, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄(DEE), 에톡시메톡시에탄(EME) 등의 사슬형 에테르류, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 고리형 에테르류, 디메틸솔포시드, 1,3-디옥솔란, 포름아미드, 아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디옥솔란, 아세토니트릴, 프로필니트릴, 니트로메탄, 에틸모노글라임, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥솔란 유도체, 술포란, 메틸솔포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에틸에테르, 1,3-프로판술톤, 아니솔, 디메틸솔포시드, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0289] 특히, 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 혼합 용매, 또는 고리형 카보네이트와 사슬형 카보네이트와 지방족 카르복실산에스테르의 혼합 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0290] [리튬염]
- [0291] 비수계 전해액에 용해하는 리튬염으로는, 예컨대,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ , 저급 지방족 카르복실산리튬,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ , 클로로보란리튬, 사페닐붕산리튬, 리튬이미드염 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 또, 적어도  $\text{LiPF}_6$ 을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0292] 또한, 비수 용매 중의 리튬염 농도는 특별히 한정되지 않지만, 0.2~2 mol/L가 바람직하고, 0.5~1.5 mol/L가 보다 바람직하다.
- [0293] [다른 첨가제]
- [0294] 비수계 전해액에는, 전지의 충방전 특성을 개량할 목적으로, 리튬염 이외에도 여러가지 첨가제를 첨가해도 좋다.

- [0295] 그 첨가제는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 고리형 에테르, 에틸렌디아민, n-글라임, 피리딘, 헥사메틸인산트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 크라운 에테르류, 제4급 암모늄염, 에틸렌글리콜디알킬에테르 등을 들 수 있다.
- [0296] [세퍼레이터]
- [0297] 또한, 정극과 부극 사이에는, 미세한 세퍼레이터를 개재시킨다.
- [0298] 이 세퍼레이터는 특별히 한정되지 않지만, 큰 이온 투과도와 소정의 기계적 강도를 가지며, 또한 절연성이 미다공성 박막이 바람직하다. 특히, 미다공성 박막은, 일정 온도 이상에서 구멍을 폐색하고, 저항을 상승시키는 기능을 갖는 것이 바람직하다.
- [0299] 미다공성 박막의 재질도 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 내(耐)유기 용제성이 우수하고, 소수성을 갖는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀을 사용할 수 있다. 또한, 유리 섬유 등으로부터 제작된 시트, 부직포, 직포 등도 사용할 수 있다.
- [0300] 세퍼레이터가 미다공성 박막인 경우, 세퍼레이터에 형성되어 있는 구멍의 구멍 직경은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 0.01~1  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 세퍼레이터의 공공률도 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 30~80%가 바람직하다. 또한, 세퍼레이터의 두께도 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 10~300  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0301] 또한, 세퍼레이터는, 정극 및 부극과 별체의 것을 사용해도 좋지만, 비수계 전해액 및 이것을 유지하는 폴리머 재료로 이루어지는 폴리머 전해질을 정극 또는 부극과 일체화시켜 세퍼레이터로서 사용할 수도 있다.
- [0302] 이 폴리머 재료로는, 비수계 전해액을 유지할 수 있는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 불화비닐리텐과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체가 바람직하다.
- [0303] 실시예
- [0304] 이하에, 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다.
- [0305] 또, 실시예 및 비교예에 있어서, 리튬 니켈 복합 산화물의 금속의 분석 방법 및 c 축의 길이는, 이하의 방법을 이용했다.
- [0306] (1) 금속의 분석: ICP 발광 분석법으로 행했다.
- [0307] (2) c 축의 길이 측정: XRD 회절 장치(파날리티칼사 제조: X'Pert PRO)
- [0308] [전지 성능 평가용 이차 전지의 제작 방법]
- [0309] 본 발명의 리튬 니켈 복합 산화물을 정극 활물질로서 채용한 비수계 전해질 이차 전지의 전지 성능의 평가에는, 도 2에 나타내는 2032형 코인형 전지(이하, 코인형 전지(1)라고 함)를 사용했다.
- [0310] 도 2에 나타내는 바와 같이, 코인형 전지(1)는, 케이스(2)와, 이 케이스(2) 내에 수용된 전극(3)으로 구성되어 있다.
- [0311] 케이스(2)는, 중공 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.
- [0312] 전극(3)은, 정극(평가용 전극)(3a), 세퍼레이터(3c) 및 부극(리튬 금속 부극)(3b)으로 이루어지고, 이 순서로 나란하도록 적층되어 있고, 정극(3a)이 정극 캔(2a)의 내면에 접촉하고, 부극(3b)이 부극 캔(2b)의 내면에 접촉하도록 케이스(2)에 수용되어 있다.
- [0313] 또, 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)의 간극을 밀봉하여 케이스(2) 내와 외부의 사이를 기밀 액밀로 차단하는 기능도 갖고 있다.
- [0314] 상기한 코인형 전지(1)는, 하기의 제조 방법에 의해 제작했다.
- [0315] 우선, 정극 활물질 분말 90 중량부에 아세틸렌 블랙 5 중량부 및 폴리불화비닐리텐 5 중량부를 혼합하고, n-메틸피롤리돈을 첨가하여 페이스트화했다.

- [0316] 이 제작한 페이스트를, 두께  $20 \mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 도포했다. 또, 페이스트는, 건조 후의 정극 활물질의 중량이  $0.05 \text{ g/cm}^2$ 가 되도록 도포했다.
- [0317] 그 후, 페이스트가 도포된 알루미늄박에 관하여  $120^\circ\text{C}$ 에서 진공 건조를 행하고, 그 후, 직경  $1 \text{ cm}$ 의 원판상으로 편평하여 정극(3a)으로 했다.
- [0318] 이 정극(3a)과, 부극(3b)과, 세퍼레이터(3c) 및 전해액을 이용하여, 상기 코인형 전지(1)를, 노점이  $-80^\circ\text{C}$ 로 관리된 Ar 분위기하에 있는 글로브 박스 내에서 제작했다.
- [0319] 또, 부극(3b)에는, 직경  $15 \text{ mm}$ 의 원판상으로 편평된 리튬 금속을 이용했다.
- [0320] 세퍼레이터(3c)에는, 막두께  $20 \mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 다공막을 이용했다.
- [0321] 전해액에는  $1 \text{ M}$ 의  $\text{LiClO}_4$ 를 지지염으로 하는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 등량 혼합 용액(우베 코산사 제조)을 이용했다.
- [0322] 제작한 코인형 전지를 이용하여, 전지 특성을 평가했다.
- [0323] 전지 특성은, 초기 방전 용량 및 정극 반응 저항을 측정했다.
- [0324] 초기 방전 용량은, 이하의 방법으로 측정했다.
- [0325] 우선, 코인형 전지(1)를 제작하고 나서 24시간 정도 방치한다.
- [0326] 개회로 전압(OCV; Open Circuit Voltage)이 안정된 후, 정극에 대한 전류 밀도를  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 로 하고, 컷오프 전압  $4.3 \text{ V}$ 까지 충전하고, 1시간의 휴지 후, 컷오프 전압  $3.0 \text{ V}$ 까지 방전시킨다. 그리고, 컷오프 전압  $3.0 \text{ V}$ 까지 방전시켰을 때의 용량을 초기 방전 용량으로 했다.
- [0327] 다음으로, 정극 반응 저항은, 이하의 방법으로 산출했다.
- [0328] 우선, 각 실시예의 코인형 전지를, 충전 전위  $4.1 \text{ V}$ 로 충전하여, 주파수 응답 애널라이저 및 포텐셜 갈바노스탯(솔라트론사 제조, 1255B)을 사용하여 교류 임피던스법에 의해 전기 저항을 측정한다. 측정한 기구와 주파수의 관계를 그래프로 하면, 도 3에 나타내는 나이퀴스트 플롯이 얻어진다.
- [0329] 이 나이퀴스트 플롯은, 용액 저항, 부극 저항과 그 용량, 및, 정극 저항과 그 용량을 나타내는 특성 곡선의 합으로서 나타내고 있기 때문에, 이 나이퀴스트 플롯에 기초하는 등가 회로를 이용하여 피팅 계산을 행하고, 정극 반응 저항의 값을 산출했다.
- [0330] (실시예 1)
- [0331] 우선, 반응조 내의 온도를  $49.5^\circ\text{C}$ 로 설정하고, 20 질량% 수산화나트륨 용액에 의해 반응조 내의 반응 용액을 액온  $25^\circ\text{C}$  기준으로 pH 13.0으로 유지하면서, 반응 용액에 황산니켈과 황산코발트의 혼합 수용액, 알루민산나트륨 수용액, 25 질량% 암모니아수를 첨가하고, 오버 플로우에 의해 회수했다. 또한 액온  $25^\circ\text{C}$  기준의 pH가 12.5 인  $45 \text{ g/L}$  수산화나트륨 수용액으로 세정한 후, 수세하고, 건조시켜 니켈 복합 수산화물을 얻었다(중화 정석법).
- [0332] 이 니켈 복합 수산화물은,  $1 \mu\text{m}$  이하의 일차 입자가 복수 집합하여 구상으로 된 이차 입자로 이루어지고, ICP 법에 의해 분석한 바, Ni : Co : Al의 몰비가 94 : 3 : 3의 니켈 복합 수산화물인 것을 확인했다.
- [0333] 이 니켈 복합 수산화물의 레이저 회절 산란법 측정에 의한 체적 기준의 평균 입경(MV)은  $13 \mu\text{m}$ 였다.
- [0334] 또한, ICP 발광 분석법에 의해 황을 정량 분석하고, 황은 전부 산화되어 황산근( $\text{SO}_4$ )이 되는 것으로 하여 계수를 곱함으로써 구한 바, 황산근 함유량은 0.28 질량%였다. 니켈 복합 수산화물의 황산근 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0335] 다음으로, 이 니켈 복합 수산화물을, 대기 분위기하에서,  $600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 산화 배소하여 니켈 복합 산화물로 한 후, 몰비로 Ni : Co : Al = 0.94 : 0.03 : 0.03 : 1.025가 되도록, 니켈 복합 산화물과 수산화리튬 1 수화물을 칭량하고 혼합하여, 리튬 혼합물을 얻었다.
- [0336] 얻어진 리튬 혼합물은, 전기로를 이용하여 산소 분위기하에서,  $500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 3시간 가소(假燒)한 후,  $745^\circ\text{C}$ 에서 3시간 유지하고, 승온 개시부터 유지 종료까지를 20시간으로 하여 소성했다. 그 후, 실온까지 노내에서

냉각하고, 해체 처리를 행하여, 텉스텐 화합물을 첨가하는 소성 분말(이하, 모재라고 함)을 얻었다.

[0337] 얻어진 모재를 ICP 법에 의한 분석을 행한 바, Ni : Co : Al : Li의 몰비가 0.94 : 0.03 : 0.03 : 1.024인 것을 확인했다.

[0338] 다음으로, 얻어진 모재에 20°C의 순수를 첨가하여, 물 1 L에 대하여 모재가 750 g 포함되는 슬러리로 하고, 이 슬러리를 20분간 교반 후, 필터 프레스에 통액하고, 탈수를 행하여 모재 케이크를 제작했다.

[0339] 이 모재에 대한 텉스텐의 첨가는, 필터 프레스 중의 탈수 후의 모재 케이크에 텉스텐 화합물을 함유한 알칼리 용액(W)을 통액하고, 재차, 탈수하고, 모재의 일차 입자의 표면에 W를 분산시키는 방법으로 행했다.

[0340] 여기서, 텉스텐 화합물의 첨가량은, 통액하는 알칼리 용액(W)의 텉스텐 농도와 탈수 후의 모재 케이크의 수분율로 결정된다. 즉, 탈수 후의 수분 중에 포함되는 텉스텐량이 첨가량이 된다.

[0341] 본 실시예에서는, 순수 1 L에 30 g의 수산화리튬(LiOH · H<sub>2</sub>O)을 용해한 수용액에 78.5 g의 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>)을 첨가한 텉스텐 농도 0.34 mol/L의 알칼리 용액(W)을 이용했다.

[0342] 탈수 후의 모재 케이크 수분율은 8.2%였다.

[0343] 얻어진 알칼리 용액(W)이 침윤한 리튬 니켈 복합 산화물은, 190°C로 가온한 전공 건조기를 이용하여 10시간, 정 치 건조했다.

[0344] 마지막으로 눈금 간격 38 μm의 체에 걸러 해체함으로써, 일차 입자 표면에 W 및 Li을 포함하는 피막을 갖는 정 극 활물질을 얻었다.

[0345] 얻어진 정극 활물질의 조성을 ICP 법에 의해 분석한 바, Ni : Co : Al : Li의 몰비는 0.94 : 0.03 : 0.03 : 0.99, 텉스텐 함유량은 Ni, Co 및 Al의 원자수의 합계에 대하여 0.28 원자%의 조성인 것을 확인했다.

[0346] 또한, 얻어진 정극 활물질의 BET 법에 의한 비표면적은, 0.93 m<sup>2</sup>/g이었다.

[0347] 얻어진 정극 활물질을 주사 투과형 전자 현미경(STEM)에 의한 단면 관찰이 가능한 상태로 한 후, 일차 입자의 표면 부근을 STEM에 의해 관찰한 바, 일차 입자의 표면에 두께 2~115 nm의 리튬과 텉스텐을 포함하는 화합물의 피막에 의한 피복이 형성되고, 그 화합물은 텉스텐산리튬인 것을 확인했다. 또한, 이 정극 활물질을, 수지에 매 립하고, 크로스 섹션 폴리셔 가공을 행한 것에 관하여, 배율을 5000배로 한 SEM에 의한 단면 관찰을 행한 바, 이 관찰로부터 구한, 이차 입자의 공극률은 2.1%였다.

[0348] [전지 평가]

[0349] 얻어진 정극 활물질의 전지 특성을 평가했다. 또, 정극 저항은 실시예 1을 1.00으로 한 상대치를 평가치로 했다.

[0350] 이하, 실시예 2~7 및 비교예 1~4에 관해서는, 상기 실시예 1과 변경한 물질, 조건만을 나타낸다. 또한, 실시 예 1~7 및 비교예 1~4의 방전 용량 및 정극 저항의 평가치를 표 1에 나타낸다.

[0351] (실시예 2)

[0352] 알칼리 용액(W)을 통수하고, 탈수한 후의 케이크 수분율을 11.0%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0353] (실시예 3)

[0354] 니켈 복합 수산화물로서, Ni : Co : Al의 몰비가 91 : 6 : 3이 되도록 정석한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하 게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0355] (실시예 4)

[0356] 니켈 복합 수산화물로서, Ni : Co : Al의 몰비가 88 : 9 : 3이 되도록 정석한 것, 및 소성 온도를 745°C로부터 760°C로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0357] (실시예 5)

[0358] 니켈 복합 수산화물로서, Ni : Co : Al의 몰비가 91 : 6 : 3이 되도록 정석한 것, 오버 플로우에 의해 회수한

후의 세정에 이용한 수산화나트륨 수용액을, 액온 25°C 기준의 pH가 11.0인 10 g/L 탄산나트륨 수용액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0359] (실시예 6)

니켈 복합 수산화물로서, Ni : Co : Al의 몰비가 88 : 9 : 3이 되도록 정석한 것, 오버 플로우에 의해 회수한 후의 세정에 이용한 수산화나트륨 수용액을, 액온 25°C 기준의 pH가 13.5인 65 g/L 수산화나트륨 수용액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0361] (실시예 7)

오버 플로우에 의해 회수한 후의 세정에 이용한 수산화나트륨 수용액을, 액온 25°C 기준의 pH가 10.5인 10 g/L 수산화나트륨 수용액으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0363] (비교예 1)

니켈 복합 수산화물로서, Ni : Co : Al의 몰비가 82 : 15 : 3이 되도록 정석한 것, 및 소성 온도를 745°C로부터 760°C로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0365] (비교예 2)

니켈 복합 수산화물로서, Ni : Co : Al의 몰비가 91 : 6 : 3이 되도록 정석한 것, 및 텉스텐 화합물을 함유한 알칼리 용액(W)을 필터 프레스에 통액하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0367] (비교예 3)

텅스텐 화합물을 포함하는 알칼리 용액(W)을 필터 프레스에 통액하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0369] (비교예 4)

니켈 복합 수산화물로서, Ni : Co : Al의 몰비가 88 : 9 : 3이 되도록 정석한 것, 소성 온도를 745°C로부터 790°C로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	조성 [Ni:Co:Al 물비]	황산근 합유량 [wt%]	소성 온도 [°C]	W 량 [mol%]	수세 후 Li/M	c 축 길이 [Å]	비표면적 [m <sup>2</sup> /g]	공극률 [%]	방전 용량 [mAh/g]	정극 저항
실시예 1	94:3:3	0.28	745	0.28	0.99	14.199	0.93	2.1	223	1.00
실시예 2	94:3:3	0.28	745	0.52	0.99	14.199	0.75	0.8	218	1.04
실시예 3	91:6:3	0.26	745	0.28	0.99	14.195	0.95	2.2	216	1.07
실시예 4	88:9:3	0.26	760	0.28	0.98	14.191	0.96	2.2	213	1.07
실시예 5	91:6:3	0.12	745	0.26	0.99	14.193	0.45	0.5	215	1.03
실시예 6	88:9:3	0.06	745	0.25	0.99	14.183	0.32	0.3	213	1.14
실시예 7	94:3:3	0.51	745	0.29	0.99	14.205	1.24	5.3	215	1.15
비교예 1	82:15:3	0.27	760	0.28	0.99	14.183	0.97	2.8	201	1.25
비교예 2	91:6:3	0.26	745	-	0.99	14.195	1.05	3.3	210	1.96
비교예 3	94:3:3	0.28	745	-	0.98	14.199	1.08	3.5	211	1.70
비교예 4	88:9:3	0.26	790	0.25	0.98	14.182	0.31	0.1	199	1.33

[0371]

## [평가]

[0373]

표 1로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1~7의 정극 활물질은, 본 발명에 따라 제조되었기 때문에, 비교예 1~4에 비교하여 방전 용량이 높고, 정극 저항도 낮은 것으로 되어 있고, 고용량 또한 고출력인 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질로 되어 있다.

[0374]

산업상 이용가능성

[0375]

본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 고용량으로 안정성이 높은 비수계 전해질 이차 전지가 얻어지기 때문에, 특히 소형 휴대 전자 기기(노트형 퍼스널 컴퓨터나 휴대 전화 단말 등)에서 이용되는 충방전 가능한 이차 전지로서 적합하다.

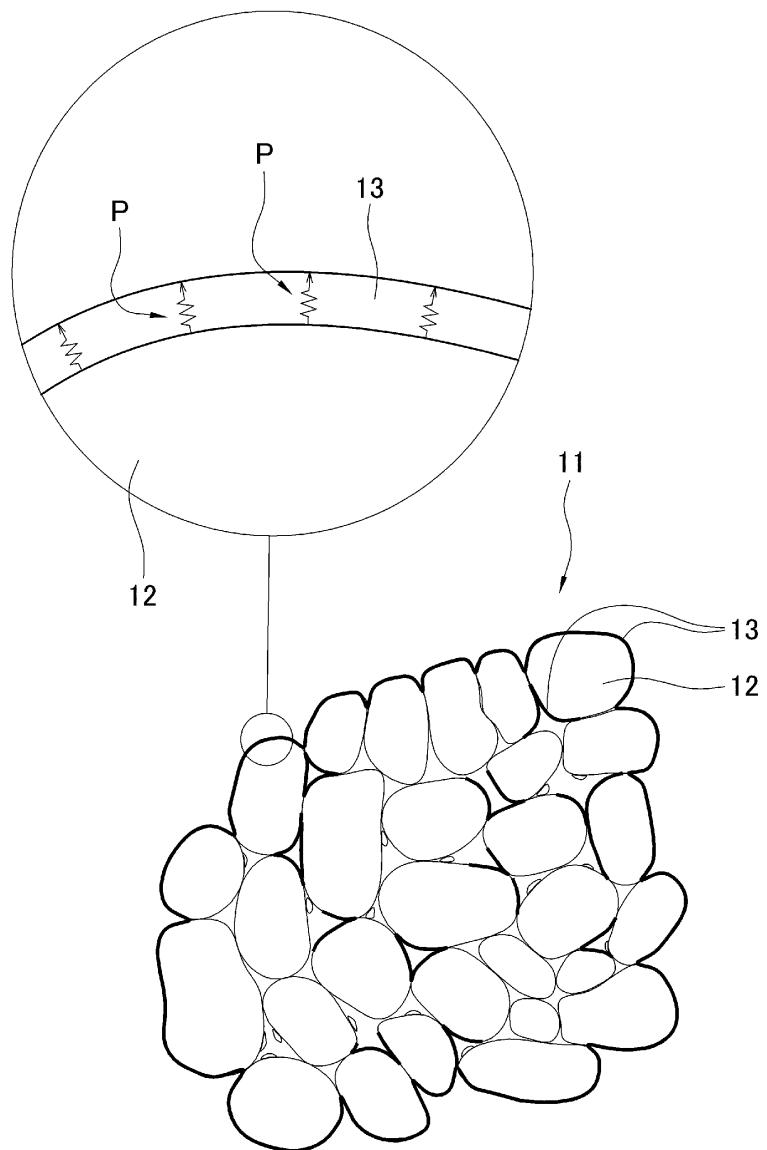
## 부호의 설명

[0376]

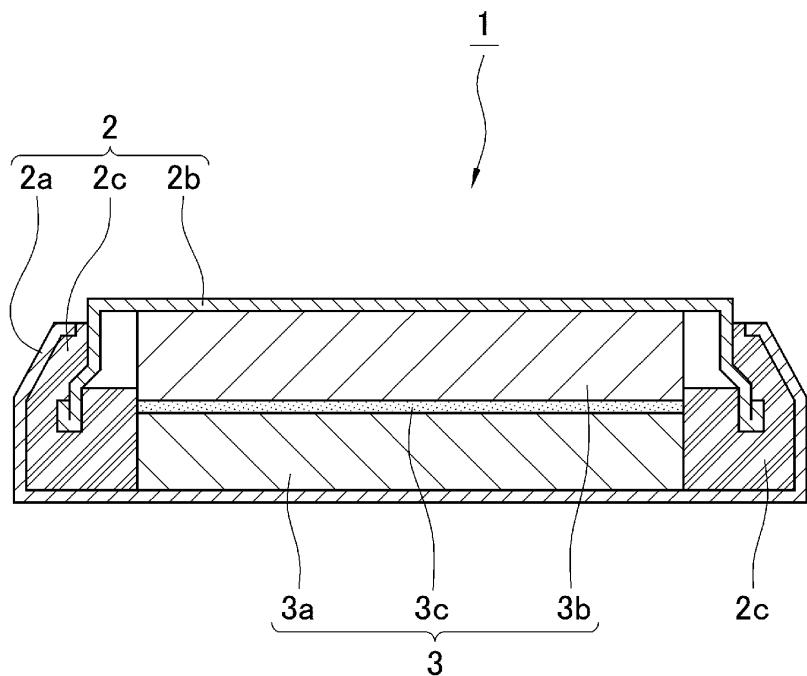
1: 코인형 전지, 2: 케이스, 2a: 정극 캔, 2b: 부극 캔, 2c: 케스킷, 3: 전극, 3a: 정극, 3b: 부극, 3c: 세퍼레이터, 11: 이차 입자, 12: 일차 입자, 13: 피막, P: 전도 패스

도면

도면1



도면2



도면3

