



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월15일
(11) 등록번호 10-2203425
(24) 등록일자 2021년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/525 (2010.01) CO1G 53/00 (2006.01)
HO1M 4/485 (2010.01) HO1M 4/505 (2010.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/525 (2013.01)
CO1G 53/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7030951
(22) 출원일자(국제) 2014년05월12일
심사청구일자 2019년05월10일
(85) 번역문제출일자 2015년10월27일
(65) 공개번호 10-2016-0006172
(43) 공개일자 2016년01월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/062637
(87) 국제공개번호 WO 2014/181891
국제공개일자 2014년11월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-100034 2013년05월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2012169274 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
가마타, 야스타카
일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-3 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 덴치
겐큐쇼 내
아이다, 다이라
일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-3 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 덴치
겐큐쇼 내
도야, 히로유키
일본 7920002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-3 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 덴치
겐큐쇼 내
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 24 항

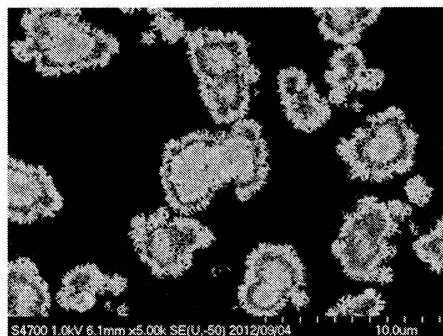
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 전이 금속 복합 수산화물 입자와 그의 제조 방법, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질과 그의 제조 방법, 및 비수전해질 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 과제는 비수전해질 이차 전지의 정극 재료로서 사용한 경우에, 이차 전지의 용량 특성, 출력 특성 및 사이클 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 정극 활물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 해결수단은, 적어도 전이 금속을 함유하는 금속 화합물과 암모늄 이온 공급체를 포함하는 핵 생성용 수용액의 pH값을 12.0 내지 14.0이 되도록 제어하여 핵 생성을 행한 후(핵 생성 공정), 이 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액의 pH값을 당해 핵 생성 공정의 pH값보다도 낮게, 또한 10.5 내지 12.0이 되도록 제어하여 성장시킨다(입자 성장 공정). 이때, 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기를 비산화성 분위기로 함과 동시에, 입자 성장 공정에 있어서 이 비산화성 분위기를 산화성 분위기로 전환한 후, 다시 비산화성 분위기로 전환하는 분위기 제어를 적어도 1회 행한다. 이러한 정석 반응에 의해 얻어진 복합 수산화물 입자를 전극체로 하여, 정극 활물질을 얻는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

C01P 2004/51 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물 입자로서, 복수의 판상 1차 입자 및 당해 판상 1차 입자보다도 작은 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함하고,

상기 2차 입자는 상기 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 중심부를 갖고, 당해 중심부의 외측에, 상기 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 저밀도부와, 당해 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 고밀도부가 적층된 적층 구조를 1개 구비하고 있고,

상기 2차 입자의 입경에 대한 상기 중심부의 외경 비율의 평균값이 30% 내지 80%이며, 또한 당해 2차 입자의 입경에 대한 상기 고밀도부의 직경 방향의 두께 비율의 평균값이 5% 내지 25%이며,

상기 2차 입자는 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.65 이하인,

전이 금속 복합 수산화물 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자는 일반식 (A): $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 0.5$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 전이 금속 복합 수산화물 입자인, 전이 금속 복합 수산화물 입자.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 첨가 원소 M은, 상기 2차 입자의 내부에 균일하게 분포 및/또는 당해 2차 입자의 표면을 균일하게 피복하고 있는, 전이 금속 복합 수산화물 입자.

청구항 4

비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물 입자로서, 복수의 판상 1차 입자 및 당해 판상 1차 입자보다도 작은 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함하고,

상기 2차 입자는 상기 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 중심부를 갖고, 당해 중심부의 외측에, 상기 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 저밀도부와, 당해 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 고밀도부가 적층된 적층 구조를 2개 이상 구비하고 있고,

상기 2차 입자는 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.65 이하인,

전이 금속 복합 수산화물 입자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 2차 입자의 입경에 대한 상기 중심부의 외경 비율의 평균값이 20% 내지 70%이며, 또한 당해 2차 입자의 입경에 대한 고밀도부 1층당의 직경 방향의 두께 비율의 평균값이 5% 내지 25%인, 전이 금속 복합 수산화물 입자.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자는 일반식 (A): $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 0.5$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 전이 금속 복합 수산화물 입자인, 전이 금속 복합 수산화물

입자.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 첨가 원소 M은, 상기 2차 입자의 내부에 균일하게 분포 및/또는 당해 2차 입자의 표면을 균일하게 피복하고 있는, 전이 금속 복합 수산화물 입자.

청구항 8

정석(晶析) 반응에 의해, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 전이 금속 복합 수산화물 입자를 제조하는 방법으로서,

적어도 전이 금속을 함유하는 금속 화합물과 암모늄 이온 공급체를 포함하는 핵 생성용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 12.0 내지 14.0이 되도록 제어하여, 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과,

상기 핵 생성 공정에서 얻어진 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 당해 핵 생성 공정의 pH값보다도 낮게, 또한 10.5 내지 12.0이 되도록 제어하여, 당해 핵을 성장시키는 입자 성장 공정을 구비하고,

상기 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기에 있어서의 반응 분위기를, 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 하고,

상기 입자 성장 공정에 있어서, 당해 입자 성장 공정의 개시 시부터 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 5% 내지 35%의 범위에서, 상기 반응 분위기를 상기 비산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량%를 초과하는 산화성 분위기로 전환한 후, 당해 산화성 분위기에서의 정석 반응 시간이 당해 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 3% 내지 20%가 되도록, 당해 산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 전환하는 분위기 제어를 1회 행하는,

전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자는 일반식 (A): $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+a}$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 0.5$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 전이 금속 복합 수산화물 입자인, 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 입자 성장 공정 후에, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자를, 상기 첨가 원소 M을 포함하는 화합물로 피복하는 피복 공정을 더 구비하는, 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법.

청구항 11

정석 반응에 의해, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 전이 금속 복합 수산화물 입자를 제조하는 방법으로서,

적어도 전이 금속을 함유하는 금속 화합물과 암모늄 이온 공급체를 포함하는 핵 생성용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 12.0 내지 14.0이 되도록 제어하여, 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과,

상기 핵 생성 공정에서 얻어진 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 당해 핵 생성 공정의 pH값보다도 낮게, 또한 10.5 내지 12.0이 되도록 제어하여, 당해 핵을 성장시키는 입자 성장 공정을 구비하고,

상기 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기에 있어서의 반응 분위기를 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 하고,

상기 입자 성장 공정에 있어서, 반응 분위기를 상기 비산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량%를 초과하는 산화성 분위기로 전환한 후, 당해 산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 전환하는 분위기 제어를 2회 이상 행하는 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법이며,

상기 입자 성장 공정에서의 산화성 분위기에서의 전체 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 3% 내지 30%로 하고, 또한 1회당의 산화성 분위기에서의 정석 반응 시간을 당해 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 1% 이상으로 하는,

전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 입자 성장 공정에 있어서, 당해 입자 성장 공정의 개시 시부터 상기 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 5% 내지 35%의 범위에서, 상기 비산화성 분위기로부터 상기 산화성 분위기로 전환하는, 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자는 일반식 (A): $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+ta}$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 0.5$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 전이 금속 복합 수산화물 입자인, 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 입자 성장 공정 후에, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자를, 상기 첨가 원소 M을 포함하는 화합물로 피복하는 피복 공정을 더 구비하는, 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 전이 금속 복합 수산화물 입자와 리튬 화합물을 혼합하여, 리튬 혼합물을 형성하는 혼합 공정과,

상기 혼합 공정으로 형성된 상기 리튬 혼합물을, 산화성 분위기 중 650℃ 내지 980℃에서 소성하는 소성 공정을 구비하는, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 혼합 공정에 있어서, 상기 리튬 혼합물을 당해 리튬 혼합물에 포함되는 리튬 이외의 금속의 원자수의 합과 리튬의 원자수의 비가 1:0.95 내지 1.5가 되도록 조정하는, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 혼합 공정 전에, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자를 105℃ 내지 750℃에서 열처리하는 열처리 공정을 더 구비하는, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질은 일반식 (B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (단, $-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되고, 층상 구조를 갖는 육방정계의 리튬니켈망간 복합 산화물 입자를 포함하는, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

일반식 (B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (단, $-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되고, 층상 구조를 갖는 육방정계의 결정 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물 입자를 포함하는 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질이며,

복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함하고,

상기 2차 입자는 중실 구조 또는 중공 구조의 중심부를 갖고, 당해 중심부의 외측에, 1차 입자가 존재하지 않는 공간부와, 상기 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 구비하고 있고,

상기 2차 입자의 입경에 대한 당해 중심부의 외경 비율의 평균값이 30% 내지 80%이며, 또한 당해 2차 입자의 입경에 대한 상기 외각부의 직경 방향의 두께 비율의 평균값이 5% 내지 25%이며,

상기 2차 입자는 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.7 이하인,

비수전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 20

제19항에 있어서, 비표면적이 0.7m²/g 내지 3.0m²/g인, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 21

일반식 (B): Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO₂ (단, -0.05 ≤ u ≤ 0.50, x+y+z+t=1, 0.3 ≤ x ≤ 0.95, 0.05 ≤ y ≤ 0.55, 0 ≤ z ≤ 0.4, 0 ≤ t ≤ 0.1, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되고, 층상 구조를 갖는 육방정계의 결정 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물 입자를 포함하는 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질이며,

복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함하고,

상기 2차 입자는 중실 구조 또는 중공 구조의 중심부를 갖고, 당해 중심부의 외측에, 적어도 1차 입자가 존재하지 않는 공간부와, 상기 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 구비하고, 또한 당해 공간부와 당해 외각부 사이에 적어도 1개의 내각부를 구비하고 있고,

상기 2차 입자는 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.7 이하인,

비수전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 2차 입자의 입경에 대한 당해 중심부의 외경 비율의 평균값이 20% 내지 70%이며, 또한 당해 2차 입자의 입경에 대한 상기 내각부 및 상기 외각부의 직경 방향의 두께 합계의 비율의 평균값이 10% 내지 35%인, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 23

제21항에 있어서, 비표면적이 0.7m²/g 내지 3.0m²/g인, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 24

정극과 부극과 세퍼레이터와 비수전해질을 구비하고, 상기 정극의 정극 재료로서 제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질이 사용되고 있는, 비수전해질 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전이 금속 복합 산화물 입자와 그의 제조 방법, 이 전이 금속 복합 산화물 입자를 전극체로 하는 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질과 그의 제조 방법, 및 이 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질을 정극 재료로서 사용한 비수전해질 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 휴대 전화나 노트북형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 전자 기기의 보급에 수반하여, 높은 에너지 밀도를 갖는 소형이며 경량의 비수전해질 이차 전지의 개발이 강하게 요망되고 있다. 또한, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 전기 자동차, 전지식 전기 자동차 등의 전기 자동차용의 전원으로서 고효율의 이차 전지

개발이 강하게 요망되고 있다.

- [0003] 이러한 요구를 충족시키는 이차 전지로서, 비수전해질 이차 전지의 일종인 리튬 이온 이차 전지가 있다. 이 리튬 이온 이차 전지는 부극, 정극, 전해액 등으로 구성되고, 그 부극 및 정극의 재료로서 사용되는 활물질에는, 리튬을 탈리 및 삽입하는 것이 가능한 재료가 사용된다.
- [0004] 이 리튬 이온 이차 전지 중, 층상 또는 스피넬형의 리튬 전이 금속 복합 산화물을 정극 재료에 사용한 리튬 이온 이차 전지는 4V급의 전압이 얻어지기 때문에, 고에너지 밀도를 갖는 전지로서 현재 연구 개발이 활발히 행해지고 있고, 일부에서는 실용화도 진행되고 있다.
- [0005] 이러한 리튬 이온 이차 전지의 정극 재료로서, 합성이 비교적 용이한 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO₂)이나, 코발트보다도 저렴한 니켈을 사용한 리튬니켈 복합 산화물(LiNiO₂), 리튬니켈코발트망간 복합 산화물(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂), 망간을 사용한 리튬망간 복합 산화물(LiMn₂O₄), 리튬니켈망간 복합 산화물(LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂) 등이 제안되어 있다.
- [0006] 그런데, 사이클 특성이나 출력 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지를 얻기 위해서는, 정극 활물질이 소입경이고 입도 분포가 좁은 입자에 의해 구성되어 있을 것이 필요해진다. 이것은 입경이 작은 입자는 비표면적이 커서, 정극 활물질로서 사용한 경우에 전해액과의 반응 면적을 충분히 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 정극을 얇게 구성하여 리튬 이온의 정극-부극 간의 이동 거리를 짧게 할 수 있기 때문에, 정극 저항의 저감이 가능하기 때문이다. 또한, 입도 분포가 좁은 입자는 전극 내에서 입자에 인가되는 전압을 균일화할 수 있기 때문에, 미립자가 선택적으로 열화되는 것에 의한 전지 용량의 저하를 억제하는 것이 가능하기 때문이다.
- [0007] 출력 특성의 한층 더한 개선을 도모하기 위해서는, 정극 활물질을 중공 구조로 하는 것이 유효하다. 이러한 정극 활물질은 입경이 동일 정도인 중실 구조의 정극 활물질과 비교하여, 전해액과의 반응 면적을 크게 할 수 있기 때문에, 정극 저항을 대폭으로 저감시킬 수 있다.
- [0008] 또한, 정극 활물 물질은 그의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물 입자의 성상을 이어받는 것이 알려져 있다. 즉, 상술한 정극 활물질을 얻기 위해서는, 그의 전구체인 전이 금속 복합 수산화물 입자의 입경, 입도 분포 및 비표면적을 적절하게 제어하는 것이 필요해진다.
- [0009] 예를 들어, 일본 특허 공개 제2012-246199호 공보, 일본 특허 공개 제2013-147416호 공보 및 W02012/131881호 공보에는, 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물 입자를, 주로 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과, 주로 입자 성장을 행하는 입자 성장 공정의 2단계로 명확하게 분리한 정석(晶析) 반응에 의해 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이들 방법에서는, 반응 수용액의 pH값을 액온 25℃ 기준으로, 핵 생성 공정에서는 12.0 내지 13.4 또는 12.0 내지 14.0의 범위로, 입자 성장 공정에서는 10.5 내지 12.0의 범위로 제어하고 있다. 또한, 반응 분위기를 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기에서는 산화성 분위기로 함과 동시에, 소정의 타이밍에서 비산화성 분위기로 전환하고 있다.
- [0010] 이러한 방법에 의해 얻어지는 전이 금속 복합 수산화물 입자는 소입경이며 입도 분포가 좁고, 또한 미세 1차 입자를 포함하는 저밀도의 중심부와, 판상 또는 바늘상 1차 입자를 포함하는 고밀도의 외각부로 구성된다. 따라서, 이러한 전이 금속 복합 수산화물 입자를 소성한 경우, 저밀도의 중심부가 크게 수축하여 내부에 공간부가 형성되게 된다. 게다가, 상술한 바와 같이 복합 수산화물 입자의 입자 성상은 정극 활물질로 이어지게 된다. 구체적으로는, 이들 문헌에 기재된 기술에 의해 얻어지는 정극 활물질은 평균 입경이 2 μ m 내지 8 μ m 또는 2 μ m 내지 15 μ m의 범위에 있고, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 [(d90-d10)/평균 입경] 이 0.60 이하이고, 또한 중공 구조를 구비한 것이 된다. 이로 인해, 이들 정극 활물질을 사용한 이차 전지에서는 용량 특성, 출력 특성 및 사이클 특성을 동시에 개선할 수 있다고 생각된다.
- [0011] 그러나, 이들 정극 활물질을 사용한 이차 전지는 출력 특성의 개선이 충분하다고는 할 수 없다. 특히, 상술한 전기 자동차 등의 전원으로서의 용도를 전제로 한 경우에는, 용량 특성이나 사이클 특성을 손상시키지 않고, 출력 특성을 더욱 개선하는 것이 필요해진다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2012-246199호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2013-147416호 공보

(특허문헌 0003) W02012/131881호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상술한 문제를 감안하여, 이차 전지를 구성한 경우에 용량 특성, 출력 특성 및 사이클 특성의 모두를 동시에 향상시킬 수 있는 정극 활물질, 및 그의 전구체인 전이 금속 복합 수산화물 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 이러한 정극 활물질을 사용한 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 이러한 정극 활물질 및 전이 금속 복합 수산화물 입자를, 공업 규모의 생산에 있어서 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법은, 정석 반응에 의해, 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물 입자를 제조하는 방법으로서, 적어도 전이 금속을 함유하는 금속 화합물과 암모늄 이온 공급체를 포함하는 핵 생성용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 12.0 내지 14.0이 되도록 제어하여 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과, 상기 핵 생성 공정에서 얻어진 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 당해 핵 생성 공정의 pH값보다도 낮게, 또한 10.5 내지 12.0이 되도록 제어하여 당해 핵을 성장시키는 입자 성장 공정을 구비한다.

[0015] 특히, 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법에 있어서는, 상기 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기에 있어서의 반응 분위기를 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 하고, 상기 입자 성장 공정에 있어서, 반응 분위기를 상기 비산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량%를 초과하는 산화성 분위기로 전환한 후, 당해 산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 전환하는 분위기 제어를 적어도 1회 행하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 입자 성장 공정에 있어서, 당해 입자 성장 공정의 개시 시부터 당해 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 5% 내지 35%의 범위에서, 상기 비산화성 분위기로부터 상기 산화성 분위기로 전환하는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 분위기 제어를 1회만 행하는 경우에는, 상기 입자 성장 공정에서의 산화성 분위기에서의 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 3% 내지 20%로 하는 것이 바람직하다. 이에 비해, 상기 분위기 제어를 2회 이상 행하는 경우에는, 상기 입자 성장 공정에서의 산화성 분위기에서의 전체 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 3% 내지 30%로 하고, 또한 1회당의 산화성 분위기에서의 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 1% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자는 일반식 (A): $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+ta}$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 0.5$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 전이 금속 복합 수산화물 입자인 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서, 상기 입자 성장 공정 후에, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자를, 상기 첨가 원소 M을 포함하는 화합물로 피복하는 피복 공정을 행할 수도 있다.

[0019] 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물 입자는 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물 입자로서, 복수의 판상 1차 입자 및 당해 판상 1차 입자보다도 작은 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함한다.

[0020] 특히, 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물 입자는, 상기 2차 입자가 상기 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 중심부를 갖고, 당해 중심부의 외측에, 상기 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 저밀도부와, 당해 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 고밀도부가 적층된 적층 구조를 적어도 1개 구비하고 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 2차 입자는 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 이 0.65 이하인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 적층 구조를 1개만 구비하는 경우에 있어서, 상기 2차 입자의 입경에 대한 상기 중심부의 외경 비율의 평

균값은 30% 내지 80%인 것이 바람직하다. 또한, 이 경우에 있어서, 상기 2차 입자의 입경에 대한 상기 고밀도부의 직경 방향의 두께 비율의 평균값은 5% 내지 25%인 것이 바람직하다.

[0022] 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자는 일반식 (A): $Ni_xMn_yCo_zM_t(OH)_{2+ta}$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 0.5$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 전이 금속 복합 수산화물 입자인 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서, 상기 첨가 원소 M은 상기 2차 입자의 내부에 균일하게 분포 및/또는 당해 2차 입자의 표면을 균일하게 피복하고 있는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법은, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자와 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 혼합물을 형성하는 혼합 공정과, 상기 혼합 공정으로 형성된 상기 리튬 혼합물을, 산화성 분위기 중 650℃ 내지 980℃에서 소성하는 소성 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 혼합 공정에 있어서 상기 리튬 혼합물을, 당해 리튬 혼합물에 포함되는 리튬 이외의 금속의 원자수의 합과 리튬의 원자수의 비가 1:0.95 내지 1.5가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 혼합 공정 전에, 상기 전이 금속 복합 수산화물 입자를 105℃ 내지 750℃에서 열처리하는 열처리 공정을 더 구비하는 것이 바람직하다.

[0026] 상기 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질은 일반식 (B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (단, $-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되고, 층상 구조를 갖는 육방정계의 리튬니켈망간 복합 산화물 입자를 포함하는 것임이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질은 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자가 중심 구조 또는 중공 구조의 중심부를 갖고, 당해 중심부의 외측에, 적어도, 1차 입자가 존재하지 않는 공간부와, 상기 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 구비하고 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 2차 입자가 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.7 이하인 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 공간부와 상기 외각부 사이에는, 적어도 1개의 내각부가 존재할 수도 있다.

[0028] 상기 2차 입자가 상기 중심부와, 당해 중심부의 외측에, 1차 입자가 존재하지 않는 공간부와, 당해 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 포함하는 경우에 있어서, 당해 2차 입자의 입경에 대한 당해 중심부의 외경 비율의 평균값이 30% 내지 80%인 것이 바람직하다. 또한, 이 경우에 있어서, 당해 2차 입자의 입경에 대한 당해 외각부의 직경 방향의 두께 비율의 평균값이 5% 내지 25%인 것이 바람직하다.

[0029] 상기 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질은 비표면적이 0.7m²/g 내지 3.0m²/g인 것이 바람직하다.

[0030] 상기 정극 활물질은 일반식 (B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (단, $-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되고, 층상 구조를 갖는 육방정계의 결정 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물 입자를 포함하는 것임이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 비수전해질 이차 전지는 정극과 부극과 세퍼레이터와 비수전해질을 구비하고, 상기 정극의 정극 재료로서, 상기 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질이 사용되고 있는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 이차 전지를 구성한 경우에 용량 특성, 출력 특성 및 사이클 특성의 모두를 동시에 향상시킬 수 있는 정극 활물질, 및 그의 전구체인 전이 금속 복합 수산화물 입자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 이러한 정극 활물질을 사용한 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 이러한 정극 활물질 및 전이 금속 복합 수산화물 입자를 공업 규모의 생산에 있어서 용이하게 제조 가능한 방법을 제공할 수 있다. 이로 인해, 본 발명의 공업적 의의는 지극히 크다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 전이 금속 복합 수산화물 입자의 단면 FE-SEM 사진(관찰 배율 5,000배)이다.

- 도 2는 실시예 1에서 얻어진 정극 활물질의 단면 FE-SEM 사진(관찰 배율 5,000배)이다.
- 도 3은 실시예 3에서 얻어진 정극 활물질의 단면 FE-SEM 사진(관찰 배율 5,000배)이다.
- 도 4는 비교예 1에서 얻어진 정극 활물질의 단면 FE-SEM 사진(관찰 배율 5,000배)이다.
- 도 5는 전지 평가에 사용한 2032형 코인 전지의 개략 단면도이다.
- 도 6은 임피던스 평가의 측정예와 해석에 사용한 등가 회로의 개략 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명자는 비수전해질 이차 전지의 정극 재료로서 사용한 경우에, 용량 특성, 출력 특성 및 사이클 특성을 동시에 개선할 수 있는 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질(이하, 「정극 활물질」이라고 한다)에 대하여 예의 검토를 거듭하였다. 이 결과, 정극 활물질의 전구체인 전이 금속 복합 수산화물 입자를 제조할 때, 정석 반응을 핵 생성 공정과 입자 성장 공정의 2단계로 명확하게 분리한 뒤에, 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기에 있어서의 반응 분위기를 비산화성 분위기로 하고, 또한 입자 성장 공정에 있어서 비산화성 분위기로부터 산화성 분위기로 전환한 후, 다시 비산화성 분위기로 전환하는 분위기 제어를 적어도 1회 행함으로써, 소입경이고 입도 분포가 좁고, 또한 저밀도부와 고밀도부가 적층된 적층 구조를 구비하는 복합 수산화물 입자가 얻어진다는 지견을 얻었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 하는 정극 활물질을 사용하여 이차 전지를 구성한 경우에는, 용량 특성이나 사이클 특성을 손상시키지 않고 출력 특성을 대폭으로 향상시킬 수 있다는 지견을 얻었다. 본 발명은 이들 지견에 기초하여 완성된 것이다.
- [0035] 1. 전이 금속 복합 수산화물 입자
- [0036] (1) 전이 금속 복합 수산화물 입자
- [0037] 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물 입자(이하, 「복합 수산화물 입자」라고 한다)는 복수의 판상 1차 입자 및 이 판상 1차 입자보다도 작은 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함한다. 이 2차 입자는 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 중심부를 갖고, 중심부의 외측에, 미세 1차 입자가 응집하여 형성된 저밀도부와, 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 고밀도부가 적층된 적층 구조를 적어도 1개 구비하고 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 이 2차 입자는 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 [(d90-d10)/평균 입경] 이 0.65 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0038] (1-a) 입자 구조
- [0039] [2차 입자의 구조]
- [0040] 본 발명의 복합 수산화물 입자는 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 중심부를 갖고, 중심부의 외측에, 저밀도부와 고밀도부가 교대로 적층된 적층 구조를 적어도 1개 구비하고 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 있어서 저밀도부란, 2차 입자의 내부에 있어서 미세 1차 입자가 응집함으로써 형성된 부분을 의미한다. 또한 고밀도부란, 2차 입자의 내부에 있어서, 미세 1차 입자보다도 크고 두툼한 판상 1차 입자가 응집함으로써 형성된 부분을 의미한다.
- [0041] 이러한 복합 수산화물 입자를 전구체로 함으로써, 중심부의 외측에, 공간부와 내각부 또는 외각부가 교대로 배치된 다층 구조의 정극 활물질을 얻을 수 있다. 또한, 이 복합 수산화물 입자에 있어서, 저밀도부는 중심부의 외측 전체에 걸쳐 형성되어 있을 필요는 없고, 부분적으로 형성된 상태일 수도 있다. 이 경우, 얻어지는 정극 활물질은 중심부의 외측에 부분적인 공간부가 형성되고, 이 공간부의 외측에 내각부 또는 외각부가 형성된 구조가 된다. 또한, 이 복합 수산화물 입자의 중심부는 판상 1차 입자가 응집한 2차 입자가 복수 연결된 상태일 수도 있다. 이 경우, 연결된 2차 입자를 포함하는 중심부의 외측에, 공간부와 내각부 또는 외각부가 형성된 구조가 된다.
- [0042] [미세 1차 입자]
- [0043] 복합 수산화물 입자의 저밀도부를 구성하는 미세 1차 입자는 평균 입경이 0.01 μ m 내지 0.3 μ m인 것이 바람직하고, 0.1 μ m 내지 0.3 μ m인 것이 보다 바람직하다. 미세 1차 입자의 평균 입경 0.01 μ m 미만에서는, 충분한 크기의 저밀도부가 형성되지 않는 경우가 있다. 한편, 미세 1차 입자의 평균 입경이 0.3 μ m를 초과하면, 소성 시에 있어서의 수축이 저온 영역에서 진행되지 않아 중심부 및 고밀도부와의 수축차가 적어져, 얻어지는 정극 활물질에 있어서 충분한 크기의 공간부를 형성할 수 없는 경우가 있다.

- [0044] 이러한 미세 1차 입자의 형상은 판상 및/또는 바늘상인 것이 바람직하다. 미세 1차 입자가 이러한 형상을 채용함으로써 저밀도부와, 중심부 및 고밀도부와의 밀도차를 충분히 큰 것으로 할 수 있어, 얻어지는 정극 활물질에 있어서 충분한 크기의 공간부를 형성할 수 있다.
- [0045] 또한, 미세 1차 입자 또는 후술하는 판상 1차 입자의 평균 입경은, 복합 수산화물 입자를 수지 등에 매립하고, 크로스 섹션 폴리서 가공 등에 의해 단면 관찰이 가능한 상태로 한 뒤에, 이 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰하고, 다음과 같이 하여 구할 수 있다.
- [0046] 처음에, 2차 입자의 단면에 존재하는 10개 이상의 미세 1차 입자 또는 판상 1차 입자의 최대 직경을 측정하고, 그의 평균값을 구하고, 이 값을 그 2차 입자에 있어서의 미세 1차 입자 또는 판상 1차 입자의 입경으로 한다. 이어서, 10개 이상의 2차 입자에 대해서 동일하게 하여, 미세 1차 입자 또는 판상 1차 입자의 입경을 구한다. 마지막으로, 이들 2차 입자에 있어서의 미세 1차 입자 또는 판상 1차 입자의 입경 평균값을 산출함으로써, 미세 1차 입자 또는 판상 1차 입자의 평균 입경을 구할 수 있다.
- [0047] [판상 1차 입자]
- [0048] 복합 수산화물 입자의 중심부 및 고밀도부를 구성하는 판상 1차 입자는 평균 입경이 0.3 μm 내지 3 μm 인 것이 바람직하고, 0.4 μm 내지 1.5 μm 인 것이 보다 바람직하고, 0.4 μm 내지 1 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 판상 1차 입자의 평균 입경 0.3 μm 미만에서는, 소성 시에 있어서의 수축이 저온 영역에서부터 시작되어 저밀도부와의 수축차가 적어지기 때문에, 얻어지는 정극 활물질에 있어서 충분한 크기의 공간부를 형성할 수 없는 경우가 있다. 한편, 판상 1차 입자의 평균 입경이 3 μm 를 초과하면, 얻어지는 정극 활물질의 결정성을 충분한 것으로 하기 위해서는 고온에서 소성할 수밖에 없게 되어, 2차 입자 간의 소결이 진행되고 정극 활물질의 평균 입경이나 입도 분포를 소정의 범위로 제어하는 것이 곤란해진다.
- [0049] [2차 입자의 평균 입경에 대한, 중심부의 외경 및 외각부의 직경 방향의 두께 비율]
- [0050] 본 발명의 복합 수산화물 입자에 있어서, 2차 입자의 입경에 대한 중심부의 외경 및 고밀도부의 직경 방향의 두께 비율은, 이것을 전구체로 하는 정극 활물질에 있어서 대체로 유지된다. 즉, 복합 수산화물 입자의 단계에 있어서, 2차 입자의 입경에 대한 중심부의 외경 및 고밀도부의 직경 방향의 두께 비율을 적절하게 제어함으로써, 얻어지는 정극 활물질의 구조를 보다 적합한 것으로 할 수 있다.
- [0051] 예를 들어, 복합 수산화물 입자(2차 입자)가 상술한 적층 구조를 1개만 구비할 경우, 2차 입자의 입경에 대한 중심부의 외경 비율의 평균값(이하, 「중심부 외경의 평균 비율」이라고 한다)을 30% 내지 80%로 하는 것이 바람직하고, 40% 내지 75%로 하는 것이 보다 바람직하고, 50% 내지 75%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 중심부 외경의 평균 비율 30% 미만에서는, 얻어지는 정극 활물질에 있어서 중심부와 외각부를 전기적으로 도통시킬 수 없게 되거나, 외각부가 과도하게 두꺼워지는 등의 문제가 발생한다. 한편, 중심부 외경의 평균 비율이 80%를 초과하면, 얻어지는 정극 활물질에 있어서 충분한 공간부가 형성되지 않거나, 외각부가 과도하게 얇아지는 등의 문제가 발생한다.
- [0052] 또한, 동일하게 복합 수산화물 입자가 상술한 적층 구조를 1개만 구비할 경우, 2차 입자의 입경에 대한 고밀도부의 직경 방향의 두께 비율의 평균값(이하, 「고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율」이라고 한다)을 5% 내지 25%로 하는 것이 바람직하고, 5% 내지 20%로 하는 것이 보다 바람직하고, 5% 내지 15%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율 5% 미만에서는, 소성 시에 있어서의 복합 수산화물 입자의 수축량이 과도하게 커지고 정극 활물질의 강도가 저하될 뿐만 아니라, 2차 입자 간에 소결이 발생하여, 얻어지는 정극 활물질의 입도 분포가 악화될 우려가 있다. 한편, 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율이 25%를 초과하면, 얻어지는 정극 활물질에 있어서 충분한 크기의 공간부가 형성되지 않을 우려가 있다.
- [0053] 이에 비해, 복합 수산화물 입자가 상술한 적층 구조를 2개 이상 구비할 경우, 중심부 외경의 평균 비율을 20% 내지 70%로 하는 것이 바람직하고, 25% 내지 65%로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 고밀도부 직경 방향 두께(복수의 고밀도부의 두께의 합계)의 평균 비율을 10% 내지 40%로 하는 것이 바람직하고, 15% 내지 35%로 하는 것이 바람직하다. 또한, 2차 입자의 입경에 대한 고밀도부 1층당의 직경 방향의 두께 비율의 평균값(이하, 「고밀도부 1층당의 직경 방향 두께의 평균 비율」이라고 한다)을 5% 내지 25%로 하는 것이 바람직하고, 5% 내지 20%로 하는 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 복합 수산화물 입자가 상술한 적층 구조를 2개 이상 구비하는 경우에도, 얻어지는 정극 활물질에 있어서 충분한 크기의 공간부를 형성하는 것이 가능하게 된다.

- [0054] 또한, 복합 수산화물 입자가 상술한 적층 구조를 1개만 구비할 경우, 중심부 외경의 평균 비율 및 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율은 2차 입자의 단면 SEM 사진을 사용하여, 다음과 같이 하여 구할 수 있다.
- [0055] 처음에, 단면 SEM 사진 상에서 1입자당 3군데 이상의 임의의 위치에서 고밀도부의 직경 방향의 두께를 측정하고, 그의 평균값을 구한다. 여기서 고밀도부의 직경 방향의 두께는, 2차 입자의 외주로부터 고밀도부와 저밀도부의 경계까지의 거리가 최단이 되는 2점 간의 거리로 한다. 동시에, 중심부 및 2차 입자의 외주 상에서 거리가 최대가 되는 2점 간의 거리를 측정하고, 그 값을 그 2차 입자에 있어서의 중심부의 외경 및 2차 입자의 입경으로 한다. 그리고, 중심부의 외경 및 고밀도부의 직경 방향의 두께를 2차 입자의 입경으로 계산함으로써, 그 2차 입자의 입경에 대한 중심부의 외경 비율 및 고밀도부의 직경 방향의 두께 비율을 구한다. 같은 측정을 10개 이상의 2차 입자에 대하여 행하고, 그의 평균값을 구함으로써, 중심부 외경의 평균 비율 및 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율을 구할 수 있다.
- [0056] 한편, 복합 수산화물 입자가 상술한 적층 구조를 2개 이상 구비할 경우, 복수의 고밀도부 각각에 대하여 직경 방향의 두께를 측정하는 것 이외에는 동일하게 하여, 2차 입자의 입경에 대한 중심부 외경의 평균 비율, 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율 및 고밀도부 1층당의 직경 방향 두께의 평균 비율을 구할 수 있다.
- [0057] (1-b) 평균 입경
- [0058] 본 발명의 복합 수산화물 입자는 2차 입자의 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 로 조정된다. 2차 입자의 평균 입경은, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 하는 정극 활물질의 평균 입경과 상관한다. 이로 인해, 2차 입자의 평균 입경을 이러한 범위로 제어함으로써, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 하는 정극 활물질의 평균 입경을 소정의 범위로 제어하는 것이 가능하게 된다.
- [0059] 또한, 본 발명에 있어서 2차 입자의 평균 입경이란, 체적 기준 평균 입경(MV)을 의미하고, 예를 들어 레이저광 회절 산란식 입도 분석계로 측정된 체적 적산값으로부터 구할 수 있다.
- [0060] (1-c) 입도 분포
- [0061] 본 발명의 복합 수산화물 입자는 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.65 이하, 바람직하게는 0.55 이하, 보다 바람직하게는 0.50 이하가 되도록 조정된다.
- [0062] 정극 활물질의 입도 분포는, 그의 전구체인 복합 수산화물 입자의 영향을 강하게 받는다. 이로 인해, 미세 입자나 조대 입자를 많이 포함하는 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 경우, 정극 활물질에도 미세 입자나 조대 입자가 많이 포함되게 되고, 이것을 사용한 이차 전지의 안전성, 사이클 특성 및 출력 특성을 충분히 개선할 수 없게 된다. 이에 비해, 복합 수산화물 입자의 단계에서 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.65 이하가 되도록 조정해 두면, 이것을 전구체로 하는 정극 활물질의 입도 분포를 좁게 할 수 있어, 상술한 문제를 피하는 것이 가능하게 된다. 단, 공업 규모의 생산을 전제로 한 경우, 복합 수산화물 입자로서, $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 과도하게 작은 것을 사용하는 것은 현실적이지 않다. 따라서, 비용이나 생산성을 고려하면, $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 의 하한값은 0.25 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0063] 또한, d_{10} 은 각 입경에 있어서의 입자수를 입경이 작은 측부터 누적하여, 그 누적 체적이 전체 입자의 합계 체적의 10%가 되는 입경을, d_{90} 은 동일하게 입자수를 누적하여, 그 누적 체적이 전체 입자의 합계 체적의 90%가 되는 입경을 의미한다. d_{10} 및 d_{90} 은 평균 입경과 동일하게, 레이저광 회절 산란식 입도 분석계로 측정된 체적 적산값으로부터 구할 수 있다.
- [0064] (1-d) 조성
- [0065] 본 발명의 복합 수산화물 입자는 상술한 구조, 평균 입경 및 입도 분포를 갖는 한, 그 조성이 제한되는 경우는 없지만, 일반식 (A): $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t(\text{OH})_{2+x}$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 0.5$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 복합 수산화물 입자인 것이 바람직하다. 이러한 복합 수산화물 입자를 전구체로 함으로써, 후술하는 일반식 (B)로 표시되는 정극 활물질을 용이하게 얻을 수 있고, 더 높은 전지 성능을 실현할 수 있다.
- [0066] 또한, 일반식 (A)로 표시되는 복합 수산화물 입자에 있어서, 이것을 구성하는 니켈, 망간, 코발트 및 첨가 원소 M의 조성 범위 및 그의 임계적 의미는 일반식 (B)로 표시되는 정극 활물질과 마찬가지로 된다. 이로 인해, 이 사항에 대해서 여기에서의 설명은 생략한다.
- [0067] (2) 전이 금속 복합 수산화물 입자의 제조 방법

- [0068] 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법은, 정석 반응에 의해, 정극 활물질의 전구체가 되는 복합 수산화물 입자를 제조하는 방법으로서, 적어도 전이 금속을 함유하는 금속 화합물과 암모늄 이온 공급체를 포함하는 핵 생성용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 12.0 내지 14.0이 되도록 제어하여 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과, 이 핵 생성 공정에서 얻어진 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 액온 25℃ 기준에 있어서의 pH값이 핵 생성 공정의 pH값보다도 낮게, 또한 10.5 내지 12.0이 되도록 제어하여 핵을 성장시키는 입자 성장 공정을 구비한다. 특히, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법은, 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기에 있어서의 반응 분위기를 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 함과 동시에, 입자 성장 공정에 있어서 반응 분위기를 비산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량%를 초과하는 산화성 분위기로 전환한 후, 또한 산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 전환하는 분위기 제어를 적어도 1회 행하는 것을 특징으로 한다.
- [0069] 또한, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법은 상술한 구조, 평균 입경 및 입도 분포를 실현할 수 있는 한, 그의 조성에 의해 제한되는 경우는 없지만, 일반식 (A)로 표시되는 복합 수산화물 입자에 대하여 적절하게 적용할 수 있다.
- [0070] (2-a) 정석 반응
- [0071] 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는, 정석 반응을, 주로 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과, 주로 입자 성장을 행하는 입자 성장 공정의 2단계로 명확하게 분리함과 동시에, 각 공정에서의 정석 조건을 조정함으로써, 특히 소정의 타이밍에서 반응 분위기를 변경함으로써, 상술한 입자 구조, 평균 입경 및 입도 분포를 구비하는 복합 수산화물 입자를 얻는 것을 가능하게 하고 있다. 또한, 정석 조건의 조정에 필요한 조작은 기본적으로는 종래 기술과 동일하기 때문에, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법은 공업 규모의 생산에 용이하게 적용할 수 있다.
- [0072] [핵 생성 공정]
- [0073] 핵 생성 공정에서는, 처음에, 이 공정에서의 원료가 되는 전이 금속의 화합물을 물에 용해시켜 원료 수용액을 제조한다. 또한, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 조성비가 원료 수용액에 있어서의 각 금속의 조성비와 동일하게 된다. 동시에, 반응조 내에 알칼리 수용액과, 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액을 공급 및 혼합하고, 액온 25℃ 기준으로 측정하는 pH값이 12.0 내지 14.0, 암모늄 이온 농도가 3g/L 내지 25g/L인 반응 전 수용액을 제조한다. 또한, 반응조 내에 불활성 가스를 도입하여, 반응 분위기를 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 조정한다. 또한, 반응 전 수용액의 pH값은 pH계에 의해, 암모늄 이온 농도는 이온 미터에 의해 측정할 수 있다.
- [0074] 이어서, 이 반응 전 수용액을 교반하면서 원료 수용액을 공급한다. 이에 의해 반응조 내에는, 핵 생성 공정에서의 반응 수용액인 핵 생성용 수용액이 형성된다. 이 핵 생성용 수용액의 pH값은 상술한 범위에 있으므로, 핵 생성 공정에서는 핵은 거의 성장하지 않고, 핵 생성이 우선적으로 일어난다. 또한, 핵 생성 공정에서는 핵 생성에 수반하여, 핵 생성용 수용액의 pH값 및 암모늄 이온의 농도가 변화한다. 이로 인해, 알칼리 수용액 및 암모니아 수용액을 적시 공급하여, 반응조 내 액의 pH값을 액온 25℃ 기준으로 pH 12.0 내지 14.0의 범위로, 암모늄 이온의 농도를 3g/L 내지 25g/L의 범위로 유지하는 것이 필요해진다.
- [0075] 핵 생성 공정에서는 핵 생성용 수용액에 원료 수용액, 알칼리 수용액 및 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액을 공급함으로써, 연속하여 새로운 핵의 생성이 계속된다. 그리고 핵 생성용 수용액 중에 소정량의 핵이 생성된 시점에서, 핵 생성 공정을 종료한다. 이때, 핵의 생성량은, 핵 생성용 수용액에 공급한 원료 수용액에 포함되는 금속 화합물의 양으로부터 판단할 수 있다.
- [0076] 또한, 핵 생성 공정에서의 핵의 생성량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 입도 분포가 좁은 복합 수산화물 입자를 얻기 위해서는, 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정을 통하여 공급하는 원료 수용액에 포함되는 금속 화합물 중의 금속 원소에 대하여 0.1원자% 내지 2원자%로 하는 것이 바람직하고, 0.1원자% 내지 1.5원자%로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0077] [입자 성장 공정]
- [0078] 핵 생성 공정 종료 후, 반응조 내의 핵 생성용 수용액의 pH값을 액온 25℃ 기준으로 10.5 내지 12.0으로 조정하여, 입자 성장 공정에서의 반응 수용액인 입자 성장용 수용액을 형성한다. 이때, 알칼리 수용액의 공급만을 정지함으로써 pH값을 조정할 수 있지만, 입도 분포가 좁은 복합 수산화물 입자를 얻는 관점에서, 일단 모든 수용

액의 공급을 정지한 뒤에, pH값을 조정하는 것이 바람직하다. 또한, pH값의 조정은 핵 생성용 수용액에, 원료가 되는 금속 화합물을 구성하는 산과 동종의 무기산, 예를 들어 원료로서 황산염을 사용하는 경우에는 황산을 공급함으로써 행할 수 있다.

[0079] 이어서, 이 입자 성장용 수용액을 교반하면서, 원료 수용액의 공급을 재개한다. 이때, 입자 성장용 수용액의 pH값은 상술한 범위에 있기 때문에, 새로운 핵은 거의 생성되지 않고, 핵(입자) 성장이 진행되어 소정의 입경을 갖는 복합 수산화물 입자가 형성된다. 또한, 입자 성장 공정에 있어서도, 입자 성장에 수반하여 입자 성장용 수용액의 pH값 및 암모늄 이온 농도가 변화하므로, 알칼리 수용액 및 암모니아 수용액을 적시 공급하여, pH값 및 암모늄 이온 농도를 상기 범위로 유지하는 것이 필요해진다.

[0080] 특히, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는, 이 입자 성장 공정의 도중에, 반응 분위기를 상기 비산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량%를 초과하는 산화성 분위기로 전환한 후, 당해 산화성 분위기로부터 산소 농도가 5용량% 이하인 비산화성 분위기로 전환하는 분위기 제어를 적어도 1회 행하는 것이 필요해진다. 이에 의해, 상술한 구조를 갖는 복합 수산화물 입자를 얻는 것이 가능하게 된다.

[0081] 또한, 이러한 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는, 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정에 있어서 금속 이온이 핵 또는 1차 입자가 되어서 석출된다. 이로 인해, 핵 생성용 수용액 및 입자 성장용 수용액 중의 금속 성분 대에 액체 성분의 비율이 증가한다. 이 결과, 외관 상 원료 수용액의 농도가 저하되고, 특히 입자 성장 공정에 있어서는 복합 수산화물 입자의 성장이 정체될 가능성이 있다. 따라서 액체 성분의 증가를 억제하기 위해서, 핵 생성 공정 종료 후부터 입자 성장 공정의 도중에, 입자 성장용 수용액의 액체 성분의 일부를 반응조 외부로 배출하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 원료 수용액, 알칼리 수용액 및 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액의 공급 및 교반을 일단 정지하고, 입자 성장용 수용액 중의 핵이나 복합 수산화물 입자를 침강시켜서, 입자 성장용 수용액의 상층액을 배출하는 것이 바람직하다. 이러한 조작에 의해, 입자 성장용 수용액에 있어서의 혼합 수용액의 상대적 농도를 높일 수 있기 때문에, 입자 성장의 정체를 방지하고, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 입도 분포를 적합한 범위로 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 2차 입자 전체로서의 밀도도 향상시킬 수 있다.

[0082] [복합 수산화물 입자의 입경 제어]

[0083] 상술한 바와 같이 하여 얻어지는 복합 수산화물 입자의 입경은, 입자 성장 공정이나 핵 생성 공정의 시간, 핵 생성용 수용액이나 입자 성장용 수용액의 pH값이나, 원료 수용액의 공급량에 의해 제어할 수 있다. 예를 들어, 핵 생성 공정에서의 pH값을 높은 값으로 함으로써, 또는 입자 생성 공정의 시간을 길게 함으로써, 공급하는 원료 수용액에 포함되는 금속 화합물의 양을 증가시키고, 핵의 생성량을 증가시킴으로써, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 입경을 작게 할 수 있다. 반대로, 핵 생성 공정에서의 핵의 생성량을 억제함으로써, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 입경을 크게 할 수 있다.

[0084] [정석 반응의 다른 실시 형태]

[0085] 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는, 핵 생성용 수용액과는 별도로, 입자 성장 공정에 적합한 pH값 및 암모늄 이온 농도로 조정된 성분 조정 수용액을 준비하고, 이 성분 조정용 수용액에 핵 생성 공정 후의 핵 생성용 수용액, 바람직하게는 핵 생성 공정 후의 핵 생성용 수용액으로부터 액체 성분의 일부를 제거한 것을 첨가 및 혼합하고, 이것을 입자 성장용 수용액으로 하여 입자 성장 공정을 행할 수도 있다.

[0086] 이 경우, 핵 생성 공정과 입자 성장 공정의 분리를 보다 확실하게 행할 수 있기 때문에, 각 공정에서의 반응 수용액을 최적의 상태로 제어할 수 있다. 특히, 입자 성장 공정의 개시 시부터 입자 성장용 수용액의 pH값을 최적의 범위로 제어 할 수 있기 때문에, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 입도 분포를 보다 좁은 것으로 할 수 있다.

[0087] (2-b) 공급 수용액

[0088] [원료 수용액]

[0089] 본 발명에 있어서는 원료 수용액 내의 금속 원소의 비율이, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 조성이 된다. 이로 인해, 원료 수용액은 목적으로 하는 복합 수산화물 입자의 조성에 따라, 각 금속 원소의 함유량을 적절히 조정하는 것이 필요해진다. 예를 들어, 상술한 일반식 (A)로 표시되는 복합 수산화물 입자를 얻고자 하는 경우, 원료 수용액 내의 금속 원소의 비율을 $Ni:Mn:Co:M=x:y:z:t$ (단, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$)가 되도록 조정하는 것이 필요해진다.

[0090] 원료 수용액을 제조하기 위한 전이 금속의 화합물은 특별히 제한되는 경우는 없지만, 취급의 용이성 때문에 수

용성의 질산염, 황산염 및 염산염 등을 사용하는 것이 바람직하고, 비유이나 할로젠의 혼입을 방지하는 관점에서, 황산염을 적절하게 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0091] 또한, 복합 수산화물 입자 중에 첨가 원소 M(M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)을 함유시키는 경우, 첨가 원소 M을 공급하기 위한 화합물로서는 마찬가지로 수용성의 화합물이 바람직하고, 예를 들어 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄, 황산티타늄, 피옥소티타늄산암모늄, 옥살산티타늄칼륨, 황산바나듐, 바나듐산암모늄, 황산크롬, 크롬산칼륨, 황산지르코늄, 옥살산니오븀, 몰리브덴산암모늄, 황산하프늄, 탄탈산나트륨, 텅스텐산나트륨, 텅스텐산암모늄 등을 적절하게 사용할 수 있다.
- [0092] 원료 수용액의 농도는 금속 화합물의 합계로 바람직하게는 1mol/L 내지 2.6mol/L, 보다 바람직하게는 1.5mol/L 내지 2.2mol/L로 한다. 원료 수용액의 농도 1mol/L 미만에서는, 반응조 당의 정석물량이 적어지기 때문에 생산성이 저하된다. 한편, 혼합 수용액의 농도가 2.6mol/L를 초과하면, 상온에서의 포화 농도를 초과하기 때문에 각 금속 화합물의 결정이 재석출되어, 배관 등을 막히게 할 우려가 있다.
- [0093] 상술한 금속 화합물은 반드시 원료 수용액으로서 반응조에 공급하지 않아도 된다. 예를 들어, 혼합하면 반응하여 목적으로 하는 화합물 이외의 화합물이 생성되어버리는 금속 화합물을 사용하여 정석 반응을 행하는 경우, 전체 금속 화합물 수용액의 합계 농도가 상기 범위가 되도록, 개별로 금속 화합물 수용액을 제조하고, 개개의 금속 화합물의 수용액으로서 소정의 비율로 반응조 내에 공급할 수도 있다.
- [0094] 또한, 원료 수용액의 공급량은 입자 성장 공정의 종료 시점에 있어서, 입자 성장 수용액 내의 생성물의 농도가 바람직하게는 30g/L 내지 200g/L, 보다 바람직하게는 80g/L 내지 150g/L가 되도록 한다. 생성물의 농도 30g/L 미만에서는, 1차 입자의 응집이 불충분해지는 경우가 있다. 한편 200g/L를 초과하면, 반응조 내에 핵 생성용 금속염 수용액 또는 입자 성장용 금속염 수용액이 충분히 확산되지 않아, 입자 성장에 치우침이 발생하는 경우가 있다.
- [0095] [알칼리 수용액]
- [0096] 반응 수용액 중의 pH값을 조정하는 알칼리 수용액은 특별히 제한되지 않고, 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등의 일반적인 알칼리 금속 수산화물 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 알칼리 금속 수산화물을 직접 반응 수용액에 첨가할 수도 있지만, pH 제어의 용이함 때문에 수용액으로서 첨가하는 것이 바람직하다. 이 경우, 알칼리 금속 수산화물 수용액의 농도를 20질량% 내지 50질량%로 하는 것이 바람직하고, 20질량% 내지 30질량%로 하는 것이 보다 바람직하다. 알칼리 금속 수산화물 수용액의 농도를 이러한 범위로 규제함으로써, 반응계에 공급하는 용매량(수량)을 억제하면서, 첨가 위치에서 국소적으로 pH값이 높아지는 것을 방지할 수 있기 때문에, 입도 분포가 좁은 복합 수산화물 입자를 효율적으로 얻을 수 있다.
- [0097] 또한, 알칼리 수용액의 공급 방법은 반응 수용액의 pH값이 국소적으로 높아지지 않고, 또한 소정의 범위로 유지되는 한 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 반응 수용액을 충분히 교반하면서, 정량 펌프 등의 유량 제어가 가능한 펌프에 의해 공급할 수도 있다.
- [0098] [암모늄 공급체를 포함하는 수용액]
- [0099] 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액도 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 암모니아수, 또는 황산암모늄, 염화암모늄, 탄산암모늄 또는 불화암모늄 등의 수용액을 사용할 수 있다.
- [0100] 암모늄 이온 공급체로서 암모니아수를 사용하는 경우, 그의 농도는 바람직하게는 20질량% 내지 30질량%, 보다 바람직하게는 22질량% 내지 28질량%로 한다. 암모니아수의 농도를 이러한 범위로 규제함으로써, 휘발 등에 의한 암모니아의 손실을 최소한으로 억제할 수 있기 때문에, 생산 효율의 향상을 도모할 수 있다.
- [0101] 또한, 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액의 공급 방법도 알칼리 수용액과 마찬가지로 유량 제어가 가능한 펌프에 의해 공급할 수 있다.
- [0102] (2-c) pH값
- [0103] 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에 있어서는, 액은 25℃ 기준에 있어서의 pH값을 핵 생성 공정에 있어서는 12.0 내지 14.0의 범위로, 입자 성장 공정에 있어서는 10.5 내지 12.0의 범위로 제어하는 것이 필요해진다. 또한, 어느쪽의 공정에 있어서도 정석 반응 중의 pH값의 변동폭은 ±0.2 이내로 하는 것이 바람직하다. pH값의 변동폭이 큰 경우, 핵 생성량과 입자 성장의 비율이 일정해지지 않아, 입도 분포가 좁은 복합 수산화물 입자를 얻는 것이 곤란해진다.

- [0104] [핵 생성 공정]
- [0105] 핵 생성 공정에 있어서는, 반응 수용액(핵 생성용 수용액)의 pH값을 액온 25℃ 기준으로 12.0 내지 14.0, 바람직하게는 12.3 내지 13.5, 보다 바람직하게는 12.5 내지 13.3의 범위로 제어하는 것이 필요해진다. 이에 의해, 핵의 성장을 억제하고 핵 생성을 우선시키는 것이 가능하게 되어, 이 공정에서 생성되는 핵을 균질이며 입도 분포가 좁은 것으로 할 수 있다. 한편, pH값 12.0 미만에서는, 핵 생성과 함께 핵(입자)의 성장이 진행되기 때문에, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 입경이 불균일해져서 입도 분포가 악화된다. 또한, pH값이 14.0을 초과하면, 생성되는 핵이 너무 미세하게 되기 때문에, 핵 생성용 수용액이 겔화되는 문제가 발생한다.
- [0106] [입자 성장 공정]
- [0107] 입자 성장 공정에 있어서는, 반응 수용액(입자 성장 수용액)의 pH값을 액온 25℃ 기준으로 10.5 내지 12.0, 바람직하게는 11.0 내지 12.0, 보다 바람직하게는 11.5 내지 12.0의 범위로 제어하는 것이 필요해진다. 이에 의해, 새로운 핵의 생성이 억제되고 입자 성장을 우선시키는 것이 가능하게 되어, 얻어지는 복합 수산화물 입자를 균질이며 입도 분포가 좁은 것으로 할 수 있다. 한편, pH값 10.5 미만에서는, 암모늄 이온 농도가 상승하고 금속 이온의 용해도가 높아지기 때문에, 정석 반응의 속도가 느려질 뿐만 아니라, 반응 수용액 중에 잔존하는 금속 이온량이 증가하여 생산성이 악화된다. 또한, pH값이 12.0을 초과하면, 입자 성장 공정 중의 핵 생성량이 증가하여, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 입경이 불균일해져서 입도 분포가 악화된다.
- [0108] 또한, pH값이 12.0인 경우에는 핵 생성과 핵 성장의 경계 조건이기 때문에, 반응 수용액 중에 존재하는 핵의 유무에 의해 핵 생성 공정 또는 입자 성장 공정 중 어느 하나의 조건으로 할 수 있다. 즉, 핵 생성 공정의 pH값을 12.0보다 높게 하여 다량으로 핵 생성시킨 후, 입자 성장 공정의 pH값을 12.0으로 하면, 반응 수용액 중에 다량의 핵이 존재하기 때문에 입자 성장이 우선하여 일어나서, 입경 분포가 좁은 복합 수산화물 입자를 얻을 수 있다. 한편, 핵 생성 공정의 pH값을 12.0으로 하면, 반응 수용액 중에 성장하는 핵이 존재하지 않기 때문에 핵 생성이 우선하여 일어나고, 입자 성장 공정의 pH값을 12.0보다 작게 함으로써, 생성된 핵이 성장하여 양호한 복합 수산화물 입자를 얻을 수 있다. 어느 경우에 있어서도, 입자 성장 공정의 pH값을 핵 생성 공정의 pH값보다 낮은 값으로 제어하면 되고, 핵 생성과 입자 성장을 명확하게 분리하기 위해서는, 입자 성장 공정의 pH값을 핵 생성 공정의 pH값보다 0.5 이상 낮게 하는 것이 바람직하고, 1.0 이상 낮게 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0109] (2-c) 반응 분위기
- [0110] 본 발명의 복합 수산화물 입자의 구조는, 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정에서의 반응 수용액의 pH값을 상술한 바와 같이 제어함과 동시에, 이들 공정에서의 반응 분위기를 제어함으로써 형성된다. 따라서, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에 있어서는, 각 공정에서의 pH값의 제어와 동시에, 반응 분위기를 제어하는 것이 중요한 의미를 갖는다. 즉, 각 공정에서의 pH값을 상술한 바와 같이 제어한 뒤에, 핵 생성 공정과 입자 성장 공정의 초기 반응 분위기를 비산화성 분위기로 함으로써 판상 1차 입자가 응집한 중심부가 형성된다. 또한, 입자 성장 공정의 도중에 비산화성 분위기로부터 산화성 분위기로 전환한 후, 다시 비산화성 분위기로 전환함으로써, 중심부의 외측에, 미세 1차 입자가 응집한 저밀도부와, 판상 1차 입자가 응집한 고밀도부가 적층된 구조가 형성된다.
- [0111] 이러한 반응 분위기의 제어에서는, 저밀도부를 구성하는 미세 1차 입자는 통상 판상 및/또는 바늘상이 되지만, 복합 수산화물 입자의 조성에 따라서는 직육면체상, 타원상, 능면체상 등의 형상도 채용할 수 있다. 이 점에 대해서는, 중심부 및 고밀도부를 구성하는 1차 입자에 대해서도 마찬가지이다. 따라서, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에 있어서는, 목적으로 하는 복합 수산화물 입자의 조성에 따라, 각 단계에 있어서의 반응 분위기를 적절하게 제어하는 것이 필요해진다.
- [0112] 또한, 반응 분위기를 제어하는 방법은 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 각 단계에 있어서의 반응 분위기에 상당하는 분위기 가스를 반응조 내에 유통시킴으로써, 나아가 반응 수용액을 이 분위기 가스로 버블링함으로써, 반응 분위기를 제어할 수 있다.
- [0113] [비산화성 분위기]
- [0114] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 복합 수산화물 입자의 중심부 및 고밀도부를 형성하는 단계에 있어서의 반응 분위기를 약산화성 분위기 내지는 비산화성 분위기로 제어하는 것이 필요해진다. 구체적으로는, 반응 분위기 중에 있어서의 산소 농도가 5용량% 이하, 바람직하게는 2용량% 이하, 보다 바람직하게는 1용량% 이하가 되도록, 산소와 불활성 가스의 혼합 분위기로 제어하는 것이 필요해진다. 이에 의해, 불필요한 산화를 억제하면서

핵 생성 공정에서 생성된 핵을 일정한 범위까지 성장시킬 수 있기 때문에, 복합 수산화물 입자의 중심부 및 고밀도부를, 평균 입경이 0.3 μ m 내지 3 μ m의 범위에 있고 입도 분포가 좁은 판상 1차 입자가 응집된 구조로 할 수 있다.

[0115] [산화성 분위기]

[0116] 한편, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 저밀도부를 형성하는 단계에서는, 반응 분위기를 산화성 분위기로 제어하는 것이 필요해진다. 구체적으로는, 반응 분위기 중에 있어서의 산소 농도가 5용량%를 초과하도록, 바람직하게는 10용량% 이상, 보다 바람직하게는 대기 분위기(산소 농도: 21용량%)가 되도록 제어하는 것이 필요해진다. 반응 분위기 중의 산소 농도를 이러한 범위로 제어함으로써, 입자 성장이 억제되어 1차 입자의 평균 입경이 0.01 μ m 내지 0.3 μ m의 범위로 제어되기 때문에, 상술한 중심부 및 고밀도부와 충분한 밀도차를 갖는 저밀도부를 형성할 수 있다.

[0117] 또한, 이 단계에 있어서의 반응 분위기 중의 산소 농도의 상한은 특별히 제한되는 경우는 없지만, 산소 농도가 과도하게 높으면 1차 입자의 평균 입경이 0.01 μ m 미만이고, 저밀도부가 충분한 크기가 되지 않는 경우가 있다. 이 때문에, 산소 농도는 30용량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0118] [반응 분위기의 전환]

[0119] 입자 성장 공정에 있어서, 상술한 분위기 제어는 목적으로 하는 입자 구조를 갖는 복합 수산화물 입자가 형성되도록, 적절한 타이밍에서 행하는 것이 필요해진다.

[0120] 예를 들어, 분위기 제어를 1회만 행하고, 중심부와 저밀도부와 고밀도부로 구성되고, 2차 입자의 입경에 대한 중심부 외경의 평균 비율이 30% 내지 80%의 범위에 있는 복합 수산화물 입자를 얻고자 하는 경우, 입자 성장 공정의 개시 시부터 이 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 5% 내지 35%, 바람직하게는 10% 내지 30%의 범위에서, 비산화성 분위기로부터 산화성 분위기로 전환하는 것이 필요해진다.

[0121] 또한 마찬가지로, 상술한 분위기 제어를 1회만 행하고, 중심부와 저밀도부와 고밀도부로 구성되고, 2차 입자의 입경에 대한 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율이 5% 내지 25%의 범위에 있는 복합 수산화물 입자를 얻고자 하는 경우, 산화성 분위기에서의 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 3% 내지 20%, 바람직하게는 3% 내지 15%로 하는 것이 필요해진다.

[0122] 이에 비해, 상술한 분위기 제어를 2회 이상 행하고, 중심부와, 복수의 저밀도부 및 고밀도부로 구성되는 복합 수산화물 입자를 얻고자 하는 경우, 입자 성장 공정에서의 산화성 분위기에서의 전체 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 3% 내지 30%, 바람직하게는 5% 내지 25%로 하고, 또한 1회당의 산화성 분위기에서의 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 1% 이상, 바람직하게는 2% 내지 15%로 하는 것이 필요해진다.

[0123] 산화성 분위기에서의 전체 정석 반응 시간이 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 3% 미만에서는, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 하는 정극 활물질에 있어서, 공간부의 크기가 충분한 것이 되지 않는 경우가 있다. 한편, 30%를 초과하면, 정극 활물질의 내각부 또는 외각부의 두께가 과도하게 얇아져서 강도상의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0124] 또한, 1회당의 산화성 분위기에서의 정석 반응 시간을 입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 1% 미만으로 하면, 충분한 크기의 저밀도부를 형성할 수 없는 경우가 있다.

[0125] (2-d) 암모늄 이온 농도

[0126] 반응 수용액 중의 암모늄 이온 농도는 바람직하게는 3g/L 내지 25g/L, 보다 바람직하게는 5g/L 내지 20g/L의 범위 내에서 일정 값으로 유지한다.

[0127] 반응 수용액 중에 있어서 암모늄 이온은 착화제로서 기능하기 때문에, 암모늄 이온 농도 3g/L 미만에서는 금속 이온의 용해도를 일정하게 유지할 수 없고, 또한 반응 수용액이 겔화되기 쉬워져, 형상이나 입경이 일정해진 복합 수산화물 입자를 얻는 것이 곤란해진다. 한편, 암모늄 이온 농도가 25g/L를 초과하면 금속 이온의 용해도가 너무 커지기 때문에, 반응 수용액 중에 잔존하는 금속 이온량이 증가하고 조성 어긋남 등의 원인이 된다.

[0128] 또한, 정석 반응 중에 암모늄 이온 농도가 변동하면, 금속 이온의 용해도가 변동하여 균일한 복합 수산화물 입자가 형성되지 않게 된다. 이로 인해, 핵 생성 공정과 입자 성장 공정을 통해서, 암모늄 이온 농도의 변동폭을 일정한 범위로 제어하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 ± 5 g/L의 변동폭으로 제어하는 것이 바람직하다.

- [0129] (2-e) 반응 온도
- [0130] 반응 수용액의 온도(반응 온도)는 핵 생성 공정과 입자 성장 공정을 이르러 바람직하게는 20℃ 이상, 보다 바람직하게는 20℃ 내지 60℃의 범위로 제어하는 것이 필요해진다. 반응 온도가 20℃ 미만인 경우, 반응 수용액의 용해도가 낮아지는 것에 기인하여 핵 생성이 일어나기 쉬워져, 얻어지는 복합 수산화물 입자의 평균 입경이나 입도 분포의 제어가 곤란해진다. 또한, 반응 온도의 상한은 특별히 제한되는 경우는 없지만, 60℃를 초과하면 암모니아의 휘발이 촉진되어, 반응 수용액 중의 암모늄 이온을 일정 범위로 제어하기 위하여 공급하는 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액의 양이 증가하여 생산 비용이 증가해버린다.
- [0131] (2-f) 피복 공정
- [0132] 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는, 원료 수용액 중에 첨가 원소 M을 함유하는 화합물을 첨가함으로써, 입자 내부에 첨가 원소 M이 균일하게 분산된 복합 수산화물 입자를 얻을 수 있다. 그러나, 더 적은 첨가량으로 첨가 원소 M의 첨가에 의한 효과를 얻고자 하는 경우, 입자 성장 공정 후에, 얻어진 복합 수산화물 입자의 표면을, 첨가 원소 M을 포함하는 화합물로 피복하는 피복 공정을 행하는 것이 바람직하다.
- [0133] 복합 수산화물 입자를, 첨가 원소 M을 포함하는 화합물로 피복하는 방법은 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 복합 수산화물 입자를 슬러리화하고, 그의 pH값을 소정의 범위로 제어한 후, 첨가 원소 M을 포함하는 화합물을 용해시킨 수용액(피복용 수용액)을 첨가하고, 복합 수산화물 입자의 표면에 첨가 원소 M을 포함하는 화합물을 석출시킴으로써, 첨가 원소 M을 포함하는 화합물에 의해 균일하게 피복된 복합 수산화물 입자를 얻을 수 있다.
- [0134] 이 경우 피복용 수용액 대신에, 첨가 원소 M의 알콕시드 용액을, 슬러리화한 복합 수산화물 입자에 첨가할 수도 있다. 또한, 복합 수산화물 입자를 슬러리화하지 않고, 첨가 원소 M을 포함하는 화합물을 용해시킨 수용액 또는 슬러리를 분사하고 건조시킴으로써 피복할 수도 있다. 또한, 복합 수산화물 입자와 첨가 원소 M을 포함하는 화합물이 현탁된 슬러리를 분무 건조시키는 방법에 의해, 또는 복합 수산화물 입자와 첨가 원소 M을 포함하는 화합물을 고상법으로 혼합하는 등의 방법에 의해 피복할 수도 있다.
- [0135] 또한, 복합 수산화물 입자의 표면을 첨가 원소 M으로 피복하는 경우, 피복 후의 복합 수산화물 입자의 조성이 목적으로 하는 복합 수산화물 입자의 조성과 일치하도록, 원료 수용액 및 피복용 수용액의 조성을 적절히 조정하는 것이 필요해진다. 또한, 피복 공정은 복합 수산화물 입자를 열처리한 후의 열처리 입자에 대하여 행할 수도 있다.
- [0136] (2-g) 제조 장치
- [0137] 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는, 반응이 완료될 때까지 생성물을 회수하지 않는 방식의 장치, 예를 들어 회분식 반응조를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 장치라면, 오버플로우 방식에 의해 생성물을 회수하는 연속 정석 장치와 같이, 성장 중의 입자가 오버플로우액과 동시에 회수되는 경우가 없기 때문에 입도 분포가 좁은 복합 수산화물 입자를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0138] 또한, 본 발명의 복합 수산화물 입자의 제조 방법에서는 정석 반응 중의 반응 분위기를 제어할 필요가 있기 때문에, 밀폐식의 장치 등의 분위기 제어 가능한 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 장치라면, 핵 생성 공정이나 입자 성장 공정에서의 반응 분위기를 적절하게 제어할 수 있기 때문에, 상술한 입자 구조를 갖고, 또한 입도 분포가 좁은 복합 수산화물 입자를 용이하게 얻을 수 있다.
- [0139] 2. 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질
- [0140] (1) 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질
- [0141] 본 발명의 정극 활물질은 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함하고, 이 2차 입자가 중심 구조 또는 중공 구조의 중심부를 갖고, 중심부의 외측에, 적어도 1차 입자가 존재하지 않는 공간부와, 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 구비하고 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 2차 입자는 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m이며, 또한 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 [(d90-d10)/평균 입경]이 0.7 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0142] 또한, 본 발명에 있어서 「전기적으로 도통하는」이란, 정극 활물질의 내각부 또는 외각부가 직접, 또는 내측에 존재하는 내각부를 통하여 중심부와 구조적으로 접촉되어, 전기적으로 도통 가능한 상태인 것을 의미한다.
- [0143] 또한, 「중심 구조 또는 중공 구조의 중심부를 갖고, 중심부의 외측에, 적어도, 1차 입자가 존재하지 않는 공간

부와, 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 구비하고 있는」이란, 2차 입자가 중심부와 공간부와 외각부로 구성되어 있는 경우의 이외에, 공간부와 외각부 사이에 적어도 1개의 내각부가 존재하는 경우를 포함하는 것을 의미한다.

[0144] (1-a) 입자 구조

[0145] 본 발명의 정극 활물질은 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자를 포함하고, 이 2차 입자가 중실 구조 또는 중공 구조의 중심부를 갖고, 중심부의 외측에, 적어도 1차 입자가 존재하지 않는 공간부와, 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 구비하고 있는 것을 특징으로 한다. 또한, 이 정극 활물질에 있어서, 공간부는 중심부와 내각부 또는 외각부와 사이 전체에 형성될 필요는 없고, 부분적으로 형성되어 있을 수도 있다. 또한, 중심부는 판상 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자가 복수 연결된 상태일 수도 있다.

[0146] 이러한 입자 구조를 갖는 정극 활물질에서는, 내각부 및 외각부를 구성하는 1차 입자 사이의 입계 또는 공극을 통하여 2차 입자의 내부에 전해액이 침입하기 때문에, 외각부의 표면 뿐만 아니라 내각부나 중심부의 표면에 있어서도 리튬의 탈리 및 삽입이 가능하게 된다. 게다가, 이 정극 활물질에서 내각부 및 외각부는 중심부와 전기적으로 도통하고 있기 때문에, 입자 내부의 저항을 충분히 작은 것으로 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 정극 활물질을 사용하여 이차 전지를 구성한 경우, 용량 특성이나 사이클 특성을 손상시키지 않고 출력 특성을 대폭으로 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0147] 또한, 본 발명의 정극 활물질에서는 2차 입자를 구성하는 각 층(중심부, 내각부 및 외각부)의 두께를 적절하게 제어함으로써, 각 층 내에 있어서의 리튬의 이동 거리를 적게 하여 출력 특성을 일층 향상시킬 수 있다.

[0148] 본 발명의 정극 활물질에 있어서, 2차 입자가 중실 구조 또는 중공 구조의 중심부와, 중심부의 외측에, 1차 입자가 존재하지 않는 공간부와, 중심부와 전기적으로 도통하는 외각부를 포함하는 경우, 2차 입자의 입경에 대한 중심부의 외경 비율의 평균값(이하, 「중심부 외경의 평균 비율」이라고 한다)은 30% 내지 80%인 것이 바람직하고, 40% 내지 75%인 것이 보다 바람직하고, 50% 내지 75%인 것이 더욱 바람직하다. 중심부 외경의 평균 비율 30% 미만에서는, 중심부와 내각부 또는 외각부를 전기적으로 도통시킬 수 없게 되어, 입자 내부의 저항이 증가하는 경우가 있다. 또한, 외각부가 과도하게 두꺼워지기 때문에, 전해액과의 반응 면적이 감소하는 경우가 있다. 한편, 중심부 외경의 평균 비율이 80%를 초과하면, 공간부가 감소하여, 전해액과의 반응 면적을 충분히 확보할 수 없는 경우가 있다. 또한, 외각부가 과도하게 얇아지기 때문에, 정극 활물질의 강도가 현저하게 저하되는 경우가 있다.

[0149] 또한, 이 경우 2차 입자의 입경에 대한 외각부의 직경 방향의 두께 비율의 평균값(이하, 「외각부 직경 방향 두께의 평균 비율」이라고 한다)은 5% 내지 25%인 것이 바람직하고, 5% 내지 20%인 것이 보다 바람직하고, 5% 내지 15%인 것이 더욱 바람직하다. 외각부 직경 방향 두께의 평균 비율 5% 미만에서는, 외각부의 두께가 과도하게 얇아지기 때문에 정극 활물질의 강도가 현저하게 저하되어, 이차 전지의 정극을 제작할 때에 정극 활물질이 파괴되어 미분이 발생하는 경우가 있다. 한편, 외각부 직경 방향 두께의 평균 비율이 25%를 초과하면, 외각부가 과도하게 두꺼워져 전해액과의 반응 면적이 감소하여 출력 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0150] 이에 비해, 정극 활물질이 공간부와 외각부 사이에 적어도 1개의 내각부를 갖는 경우, 중심부 외경의 평균 비율을 20% 내지 70%로 하는 것이 바람직하고, 25% 내지 65%로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 2차 입자의 입경에 대한 내각부 및 외각부의 직경 방향의 두께 합계 비율의 평균값(이하, 「내각부 및 외각부 직경 방향 두께의 평균 비율」이라고 한다)을 10% 내지 35%로 하는 것이 바람직하고, 12% 내지 30%로 하는 것이 바람직하다. 또한, 2차 입자의 입경에 대한, 내각부 1층당의 직경 방향의 두께 비율의 평균값(이하, 「내각부 1층당의 직경 방향 두께의 평균 비율」이라고 한다) 및 외각부의 직경 방향의 두께 비율의 평균값(이하, 「외각부 직경 방향 두께의 평균 비율」이라고 한다)을 5% 내지 23%로 하는 것이 바람직하고, 5% 내지 18%로 하는 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 정극 활물질이 공간부와 외각부 사이에 적어도 1개의 내각부를 갖는 경우에도, 그 강도를 확보하면서 전해액과의 반응 면적을 증가시키는 것이 가능하게 된다.

[0151] 또한, 중심부 외경의 평균 비율, 내각부 및 외각부 직경 방향 두께의 평균 비율, 내각부 1층당의 직경 방향 두께의 평균 비율 및 외각부 직경 방향 두께의 평균 비율을 구하는 방법은, 상술한 복합 수산화물 입자와 동일하기 때문에 여기에서의 설명은 생략한다.

[0152] (1-b) 평균 입경

[0153] 본 발명의 정극 활물질은 평균 입경이 1 μ m 내지 15 μ m, 바람직하게는 3 μ m 내지 12 μ m, 보다 바람직하게는 3 μ m 내지 10 μ m가 되도록 조정된다. 정극 활물질의 평균 입경이 이러한 범위에 있으면, 이 정극 활물질을 사용한 이차

전지의 단위 용적당의 전지 용량을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 안전성이나 출력 특성도 개선할 수 있다. 이에 비해, 평균 입경 1 μ m 미만에서는, 정극 활물질의 충전성이 저하되어 단위 용적당의 전지 용량을 증가시킬 수 없다. 한편, 평균 입경이 15 μ m를 초과하면, 정극 활물질의 비표면적이 저하되어 전해액과의 반응 면적이 감소하기 때문에, 출력 특성을 개선하는 것이 곤란해진다.

[0154] 또한, 정극 활물질의 평균 입경이란, 상술한 복합 수산화물 입자와 마찬가지로 체적 기준 평균 입경(MV)을 의미하고, 예를 들어 레이저광 회절 산란식 입도 분석계로 측정된 체적 적산값으로부터 구할 수 있다.

[0155] (1-c) 입도 분포

[0156] 본 발명의 정극 활물질은 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 이 0.70 이하, 바람직하게는 0.60 이하, 보다 바람직하게는 0.55 이하이고, 지극히 입도 분포가 좁은 리튬 복합 산화물 입자에 의해 구성된다. 이러한 정극 활물질은 미세 입자나 조대 입자의 비율이 적어, 이것을 사용한 이차 전지는 안전성, 사이클 특성 및 출력 특성이 우수한 것이 된다.

[0157] 이에 비해, $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 이 0.70을 초과하면, 정극 활물질 중의 미세 입자나 조대 입자의 비율이 증가한다. 예를 들어, 미세 입자의 비율이 많은 정극 활물질을 사용한 이차 전지는 미세 입자의 국소적인 반응에 기인하여 발열하고, 안전성이 저하되고 동시에, 미세 입자가 선택적으로 열화되기 때문에 사이클 특성이 떨어진 것이 된다. 또한, 조대 입자의 비율이 많은 정극 활물질을 사용한 이차 전지는 전해액과 정극 활물질의 반응 면적을 충분히 확보할 수 없어, 출력 특성이 떨어진 것이 된다.

[0158] 한편, 공업 규모의 생산을 전제로 한 경우, 정극 활물질로서 $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 이 과도하게 작은 것을 사용하는 것은 현실적이지 않다. 따라서, 비용이나 생산성을 고려하면, $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 의 하한값은 0.25 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0159] 또한, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표 $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 에 있어서의 d10 및 d90의 의미, 및 이들을 구하는 방법은 상술한 복합 수산화물 입자와 동일하기 때문에, 여기에서의 설명은 생략한다.

[0160] (1-d) 조성

[0161] 본 발명의 정극 활물질은 상술한 구조를 갖는 한, 그의 조성이 제한되는 경우는 없지만, 일반식 (B): $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t\text{O}_2$ (단, $-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되는 정극 활물질에 대하여 적절하게 적용할 수 있다.

[0162] 이 정극 활물질에 있어서, 리튬(Li)의 과잉량을 나타내는 u의 값은 바람직하게는 -0.05 이상 0.50 이하, 보다 바람직하게 0 이상 0.50 이하, 더욱 바람직하게는 0 이상 0.35 이하로 한다. u의 값을 상기 범위로 규제함으로써, 이 정극 활물질을 정극 재료로서 사용한 이차 전지의 출력 특성 및 용량 특성을 향상시킬 수 있다. 이에 비해, u의 값 -0.05 미만에서는, 이차 전지의 정극 저항이 커지기 때문에 출력 특성을 향상시킬 수 없다. 한편, u의 값이 0.50을 초과하면, 초기 방전 용량이 저하될 뿐만 아니라 정극 저항도 커져버린다.

[0163] 니켈(Ni)은 이차 전지의 고전위화 및 고용량화에 기여하는 원소이며, 그의 함유량을 나타내는 x의 값은 바람직하게는 0.3 이상 0.95 이하, 보다 바람직하게는 0.3 이상 0.9 이하로 한다. x의 값 0.3 미만에서는, 이 정극 활물질을 사용한 이차 전지의 용량 특성을 향상시킬 수 없다. 한편, x의 값이 0.95를 초과하면, 다른 원소의 함유량이 감소하여 그 효과를 얻을 수 없다.

[0164] 망간(Mn)은 열 안정성의 향상에 기여하는 원소이며, 그의 함유량을 나타내는 y의 값은 바람직하게는 0.05 이상 0.55 이하, 보다 바람직하게는 0.10 이상 0.40 이하로 한다. y의 값 0.05 미만에서는, 이 정극 활물질을 사용한 이차 전지의 열 안정성을 향상시킬 수 없다. 한편, y의 값이 0.55를 초과하면, 고온 작동 시에 정극 활물질로부터 Mn이 용출되고, 충방전 사이클 특성이 열화되어 버린다.

[0165] 코발트(Co)는 충방전 사이클 특성의 향상에 기여하는 원소이며, 그의 함유량을 나타내는 z의 값은 바람직하게는 0 이상 0.4 이하, 보다 바람직하게는 0.10 이상 0.35 이하로 한다. z의 값이 0.4를 초과하면, 이 정극 활물질을 사용한 이차 전지의 초기 방전 용량이 대폭으로 저하되어버린다.

[0166] 본 발명의 정극 활물질에서는, 이차 전지의 내구성이나 출력 특성을 더욱 개선하기 위해서, 상술한 금속 원소에 더하여, 첨가 원소 M을 함유할 수도 있다. 이러한 첨가 원소 M으로서는, 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta),

텅스텐(W)으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0167] 첨가 원소 M의 함유량을 나타내는 t의 값은 바람직하게는 0 이상 0.1 이하, 보다 바람직하게는 0.001 이상 0.05 이하로 한다. t의 값이 0.1을 초과하면, 산화환원(Redox) 반응에 공헌하는 금속 원소가 감소하기 때문에 전지 용량이 저하된다.

[0168] 또한, 첨가 원소 M은 정극 활물질의 입자 내부에 균일하게 분산시킬 수도 있고, 정극 활물질의 입자 표면을 피복시킬 수도 있다. 나아가, 입자 내부에 균일하게 분산시킨 뒤에, 그의 표면을 피복시킬 수도 있다. 어느 쪽이든, 첨가 원소 M의 함유량이 상기 범위가 되도록 제어하는 것이 필요해진다.

[0169] 또한, 일반식 (B)로 표시되는 정극 활물질에 있어서, 이것을 사용한 이차 전지의 용량 특성의 한층 더한 개선을 도모하는 경우, 그의 조성을 일반식 (B1): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (단, $-0.05 \leq u \leq 0.20$, $x+y+z+t=1$, $0.7 < x \leq 0.95$, $0.05 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.2$, $0 \leq t \leq 0.1$, M은 Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되도록 조정하는 것이 바람직하다. 특히, 열 안정성과의 양립을 도모할 경우, 일반식 (B1)에 있어서의 x의 값을 $0.7 < x \leq 0.9$ 로 하는 것이 보다 바람직하고, $0.7 < x \leq 0.85$ 로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0170] 한편, 열 안정성의 한층 더한 개선을 도모할 경우, 그의 조성을 일반식 (B2): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ (단, $-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.55$, $0 \leq z \leq 0.4$, $0 \leq t \leq 0.1$, M은 Al, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W로부터 선택되는 1종 이상의 첨가 원소)로 표현되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0171] (1-e) 비표면적

[0172] 본 발명의 정극 활물질은 비표면적이 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하고, $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하다. 비표면적이 이러한 범위에 있는 정극 활물질은 전해액과의 반응 면적이 커서, 이것을 사용한 이차 전지의 출력 특성을 대폭으로 개선할 수 있다. 이에 비해, 정극 활물질의 비표면적 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만에서는, 이차 전지를 구성한 경우에, 전해액과의 반응 면적을 확보할 수 없어 출력 특성을 충분히 향상시키는 것이 곤란해진다. 한편, 정극 활물질의 비표면적이 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 초과하면, 전해액과의 반응성이 너무 높아지기 때문에 열 안정성이 저하되는 경우가 있다.

[0173] 또한, 정극 활물질의 비표면적은, 예를 들어 질소 가스 흡착에 의한 BET법에 의해 측정할 수 있다.

[0174] (1-f) 탭 밀도

[0175] 휴대 전자 기기의 사용 시간이나 전기 자동차의 주행 거리를 늘리기 위해서, 이차 전지의 고용량화는 중요한 과제가 되어 있다. 한편, 이차 전지의 전극 두께는 전지 전체의 패키징이나 전자 전도성의 문제로부터 수 마이크로미터 정도로 할 것이 요구된다. 이로 인해, 정극 활물질로서 고용량의 것을 사용할 뿐만 아니라, 정극 활물질의 충전성을 높여서 이차 전지 전체로서의 고용량화를 도모하는 것이 필요해진다. 이러한 관점에서, 본 발명의 정극 활물질에서는 충전성의 지표인 탭 밀도를 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^2$ 이상으로 하는 것이 바람직하고, $1.3 \text{ g}/\text{cm}^2$ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 탭 밀도 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^2$ 미만에서는, 충전성이 낮아 이차 전지 전체의 용량 특성을 충분히 개선할 수 없는 경우가 있다. 한편, 탭 밀도의 상한값은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상의 제조 조건에서의 상한은 $3.0 \text{ g}/\text{cm}^2$ 정도가 된다.

[0176] 또한, 탭 밀도란 JIS Z-2504에 기초하여, 용기에 채워진 시료 분말을 100회 탭핑한 후의 벌크 밀도를 의미하고, 진탕 비중 측정기를 사용하여 측정할 수 있다.

[0177] (2) 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법

[0178] 본 발명의 정극 활물질의 제조 방법은 상술한 복합 수산화물 입자를 전구체로서 사용하고, 소정의 구조, 평균 입경 및 입도 분포를 구비하는 정극 활물질을 합성하는 것이 가능한 한 특별히 제한되지는 않는다. 그러나, 공업 규모의 생산을 전제로 한 경우, 상술한 복합 수산화물 입자를 리튬 화합물과 혼합하여 리튬 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 얻어진 리튬 혼합물을 산화성 분위기 중, 650°C 내지 980°C 에서 소성하는 소성 공정을 구비하는 제조 방법에 의해 정극 활물질을 합성하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라 상술한 공정에, 열처리 공정이나 하소 공정 등의 공정을 추가할 수도 있다. 이러한 제조 방법에 의하면 상술한 정극 활물질, 특히 일반식 (B)로 표시되는 정극 활물질을 용이하게 얻을 수 있다.

[0179] (2-a) 열처리 공정

[0180] 본 발명의 정극 활물질의 제조 방법에 있어서는, 임의적으로 혼합 공정 전에 열처리 공정을 마련하고, 복합 수

산화물 입자를 열처리 입자로 하고 나서 리튬 화합물과 혼합할 수도 있다. 여기서 열처리 입자에는, 열처리 공정에 있어서 잉여 수분이 제거된 복합 수산화물 입자 뿐만 아니라, 열처리 공정에 의해 산화물로 전환된 전이 금속 복합 산화물 입자(이하, 「복합 산화물 입자」라고 한다), 또는 이들의 혼합물도 포함된다.

- [0181] 열처리 공정은 복합 수산화물 입자를 105℃ 내지 750℃로 가열하여 열처리함으로써, 복합 수산화물 입자에 함유되는 잉여 수분을 제거하는 공정이다. 이에 의해, 소성 공정 후까지 잔류하는 수분을 일정량까지 감소시킬 수 있어, 얻어지는 정극 활물질의 조성 편차를 억제할 수 있다.
- [0182] 열처리 공정에서의 가열 온도는 105℃ 내지 750℃로 한다. 가열 온도가 105℃ 미만에서는, 복합 수산화물 입자 중의 잉여 수분을 제거할 수 없어, 편차를 충분히 억제할 수 없는 경우가 있다. 한편, 가열 온도가 700℃를 초과해도 그 이상의 효과는 기대할 수 없을뿐만 아니라, 생산 비용이 증가해버린다.
- [0183] 또한, 열처리 공정에서는, 정극 활물질 중의 각 금속 성분의 원자수나, Li의 원자수의 비율에 편차가 발생하지 않을 정도로 수분을 제거할 수 있으면 되므로, 반드시 모든 복합 수산화물 입자를 복합 산화물 입자로 전환할 필요는 없다. 그러나, 각 금속 성분의 원자수나 Li의 원자수의 비율 편차를 보다 적은 것으로 하기 위해서는, 400℃ 이상으로 가열하여 모든 복합 수산화물 입자를 복합 산화물 입자로 전환하는 것이 바람직하다. 또한, 열처리 조건에 의한 복합 수산화물 입자에 함유되는 금속 성분을 분석에 의해 미리 구해 두고, 리튬 화합물과의 혼합비를 정해둠으로써 상술한 편차를 보다 억제할 수 있다.
- [0184] 열처리를 행하는 분위기는 특별히 제한되는 것은 아니고 비환원성 분위기이면 되지만, 간이적으로 실시할 수 있는 공기 기류 중에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0185] 또한, 열처리 시간은 특별히 제한되지 않지만, 복합 수산화물 입자 중의 잉여 수분을 충분히 제거하는 관점에서, 적어도 1시간 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5시간 내지 15시간으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0186] (2-b) 혼합 공정
- [0187] 혼합 공정은, 상술한 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자에 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 혼합물을 얻는 공정이다.
- [0188] 혼합 공정에서는 리튬 혼합물 중의 리튬 이외의 금속 원자, 구체적으로는 니켈, 코발트, 망간 및 첨가 원소 M과의 원자수의 합(Me)과, 리튬의 원자수(Li)와의 비(Li/Me)가 0.95 내지 1.5, 바람직하게는 1.0 내지 1.5, 보다 바람직하게는 1.0 내지 1.35, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.2가 되도록, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자와 리튬 화합물을 혼합하는 것이 필요해진다. 즉, 소성 공정의 전후에서는 Li/Me는 변화하지 않으므로, 혼합 공정에서의 Li/Me가 목적으로 하는 정극 활물질의 Li/Me가 되도록, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자와 리튬 화합물을 혼합하는 것이 필요해진다.
- [0189] 혼합 공정에서 사용하는 리튬 화합물은 특별히 제한되는 경우는 없지만, 입수의 용이성 때문에 수산화리튬, 질산리튬, 탄산리튬 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 취급의 용이함이나 품질의 안정성을 고려하면, 수산화리튬 또는 탄산리튬을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0190] 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자와 리튬 화합물은 미분이 발생하지 않을 정도로 충분히 혼합하는 것이 바람직하다. 혼합이 불충분하다면, 개개의 입자 간에서 Li/Me에 편차가 발생하여 충분한 전지 특성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 또한, 혼합에는 일반적인 혼합기를 사용할 수 있다. 예를 들어, 셰이커 믹서, 퇴디게 믹서, 줄리아 믹서, V 블렌더 등을 사용할 수 있다.
- [0191] (2-c) 하소 공정
- [0192] 리튬 화합물로서 수산화리튬이나 탄산리튬을 사용하는 경우에는, 혼합 공정 후 소성 공정 전에, 리튬 혼합물을 후술하는 소성 온도보다도 저온이며, 또한 350℃ 내지 800℃, 바람직하게는 450℃ 내지 780℃에서 하소하는 하소 공정을 행할 수도 있다. 이에 의해, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자 중에 리튬을 충분히 확산시킬 수 있어, 보다 균일한 리튬 복합 산화물 입자를 얻을 수 있다.
- [0193] 또한, 상기 온도에서의 유지 시간은 1시간 내지 10시간으로 하는 것이 바람직하고, 3시간 내지 6시간으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 하소 공정에서의 분위기는 후술하는 소성 공정과 동일하게 산화성 분위기로 하는 것이 바람직하고, 산소 농도가 18용량% 내지 100용량%인 분위기로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0194] (2-d) 소성 공정

- [0195] 소성 공정은 혼합 공정에서 얻어진 리튬 혼합물을 소성 조건 하에서 소성하여, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자 중에 리튬을 확산시켜서 리튬 복합 산화물 입자를 얻는 공정이다.
- [0196] 이 소성 공정에 있어서, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자의 저밀도부를 구성하는 미세 1차 입자는, 중심부 및 고밀도부를 구성하는 판상 1차 입자보다도 저온에서부터 소결을 개시한다. 게다가, 판상 1차 입자로 구성되는 중심부나 고밀도부와 비교하여, 그의 수축량은 큰 것이 된다. 이로 인해, 저밀도부를 구성하는 미세 1차 입자는 소결의 진행이 늦은 중심부측 또는 고밀도부측으로 수축하여, 적당한 크기의 공간부가 형성되게 된다.
- [0197] 한편, 저밀도부의 수축에 수반하여, 중심부는 2차 입자의 직경 방향 외측으로 향하는 방향으로 인장 응력을 받게 된다. 이때, 중심부는 중심부 외경의 평균 비율이나 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율 등에 따라, 중실 구조가 되거나 중공 구조가 되거나 한다. 구체적으로는, 중심부 외경의 평균 비율이 20% 내지 35% 또는 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율이 5% 내지 15%의 범위에 있을 경우에는, 중심부는 중실 구조가 유지되는 경향이 있다. 이에 비해, 중심부 외경의 평균 비율이 35% 내지 80% 또는 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율이 15% 내지 25%의 범위에 있을 경우에는, 중심부는 상술한 인장 응력의 작용에 의해 중공 구조가 되는 경향이 있다. 또한, 핵 생성 공정의 지극히 초기에 있어서의 반응 분위기를 산화성 분위기로 하고, 중심부의 내부에 저밀도를 형성함으로써, 정극 활물질의 중심부를 중공 구조로 하는 것도 가능하다. 단, 어느 경우에도, 복합 수산화물 입자의 조성이나 소성 조건 등에 따라서도 중심부의 구조는 변화하기 때문에, 예비 시험을 행한 뒤에, 중심부가 원하는 구조가 되도록 각 조건을 적절히 제어하는 것이 바람직하다.
- [0198] 또한, 소성 공정에 사용되는 로는 특별히 제한되지 않고, 대기 내지는 산소 기류 중에서 리튬 혼합물을 가열할 수 있는 것이면 된다. 단, 로 내의 분위기를 균일하게 유지하는 관점에서 가스 발생이 없는 전기로가 바람직하고, 회분식 또는 연속식의 전기로 모두 적절하게 사용할 수 있다. 이 점에 대해서는, 열처리 공정 및 하소 공정에 사용하는 로에 대해서도 마찬가지이다.
- [0199] [소성 온도]
- [0200] 리튬 혼합물의 소성 온도는 650℃ 내지 980℃로 하는 것이 필요해진다. 소성 온도 650℃ 미만에서는, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자 중에 리튬이 충분히 확산되지 않아, 잉여의 리튬이나 미반응된 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자가 잔존하거나, 얻어지는 리튬 복합 산화물 입자의 결정성이 불충분한 것이 된다. 한편, 소성 온도가 980℃를 초과하면, 리튬 복합 산화물 입자 간에 격렬하게 소결하여 이상(異常) 입성장이 야기되어, 부정형의 조대 입자의 비율이 증가하게 된다.
- [0201] 또한, 상술한 일반식 (B1)로 표현되는 정극 활물질을 얻고자 하는 경우에는, 소성 온도를 650℃ 내지 900℃로 하는 것이 바람직하다. 한편, 일반식 (B2)로 표현되는 정극 활물질을 얻고자 하는 경우에는, 소성 온도를 800℃ 내지 980℃로 하는 것이 바람직하다.
- [0202] 또한, 소성 공정에 있어서의 승온 속도는 2℃/분 내지 10℃/분으로 하는 것이 바람직하고, 2℃/분 내지 8℃/분으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 소성 공정 중, 리튬 화합물의 융점 부근의 온도에서 바람직하게는 1시간 내지 5시간, 보다 바람직하게는 2시간 내지 5시간 유지하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자와 리튬 화합물을 보다 균일하게 반응시킬 수 있다.
- [0203] [소성 시간]
- [0204] 소성 시간 중, 상술한 소성 온도에서의 유지 시간은 적어도 2시간 이상으로 하는 것이 바람직하고, 4시간 내지 24시간으로 하는 것이 보다 바람직하다. 소성 온도에 있어서의 유지 시간 2시간 미만에서는, 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자 중에 리튬이 충분히 확산되지 않아, 잉여의 리튬이나 미반응된 복합 수산화물 입자 또는 열처리 입자가 잔존하거나, 얻어지는 리튬 복합 산화물 입자의 결정성이 불충분한 것이 될 우려가 있다.
- [0205] 또한, 유지 시간 종료 후, 소성 온도로부터 적어도 200℃까지의 냉각 속도는 2℃/분 내지 10℃/분으로 하는 것이 바람직하고, 3℃/분 내지 7℃/분으로 하는 것이 보다 바람직하다. 냉각 속도를 이러한 범위로 제어함으로써, 생산성을 확보하면서, 내화갑 등의 설비가 급냉에 의해 파손되는 것을 방지할 수 있다.
- [0206] [소성 분위기]
- [0207] 소성 시의 분위기는 산화성 분위기로 하는 것이 바람직하고, 산소 농도가 18용량% 내지 100용량%인 분위기로 하는 것이 보다 바람직하고, 상기 산소 농도의 산소와 불활성 가스의 혼합 분위기로 하는 것이 특히 바람직하다. 즉, 소성은 대기 내지는 산소 기류 중에서 행하는 것이 바람직하다. 산소 농도 18용량% 미만

서는, 리튬 복합 산화물 입자의 결정성이 불충분한 것이 될 우려가 있다.

[0208] (2-e) 해쇄 공정

[0209] 소성 공정에 의해 얻어진 리튬 복합 산화물 입자는 응집 또는 경도의 소결이 발생하고 있는 경우가 있다. 이러한 경우, 리튬 복합 산화물 입자의 응집체 또는 소결체를 해쇄하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 얻어지는 정극 활물질의 평균 입경이나 입도 분포를 적합한 범위로 조정할 수 있다. 또한 해쇄란, 소성 시에 2차 입자 간의 소결 네킹 등에 의해 발생한 복수의 2차 입자를 포함하는 응집체에 기계적 에너지를 투입하여, 2차 입자 자체를 거의 파괴하지 않고 분리시켜서 응집체를 풀리게 하는 조작을 의미한다.

[0210] 해쇄의 방법으로서의 공지된 수단을 사용할 수 있고, 예를 들어 핀 밀이나 해머 밀 등을 사용할 수 있다. 또한, 이때 2차 입자를 파괴하지 않도록 해쇄력을 적절한 범위로 조정하는 것이 바람직하다.

[0211] 3. 비수전해질 이차 전지

[0212] 본 발명의 비수전해질 이차 전지는 정극, 부극, 설퍼레이터, 비수 전해액 등의 일반의 비수전해질 이차 전지와 동일한 구성 요소를 구비한다. 또한, 이하에 설명하는 실시 형태는 예시에 지나지 않고, 본 발명의 비수전해질 이차 전지는 본 명세서에 기재되어 있는 실시 형태에 기초하여, 다양한 변경, 개량을 한 형태에 적용하는 것도 가능하다.

[0213] (1) 구성 부재

[0214] (1-a) 정극

[0215] 본 발명에 의해 얻어진 비수전해질 이차 전지용 정극 활물질을 사용하여, 예를 들어 이하와 같이 하여 비수전해질 이차 전지의 정극을 제작한다.

[0216] 먼저, 본 발명에 의해 얻어진 분말 상태의 정극 활물질에 도전재 및 결합제를 혼합하고, 또한 필요에 따라 활성탄이나, 점도 조정 등의 용제를 첨가하고, 이들을 혼련하여 정극 합제 페이스트를 제작한다. 그 때, 정극 합제 페이스트 중의 각각의 혼합비도 비수전해질 이차 전지의 성능을 결정하는 중요한 요소가 된다. 예를 들어, 용제를 제외한 정극 합제의 고형분을 100질량부로 한 경우, 일반의 비수전해질 이차 전지의 정극과 동일하게, 정극 활물질의 함유량을 60질량부 내지 95질량부로 하고, 도전재의 함유량을 1질량부 내지 20질량부로 하고, 결합제의 함유량을 1질량부 내지 20질량부로 할 수 있다.

[0217] 얻어진 정극 합제 페이스트를, 예를 들어 알루미늄박재의 집전체 표면에 도포하고, 건조시키고, 용제를 비산시킨다. 필요에 따라, 전극 밀도를 높이기 위해 롤 프레스 등에 의해 가압하기도 한다. 이와 같이 하여, 시트상의 정극을 제작할 수 있다. 시트상의 정극은 목적으로 하는 전지에 따라서 적당한 크기로 재단 등을 하여, 전지의 제작에 제공할 수 있다. 단, 정극의 제작 방법은 상기 예시된 것에 한정되지는 않고, 다른 방법에 의할 수도 있다.

[0218] 도전재로서는, 예를 들어 흑연(천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등)이나, 아세틸렌 블랙이나 케첸 블랙 등의 카본 블랙계 재료를 사용할 수 있다.

[0219] 결합제는 활물질 입자를 묶어 놓는 역할을 하는 것으로서, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소 고무, 에틸렌프로필렌디엔 고무, 스티렌부타디엔 고무, 셀룰로오스계 수지 및 폴리ாக릴산을 사용할 수 있다.

[0220] 또한, 필요에 따라 정극 활물질, 도전재 및 활성탄을 분산시키고, 결합제를 용해시키는 용제를 정극 합제에 첨가할 수 있다. 용제로서는, 구체적으로는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 사용할 수 있다. 또한, 정극 합제에는 전기 이중층 용량을 증가시키기 위해서 활성탄을 첨가할 수도 있다.

[0221] (1-b) 부극

[0222] 부극에는, 금속 리튬이나 리튬 합금 등, 또는 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 부극 활물질에 결합제를 혼합하고, 적당한 용제를 첨가하여 페이스트상으로 한 부극 합제를 구리 등의 금속박 집전체 표면에 도포하고, 건조시키고, 필요에 따라 전극 밀도를 높이기 위해 압축하여 형성한 것을 사용한다.

[0223] 부극 활물질로서는, 예를 들어 금속 리튬이나 리튬 합금 등의 리튬을 함유하는 물질, 리튬 이온을 흡장·탈리할 수 있는 천연 흑연, 인조 흑연 및 페놀 수지 등의 유기 화합물 소성체 및 코크스 등의 탄소 물질의 분말상체를 사용할 수 있다. 이 경우, 부극 결합제로서는 정극과 동일하게 PVDF 등의 불소 함유 수지를 사용할 수 있고,

이들 활물질 및 결합제를 분산시키는 용제로서는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 사용할 수 있다.

[0224]

(1-c) 세퍼레이터

[0225]

세퍼레이터는 정극과 부극 사이에 끼워 넣어서 배치되는 것이며, 정극과 부극을 분리하고, 전해질을 유지하는 기능을 갖는다. 이러한 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 얇은 막으로서, 미세한 구멍을 다수 갖는 막을 사용할 수 있는데, 상기 기능을 갖는 것이라면 특별히 한정되지는 않는다.

[0226]

(1-d) 비수 전해액

[0227]

비수 전해액은, 지지 염으로서의 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 것이다.

[0228]

유기 용매로서는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트 및 트리플루오로프로필렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 디프로필카르보네이트 등의 쇄상 카르보네이트, 또한 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 및 디메톡시에탄 등의 에테르 화합물, 에틸메틸술폰이나 부탄술폰 등의 황 화합물, 인산트리에틸이나 인산트리옥틸 등의 인 화합물 등으로부터 선택되는 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0229]

지지염으로서, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, 및 그들의 복합염 등을 사용할 수 있다.

[0230]

또한, 비수 전해액은 라디칼 포착제, 계면 활성제 및 난연제 등을 포함하고 있을 수도 있다.

[0231]

(2) 비수전해질 이차 전지

[0232]

이상의 정극, 부극, 세퍼레이터 및 비수 전해액으로 구성되는 본 발명의 비수전해질 이차 전지는 원통형이나 적층형 등, 다양한 형상으로 할 수 있다.

[0233]

어느 형상을 채용하는 경우에도, 정극 및 부극을 세퍼레이터를 개재하여 적층시켜서 전극체로 하고, 얻어진 전극체에 비수 전해액을 함침시키고, 정극 집전체와 외부에 이르는 정극 단자 사이, 및 부극 집전체와 외부에 이르는 부극 단자 사이를 집전용 리드 등을 사용하여 접속하고, 전지 케이스에 밀폐하여 비수전해질 이차 전지를 완성시킨다.

[0234]

(3) 비수전해질 이차 전지의 특성

[0235]

본 발명의 비수전해질 이차 전지는 상술한 바와 같이, 본 발명의 정극 활물질을 정극 재료로서 사용하고 있기 때문에, 용량 특성, 출력 특성 및 사이클 특성이 우수하다. 게다가, 종래의 리튬니켈계 산화물 입자를 포함하는 정극 활물질을 사용한 이차 전지와 비교하여 있어서도, 열 안정성이나 안전성에 있어서 우수하다고 할 수 있다.

[0236]

예를 들어, 본 발명의 정극 활물질을 사용하여 도 4에 도시한 바와 같은 2032형 코인 전지를 구성한 경우, 150mAh/g 이상, 바람직하게는 158mAh/g 이상의 초기 방전 용량과, 1.2Ω 이하, 바람직하게는 1.15Ω 이하의 정극 저항과, 75% 이상, 바람직하게는 80% 이상의 500사이클 용량 유지율을 동시에 달성할 수 있다.

[0237]

(4) 용도

[0238]

본 발명의 비수전해질 이차 전지는 상술한 바와 같이 용량 특성, 출력 특성 및 사이클 특성이 우수하여, 이들 특성이 높은 수준으로 요구되는 소형 휴대 전자 기기(노트북형 퍼스널 컴퓨터나 휴대 전화 단말기 등)의 전원에 적절하게 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 비수전해질 이차 전지는 안전성도 우수하여, 소형화 및 고출력화가 가능할 뿐만 아니라, 고가의 보호 회로를 간략하게 할 수 있기 때문에, 탑재 스페이스에 제약을 받는 수송용 기기의 전원으로서도 적절하게 이용할 수 있다.

[0239]

<실시예>

[0240]

이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서는 특별히 언급이 없는 한, 복합 수산화물 입자 및 정극 활물질의 제작에는 와코 준야꾸 고교 가부시기가이샤 제조의 시약 특급의 각 시료를 사용하였다. 또한, 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정을 이르러, 반응 수용액의 pH값은 pH 컨트롤러(가부시기가이샤 닛신리카 제조, NPH-690D)에 의해 측정하고, 이 측정값에 기초하여 수산화나트륨 수용액의 공급량을 조정함으로써, 각 공정에서의 반응 수용액의 pH값의 변동폭을 ±0.2의 범위로 제어하였다.

[0241]

(실시예 1)

- [0242] (a) 복합 수산화물 입자의 제조
- [0243] [핵 생성 공정]
- [0244] 처음에, 반응조 내에 물을 900ml 넣어서 교반하면서, 조 내 온도를 40℃로 설정하였다. 이때, 반응조 내에 질소 가스를 30분간 유통시켜, 반응 분위기를 산소 농도가 2용량% 이하인 비산화성 분위기로 하였다. 계속해서, 반응조 내에 25질량% 수산화나트륨 수용액과 25질량% 암모니아수를 적당량 공급하여, pH값이 액온 25℃ 기준으로 12.8, 암모늄 이온 농도가 10g/L가 되도록 조정함으로써 반응 전 수용액을 형성하였다.
- [0245] 동시에, 황산니켈, 황산코발트, 황산망간, 황산지르코늄을, 각 금속 원소의 몰비가 Ni:Mn:Co:Zr=33.1:33.1:33.1:0.2가 되도록 물에 용해하여, 2mol/L의 원료 수용액을 제조하였다.
- [0246] 이어서, 이 원료 수용액을 반응 전 수용액에 10ml/분으로 공급함으로써, 핵 생성 공정용 수용액을 형성하고, 1분간의 핵 생성을 행하였다. 이때, 25질량%의 수산화나트륨 수용액과 25질량%의 암모니아수를 적시 공급하여, 핵 생성용 수용액의 pH값 및 암모늄 이온 농도를 상술한 범위로 유지하였다.
- [0247] [입자 성장 공정]
- [0248] 핵 생성 종료 후, 일단 모든 수용액의 공급을 일단 정지함과 동시에, 황산을 첨가하여 pH값이 액온 25℃ 기준으로 11.6이 되도록 조정함으로써, 입자 성장용 수용액을 형성하였다. pH값이 소정의 값이 된 것을 확인한 후, 상술한 원료 수용액과 텅스텐산나트륨 수용액을, 이 수용액에 포함되는 금속 원소의 몰비가 Ni:Mn:Co:Zr:W=33.1:33.1:33.1:0.2:0.5가 되도록 공급하여, 핵 생성 공정에서 생성된 핵(입자)을 성장시켰다.
- [0249] 입자 성장 공정의 개시 시부터 60분(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 25%) 경과 후, 모든 수용액의 공급을 일단 정지하고, 반응조 내에 공기를 유통시켜, 반응 분위기를 산소 농도가 21용량%인 산화성 분위기로 했다(전환 조작 1). 이 상태에서, 원료 수용액의 공급을 재개하고, 입자를 성장시켰다.
- [0250] 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 20분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 8.3%) 계속한 후, 다시 모든 수용액의 공급을 일단 정지하고, 반응조 내에 질소를 유통시켜, 반응 분위기를 산소 농도가 2용량% 이하인 비산화성 분위기로 했다(전환 조작 2). 이 상태에서, 원료 수용액의 공급을 재개하고, 입자를 성장시켰다.
- [0251] 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 160분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 66.7%) 계속한 후, 모든 수용액의 공급을 정지함으로써, 입자 성장 공정을 종료하였다. 이때, 입자 성장 수용액 내의 생성물의 농도는 86g/L였다. 그 후, 얻어진 생성물을 수세, 여과 및 건조시킴으로써, 분말 상태의 복합 수산화물 입자를 얻었다.
- [0252] 또한, 입자 성장 공정에 있어서는, 이 공정을 통해서 25질량%의 수산화나트륨 수용액과 25질량%의 암모니아수를 적시 공급하여, 입자 성장용 수용액의 pH값 및 암모늄 이온 농도를 상술한 범위로 유지하였다.
- [0253] (b) 복합 수산화물 입자의 평가
- [0254] ICP 발광 분광 분석 장치(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼 제조, ICPE-9000)를 사용한 분석에 의해, 이 복합 수산화물 입자는 일반식: $Ni_{0.331}Mn_{0.331}Co_{0.331}Zr_{0.002}W_{0.005}(OH)_2$ 로 표현되는 것임이 확인되었다. 또한, 레이저광 회절 산란식 입도 분석계(넛키소 가부시키가이샤 제조, 마이크로트랙 HRA)를 사용하여, 복합 수산화물 입자의 평균 입경을 측정함과 동시에, d10 및 d90을 측정하고, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 을 산출하였다. 또한, 이 복합 수산화물 입자 및 그의 단면을 SEM(니혼덴시 가부시키가이샤 제조, JSM-6360LA)을 사용하여 관찰함으로써, 이 복합 수산화물 입자를 구성하는 1차 입자의 형상 및 평균 입경, 2차 입자의 구조, 중심부 외경의 평균 비율 및 고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율을 구하였다. 이 결과를 표 2 및 도 1에 도시한다.
- [0255] (c) 정극 활물질의 제작
- [0256] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 복합 수산화물 입자를 공기(산소 농도: 21용량%) 기류 중, 120℃에서 12시간 열처리한 후, Li/Me가 1.14가 되도록, 셰이커 믹서 장치(윌리 에이 바코펜(WAB)사 제조의 터블라 타입T2C(TURBULA TypeT2C))를 사용하여 탄산리튬과 충분히 혼합하여 리튬 혼합물을 얻었다.
- [0257] 이 리튬 혼합물을 공기(산소 농도: 21용량%) 기류 중, 승온 속도를 2.5℃/분으로 하여 950℃까지 승온시키고, 이 온도에서 4시간 유지함으로써 소성하고, 냉각 속도를 약 4℃/분으로 하여 실온까지 냉각시켰다. 이와 같이

하여 얻어진 정극 활물질은 응집 또는 경도의 소결이 발생하고 있었다. 이로 인해, 이 정극 활물질을 해체하고, 평균 입경 및 입도 분포를 조정하였다.

- [0258] (d) 정극 활물질의 평가
- [0259] ICP 발광 분광 분석 장치를 사용한 분석에 의해, 이 정극 활물질은 일반식: $Li_{1.14}Ni_{0.331}Mn_{0.331}Co_{0.331}Zr_{0.002}W_{0.005}O_2$ 로 표현되는 것임이 확인되었다. 또한, 레이저광 회절 산란식 입도 분석계를 사용하여, 복합 수산화물 입자의 평균 입경을 측정함과 동시에 d10 및 d90을 측정하고, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d90-d10)/\text{평균 입경}]$ 을 산출하였다. 또한, 이 정극 활물질 및 그의 단면을 SEM을 사용하여 관찰함으로써, 이 정극 활물질의 구조, 중심부 외경의 평균 비율 및 외각부 직경 방향 두께의 평균 비율을 구하였다. 추가로, 유동 방식 가스 흡착법 비표면적 측정 장치(유아사 아이오닉스사제, 멀티소브)에 의해 비표면적을 태핑 머신(가부시키키가이샤 구라모치 가가쿠 키카이 세이사쿠쇼, KRS-406)에 의해 탭 밀도를 구하였다. 이 결과를 표 3 및 도 2에 도시한다.
- [0260] (e) 이차 전지의 제작
- [0261] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 정극 활물질: 52.5mg과, 아세틸렌 블랙: 15mg과, PTEE: 7.5mg을 혼합하고, 100MPa의 압력에서, 직경 11mm, 두께 100 μ m로 프레스 성형한 후, 진공 건조기 중, 120 $^{\circ}$ C에서 12시간 건조시킴으로써 정극(1)을 제작하였다.
- [0262] 이어서, 이 정극(1)을 사용하여 2032형 코인 전지(B)를 이슬점이 -80 $^{\circ}$ C로 관리된 Ar 분위기의 글로브 박스 내에서 제작하였다. 이 2032형 코인 전지의 부극(2)에는, 직경 17mm, 두께 1mm의 리튬 금속을 사용하고, 전해액에는 1M의 $LiClO_4$ 를 지지 전해질로 하는 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 등량 혼합액(도야마 야쿠히 고교 가부시키키가이샤 제조)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(3)에는, 막 두께 25 μ m의 폴리에틸렌다공막을 사용하였다. 또한, 2032형 코인 전지(B)는 개스킷(4)을 갖고, 정극 캔(5)과 부극 캔(6)으로 코인 형상의 전지로 조립된 것이다.
- [0263] (f) 전지 평가
- [0264] [초기 방전 용량]
- [0265] 2032형 코인 전지를 제작하고 나서 24시간 정도 방치하고, 개회로 전압OCV(Open Circuit Voltage)가 안정된 후, 정극에 대한 전류 밀도를 0.1mA/cm 2 로 하여 컷오프 전압이 4.3V가 될 때까지 충전하고, 1시간의 휴지 후, 컷오프 전압이 3.0V가 될 때까지 방전했을 때의 방전 용량을 측정하는 충방전 시험을 행하고, 초기 방전 용량을 구하였다. 이때, 충방전 용량의 측정에는 멀티 채널 전압/전류 발생기(가부시키키가이샤 어드밴스드 제조, R6741A)를 사용하였다.
- [0266] [정극 저항]
- [0267] 충전 전위 4.1V로 충전한 2032형 코인 전지를 사용하여, 교류 임피던스법에 의해 저항값을 측정하였다. 측정에는, 주파수 응답 애널라이저 및 포텐서 갈바노 스테트(솔라트론제)를 사용하여, 도 5에 도시하는 나이키스트 플롯을 얻었다. 플롯은 용액 저항, 부극 저항과 용량, 및 정극 저항과 용량을 나타내는 특성 곡선의 합으로서 나타나 있기 때문에, 등가 회로를 사용하여 피팅 계산하고, 정극 저항의 값을 산출하였다.
- [0268] [사이클 특성]
- [0269] 상술한 충방전 시험을 반복하여, 초기 방전 용량에 대한 500회째의 방전 용량을 측정함으로써, 500사이클의 용량 유지율을 산출하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0270] (실시에 2)
- [0271] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 60분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 25%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 10분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 4.2%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 170분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 70.8%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0272] (실시에 3)
- [0273] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 25분 경과 후(입자 성장 공정 시간의

전체에 대하여 10.4%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 20분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 8.3%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 195분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 81.3%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3 및 도 3에 도시한다.

[0274] 또한, 실시예 3에서는 실시예 1과 비교하여, 이차 전지의 정극 저항이 약간 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 정극 활물질의 중심부와 외각부의 접점이 적어져서, 입자 내부에 있어서의 전자 이동이 방해되었기 때문이라고 생각된다.

[0275] (실시예 4)

[0276] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 70분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 29.2%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 20분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 8.3%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 150분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 62.5%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.

[0277] (실시예 5)

[0278] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 15분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 6.3%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 20분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 8.3%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 205분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 85.4%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.

[0279] (실시예 6)

[0280] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 80분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 33.3%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 20분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 8.3%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 140분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 58.3%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.

[0281] (실시예 7)

[0282] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 60분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 25%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 35분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 14.6%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 145분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 60.4%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.

[0283] (실시예 8)

[0284] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 60분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 25%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 45분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 18.8%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 135분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 56.3%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.

[0285] (실시예 9)

- [0286] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1에 의해 반응 분위기 중의 산소 농도를 10용량%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0287] (실시예 10)
- [0288] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1에 의해 반응 분위기 중의 산소 농도를 5.5용량%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0289] (실시예 11)
- [0290] 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 초기 반응 분위기 중의 산소 농도를 4용량%로 한 것, 및 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 2에 의해 반응 분위기 중의 산소 농도를 4용량%로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0291] (실시예 12)
- [0292] 입자 성장 공정에 있어서, 소정의 타이밍에서 전환 조작 1 및 2를 두 번씩 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻었다. 구체적으로는, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 30분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 12.5%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 15분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 6.3%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 90분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 37.5%) 계속하였다. 계속해서, 다시 전환 조작 1을 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 15분간 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 90분간 계속하였다. 이와 같이 하여 얻어진 복합 수산화물 입자에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 평가를 행하였다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 실시예 12에서 얻어진 정극 활물질은 내각부의 직경 방향의 두께와, 외각부의 직경 방향의 두께가 거의 동등하였다.
- [0293] (비교예 1)
- [0294] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1 및 2를 행하지 않고 산소 농도를 2용량% 이하의 비산화성 분위기로 유지한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3 및 도 4에 도시한다. 또한, 비교예 1에서는, 판상 1차 입자만을 포함하는 복합 수산화물 입자(2차 입자)가 얻어졌지만, 입경이 큰 것에 기인하여 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 하는 정극 활물질의 일부에서는, 소성 시의 수축에 의해 내부에 중공부가 형성되어 있었다.
- [0295] (비교예 2)
- [0296] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 10분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 4.2%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 35분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 14.6%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 195분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 81.3%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.
- [0297] (비교예 3)
- [0298] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 90분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 37.5%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 20분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 8.3%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 130분간(입자 성장 공정 시간

의 전체에 대하여 54.2%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.

[0299] (비교예 4)

[0300] 입자 성장 공정에 있어서, 전환 조작 1을 입자 성장 공정의 개시 시부터 60분 경과 후(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 25%)에 행하고, 원료 수용액의 공급을 재개하고 나서, 정석 반응을 55분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 22.9%) 계속한 후, 전환 조작 2를 행하고, 그 후 정석 반응을 125분간(입자 성장 공정 시간의 전체에 대하여 52.1%) 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 수산화물 입자를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 이 복합 수산화물 입자를 전구체로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극 활물질 및 이차 전지를 얻고, 그 평가를 행하였다. 이 결과를 표 3에 나타내었다.

표 1

	개시~전환 조작 1		전환 조작 1~2		전환 조작 2~1		전환 조작 1~2		전환 조작 2~종료	
	산소 농도 (용량%)	전환 시 (%)	산소 농도 (용량%)	반응 시간 (%)	산소 농도 (용량%)	반응 시간 (%)	산소 농도 (용량%)	반응 시간 (%)	산소 농도 (용량%)	반응 시간 (%)
실시예 1	2 이하	25	21	8.3	—	—	—	—	2 이하	66.7
실시예 2	2 이하	25	21	4.2	—	—	—	—	2 이하	70.8
실시예 3	2 이하	10.4	21	8.3	—	—	—	—	2 이하	81.3
실시예 4	2 이하	29.2	21	8.3	—	—	—	—	2 이하	62.5
실시예 5	2 이하	6.3	21	8.3	—	—	—	—	2 이하	85.4
실시예 6	2 이하	33.3	21	8.3	—	—	—	—	2 이하	58.3
실시예 7	2 이하	25	21	14.6	—	—	—	—	2 이하	60.4
실시예 8	2 이하	25	21	18.8	—	—	—	—	2 이하	56.3
실시예 9	2 이하	25	10	8.3	—	—	—	—	2 이하	66.7
실시예 10	2 이하	25	5.5	8.3	—	—	—	—	2 이하	66.7
실시예 11	4	25	21	8.3	—	—	—	—	4	66.7
실시예 12	2 이하	12.5	21	6.3	2 이하	12.5	21	6.3	2 이하	37.5
비교예 1	2 이하	—	2 이하	—	—	—	—	—	2 이하	—
비교예 2	2 이하	4.2	21	14.6	—	—	—	—	2 이하	81.3
비교예 3	2 이하	37.5	21	8.3	—	—	—	—	2 이하	54.2
비교예 4	2 이하	25	21	22.9	—	—	—	—	2 이하	52.1

[0301]

표 2

조성	1차 입자				2차 입자				
	중심부/고밀도부		저밀도부		중심부 외경의 평균 비율 (%)	고밀도부 직경 방향 두께의 평균 비율 (%)	평균 입경 (μm)	/평균 입경 (d90-d10)	
	형상	평균 입경 (μm)	형상	평균 입경 (μm)					
실시예 1	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	69	13	5.5	0.41
실시예 2	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	70	14	4.8	0.39
실시예 3	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	56	15	5.5	0.40
실시예 4	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.7	편상/바늘상	0.2	71	12	4.7	0.41
실시예 5	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	44	18	4.1	0.48
실시예 6	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.7	편상/바늘상	0.2	76	8	5.8	0.45
실시예 7	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	71	9	5.1	0.46
실시예 8	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	69	7	5.1	0.44
실시예 9	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.3	68	12	5.4	0.40
실시예 10	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상	0.3	68	13	5.3	0.41
실시예 11	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.4	편상/바늘상	0.2	67	12	6.2	0.45
실시예 12	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	61	6	5.8	0.47
비교예 1	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.7	—	—	—	—	5.5	0.38
비교예 2	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	28	19	6.8	0.60
비교예 3	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	82	4	5.5	0.43
비교예 4	$\text{Ni}_0.331\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{Zr}_0.002\text{W}_0.005(\text{OH})_2$	편상	0.6	편상/바늘상	0.2	69	4	5.2	0.48

표 3

실시예	구성	구조	정극 활물질					이차 전지			
			증진부 외경의 평균 비율 (%)	외각부 두께의 평균 비율* (%)	평균 입경 (μm)	(d90-d10)/평균 입경	비표면적 (m ² /g)	펠 밀도 (g/cm ³)	초기 방전 용량 (mAh/g)	정극 저항 (Ω)	용량 유지율 (%)
실시예 1	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	68	12	5.3	0.40	1.61	1.79	159.6	0.912	82.0
실시예 2	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	69	14	4.7	0.39	1.38	1.62	158.8	1.075	81.5
실시예 3	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	55	14	5.4	0.40	1.79	1.71	158.5	1.118	82.1
실시예 4	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	70	11	4.6	0.42	1.82	1.59	158.0	1.063	81.3
실시예 5	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	44	16	4.3	0.50	1.69	1.43	157.8	1.167	80.6
실시예 6	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	75	6	6.1	0.53	1.77	1.66	157.7	1.166	80.2
실시예 7	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	71	8	5.5	0.51	1.76	1.65	158.1	1.133	80.7
실시예 8	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	69	6	5.8	0.53	1.77	1.64	157.2	1.161	80.1
실시예 9	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	68	13	5.5	0.41	1.25	1.82	158.3	1.141	81.0
실시예 10	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	69	13	5.4	0.41	1.21	1.82	158.0	1.152	80.2
실시예 11	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	70	11	5.5	0.47	1.86	1.35	157.1	1.158	80.0
실시예 12	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층	60	6	5.7	0.48	1.98	1.35	158.5	1.002	81.1
비교예 1	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	중심/중공	—	49	5.3	0.39	0.65	1.85	157.2	1.269	81.3
비교예 2	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층/중공	25	20	6.1	0.58	1.91	1.24	157.6	1.301	78.9
비교예 3	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	중공	—	45	4.9	0.67	0.77	1.84	157.1	1.310	78.8
비교예 4	Li _{1.1} Ni _{0.33} Mn _{0.33} O _{0.33} Zr _{0.002} W _{0.002} O ₂	다층/중공	82	2	4.7	0.66	1.15	1.71	157.3	1.305	77.9

* 실시예 12는, 「대각부 및 외각부 직경 방향 두께의 평균 비율」을 나타낸다.

부호의 설명

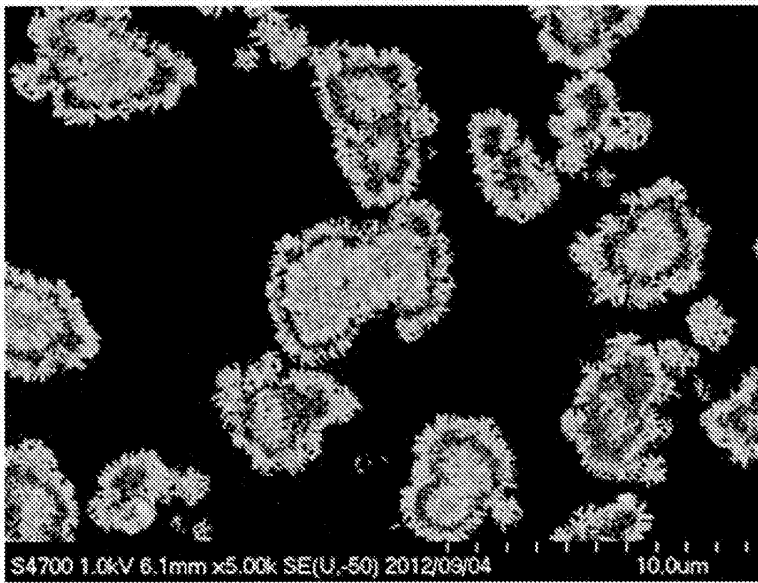
- 1: 정극(평가용 전극)
- 2: 부극
- 3: 세퍼레이터
- 4: 개스킷
- 5: 정극 캔
- 6: 부극 캔
- B: 2032형 코인 전지

[0303]

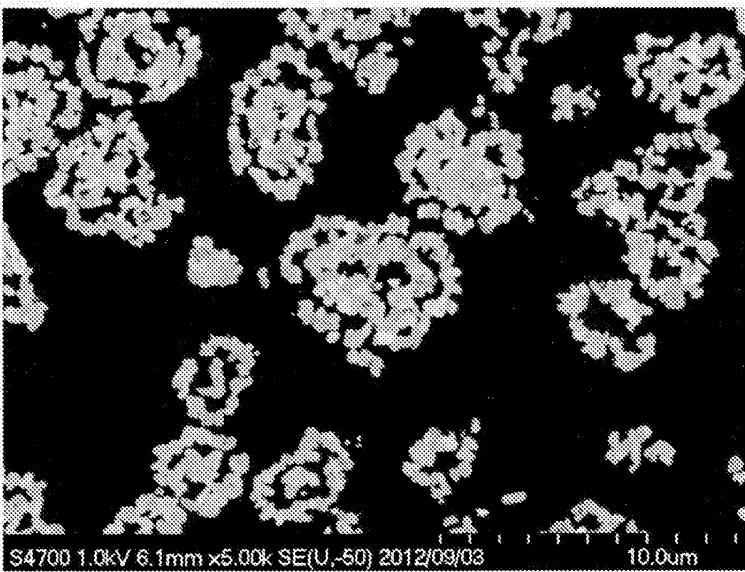
[0304]

도면

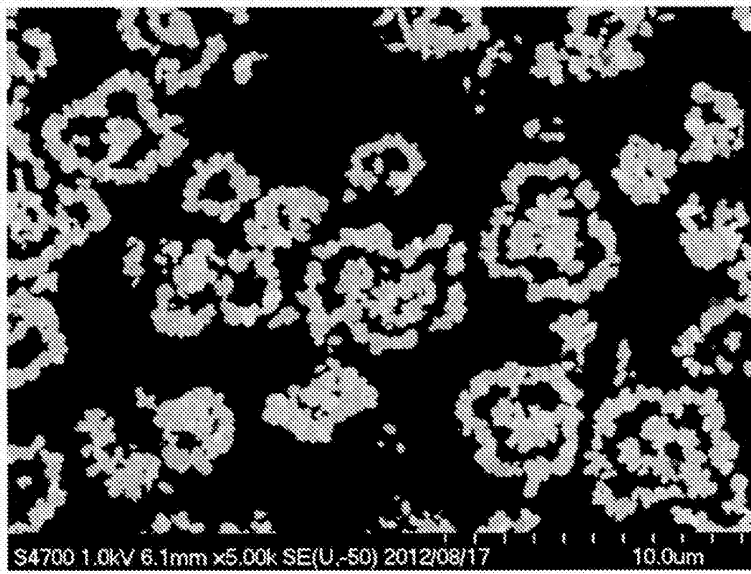
도면1



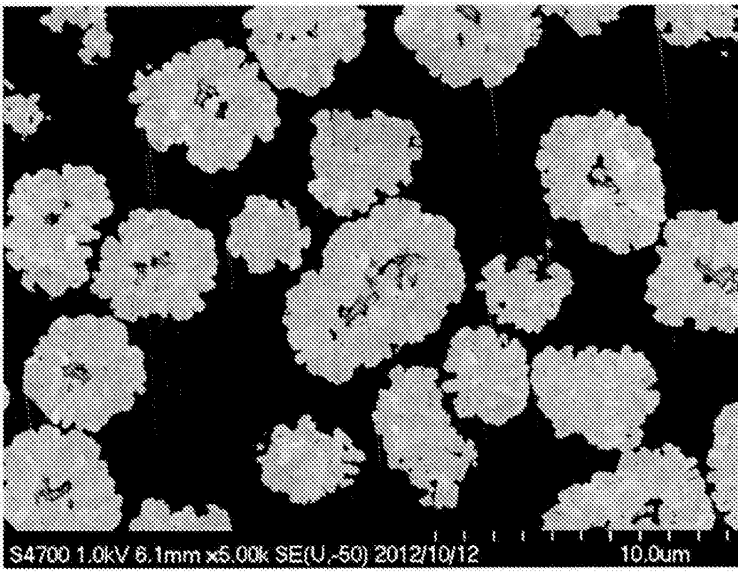
도면2



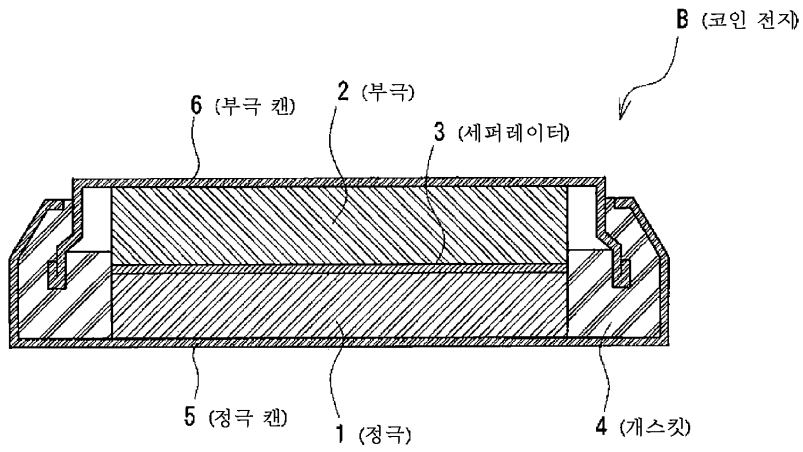
도면3



도면4



도면5



도면6

