



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년07월28일  
 (11) 등록번호 10-1762980  
 (24) 등록일자 2017년07월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/505 (2010.01) C01G 45/12 (2006.01)  
 C01G 51/00 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)  
 H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
 B82Y 30/00 (2017.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7007878
- (22) 출원일자(국제) 2010년09월28일  
 심사청구일자 2015년05월18일
- (85) 번역문제출일자 2012년03월27일
- (65) 공개번호 10-2012-0091011
- (43) 공개일자 2012년08월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/066762
- (87) 국제공개번호 WO 2011/040383  
 국제공개일자 2011년04월07일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2009-227868 2009년09월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2008098154 A\*  
 JP2009059711 A\*  
 WO2008081839 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 도다 고교 가부시끼가이샤  
 일본 히로시마켄 히로시마시 미나미쿠 교바시초 1번 23고
- (72) 발명자  
 야마모토, 마나부  
 일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마츠쿠 히비키초 1-26 도다 마테리아르 가부시끼가이샤 기타큐슈 고조 내  
 니시가와, 다이스케  
 일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마츠쿠 히비키초 1-26 도다 마테리아르 가부시끼가이샤 기타큐슈 고조 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 장수길, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 황인선

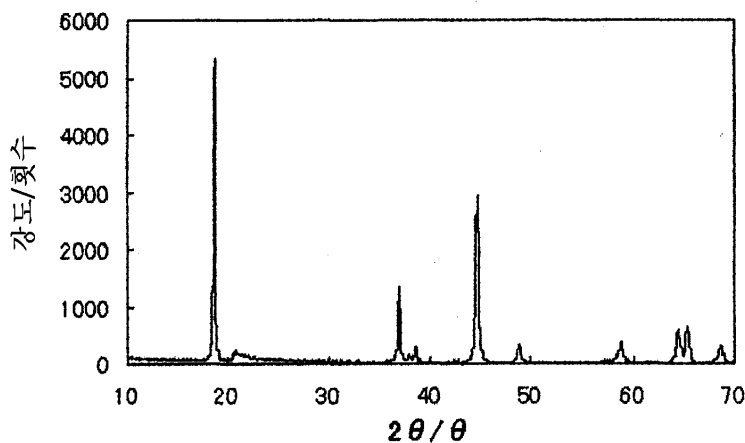
(54) 발명의 명칭 정극 활성 물질 입자 분말 및 그의 제조 방법, 및 비수전해질 이차 전지

**(57) 요약**

본 발명은, 적어도 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물과 붕소를 포함하는 정극 활성 물질 입자 분말이며, 해당 화합물은 적어도 Li와 Mn과 Co 및/또는 Ni를 함유하는 복합 산화물이고, 정극 활성 물질 입자 분말의 Cu-K $\alpha$  선을 사용한 분말 X선 회절도의  $2\theta=20.8\pm 1^\circ$ 에서의 최대 회절 피크의 강도

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



(a)와  $2\theta=18.6\pm 1^\circ$  에서의 최대 회절 피크의 강도 (b)의 상대 강도비 (a)/(b)가 0.02 내지 0.5이고, 정극 활성 물질 입자 분말의 Mn 함유량은 몰비로  $Mn/(Ni+Co+Mn)$ 이 0.55 이상이고, 붕소를 0.001 내지 3 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 정극 활성 물질 입자 분말에 관한 것이다. 해당 정극 활성 물질 입자 분말은, Mn과 Ni 및/또는 Co를 포함하는 전구체 입자 분말, 리튬 화합물 및 붕소 화합물을 함유하는 혼합물을 500 내지 1500 °C의 범위에서 소성하여 얻을 수 있다. 상기 정극 활성 물질 입자 분말에 의해 충방전 용량 및 사이클 특성을 개량할 수 있다.

(72) 발명자

**이시자키, 카주토시**

일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마츠쿠 히비키쵸 1-26 도다 마테리아르 가부시끼가이샤 기타큐슈 고쵸 내

**기쿠야, 가주히코**

일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마츠쿠 히비키쵸 1-26 도다 마테리아르 가부시끼가이샤 기타큐슈 고쵸 내

**산토키, 데루아키**

일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마츠쿠 히비키쵸 1-26 도다 마테리아르 가부시끼가이샤 기타큐슈 고쵸 내

**사사키, 오사무**

일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마츠쿠 히비키쵸 1-26 도다 마테리아르 가부시끼가이샤 기타큐슈 고쵸 내

**사다무라, 히데아키**

일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마츠쿠 히비키쵸 1-26 도다 마테리아르 가부시끼가이샤 기타큐슈 고쵸 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

적어도 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물과 붕소를 포함하는 정극 활성 물질 입자 분말이며, 해당 화합물은 적어도 (1) Li와 (2) Mn과 (3) Co, Ni 또는 이들 둘 다를 함유하는 복합 산화물이고, 정극 활성 물질 입자 분말의 Cu-K $\alpha$  선을 사용한 분말 X선 회절도의  $2\theta=20.8\pm 1^\circ$  에서의 최대 회절 피크의 강도 (a)와  $2\theta=18.6\pm 1^\circ$  에서의 최대 회절 피크의 강도 (b)의 상대 강도비 (a)/(b)가 0.02 내지 0.5이고, 정극 활성 물질 입자 분말의 Mn 함유량은 몰비로  $Mn/(Ni+Co+Mn)$ 이 0.55 이상이고,  $Li/(Ni+Co+Mn)$ 이 몰비로 1.2 내지 1.46이며, 붕소를 0.001 내지 3 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 정극 활성 물질 입자 분말.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 공간군 R-3m에 속하는 결정계를 갖는 화합물로서  $LiM_xMn_{1-x}O_2$  (M은 Ni, Co 또는 이들 둘 다;  $0 < x \leq 1$ )를, 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물로서  $Li_2M'_{(1-y)}Mn_yO_3$  (M'은 Ni, Co 또는 이들 둘 다;  $0 < y \leq 1$ )을 포함하는 정극 활성 물질 입자 분말.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, BET법에 의한 비표면적이 0.05 내지  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 정극 활성 물질 입자 분말.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 일차 입자가 응집된 이차 입자를 포함하는 정극 활성 물질 입자 분말이며, 평균 일차 입경이 3  $\mu\text{m}$  이하이고, 평균 이차 입경이 1 내지 50  $\mu\text{m}$ 인 정극 활성 물질 입자 분말.

**청구항 6**

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 정극 활성 물질 입자 분말의 제조 방법이며, (1) Mn과 (2) Ni, Co 또는 이들 둘 다를 포함하는 전구체 입자 분말, 리튬 화합물 및 붕소 화합물을 함유하는 혼합물을 500 내지 1500  $^\circ\text{C}$ 의 범위에서 소성하는 것을 포함하고, (1) Mn과 (2) Ni, Co 또는 이들 둘 다를 포함하는 전구체 입자 분말에서의 Mn 함유량이 몰비로  $Mn/(Ni+Co+Mn)$ 이 0.55 이상인 것을 특징으로 하는 정극 활성 물질 입자 분말의 제조 방법.

**청구항 7**

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 정극 활성 물질 입자 분말을 함유하는 정극을 사용한 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질 입자 분말을 제공한다.

**배경 기술**

[0002] 최근, AV 기기나 개인용 컴퓨터 등의 전자 기기의 포터블화, 무선화가 급속히 진행되고 있으며, 이들의 구동용 전원으로서 소형, 경량이며 고에너지 밀도를 갖는 이차 전지에 대한 요구가 높아지고 있다. 또한, 최근 지구

환경에 대한 배려로부터 전기 자동차, 하이브리드 자동차의 개발 및 실용화가 이루어지고 있으며, 대형 용도로서 보존 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지에 대한 요구가 높아지고 있다. 이러한 상황에서, 충방전 용량이 크다는 장점을 갖는 리튬 이온 이차 전지가 주목받고 있다.

[0003] 종래, 4 V급의 전압을 갖는 고에너지형의 리튬 이온 이차 전지에 유용한 정극 활성 물질로서는, 스피넬형 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 지그재그 층상 구조의  $\text{LiMnO}_2$ , 층상 암염형 구조의  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  등이 일반적으로 알려져 있으며, 그 중에서도  $\text{LiNiO}_2$ 를 사용한 리튬 이온 이차 전지는 높은 충방전 용량을 갖는 전지로서 주목받고 있다. 그러나, 이 재료는 충전시의 열 안정성 및 충방전 사이클 내구성이 열화되기 때문에, 더욱 특성 개선이 요구되고 있다.

[0004] 즉,  $\text{LiNiO}_2$ 는 리튬을 방출했을 때에  $\text{Ni}^{3+}$ 가  $\text{Ni}^{4+}$ 가 되어 양-텔러 왜곡이 발생하고, Li를 0.45 방출한 영역에서 육방정으로부터 단사정으로, 더욱 방출하면 단사정으로부터 육방정으로 결정 구조가 변화된다. 그 때문에, 충방전 반응을 반복함으로써 결정 구조가 불안정해지고, 사이클 특성이 악화되고, 산소 방출에 의한 전해액과의 반응 등이 발생하여, 전지의 열 안정성 및 보존 특성이 악화된다는 특징이 있었다. 이 과제를 해결하기 위해  $\text{LiNiO}_2$ 의 Ni의 일부에 Co 및 Al을 첨가한 재료의 연구가 행해져 왔지만, 아직도 이들 과제를 해결한 재료는 얻어지지 않았으며, 보다 결정성이 높은 Li-Ni 복합 산화물이 요구되고 있다.

[0005] 종래, 결정 구조의 안정화, 충방전 사이클 특성 등의 다양한 특성 개선을 위해,  $\text{LiNiO}_2$  분말에 대하여 다양한 개량이 행해지고 있다. 예를 들면,  $\text{LiNiAlO}_2$ 의 표면에 Li-Ni-Co-Mn 복합 산화물을 피복하고, 사이클 특성을 개선하는 기술(특허문헌 1), 재료의 종류는 다르지만 Li-Co 복합 산화물과 Li-Ni-Co-Mn 복합 산화물을 혼합하고, Li-Co 복합 산화물의 충방전 사이클 특성을 개선하는 기술(특허문헌 2), Li-Co 복합 산화물에 탄산리튬,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , 탄산망간을 현탁시키거나, 또는 Li-Ni-Co-Mn 복합 산화물을 기계적 처리에 의해 피복함으로써, Li-Co 복합 산화물의 충방전 사이클 특성을 개선하는 기술(특허문헌 3 및 특허문헌 4) 등이 알려져 있다.

[0006] 그러나, 아직 충방전 용량이 낮고, 소형화의 요구에 만족스럽게 응할 수 없었다. 최근, 보다 고용량의 C2/m의 공간군에 속하는  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 을 포함하는 물질이 높은 충방전 용량을 나타낸다는 것이 발견되었지만, 높은 전위로 충전하기 때문에 사이클 특성이 악화된다는 이차 전지로서는 치명적인 결점이 있다는 것이 알려져 있다(특허문헌 5). 사이클 특성에 대해서는 개선되었다는 보고도 있지만, 아직 불충분하였다(특허문헌 6).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-127694호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-317499호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-331943호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2007-48711호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 (평)9-55211호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2008-270201호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 충방전 용량 및 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지용의 정극 활성 물질은 현재 가장 요구되고 있지만, 아직 필요 충분한 요구를 만족하는 재료는 얻어지지 않았다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질 입자 분말, 그의 제조 방법 및 상기 정극 활성 물질 입자 분말을 함유하는 정극을 포함하는 비수전해질 이차 전

지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명은, 적어도 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물과 붕소를 포함하는 정극 활성 물질 입자 분말이며, 해당 화합물은 적어도 Li와 Mn과 Co 및/또는 Ni를 함유하는 복합 산화물이고, 정극 활성 물질 입자 분말의 Cu-K α 선을 사용한 분말 X선 회절도의 2θ=20.8±1° 에서의 최대 회절 피크의 강도 (a)와 2θ=18.6±1° 에서의 최대 회절 피크의 강도 (b)의 상대 강도비 (a)/(b)가 0.02 내지 0.5이고, 정극 활성 물질 입자 분말의 Mn 함유량은 몰비로 Mn/(Ni+Co+Mn)이 0.55 이상이고, 붕소를 0.001 내지 3 중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 정극 활성 물질 입자 분말이다(본 발명 1).
- [0011] 또한, 본 발명은, 공간군 R-3m에 속하는 결정계를 갖는 화합물로서 LiM<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(M은 Ni 및/또는 Co, 0<x≤1)를, 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하는 화합물로서 Li<sub>2</sub>M'<sub>(1-y)</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(M'은 Ni 및/또는 Co, 0<y≤1)을 갖는 본 발명 1에 기재된 정극 활성 물질 입자 분말이다(본 발명 2).
- [0012] 또한, 본 발명은, Li/(Ni+Co+Mn)이 몰비로 1.2 내지 1.7인 본 발명 1 또는 2에 기재된 복합화된 정극 활성 물질 입자 분말이다(본 발명 3).
- [0013] 또한, 본 발명은, BET법에 의한 비표면적이 0.05 내지 20 m<sup>2</sup>/g인 본 발명 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 정극 활성 물질 입자 분말이다(본 발명 4).
- [0014] 또한, 본 발명은, 일차 입자가 응집된 이차 입자를 포함하는 정극 활성 물질 입자 분말이며, 평균 일차 입경이 3 μm 이하이고, 평균 이차 입경이 1 내지 50 μm인 본 발명 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 정극 활성 물질 입자 분말이다(본 발명 5).
- [0015] 또한, 본 발명은, 본 발명 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 정극 활성 물질 입자 분말의 제조 방법이며, Mn과 Ni 및/또는 Co를 포함하는 전구체 입자 분말, 리튬 화합물 및 붕소 화합물을 함유하는 혼합물을 500 내지 1500 °C의 범위에서 소성하는 것을 포함하고, Mn과 Ni 및/또는 Co를 포함하는 전구체 입자 분말에서의 Mn 함유량이 몰비로 Mn/(Ni+Co+Mn)이 0.55 이상인 것을 특징으로 하는 정극 활성 물질 입자 분말의 제조 방법이다(본 발명 6).
- [0016] 또한, 본 발명은, 본 발명 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 정극 활성 물질 입자 분말을 함유하는 정극을 사용한 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지이다(본 발명 7).

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은 충방전 용량이 크고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문에, 비수전해질 이차 전지용의 정극 활성 물질 입자 분말로서 바람직하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0018] [도 1] 실시예 2에서 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말의 X선 회절도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0020] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, 적어도 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물을 포함하고, 적어도 Li와 Mn과 Co 및/또는 Ni를 함유하는 복합 산화물 및 붕소를 포함하는 화합물이다.
- [0021] 공간군 R-3m에 속하는 결정계를 갖는 화합물로서는, LiM<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(M은 Ni 및/또는 Co, x의 범위가 0<x≤1)가 바람직하다. 구체적으로는 LiCo<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, Li(Ni, Co)<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 등이 바람직하다.
- [0022] 또한, 공간군 R-3m은 정식적으로는 R3m의 3 위에 바가 붙은 표기가 옳지만, 여기서는 편의상 R-3m으로 기재한다.
- [0023] 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물로서는, Li<sub>2</sub>M'<sub>(1-y)</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(M'은 Ni 및/또는 Co, y의 범위가 0<y≤1)이

바람직하다.

- [0024] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말에 대하여 Cu-K $\alpha$  선을 선원으로 한 분말 X선 회절을 행한 경우, 공간군 R-3m에 속하는 결정계에 속하는 화합물인  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 에 특징적인 피크 중 하나가  $2\theta=18.6\pm 1^\circ$ 에 나타나고, 공간군 C2/m에 속하는 결정계에 속하는 화합물인  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 에 특징적인 피크 중 하나가  $2\theta=20.8\pm 1^\circ$ 에 나타난다.
- [0025] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말의  $2\theta=20.8\pm 1^\circ$ 에서의 최대 회절 피크의 강도 (a)와  $2\theta=18.6\pm 1^\circ$ 에서의 최대 회절 피크의 강도 (b)의 상대 강도비 (a)/(b)는 0.02 내지 0.5이다. 상대 강도비 (a)/(b)가 0.02 미만인 경우에는, 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물이 지나치게 적어 충분한 충방전 용량이 얻어지지 않고, 상대 강도비 (a)/(b)가 0.5를 초과하는 경우에는, 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물이 지나치게 많아 원활한 리튬 이온의 이동을 행할 수 없기 때문에, 충분한 충방전 용량이 얻어지지 않는다. 바람직한 상대 강도비 (a)/(b)는 0.02 내지 0.4이고, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.3이고, 더욱 바람직하게는 0.025 내지 0.2이다.
- [0026] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, (Li/(Ni+Co+Mn))이 몰비로 1.2 내지 1.7인 것이 바람직하다. (Li/(Ni+Co+Mn))이 1.2 미만이면 충전에 기여할 수 있는 리튬이 적어져 충전 용량이 낮아지고, 1.7을 초과하면 반대로 리튬이 많아져 방전 용량이 낮아진다. 보다 바람직하게는 1.25 내지 1.65, 더욱 바람직하게는 1.3 내지 1.6이다.
- [0027] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, Mn 함유량이 몰비로 Mn/(Ni+Co+Mn)이 0.55 이상이다. 이것을 하회하면 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는 화합물이 충분히 형성되지 않고, 충방전 용량이 저하된다. 바람직하게는 0.56 이상이고, 보다 바람직하게는 0.6 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.65 이상이다. 또한, 상한은 바람직하게는 0.95 정도이다.
- [0028] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, Ni 함유량이 몰비로 Ni/(Ni+Co+Mn)이 0 내지 0.45인 것이 바람직하다. 0.45를 초과하면 열 안정성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 0 내지 0.35이다.
- [0029] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, Co 함유량이 몰비로 Co/(Ni+Co+Mn)이 0 내지 0.45인 것이 바람직하다. 0.45를 초과하면 구조가 불안정해지기 때문에 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 0 내지 0.35이다.
- [0030] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, 붕소를 0.001 내지 3 중량% 함유한다. 붕소의 함유량이 0.001 중량% 미만인 경우, 상기 정극 활성 물질 입자 분말을 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 개선시킬 수 없다. 3 중량%를 초과하는 경우에는, 충방전 용량이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 바람직한 붕소의 함유량은 0.003 내지 2 중량%이고, 보다 바람직하게는 0.005 내지 1 중량%이고, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.5 중량%이다.
- [0031] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, BET법에 의한 비표면적이 0.05 내지 20 m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 m<sup>2</sup>/g이고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 4 m<sup>2</sup>/g이다.
- [0032] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, 일차 입자가 응집된 이차 입자를 포함하는 정극 활성 물질 입자 분말이며, 평균 일차 입경이 바람직하게는 3  $\mu\text{m}$  이하이고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1.5  $\mu\text{m}$ 이고, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.8  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0033] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말의 평균 이차 입경은, 바람직하게는 1 내지 50  $\mu\text{m}$ 이다. 평균 이차 입경이 1  $\mu\text{m}$  미만인 경우, 전해액과의 접촉 면적이 지나치게 많아짐으로써 전해액과의 반응성이 높아지고, 충전시의 안정성이 저하된다. 평균 입경이 50  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 전극 내의 저항이 상승하여, 충방전 레이트 특성이 저하된다. 보다 바람직한 평균 이차 입경은 2 내지 34  $\mu\text{m}$ 이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 26  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0034] 이어서, 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0035] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은, 미리 제작한 전이 금속을 포함하는 전구체 입자 분말과 붕소 화합물과 리튬 화합물을 혼합하고, 500 내지 1500  $^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 소성하여 얻을 수 있다.
- [0036] 본 발명에서의 전이 금속을 포함하는 전구체 입자 분말은, 소정의 농도의 니켈염, 코발트염, 망간염을 함유하는 혼합 용액과 알칼리 수용액을 반응조에 공급하고, pH가 7.5 내지 13이 되도록 제어하여, 오버 플로우한 현탁액을 오버 플로우관에 연결된 농축조에서 농축 속도를 조정하면서 반응조로 중순환하고, 반응조와 침강조 중의 전

구체 입자 농도가 0.5 내지 15 mol/l가 될 때까지 반응을 행하여 얻을 수 있다. 반응 후에는 통상법에 따라 수세, 건조, 분쇄를 행할 수 있다.

- [0037] 본 발명에서의 전이 금속을 포함하는 전구체 입자 분말로서는 특별히 한정되지 않으며, 각종 전이 금속 화합물을 사용할 수 있지만, 예를 들면 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 이들의 혼합물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 전이 금속의 수산화물이다.
- [0038] 본 발명에서의 전구체 입자 분말은 평균 입경이 1 내지 50  $\mu\text{m}$ , BET 비표면적이 3 내지 120  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명에 사용하는 붕소 화합물로서는 특별히 한정되지 않으며, 각종 붕소 화합물을 사용할 수 있지만, 예를 들면 삼산화이붕소, 붕산(오르토붕산), 메타붕산, 사붕산, 붕산리튬 등의 각종 붕산염 등을 들 수 있고, 붕산이 바람직하다. 붕소 화합물의 혼합 비율은 상기 전구체 입자에 대하여 0.02 내지 20 중량%인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명에 사용하는 리튬 화합물로서는 특별히 한정되지 않으며, 각종 리튬염을 사용할 수 있지만, 예를 들면 수산화리튬·일수화물, 질산리튬, 탄산리튬, 아세트산리튬, 브롬화리튬, 염화리튬, 시트르산리튬, 불화리튬, 요오드화리튬, 락트산리튬, 옥살산리튬, 인산리튬, 피루브산리튬, 황산리튬, 산화리튬 등을 들 수 있고, 탄산리튬이 바람직하다. 리튬 화합물의 혼합 비율은 상기 전구체 입자에 대하여 20 내지 120 중량%인 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 사용하는 리튬 화합물은 평균 입경이 50  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30  $\mu\text{m}$  이하이다. 리튬 화합물의 평균 입경이 50  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 전구체 입자와의 혼합이 불균일해져, 결정성이 양호한 복합 산화물 입자 분말을 얻는 것이 곤란해진다.
- [0042] 전이 금속을 포함하는 전구체 입자 분말, 붕소 화합물 및 리튬 화합물의 혼합 처리는, 균일하게 혼합할 수 있으면 건식, 습식 중 어떠한 것이어도 상관없다.
- [0043] 소성 온도는 500  $^{\circ}\text{C}$  내지 1500  $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 500  $^{\circ}\text{C}$  미만인 경우에는 Li와 Ni, Co, Mn의 반응이 충분히 진행되지 않고, 충분히 복합화되지 않는다. 1500  $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 경우에는 소결이 지나치게 진행되기 때문에 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 700 내지 1200  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위이고, 더욱 바람직하게는 800 내지 1050  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위이다. 소성시의 분위기는 산화성 가스 분위기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 통상의 공기이다. 소성 시간은 3 내지 30시간이 바람직하다.
- [0044] 본 발명에서 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은, 적어도 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 특정 비율로 갖는 화합물을 포함할 필요가 있다. 소성하여 얻어지는 화합물이 이러한 2종의 결정계를 특정 비율로 갖기 위해서는, 기본적으로 Mn 함유량이 몰비로 Mn/(Ni+Co+Mn)이 0.55 이상, 바람직하게는 0.55 내지 0.95의 범위가 되는 전구체 입자를 제조하는 것이 바람직하다. 전구체 입자의 Mn/(Ni+Co+Mn)을 상기 범위 내로 제조하는 방법으로서, 원료인 니켈염, 코발트염 및 망간염의 양을 조절하는 방법, 반응 용액의 pH를 조절하는 방법, 암모니아 등의 착화제를 조정하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 공간군 R-3m에 속하는 결정계는 상기한  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  화합물에서 유래하는 것이고, 공간군 C2/m에 속하는 결정계는 상기한  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 에서 유래하는 것이지만, 이들 화합물은 일련의 제조 방법으로 동시에 형성되는 것이며, 그의 비율은 기본적으로 상기한 바와 같이 전구체의 Mn 함유량으로 결정되는 것이다.
- [0045] 반응 용액의 pH를 조절하는 방법에서는 pH를 낮게 하면 피크 강도비 (a)/(b)는 작아지는 경향, 즉 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 이 적어지는 경향이 있다. 반대로 pH를 높게 하면 피크 강도비 (a)/(b)는 커지는 경향, 즉 C2/m에 속하는 결정계를 갖는  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 이 많아지는 경향이 있다.
- [0046] 반응 용액의 착화제를 조절하는 방법에서는 착화제를 적게 투입하면 피크 강도비 (a)/(b)는 작아지는 경향, 즉 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 이 적어지는 경향이 있다. 반대로 착화제를 많이 투입하면 피크 강도비 (a)/(b)는 커지는 경향, 즉 C2/m에 속하는 결정계를 갖는  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 이 많아지는 경향이 있다.
- [0047] 또한, 착화제로서는 암모늄 이온 공급체, 히드라진, 에틸렌디아민사아세트산, 니트리토삼아세트산, 우라실디아세트산, 디메틸글리옥심, 디티존, 옥신, 아세틸아세톤 또는 글리신으로부터 선택되는 1종 또는 2 이상을 사용할 수 있다.
- [0048] 또한, 소성 조건을 조정함으로써도 피크 강도비 (a)/(b)가 상이하며, 소성 온도가 높아지면 피크 강도비

(a)/(b)는 작아지는 경향, 즉 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 갖는  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 이 적어지는 경향이 있다. 반대로 소성 온도가 낮아지면 피크 강도비 (a)/(b)는 커지는 경향, 즉 C2/m에 속하는 결정계를 갖는  $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 이 많아지는 경향이 있다.

- [0049] 이어서, 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말을 함유하는 정극에 대하여 설명한다.
- [0050] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말을 함유하는 정극을 제조하는 경우에는, 통상법에 따라 도전제와 결합제를 첨가 혼합한다. 도전제로서는 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연 등이 바람직하고, 결합제로서는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등이 바람직하다.
- [0051] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말을 함유하는 정극을 사용하여 제조되는 이차 전지는, 상기 정극, 부극 및 전해질로부터 구성된다.
- [0052] 부극 활성 물질로서는, 리튬 금속, 리튬/알루미늄 합금, 리튬/주석 합금, 그래파이트나 흑연 등을 사용할 수 있다.
- [0053] 또한, 전해액의 용매로서는, 탄산에틸렌과 탄산디에틸의 조합 이외에 탄산프로필렌, 탄산디메틸 등의 카르보네이트류나, 디메톡시에탄 등의 에테르류 중 적어도 1 종류를 포함하는 유기 용매를 사용할 수 있다.
- [0054] 또한, 전해질로서는, 육불화인산리튬 이외에 과염소산리튬, 사불화붕산리튬 등의 리튬염 중 적어도 1 종류를 상기 용매에 용해하여 사용할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말을 함유하는 정극을 사용하여 제조한 이차 전지는, 후술하는 평가법에 서 초기 방전 용량이 200 mAh/g 이상이고, 보다 바람직하게는 높아질수록 바람직하다.
- [0056] <작용>
- [0057] 본 발명자들은 본 발명에서, 붕소 성분은 정극 활성 물질 입자 분말의 입자 표면에 존재하고, 입자 표면에 존재하는 Li-Mn-붕소 화합물의 상호 작용이 전해액과 정극계의 지나친 접촉을 억제함으로써, 사이클 특성이 향상되는 것으로 생각하고 있다.
- [0058] [실시예]
- [0059] 이어서, 본 발명을 이하의 실시예를 사용하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 이하의 실시예에서의 평가 방법을 나타낸다.
- [0060] BET 비표면적값은, 질소에 의한 BET법에 의해 측정하였다.
- [0061] 정극 활성 물질 입자 분말을 구성하는 원소, 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 붕소의 함유량은, 상기 정극 활성 물질 입자 분말을 산으로 용해하고, 「플라즈마 발광 분광 분석 장치 ICPS-7500((주)시마즈 세이사꾸쇼)」으로 측정하여 구하였다.
- [0062] 상의 동정 및 강도의 측정은, X선 회절 측정으로 행하였다. X선 회절 장치는 「X선 회절 장치 RINT-2000((주)리가쿠)」(관구(管球): Cu, 관 전압: 40 kV, 관 전류: 40 mA, 스텝 각도: 0.020°, 계수 시간: 0.6 s, 발산 슬릿: 1°, 산란 슬릿: 1°, 수광 슬릿: 0.30 mm)을 사용하였다.
- [0063] 입자의 평균 일차 입경 및 평균 이차 입경은 「에너지 분산형 X선 분석 장치 장착 주사 전자 현미경 SEM-EDX((주)히다치 하이테크놀로지)」를 사용하여 관찰함으로써 확인하였다.
- [0064] 정극 활성 물질 입자 분말을 사용하여 코인셀에 의한 충방전 특성 및 사이클 특성 평가를 행하였다.
- [0065] 우선, 정극 활성 물질로서 복합 산화물 84 중량%, 도전제로서 아세틸렌 블랙 4 중량% 및 그래파이트 KS-6 4 중량%, 결합제로서 N-메틸피롤리돈에 용해한 폴리불화비닐리덴 8 중량%를 혼합한 후, Al 금속박에 도포하여 150 °C에서 건조하였다. 이 시트를 16 mmφ로 편칭한 후, 1 t/cm<sup>2</sup>로 압착하고, 전극 두께를 50 μm로 한 것을 정극에 사용하였다. 부극은 16 mmφ로 편칭한 금속 리튬으로 하고, 전해액은 1 몰/l의 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 EC와 DMC를 1:2의 부피비로 혼합한 용액을 사용하여 CR2032형 코인셀을 제조하였다.
- [0066] 초기 충방전은, 25 °C에서 4.6 V까지 20 mA/g으로 충전한 후, 정압으로 전류값이 1/100가 될 때까지 충전하고, 방전을 2.0 V까지 20 mA/g으로 행하였다. 충방전의 전류 밀도를 40 mA/g으로 한 것 이외에는, 동일하게 2 사이클째 이후의 충방전도 행하였다.



- [0067] 실시예 1:
- [0068] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 50 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.2(±0.2)가 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 20시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0069] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 800 °C에서 5시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0070] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었으며, 피크 강도비 (a)/(b)가 0.11이었다.
- [0071] ICP 조성 분석의 결과, 각각 몰비로 Li/(Ni+Co+Mn)=1.33, Ni:Co:Mn=21.6:12.4:66(Mn/(Ni+Co+Mn)=0.66)이었으며, B=0.05 중량%였다. 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적은 3.5 m<sup>2</sup>/g이었다. 또한, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 상기 정극 활성 물질 입자 분말의 입자를 관찰한 결과, 평균 일차 입경이 0.07 μm인 일차 입자가 응집되어 평균 이차 입경이 12.1 μm인 이차 입자를 형성하고 있는 모습이 관측되었다.
- [0072] 실시예 2:
- [0073] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 45 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.6(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 60시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0074] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 850 °C에서 5시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0075] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0076] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0077] 실시예 3:
- [0078] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 55 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.0(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 20시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0079] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 1000 °C에서 11시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0080] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0081] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0082] 실시예 4:
- [0083] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 55 °C로 유지하였다. 또한, pH=9.0(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 70시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105

℃에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.

- [0084] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 780 ℃에서 6시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0085] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0086] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0087] 실시예 5:
- [0088] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 55 ℃로 유지하였다. 또한, pH=8.0(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 50 시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 ℃에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0089] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 1120 ℃에서 8시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0090] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0091] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0092] 실시예 6:
- [0093] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 55 ℃로 유지하였다. 또한, pH=9.1(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 110 시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 ℃에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0094] 얻어진 공침 전구체와 수산화리튬일수염 분말과 삼산화이붕소를 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 670 ℃에서 12시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0095] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0096] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0097] 실시예 7:
- [0098] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 40 ℃로 유지하였다. 또한, pH=8.6(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 140 시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 ℃에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0099] 얻어진 공침 전구체와 수산화리튬일수염 분말과 삼산화이붕소를 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 1310 ℃에서 2시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0100] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0101] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.

- [0102] 실시예 8:
- [0103] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 55 °C로 유지하였다. 또한, pH=10.1(±0.5)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 염산염 수용액과 4 M 수산화나트륨 수용액과 4 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 70시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0104] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 900 °C에서 6시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0105] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0106] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0107] 실시예 9:
- [0108] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 55 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.1(±0.5)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 염산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 240시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0109] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 900 °C에서 6시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0110] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0111] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0112] 실시예 10:
- [0113] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 45 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.3(±0.3)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Mn의 혼합 질산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 980시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0114] 얻어진 공침 전구체와 질산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 900 °C에서 6시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0115] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0116] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0117] 실시예 11:
- [0118] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 45 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.3(±0.3)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 질산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 50시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0119] 얻어진 공침 전구체와 질산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기

유통하에 950 °C에서 7시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.

- [0120] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0121] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0122] 실시예 12:
- [0123] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 45 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.3(±0.3)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Co, Mn의 혼합 질산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 40시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0124] 얻어진 공침 전구체와 질산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 950 °C에서 5시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0125] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0126] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0127] 실시예 13:
- [0128] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 50 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.4(±0.2)가 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 90시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0129] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 900 °C에서 6시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0130] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0131] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0132] 비교예 1:
- [0133] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 50 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.2(±0.2)가 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 110시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0134] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 850 °C에서 5시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0135] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0136] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0137] 비교예 2:
- [0138] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 50 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.2(±0.2)가 되도록

록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 30시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.

- [0139] 얻어진 공침 전구체와 수산화리튬일수염 분말을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 850 °C에서 5시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0140] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0141] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0142] 비교예 3:
- [0143] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 50 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.8(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 50시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0144] 얻어진 공침 전구체와 수산화리튬일수염 분말을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 780 °C에서 5시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0145] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0146] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0147] 비교예 4:
- [0148] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 50 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.2(±0.2)가 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 30시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0149] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 800 °C에서 9시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0150] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0151] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0152] 비교예 5:
- [0153] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 45 °C로 유지하였다. 또한, pH=11.3(±0.2)이 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co의 혼합 황산염 수용액과 4 M 수산화나트륨 수용액과 4 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 40시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0154] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 850 °C에서 10시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0155] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 C2/m에 속하는 결정계의 존재가 확인되지 않

왔다.

- [0156] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0157] 비교예 6:
- [0158] 밀폐형 반응조에 물을 14 L 넣고, 질소 가스를 유통시키면서 50 °C로 유지하였다. 또한, pH=8.4(±0.2)가 되도록, 교반하면서 연속적으로 1.5 M의 Ni, Co, Mn의 혼합 황산염 수용액과 0.8 M 탄산나트륨 수용액과 2 M 암모니아 수용액을 첨가하였다. 반응 중에는 농축 장치에 의해 여과액만을 계외로 배출하고, 고형분은 반응조에 체류시키면서 50시간 동안 반응한 후, 공침 생성물의 슬러리를 채취하였다. 채취한 슬러리를 여과, 수세하고, 105 °C에서 밤새 건조시켜 공침 전구체의 분말을 얻었다.
- [0159] 얻어진 공침 전구체와 탄산리튬 분말과 붕산을 칭량하여, 충분히 혼합하였다. 이것을 전기로를 사용하여 공기 유통하에 900 °C에서 6시간 동안 소성함으로써, 정극 활성 물질 입자 분말을 얻었다.
- [0160] X선 회절 측정의 결과, 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은 공간군 R-3m에 속하는 결정계와 공간군 C2/m에 속하는 결정계를 포함하고 있었다.
- [0161] 피크 강도비, Li/(Ni+Co+Mn) 몰비, Ni:Co:Mn 몰비, B의 중량%, 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적, 평균 일차 입경, 평균 이차 입경은 표 1에 나타낸다.
- [0162] 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 6에서 얻어진 정극 활성 물질의 다양한 특성을 표 1에 나타낸다.

표 1

	B (중량%) (N+Co+Mn)	Li/ (N+Co+Mn)	Ni/ (N+Co+Mn)	Co/ (N+Co+Mn)	Mn/ (N+Co+Mn)	피크 강도비 (g/g)	BET 비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	1차 입경 ( $\mu$ m)	2차 입경 ( $\mu$ m)	방전 용량 3회째 (mAh/g)	방전 용량 25회째 (mAh/g)	방전 용량 25회째/ 방전 용량 3회째 (%)
실시예1	0.050	1.33	0.216	0.124	0.660	0.110	3.5	0.07	12.1	240	229	95.4
실시예2	0.090	1.40	0.216	0.125	0.660	0.045	2.3	0.13	14.8	241	230	95.4
실시예3	0.320	1.58	0.213	0.123	0.664	0.030	0.4	0.75	11.7	238	226	95.0
실시예4	0.008	1.27	0.216	0.123	0.662	0.240	8.9	0.05	14.3	230	214	93.0
실시예5	0.940	1.63	0.211	0.121	0.667	0.022	0.2	1.21	13.6	231	214	92.6
실시예6	0.003	1.23	0.217	0.122	0.661	0.380	16.6	0.04	12.6	225	205	91.1
실시예7	1.800	1.89	0.202	0.114	0.683	0.021	0.2	2.84	14.1	222	202	91.0
실시예8	0.100	1.42	0.207	0.132	0.661	0.049	2.9	0.16	5.2	245	234	95.5
실시예9	0.100	1.46	0.067	0.301	0.632	0.023	2.1	0.15	20.8	240	229	95.4
실시예10	0.100	1.23	0.439	0.600	0.561	0.021	1.9	0.18	29.1	226	211	93.4
실시예11	0.110	1.36	0.111	0.120	0.769	0.088	1.3	0.19	15.1	253	241	95.3
실시예12	0.130	1.39	0.000	0.327	0.673	0.055	1.2	0.18	14.2	241	229	95.0
실시예13	0.210	1.41	0.244	0.600	0.756	0.080	1.7	0.12	18.3	240	229	95.4
비표예1	3.500	1.43	0.215	0.110	0.675	0.050	0.1	3.80	16.0	169	148	87.6
비표예2	0.000	1.34	0.215	0.123	0.662	0.047	2.1	0.12	12.2	239	201	84.1
비표예3	0.000	1.00	0.330	0.329	0.341	0.012	0.4	0.15	13.1	189	165	87.3
비표예4	0.110	1.34	0.331	0.328	0.340	0.015	0.2	0.19	12.8	188	154	81.9
비표예5	0.100	1.22	0.498	0.502	0.000	0.000	1.6	0.14	5.2	176	143	81.3
비표예6	0.110	1.26	0.225	0.262	0.513	0.020	1.6	0.22	13.5	198	172	86.9

[0163]

[0164]

실시예 1 내지 13에서 얻어진 정극 활성 물질 입자 분말은, 모두 3회째의 방전 용량이 200 mAh/g 이상이고, 25 회째의 방전 용량과 3회째의 방전 용량의 백분율이 90 % 이상이다. 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말 은, 공간균 2C/m의 결정 구조가 있음으로써 큰 방전 용량을 갖고, 첨가된 붕소에 의해 충방전시의 전해액과의 반응이 억제된 방전 용량 및 사이클 특성이 우수한 정극 재료이다.

[0165]

실시예 14:

[0166]

실시예 1의 샘플을 사용하여 통상 4.6 V 충전인 것을 4.55 V 충전으로 하고, 동일하게 평가를 행하였다.

[0167]

실시예 15:

[0168]

실시예 2의 샘플을 사용하여 통상 4.6 V 충전인 것을 4.45 V 충전으로 하고, 동일하게 평가를 행하였다.

[0169]

실시예 14 및 15에서 충전압을 변화시켰을 때의 사이클 특성을 표 2에 나타낸다.

표 2

	방전 용량 3회째 (mAh/g)	방전 용량 25회째 (mAh/g)	방전 용량 25회째/ 방전 용량 3회째 (%)
실시예 14	232	227	97.8
실시예 15	224	221	98.7

[0170]

[0171]

실시예 14 및 15에서는 충전 전압을 낮게 함으로써 보다 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0172]

이상의 결과로부터 본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질로서 유효하다는 것이 확인되었다.

**산업상 이용가능성**

[0173]

본 발명에 관한 정극 활성 물질 입자 분말은 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 향상되어 있기 때문에, 비수전해질 이차 전지용의 정극 활성 물질 입자 분말로서 바람직하다.

**도면**

**도면1**

