(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
H01M 4/36

(45) 공고일자 2003년09월29일
(11) 등록번호 10-0389052
(24) 등록일자 2003년06월13일

(21) 출원번호 10-1995-0040497
(22) 출원일자 1995년11월09일

(65) 공개번호 특1996-0019833
(43) 공개일자 1996년06월17일

(30) 우선권주장 94-275432 1994년11월09일 일본(JP)
95-101081 1995년04월25일 일본(JP)

(73) 특허권자 도레이 가부시끼가이샤
일본 103 도꾜도 쥬오꾸 니혼바시 무로마찌 2쪼메 2방 1고

(72) 발명자 타카니시케이지로오
일본국시가켄오오쭈시소노야마2죠오메10-A1-16

마쯔다요시오
일본국시가켄코오카군코오세이죠오시모다920-97

쯔카모토쥰
일본국시가켄오오쭈시히요시다이1죠오메21-10

(74) 대리인 하상구
하영욱

심사관 : 고홍열

(54) 정극활성물질,그제조방법및그것을사용한비수용매계2차전지

요약

본 발명은 화학식 $Li_{1-X-a}A_{X}Ni_{1-Y-b}B_{Y}O_{2}$ 로 나타나는 정극활성물질로 된 리튬이온 2차건전지의 정극활성물질에 대한 것이다.
(단, A는 (1) 적어도 2종의 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨의 2종이상이거나 (2) 스트론튬 단독이거나 (3) 바륨 단독의 알카리토속금속이고,;
B는 Ni이외에 적어도 1종이상의 전이금속원소로 이루어지고,;
X는 A의 총몰수이나 A가 1종이상의 알카리토류금속으로 된 경우 X는 모든 알카리 토류금속원소의 총몰수이다.;
Y는 B의 총몰수이나, B가 1종이상의 전이금속원소라면 Y는 전체 전이금속원소의 총몰수이다; 그리고
X, Y, a와 b는 다음의 방정식을 만족시킨다.

$$0 < X \leq 0.10$$

$$0 < Y \leq 0.30$$

$$-0.10 \leq a \leq 0.10$$

$$-0.15 \leq b \leq 0.15)$$

이 발명은 또한 리튬 2차건전지를 위한 정극활성물질을 만드는 다음의 방법에 대한 것이다.
리튬과 A를 가지는 출발원료를 니켈과 B를 가지는 출발원료와 혼합: 산화분 위기에서 혼합물을 회화.

더 나아가 이 발명은 비수용매계 2차건전지에 대한 것이다.
본 발명은 고용량과 홀륭한 충 · 방전 사이클을 보이는 정극활성물질과 같은 기능을 가지는 2차건전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 정극활성물질 및 그 제조방법 및 이러한 정극활성물질을 사용한 비수용매계 2차전지에 관한 것이다.
최근 비디오카메라나 노트북형 컴퓨터 등의 휴대용 기기가 널리 사용됨에 따라 소형 고용량의 2차전지에 대한 수요가 높아지고 있다. 현재 사용되고 있는 2차전지의 대부분은 알카리 전해액을 사용한 니켈-카드뮴전지이지만, 전지 전압이 약 1.2V로 낮고, 에너지밀도의 향상이 어렵다. 그 때문에 비중이 0.534로 고체 군중 가장 가벼우며, 전위가 극히 낮고, 단위 중량당의 전류용량도 금속부극재료 중 최대인 리튬금속을 사용하는 리튬 2차전지가 검토되고 있다.
그러나 리튬금속을 부극으로 사용하는 2차전지에서는 방전 시에 부극의 표면에 수지형상인 리튬(덴드라이트)이 재결정하며, 충방전사이클에 의하여 이것이 성장한다. 이 덴드라이트의 성장은 2차전지의 사이클 특성을 저하시킬 뿐만 아니라 최악의 경우에는 정극과 부극이 접촉하지 않도록 배치된 절연막(세퍼레이터)을 돌파하여 정극과 전기적으로 누전시켜 결과적으로 발화하여 전지를 파괴해버린다. 그래서 예컨대, 일본특허 제62-90863호 공보에 공개되어 있듯이 코크스 등의 탄소질 재료를 부극으로하고, 알카리 금속이온을 도오핑, 탈도오핑함으로써 충방전을 반복하는 2차전지가 제안되었다. 이것에 의하여 상술한 바와 같은 충방전의 반복에 있어서의 부극의 저하문제를 피할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또, 이와 같은 각종 탄소질재료는 음이온을 도오핑하여 정극으로 하여 사용할 수도 있다. 상기 탄소질재료의 리튬이온 혹은 음이온의 도오핑을 기본원리로 하는 전극을 이용한 2차전지로서는 일본특허 제57-208079호 공보, 제58-93176호 공보, 제58- 192266호 공보, 제62-90863호 공보, 제62-122066호 공보, 제3-66856호 공보 등이 널리 알려져 있다.
이와 같은 탄소질재료로서는 분말의 형상인 것, 탄소섬유(장섬유형상, 단섬유형상) 혹은 탄소섬유구조체 등 어떤 형태로 사용해도 좋다.
더욱이 , 최근에는 고에너지밀도화의 요구에 응하도록 약 4V의 전지전압를 갖는 전지가 나타나 주목을 받고 있다. 전지전압의 고전압화는 정극으로 고전위를 표시하는 활성물질의 탐색, 개발에 의하여 촉진되며, 활성물질로는 알카리 금속을 함유하는 전이금속산화물이나 전이금속 칼코겐 등의 무기화합물이 알려져 있다. 그중에서도, $LixCoO_2$ $(0<X\leqq1.0)$, $LiNiO_2$ $(0<X\leqq1.0)$ 등이 고전위, 안정성, 수명이 길다는 점에서 가장 유망하다고 생각되고 있다. 그 중에서도, $LiNiO_2$ 는 $LiCoO_2$ 에 비하여 원료가 싼값이고, 또한, 안저오디게 공급될 수 있고, 더욱이 4V급의 활성물질이지만, 충전전압이 어느 정도 낮은 점에서 전해액의 안정성이 양호하다 등의 이유로서 특히 정력적으로 연구되고 개발되고 있다.
그런데, $LiNiO_2$ 는 100mAh/g 정도의 비교적 낮은 방전용량으로 충방전할 경우는 사이클수명특성에 문제가 없지만, 100mAh/g 정도 이상의 방전용량으로 충방전을 반복할 경우는 현저한 용량저하를 발생시켜 실용상 사용불가능하다고 하는 문제가 있었다.
이에 본 발명자 등은 $LiNiO_2$ 를 정극활성물질로 사용한 리튬2차전지의 충방전 사이클에 의한 방전용량의 감소의 원인에 대하여 검토한 결과, 다음 2개의 이유에 의하여 사이클감소가 현저하게 발생한다는 결론을 얻었다. 즉, (1) 니켈과 산소와의 공유결합이 너무 약해서 충전 시에 리튬을 디인터카레이션(deintercalation)했을 때 층형상의 구조를 유지할 수 없고, 그래서 부분적으로 구조의 파괴를 일으키며, 그 후의 방전 시에 리튬이 인터카레이션하는 곳이 감소함으로써 방전용량의 저하를 발생시킨다. (2) $LiCoO_2$ 의 경우 충전시에 리튬의 디인터카레이션에 따라 발생한 4가의 Co가 3d궤도(t2g)에 짝 짓지 못한 전자를 보유하므로 충전 중에 전자전도성이 증가하는데 비하여, $LiNiO_2$ 의 경우 충전 시에 발생한 4가의 니켈은 3d궤도(t2g)가 6개의 전자로 가득 채워져 있어 짝을 이루지 못한 전자가 존재하지 않으므로 충전 중에 전자전도성이 저하되고, 그 결과 방전 초기에 큰 과전압이 발생하여 방전용량의 저하를 일으킨다고 생각된다.
$LiNiO_2$ 의 경우는 (1)과 (2)가 동시에 발생하므로 충방전 사이클에 따라 현저한 사이클저하를 일으킨다고 생각된다, 그 때문에 (1)과 (2)의 양쪽을 해결하지 않 으면 실용상 사이클 수명특성이 개선되지 않는다. 그래서, 이전부터 특히, (1)에 관하여 일본특허 제5-299092($LiNi_{1-x}Mn_xO_2$), 제6-150929($Li_xM_yNiO_2$; M은 Na, K중에서 적어도 1개), 제5-325966 등 몇 개의 개선이 제안되어 왔다. 일본 특허 제6-150929는 리튬의 일부가 나트륨 또는 칼륨으로 치환함으로써 충전 시에 리튬을 디인터카레이션했을 때 치환된 나트륨 또는 칼륨에 의하여 층형상인 구조를 유지하려고 하지만, 이 경우에 리튬층의 나트륨 또는 칼륨이 리튬이온의 확산을 저해하여 버리고, 그로 인해 방전용량을 저하시켜 버린다는 결점이 있다. 일본특허 제5-299092 및 제5-325966은 니켈의 일부를 망간 혹은 코발트로 치환함으로써 충전 시에 리튬을 디인터카레이션했을 때 치환된 망간 혹은 코발트에 의하여 층형상인 구조를 유지하려고

하지만, 이 구조는 적어도 백회 이상의 사이클수명특성이 요구되는 실용상의 사이클 저하개선에는 불충분하다.
더욱이 일본특허 제4-171659호 공보에는 코발트산 리튬 등의 복합산화물에 있어서의 리튬의 일부가 알카리 토금속원소인 마그네슘으로 치환된 화합물에 대한 기재가 있다. 그런데, 코발트산 리튬에 비하여 보다 더 고용량화가 기대되는 니켈산 리튬에 있어서 이 방법을 적용한 경우의 효과에 대한 구체적 기재는 없고, 본 발명자 등이 니켈산 리튬 및 니켈 · 코발트복합산 리튬에 있어서 10% 이상의 리튬을 알카리 토금속원소와 치환한 바, 현저하게 용량이 저하하는 결과를 얻었다. 사이클 저하 개선의 경향은 나타나지만, 본래 이들 산화물에 기대되는 고용량이라는 특징을 고려하면 실용상 불충분하다고 할 수 있다.
또, (2)에 관해서도 일본특허 제62-90863호 공보, 제6-124707 등 몇개의 개선이 제안되어 왔다. 일본특허 제62-90863호 공모(AXMYNZO2; A는 알카리금속, M은 전이금속, N은 Al, In, Sn의 적어도 1종)는 니켈의 일부를 알루미늄 등으로 치환함으로써 전자전도성을 부여하려고 하는 것이지만, 방전 전압을 저하하는 경향이 본래 리튬전지에 기대되고 있는 고전압, 고에너지 밀도라는 특징을 손상시킨다는 결점을 일으킨다. 일본특허 제6-124707($Li_yNi_{1-X}Me_XO_2$; Me는 Cu, Zn, Ag 중 어느 하나)은 니켈의 일부를 구리 등의 전이금속원소로 치환함으로써 치환된 구리 등의 전이금속원소에 의하여 전자전도성을 부여하려고 하는 것이지만, 사이클수명특성의 향상에 대해서는 어떤 기재도 없다.
또, 일본특허 제5-283076($Li_yNi_{1-X}Me_XO_2$; Me는 Ti, V, Mn, Fe 중 어느 하나)은, 니켈의 일부를 티탄 등의 전이금속원소로 치환함으로써 충전 시에 리튬을 디인터카레이션했을 때 치환되는 티탄 등의 전이금속원소에 의하여 층형상인 구조를 유지하며, 또한 전자전도성을 부여하려고 하는 것이지만, 적어도 이 구조가 백회 이상의 사이클수명특성이 요구되는 실용상의 사이클 저하의 개선에는 아직도 불충분하다.
한편, 이들 리튬 · 니켈복합산화물의 합성에 대해서는 예컨대 $LiNiO_2$라는 조성의 활성물질을 합성하는 경우, 리튬원으로서 수산화리튬, 탄산리튬 혹은 질산리튬 등을, 니켈원으로서는 수산화니켈, 탄산니켈, 혹은 산화니켈등을 사용하며, 리튬원자수가 1에 대해서 니켈원자수가 1로 되도록 혼합하여 산화분위기 속에서 소성 하는 것이 일반적인 방법이다.
합성된 $LiNiO_2$는 3방정계 R-3m의 공간군에 속해 있고, 6방정계에서 나타난 경우에 이상적으로는 c축방향으로 니켈, 산소, 리튬의 각 원자로 이루어진 면이 질서바르게 겹겹이 쌓인 층상구조를 형성하고 있다, 그런데, 미묘한 소성조건의 변화에 의하여 일부의 니켈원자가 쉽게 리튬원자층으로 깊숙히 들어가므로 생성한 활성물질에 있어서의 리튬과 니켈의 원자수 비는 1대1로는 되지 않으며, 그 조성식은 $Li_{1-X}Ni_{1+X}O_2$ (X>0)로 나타내는 화합물이 된다. 이것은 소성 시에 리튬원의 잉여분이 존재하는 것을 의미하고, 최종적으로는 산화리튬 혹은 수산화리튬이라고 하는 강알카리성 물질로서 활성물질 속으로 혼입하게 된다. 이 혼입한 강알카리성 물질은 활성 물질의 전지전극으로의 가공성 및 전해액 등에 악영향을 미치고, 전지특성의 저하를 초래할 뿐만 아니라 그 생산성이나 재현성까지도 저하시켜 버린다. 따라서, 니켈원자의 리튬원자층으로의 혼입을 억제하고, 재현성이 좋은 목적조성의 활성물질을 얻는 합성법의 확립과, 합성된 활성물질로의 강알카리성 물질의 혼입을 억제하는 것이 니켈계 정극활성물질을 사용한 2차전지를 개발하는데 관하여 중요한 과제라고 말할 수 있다.
더욱이 탄소질재료를 부극으로서 사용한 전극에서는, 초기의 충전용량에 대하여 방전용량이 너무 작다(초기용량손실이 너무 크다)는 문제를 보유하고 있다. 초기용량손실은 탄소체의 종류에도 의존하지만, 40 80%로 대단히 크며, 수회의 충방전 과정 후에 90% 이상 이를 수 있다는 것이 알려져 있다. 특히, 탄소체를 부극 으로 사용하며, 이 부극탄소체로의 리튬이온의 도오핑이나 탈도오핑을 이용하는 리튬이온 2차전지에 있어서는 초기용량손실이 있는 것은 큰 문제이다. 이 리튬이온 2차전지에서는 부극탄소체로 도우프되는 리튬이온은 전해액을 통하여 정극으로부터 공급된다. 초기용량손실에 상당하는 여분의 리튬량의 분량만큼 정극도 여분으로 들어가게 할 필요가 있다. 이 때문에 전지의 부피 혹은 중량이 증가하게 되고, 에너지밀도에서 불리하게 되어 있었다.
초기 용량손실의 원인으로서는 탄소체 중의 탈도우프되기 어려운 부분에 알카리금속이온이 도우프되는 것에 의한 불가역반응, 탄소표면의 관능기에 의한 용매나 전해질의 분해 등의 부반응과 같은 다양한 이유가 열거된다.
본 발명은, 상기 종래 기술의 결점을 해소하려고 하는 것으로 고용량으로 충방전 사이클이 뛰어난 정극활성물질 및 그것을 사용한 고성능의 2차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위하여 아래의 구성을 보유하는 것이다.
(1) 화학식 $Li_{1-X-a}A_XNi_{1-Y-b}B_YO_2$ (단, A는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨중 2종 이상, 혹은 스트론튬 또는 바륨 단독의 알카리 토금속원소이고, B는 Ni 이외의 1종 이상의 전이금속원소로 이루어지고, 식 중 X는 A의 총몰수이나, A가 1종 이상의 알카리토금속원소로 된 경우 X는 모든 알칼리 토금속 원소의 총몰수이고; Y는 B 의 총몰수이나, B가 1종 이상의 전이금속원

소라면 Y는 전체 전이금속원소의 총몰수이고, X, Y는, $0<X\leqq0.10$, $0<Y\leqq$

0.30, a, b는 $-0.10\leqq a\leqq0.10$, $-0.15\leqq b\leqq0.15$를 만족하는 것을 특징으로

하는 정극활성물질, (2) 화학식 $Li_{1-X-a}A_XNi_{1-Y-b}B_YO_2$(단, A는 적어도 2종이상의 알카리토금속원소원소, B는 적어도 일종이상의 전이금속원소여야 하고, 식중 X, Y는 $0<X\leqq0.10$, $0<Y\leqq0.30$, a, b는 $-0.10\leqq a\leqq0.10$, $-0.15\leqq b\leqq0.15$; 단, X는 알카리토금속원소의 총몰수, B가 2종이상의 원소로 된 경우는, Y는 Ni이외의 전체 전이금속원소의 총몰수이다)로 나타내는 화합물인 것을 특징으로 하는 정극활성물질, (3) 리튬 및 A를 함유하는 출발원료를, 니켈 또는 B를 함유하는 출발원료에 대하여 화학당량비로 1.00이상, 1.25이하의 비율로 혼합하며, 또한, 원료를 산화분위기 속에서 소성한 후, 미반응의 알카리분을 제거하는 것을 특징으로 하는 상기한 (1) 및 (2)기재의 정극활성물질의 제조방법, (4) 리튬 및 A를 함유하는 출발원료를, 니켈 또는 B를 함유하는 출발원료에 대하여 화학당량비로 0.90이상, 1.00미만의 비율로 혼합하고, 산화분위기속에서 소성하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 및 (2)기재의 정극활성물질의 제조방법, (5) 상기 (1) 및 (2)기재의 정극활성물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 비수용매계 2차전지, (6) 정극 중에 리튬을 디인터카레이트한 후, 그 후의 전기화학반응에 관여하지않는 화학식 Li_2CuO_2로 나타내는 리튬 · 구리복합산화물을 함유시키는 것을 특징으로 하는 비수용매계 2 차전지.

본 발명자 등은 사이클 수명특성의 개선을 신중하게 검토한 결과, $Li_{1-X-a}A_XNi_{1-Y-b}B_YO_2$ (단, A는 스트론튬 또는 바륨, 혹은 적어도 2종 이상의 알카리토금속원소원소이고, B는 적어도 1종이상의 전이금속원소로 되며, 식중의 X, Y는 $0<X\leqq0.10$, $0<Y\leqq0.30$, a, b는 $-0.10\leqq a\leqq0,10$, $-0.15\leqq b\leqq0.15$; 단, A, B가 각각 2종이상의 원소로 된 경우는, X는 전체 알카리 토금속원소의, Y는 Ni이외의 전체 전이금속원소의 총몰수이다)라고 하는 일반적인 화학식을 보유하는 정극활성물질을 발견하기에 이르렀다. 이 때 전이금속원소로서는 망간, 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 철, 코발트가 각각 마찬가지의 효과를 표시하였다.

이것은 리튬과 치환하는 1종 이상의 알카리 토금속원소의 양을 리튬의 10% 이내로 작게 함으로써 용량의 저하를 피하면서 사이클 수명특성의 개선을 달성할 수 있고, 또한 니켈과 전이금속원소를 치환함으로써 층상구조를 유지하며, 또한 전자전도성을 부여할 수 있게 되어 알카리 토금속원소의 효과와 상승적으로 서로 작용하여 양호한 사이클 수명특성이 얻어지는 것으로 추측된다.

또, X가 0.10보다도 커지면 앞에서 설명할 경우와 같이 리튬과 치환된 알카리 토금속원소가 리튬이온의 확산을 방해하고, 역으로 저항성분이 되어 방전용량을 크게 감소시킨다. 방전용량의 저하를 억제하기 위해서는 X는 0.08보다 작고, 바람 직하게는 0.05보다 작은 것이 이상적이다 또, Y가 0.3보다 커지면 결정구조가 불안정하게 되고, 사이클 수명특성이 악화된다. 바람직하게는, Y는 0.25보다도 작은 쪽이, 더욱 바람직하게는 Y는 0,2보다도 작은 쪽이 좋다.

더 나아가 a와 b는 화학당량에서 벗어난 것을 말한다. 만약 a가 -0.10보다 작다면 정극상(cathode pasts)은 반죽하는 동안 겔화되기 쉽다. 그리고 만약 0.10보다 크다면 방전용량이 감소된다. 이러한 관점에서 바람직하게 $-0.05\leq a\leq0.05$, 보다 더 바람직하게는 $-0.02\leq a\leq0.02$이다. 다른 한편으로 b가 -0.15보다 작다면 방전용량은 감소된다. 만약 b가 0.15보다 크다면 정극상은 반죽동안에 겔화될 가능성이 있고, 이러한 이유로 바람직하게는 $-0.08\leq b\leq0.08$, 보다 더 바람직하게는 $-0.04\leq b\leq0.04$이다.

이 때 본 발명에 관한 알카리 토금속원소 등의 성분을 첨가, 치환 고용(solid solution)될 경우, 기대한 조성으로 정확히 혼합하여도 재현성 좋게 기대한 조성의 활성물질을 얻는 것은 대단히 어려웠다.

이것은 상기한 바와 같이 니켈원자의 리튬원자층으로의 혼입이 주원인으로 생각되지만, 그것을 억제하면서 알카리 토금속원소 등의 치환고용을 목적 조성대로 달성하기 위해 신중히 검토를 실시한 결과, 아래와 같은 합성법을 찾아내었다.

즉, (1) 리튬 및 알카리 토금속원소를 함유하는 출발원료를 니켈 및 전이금속원소를 함유하는 출발원료에 대하여 과도한 양으로 혼합하며, 물질을 소성한 한 잔존하는 강알카리성물질을 예를 들면, 물세척 등에 의하여 제거하였다, 이때 리튬이온과 알카리 토금속원소이온을 보다 균일하게 혼합시키므로 사용하는 리튬원으 로서는 융점이 낮은 것이 바람직하며, 필요에 따라 소성할 때의 온도증가 시에 리튬원의 융점부근에서 온도를 적당한 시간만큼 유지해도 좋다. 이것에 의하여 재현성이 좋고, 바람직한 조성을 갖는 활성물질이 얻어지며 , 또 물세척 등에 의하여 잔존하는 강알카리성물질을 제거하고 있으므로 상기한 바와 같은 활성물질의 전극으로의 가공성 등에 대한 악영향도 없고, 고용량으로 높은 사이클 유지율을 보유하는 정극을 만들 수 있었다.

또한 (2) 물세척 등에 의한 강알카리성 물질제거조작을 실시하지 않고, 최종 활성물질로의 혼입을 방지하는 방법으로서, 원료를 혼합할 때 니켈을 함유하는 전체 전이원소원자수를 (1)로 했을 때, 리튬과 알카리 토금속원소 등을 합친 전체원자수를 (1)보다 적게 한다는 방법도 발견하였다. 이것에 의하여 합성된 활성물질 중에는 강알카리성 물질이 잔존하지 않고, 활성물질의 전극으로의 가공성 등은 각별하게 개량할 수 있다. 그런데, 일반적으로 예컨대 $LiNiO_2$ 를 합성하는 경우에 있어서, 리튬원자수를 니켈의 원자수보다 적게 하면 니켈원자가 리튬원자층에 의하여 다량 들어가며, 결정 내의 리튬이온의 확산저해에 의한 용량저하 및 암염형 결정의 혼입에 의한 사이클 특성의 저하를 초래하는 경우가 알려져 있다(R.V.Moshtev et al., Journal of Power Sources 54 329(1995)). 그것에 대하여 본 발명과 같이 알카리 토금속원소를 함유하는 니켈계 정극활성물질의 경우는, 그 합성법을 사용해도 그와 같은 전기화학적특성의 저하는 거의 관측되지 않았다. 즉, 본 발명의 정극활성물질은 그 높은 전기화학적 성능뿐만 아니라, 종래에 대단히 정밀한 조건설정이 필요하던 니켈계 정극활성물질의 합성조건을 보다 더 간편하며 재현성 있게 실현한다는 점에서도 극히 유용하다고 말할 수 있다.

이제부터 본 발명의 정극활성물질의 제조방법에 대하여 설명한다. 원료인 리튬화합물로서는 일반적인 탄산리튬, 질산리튬, 황산리튬, 수산화리튬등의 염 또는 그 수화물 또는 산화리튬, 과산화리튬 등의 산화물이나 요오드화리튬 등이 예시된다. 니켈에 대해서도 마찬가지의 염 또는 그 수화물, 산화물이 열거되며 , 다른 알카리 토금속원소 및 3d전이금속에 대해서도 마찬가지의 출발원료가 사용된다. 어떠한 출발원료를 사용해도 그 합성조건을 최적화하면 마찬가지의 정극활성물질이 얻어진다. 리튬 및 첨가원소인 알카리 토금속원소를 바람직한 화학당량보다도 1.0 1.21배 많게 되도록 출발원료를 혼합한다. 이와 같이 하여 혼합된 원료를 충분히 혼합한 후 필요하면 성형하여 고상반응이 발생하기 쉽게 한 후, 공기나 순수한 산소 등의 산화대기 중에서 보통 300 800℃에서 예비 소성한다. 그리고 보올밀이나 파쇄기 등을 사용하여 2차입자를 파쇄한 후, 재차 산화대기 중에서 보통 500 900℃에서 본 소성한 후, 잔존하는 강알카리성 물질을 제거하며, 계속하여 분쇄나 분류조작 등에 의하여 분자의 크기를 조정하여 정극활성물질로 하였다. 이 조작에 의하여 보다 더 균질하고 또한 재현성이 있는 조성이 얻어지는 것을 조성분석에 의하여 확인하고 있다.

강알카리성 물질제거조작을 실시하지 않는 방법에 대해서는 리튬 및 첨가원소인 알카리 토금속원소를 전체 전이금속원소보다도 0.9 1.00배의 몰비가 되도록 출발원료를 혼합하고, 아래와 마찬가지로 소성하여 파쇄를 계속하여 분쇄나 분류조 작을 실시하여 정극활성물질로 하였다.

본 발명에 사용되는 부극탄소질재료로서는 특별히 제한되는 것은 아니고, 일반적으로 유기물을 소성한 것이 사용된다, 탄소질재료의 전자전도성이 전기전하를 집전(集電)하려는 목적에 대하여 충분하지 않는 경우, 도전제(conductive agent)를 첨가하는 것도 바람직하다.

또, 탄소질재료가 탄소섬유인 경우, 이용되는 탄소섬유는 특별히 한정되는 것은 아니고, 일반적으로 유기물을 소성한 것이 사용된다, 구체적으로는 폴리아크릴로니트릴(PAN)에서 얻어지는 PAN계 탄소섬유, 석탄 혹은 석유 등의 피치로부터 얻어지는 피치계 탄소섬유, 셀룰로오스로부터 얻어지는 셀룰로오스계 탄소섬유, 저분자유기물의 기체로부터 얻어지는 증기상 성장 탄소섬유(vapor growth carbon fiber) 등이 열거되지만, 그 외에, 폴리비닐알코올, 리그닌, 폴리염화비닐, 폴리아미드, 폴리이미드, 페놀수지, 푸로푸릴알코올 등을 소성하여 얻어지는 탄소섬유라도 상관없다, 이들 탄소섬유 중에서 탄소섬유가 사용되는 전극 및 전지의 특성을 만족시키는 탄소섬유가 적당하다. 알카리금속염을 함유하는 비수전해액을 이용한 2차전지의 부극으로 탄소섬유를 사용하는 경우에는 PAN계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, 증기상 성장 탄소섬유가 바람직하다. 특히, 알카리금속이온, 특히 리튬이온의 도우핑이 양호하다고 하는 점에서 PAN계 탄소섬유나 피치계 탄소섬유가 바람직하며, 이 탄소섬유 중에서도 (주)토오레(Toray Industries)에서 생산하는 'TORAYCA' T시리즈, 또는, 'TORAYCA' M시리즈 등의 PAN계 탄소섬유, 메조상 피치코우크스를 소성하여 얻어지는 피치계 탄소섬유가 더욱 바람직하게 사용된다.

탄소섬유를 전극으로 할 때에는, 어떠한 형태를 취해도 관계없지만, 일축방향으로 배치하거나, 혹은 클로스(cloth)형상이나 펠트형상인 구조체로 하는 등이 바람직한 형태로 된다. 클로스형상 혹은 펠트형상 등의 구조체로서는, 직물, 편물, 노끈, 레이스, 그물, 펠트, 종이, 부직포, 매트 등이 열거되지만, 탄소섬유의 성질이나 전극특성 등에서 직물이나 펠트 등이 바람직하다. 또, 탄소섬유를 구리박 등의 집전체에 결착제 등으로 붙여서 사용해도 좋고, 더욱이 탄소분말 등의 도전제를 첨가해도 좋다. 조작성, 생산성을 고려하면, 더욱 바람직한 것은 짧은 섬유형상인 탄소섬유이다. 보통의 탄소분말과 마찬가지로 도전제, 결착제와 함께 전극화하여 사용할 수 있고, 또한 탄소섬유특유의 구조특성도 보유하고 있다 평균 길이 100㎛이하인 것이 취급하기 쉽고, 높이가 커지는 밀도화가 가능하므로 보다 더 바람직하다.

탄소질재료를 부극으로서 사용하는 경우에는 정극 속에 리튬이온을 삽입한 후, 그 후의 전기화학반응에 관여하지 않는 화학식 Li_2CuO_2 로 나타내는 리튬 · 구리복합산화물을 함유시키는 것이 권장된다. 이는 Li_2CuO_2 가 탄소와 같은 부극물질의 비활성위치를 포화시키는 다량의 리튬이온을 유리하기 때문이다. 이것에 의하여 부극이 보유하고 있는 초기용량손실이 보상되고, 전술한 정극활성물질 중의 리튬을 유리하게 이용할 수 있다. 또한 상기 리튬 구리복합산화물의 초기 충전 시의 리튬 이온의 디인터카레이션양은 상기한 정극활성물질의 약 2.5배이고 이런 것은 전지의 단위체적당의 용량향상에 크게 기여하게 된다. 상기한 리튬 · 구리복합산화물의 함 량은 부극의 초기용량손실의 크기에 의하여 적당히 변화된다, 초기용량손실의 당량에 비례해서 0.3 1.5가 될 것이다. 바람직하게는 0.1에서 1.3, 좀더 바람직하게는 0.8 1.2가 될 것이다.

본 발명의 전극을 사용한 2차전지의 전해액으로서는, 특히 한정되는 것은 아니고, 종래의 비수용매계 전해액이 사용된다. 이 중에서 상술한 알카리금속염을 함유하는 비수전해액으로된 2차전지의 전해액으로서는, 프로필렌카아보네이트, 에틸렌카아보네이트, γ -브틸로락톤, N-메틸피롤리돈, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 테트라히드로퓨란, 1,3-디옥소란, 포름산메틸, 설포란, 옥사졸리돈, 염화티오닐, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌카아보네이트나, 이들의 유도체나 혼합물 등이 바람직하게 사용된다. 전해액에 함유되는 전해질로서는, 알카리금속, 특히 리튬의 할로겐화물, 과염소산염 , 티오시안염, 붕소불화염, 이불화염 , 비소불화염, 알루미늄불화염, 트리플루오르메틸

황산염 등이 바람직하게 사용된다.
본 발명의 전극을 사용한 2차전지의 용도로서는, 경량 또한 고용량에서 높은 에너지밀도의 특징을 이용하여, 비디오 카메라, 노트북컴퓨터, 워드프로세서 , 라디오카셋트, 휴대용 전화기 등의 휴대용 전자기기에 널리 이용할 수 있다.
실시예
본 발명의 구체적 실시상태를 아래에 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
실시예 1 17
본 발명인 화학식 $Li_{1-X-a}A_XNi_{1-Y-b}B_YO_2$ (단, A는 스트론튬 또는 바륨, 혹은 적어도 2종이상의 알카리 토금속원소이고, B는 적어도 1종이상의 전이금속

원소로 이루어지며, 식 중 X, Y는 $0<X\leqq0.10$, $0<Y\leqq0.30$, a, b는 -0.10

$\leqq a\leqq0.10$, $-0.15\leqq b\leqq0.15$; 단, A,B가 각각 2종이상의 원소로 이루어지는

경우는, X는 전체 알카리 토금속원소의, Y는 Ni이외의 전체 전이금속원소의 총몰수이다)로 표시되는 화합물로서, 하기한 17종류를 사용한 실시예를 예시한다.
이중에서, 상기 실시예1에 있어서 사용한 $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 의 합성법에 대하여 아래에 상세하게 설명한다,
시판하는 고순도시약의 질산리튬($LiNO_3$), 수산화니켈($Ni(OH)_2$), 수산화스트론튬 · 8수염 ($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$), 수산화코발트($Co(OH)_2$)를 산화물환산으로 $Li_{1.10}Sr_{0.022}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 에 대응하는 몰비가 되도록 중량하고, 자동 막자사발(automatic mortar)로 충분히 분쇄혼합한 후, 알루미나제 도가니 안에 담고, 소성로를 이용하여 순산소 기류 속에서(유량1리터/분), 650℃, 16시간 동안, 예비소성하였다.
실온까지 냉각한 후, 재차 자동 막자사발에서 30분간 분쇄하고, 2차입자의 응집을 파쇄하였다. 그리고, 예비소성과 마찬가지의 조건에서 800℃로 24시간 유지하여 본소성하며, 실온까지 냉각한 후 막자사발로 20분간 분쇄하여 얻어진 분말을 증류수로 2시간 물세척한 후, 진공건조기를 이용하여 150℃, 4시간 건조시켜 재차 자동 막자사발에서 1시간 분쇄하여 본 발명의 정극활성물질분말로 하였다. 얻어진 분말을 정량조성분석한 바 $Li_{0.98}Sr_{0.020}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 의 조성인 것을 확인하였다.
다음에 층방전 특성평가용 이차전지의 제작방법에 대하여 설명한다. 정극페이스트(cathode paste)는 결착제인 폴리불화비닐리덴 활성물질을 10wt%로 되도록 혼합한 N-메틸필로리돈(NMP) 용액에 상기 활성물질: 도전제(아세틸렌 블랙): 결착제(폴리비닐리덴플로리드)가 89중량부: 4중량부: 7중량부로 되도록 혼합하며, 질소기류 속에서 자동 막자사발로 30분간 혼합하여 제작하였다. 이것을 두께 20㎛의 알루미박 위에 도포하고, 건조기내에서 90℃로 건조한 후, 이면에도 도포, 건조하여 양면에 정극을 형성한후 눌러서 두께 200㎛, 정극제도포부의 폭 10mm, 길이 20mm의 정극을 제작하였다.
다음에 이와 같이 하여 제작한 정극의 방전용량의 평가를 실시하였다. 전해액은 1M $LiBF_4$ 를 함유하는 프로필렌카아보네이트, 디메틸카아보네이트(각각 체적비로 1:1)이고, 대극 및 참조극에는 금속리튬박을 사용한 3극식 셀로 평가하였다, 전지는 30mA/g 정극활성물질당 전류밀도에서 4.2V(vs. Li+/Li)까지 충전하였다. 충전 후에 충전과 동일한 전류밀도에서 3.0V(vs. Li+/Li)까지 방전하였다. 또한 충방전 사이클을 200회 반복하고, 200회째의 방전용량과 1회째의 방전용량을 비교하여, 다음 식에서 나타내는 용량유지율을 구하였다.
용량유지율(%) = {(200회째의 방전용량)/(1회째의 방전용량)} × 100
다른 실시예에 대해서, 칼슘, 바륨 및 마그네슘의 출발원료에 수산화물, 구 리의 출발원료에 2수산화물, 망간 및 티탄의 출발원료에 2산화물을 정극활성물질로 사용하며, 목적하는 조성으로 되도록 과잉으로 리튬화합물과 알카리 토금속원소의 화합물을 혼합한 이외는 마찬가지로 하여 정극활성물질을 제작하였다. 또한, 정량조성분석 및 알카리금속원소에 대해서는 프레임원자흡광법으로, 그 외의 금속원소에 대해서는 ICP발광분광분석법을 사용하며, 어느 것도 오차범위 내에서 각 실시예에 표시한 목적하는 조성인 것을 확인하였다.
실시예18
실시예의 $Li_{0.96}Sr_{0.002}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 의 합성법에 대하여 아래에 상세하게 설명한다. 시판하는 고순도시약의 수산화리튬(LiOH), 수산화니켈($Ni(OH)_2$), 수산화스트로튬 · 8수염 ($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$), 수산화코발트($Co(OH)_2$)를 산화물환산으로 $Li_{0.97}Sr_{0.002}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 의 몰비에 맞도록 중량하여, 자동 막자사발에서 충분히 혼합한 후 알루미나제 도가니 속에 넣고, 소성로를 사용하여 순 산소기류로(유량 1리터/분), 600℃에서 10시간 예비소성하였다. 실온까지 냉각한 후, 재차 자동막자사발에서 30분간 분쇄하며, 2차분자의 응집을 파쇄하였다. 그리고, 예비소성과 마찬가지의 조건 하에서 750℃로 12시간동안 유지하여 본소성하고, 실온까지 냉각한 후, 마노(瑪瑙)제 막자사발에서 1시간 분쇄하여 본 발명의 정극활성물질 분말로 하였다. 얻어진 분말을 정량조성 분석한 바 $Li_{0.96}Sr_{0.002}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 의 조성인 것을 확인하였다.
충방전 특성평가용 이차전지의 제작방법 및 정극의 방전용량의 평가에 대해서는 실시예1과 마찬가지로 실시하였다. 이때에, 각 실시예의 반응물의 조성 및 정량분석조성을 표1에 표시하였다, 또, 각 실시예의 초기방전용량과 용량유지율을 표2에 표시하였다.
더욱이, 이상의 실시예 이외에 본 발명의 정극활성물질과 탄소섬유를 혼합시 켜서 제작한 2차전지에 대해서도 실시예19에 표시한다.

실시예	반응물의 조성 정량분석조성
1	$Li_{1.10}Sr_{0.022}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
2	$Li_{1.05}Sr_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
3	$Li_{0.99}Sr_{0.11}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.90}Sr_{0.10}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
4	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
5	$Li_{1.05}Ba_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
6	$Li_{0.99}Ba_{0.11}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.90}Ba_{0.10}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
7	$Li_{1.10}Mg_{0.011}Ca_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Mg_{0.01}Ca_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
8	$Li_{1.10}Mg_{0.011}Ba_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Mg_{0.01}Ba_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
9	$Li_{1.10}Mg_{0.011}Sr_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.01}Sr_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
10	$Li_{1.10}Ca_{0.011}Sr_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ca_{0.01}Sr_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
11	$Li_{1.10}Ca_{0.011}Ba_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ca_{0.01}Ba_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
12	$Li_{1.10}Ba_{0.011}Sr_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.01}Sr_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
13	$Li_{1.10}Sr_{0.022}Ni_{0.90}Cu_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Cu_{0.10}O_2$
14	$Li_{1.10}Sr_{0.022}Ni_{0.90}Ti_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Ti_{0.10}O_2$
15	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
16	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.80}Mn_{0.20}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.80}Mn_{0.20}O_2$
17	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.70}Mn_{0.30}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.70}Mn_{0.30}O_2$
18	$Li_{0.97}Sr_{0.002}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.96}Sr_{0.002}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$

실시예 19

실시예1에서 제작한 정극활성물질 30mg으로 정극을 만들고, 시판하는 PAN계 탄소섬유('TORAYCA' T-300, 토오레(주)제) 1스트렌드(3K : 3000개) 7mg을 부극으로 하고, 다공질폴리프로필렌필름(셀가아드#2500, 다이셀화학(주)제)의 세퍼레이터로 하여, 2차전지를 제작하였다. 전해액은 1M$LiPF_6$을 함유하는 프로필렌카보네이트, 디메틸카아보네이트(각각 체적비로 1 : 1)를 사용하였다.

이와 같이 하여 제작한 2차전지를 사용하여, 탄소섬유중량당의 전류밀도 40mA/g의 정전류에서 4.10V까지 충전하였다. 충전 후, 40mA/g의 정전류로 방전시켰다. 이때의 건전기 초기용량(정극활성물질중량환산)과 용량유지율의 결과를 표2에 표시하였다.

실시예20

다시, 실시예19에서 사용한 정극활성물질의 10%를 리튬 · 구리복합산화물로 치환한 정극을 사용하여 제작한 전지의 초기용량(정극활성물질중량에 대해 환산치)과 용량유지율의 결과를 표2에 표시하였다.

표 2. 실시예의 초기용량과 용량유지율

실시예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)	실시예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)
1	178	100	11	176	97
2	155	99	12	177	98
3	149	99	13	150	92
4	168	98	14	156	85
5	151	97	15	157	80
6	142	97	16	140	71
7	172	99	17	127	64
8	169	98	18	182	96
9	175	100	19	155	96
10	173	99	20	170	98

비교예

비교예로서 아래의 6종류를 예시한다.

비교예1

제3, 4성분을 첨가하지 않는 것 이외는 실시예1과 마찬가지로 하여 $LiNiO_2$ 로 된 정극활성물질을 제작하고, 실시예1과 마찬가지로 하여 초기용량과 정량유지율을 산출한 결과를 표3에 표시하였다.

비교예2

스트론튬 대신에 마그네슘을, 또 그 첨가량을 리튬에 대하여 20몰%로 한 것 이외는 실시예1과 마찬가지로 하여 $Li_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 로 구성한 정극활성물 질을 제작하며, 초기용량과 용량유지율을 산출한 결과를 표3에 표시하였다.

비교예3

스트론튬의 첨가량을 리튬에 대하여 20몰%로 한 것 이외는, 실시예1과 마찬가지로 하여 $Li_{0.80}Sr_{0.20}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 로 구성한 정극활성물질을 제작하며, 실시예1과 마찬가지로 하여 초기용량과 용량유지율을 산출한 결과를 표3에 표시하였다.

비교예4

망간의 첨가량을 니켈에 대하여 40몰%로 한 것 이외는 실시예15와 마찬가지로 하여 $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.60}Mn_{0.40}O_2$ 로 구성한 정극활성물질을 제작하며, 실시예1과 마찬가지로 하여 초기용량과 용량유지율을 산출한 결과를 표3에 표시하였다.

비교예 5

실시예 1에 있어서의 양을 $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ 로 되도록 혼합하며, 본소성 후 물세척하지 않는 것 이외는 실시예1과 마찬가지로 하여 활성물질을 합성하였다. 그것을 유기용매 속에 도전제 및 결착제와 혼합하여 페이스트를 제작한 바, 그 반죽개시로부터 약 10분으로 겔화하며 이 반죽물 위로 코팅은 불가능하였다.

비교예6

정극활성물질로서 비교예1에서 제작한 $LiNiO_2$ 를 사용한 이외는 실시예19와 마찬가지로 2차전지의 제작, 평가를 실시하였다. 결과를 표3에 표시하였다.

표 3. 비교예의 초기용량과 용량유지율

또, 각 비교예에 표시한 정극활성물질을 정량조성분석한 바 비교예1 4는 오 차범위 내에서 목적조성인 것을 확인하였다. 비교예1 4에서 만든

비교예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)	비교예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)
1	161	45	4	112	49
2	120	85	5		
3	122	88	6	128	41

조성 및 정량분석조성을 표4에 표시하였다.

표 4. 비교예의 반응물의 조성과 정량분석조성

비교예	반응물의 조성 정량분석조성
1	$Li_{1.10}Ni_{1.00}O_2$ $Li_{1.0}Ni_{1.0}O_2$
2	$Li_{0.88}Mg_{0.22}Ni_{0.900}Co_{0.100}O_2$ $Li_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
3	$Li_{0.88}Sr_{0.22}Ni_{0.900}Co_{0.100}O_2$ $Li_{0.80}Sr_{0.20}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
4	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.60}Mn_{0.40}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.60}Mn_{0.40}O_2$

표2 및 표3으로부터 본 발명의 정극활성물질은 비교예1의 미첨가된 $LiNiO_2$계와 비교하여 충방전특성, 특히 사이클수명특성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 또, 실시예1 3과 비교예2, 3으로부터는 X의 값이 0.10을 초과하면 특히 초기용량이 저하되고, 또 실시예15 17과 비교예4부터는 Y값이 0.30을 초과하면 특히 사이클수명특성이 저하되는 것을 알 수 있다.
이 경향이 첨가원소를 바꿔도 약간의 변동은 있기는 하지만 마찬가지인 것을 확인하고 있다. 또, 본 발명의 정극활성물질에 전극성능을 손상시키지 않는 한 또 다른 원소를 가해도 좋다.
또, 비교예5에서 합성된 정극활성물질에는 강알카리성 물질이 존재하며, 정극활성물질, 도전제 및 결착제와의 혼합물인 페이스트가 겔화되고, 양호한 정극을 제작할 수 없었다.
비교예5와 실시예1 및 18과의 비교예에서 양호한 정극을 얻으려면 활성물질 속으로 혼입하는 강알카리성 물질을 제거하거나 혹은 그 생성을 방지하게 하는 합성법이 필요한 것을 알 수 있다.
더욱이, 실시예19와 비교예6으로부터 본 발명의 정극활성물질을 사용하면 사이클수명특성이 뛰어난 2차전지가 얻어지는 것을 알 수 있다.
더욱이, 실시예19와 실시예20의 비교로부터 리튬 구리복합산화물인 Li_2CuO_2를 정극 속으로 첨가함으로써 정극활성물질의 단위중량 당 용량이 증가되며, 또한 본 발명의 정극활성물질로의 충방전에 따른 부하가 경감됨으로로써 사이클 용량유지율도 향상하고 있는 것을 알 수 있다.
본 발명에 의하여 고용량에서 충방전사이클 특성이 뛰어난 정극활성물질 및 그것을 사용한 고성능의 2차전지를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 $Li_{1-X-a}AXNi_{1-Y-b}B_YO_2$
(단, A는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 중 2종이상, 혹은 스트론튬 또는 바륨 단독의 알카리 토금속원소이고;
B는 Ni 이외의 1종이상의 전이금속원소이고;
X는 A의 총몰수이나, A가 1종이상의 알카리 토금속원소으로 된 경우 X는 모든 알카리 토금속원소의 총몰수이고;
Y는 B의 총몰수이나, B가 1종이상의 전이금속원소라면 Y는 전체 전이금속원소의 총몰수이고; 그리고
X, Y, a와 b는 다음의 방정식을 만족시킨다.

$$0 < X \leqq 0.10$$

$$0 < Y \leqq 0.30$$

$$-0.10 \leqq a \leqq 0.10$$

$$-0.15 \leqq b \leqq 0.15)$$

로 나타내는 화합물을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차전지용 정극활성물질.

청구항 2.

제1항에 있어서,
A가 스트론튬이나 바륨만으로 구성된 정극활성물질.

청구항 3.

제1항에 있어서,
A가 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 그리고 바륨 중 2종이상으로 구성된 정극활성물질.

청구항 4.

제1항에 있어서,

X가 0< X ≤ 0.08을 만족시키는 정극활성물질.

청구항 5.

제4항에 있어서,

X가 0< X ≤ 0.05을 만족시키는 정극활성물질.

청구항 6.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

Y가 0< Y ≤ 0.25를 만족시키는 정극활성물질.

청구항 7.

제6항에 있어서,

Y가 0< Y ≤ 0.20을 만족시키는 정극활성물질.

청구항 8.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

a가 -0.05 ≤ a ≤ 0.05를 만족시키는 정극활성물질.

청구항 9.

제8항에 있어서,

a가 -0.02 ≤ a ≤ 0.02를 만족시키는 정극활성물질.

청구항 10.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

b가 -0.08 ≤ b ≤ 0.08을 만족시키는 정극활성물질.

청구항 11.

제10항에 있어서 ,

b가 -0.04 ≤ b ≤ 0.04를 만족시키는 정극활성물질.

청구항 12.

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 의한 정극활성물질을 제조하는 방법으로서,

리튬과 A를 함유하는 출발원료(a)와 니켈과 B를 함유하는 출발원료(b)를 화학당량비((a):(b)) 1.00 : 1.00 ~ 1.25 : 1.00의 비율로 혼합하는 단계와, 산화분위기 속에서 혼합물을 소성하는 단계와, 알카리 성분을 제거하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 정극활성물질의 제조방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 물세척에 의해서 알카리성분을 제거하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의한 정극활성물질을 제조하는 방법으로서,

리튬과 A를 함유하는 출발원료(a)와 니켈과 B를 함유하는 출발원료(b)를 화학당량비((a):(b)) 0.90 : 1.00 ~ 1.00 : 1.00의 비율로 혼합하는 단계와, 알카리 성분의 제거없이 산화분위기 속에서 혼합물을 소성하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 정극활성물질의 제조방법.

청구항 15.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의한 정극활성물질을 포함하는 정극을 가지는 것을 특징으로 하는 비수용매계 2차전지.

청구항 16.

비가역 캐퍼시티를 가지는 부극활성물질로 된 부극과,

화학식 Li_2CuO_2 로 나타내는 리튬 · 구리복합산화물과 정극활성물질로 된 정극으로 구성된 비수용매계의 2차전지.

청구항 17.

제16항에 있어서,

제1항의 정극물질을 보유하는 비수용매계의 2차전지.

청구항 18.

제15항에 있어서,

제12항의 방법으로 만들어진 정극물질을 구비하는 비수용매계의 2차전지.

청구항 19.

제15항 또는 제 16항에 있어서,

부극활성물질로서 탄소질재료를 채용하는 비수용매계의 2차전지.

청구항 20.

제9항에 있어서,

탄소질재료가 탄소섬유인 비수용매계의 2차전지.

청구항 21.

제20항에 있어서,

탄소섬유의 평균 길이가 100㎛이하인 비수용매계의 2차전지.