



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0098315
(43) 공개일자 2016년08월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018247
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월12일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년07월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/082996
- (87) 국제공개번호 WO 2015/088007
국제공개일자 2015년06월18일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-257908 2013년12월13일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키키가이샤 산도쿠
일본 658 효고켄 고베시 히가시나다쿠 후카에기타
마치 4초메 14반 34고
- (72) 발명자
마츠다 모토후미
일본 6580013 효고켄 고베시 히가시나다쿠 후카에
기타마치 4초메 14반 34고 가부시키키가이샤 산도쿠
내
- (74) 대리인
송봉식, 정삼영

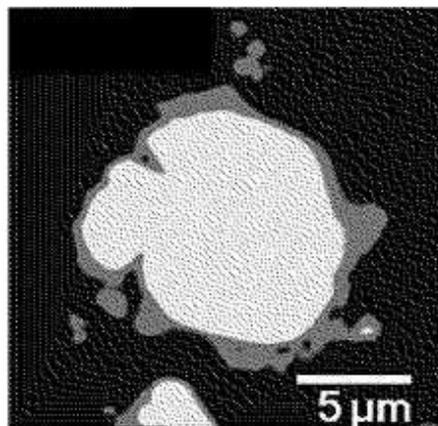
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 정극 활물질 분말, 이 분말을 갖는 정극 및 이차전지

(57) 요약

고전압하에서의 비수 전해질 이차전지의 사이클 특성을 향상시켜, 우수한 용량 유지율을 발휘시키는 것이 가능한 정극 활물질 분말 또는 정극을 제공한다. 본 발명의 정극 활물질 분말은, 식 (I) $Li_{x-w}Na_wCo_{1-y}MyO_{2+z}$ ($0.950 \leq x \leq 1.100$, $0 < y \leq 0.050$, $-0.1 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq w \leq 0.020$. M: 희토류 원소, Ti, Zr, Mo, Mn, Ni, Cu, Al, Ga 등)의 조성을 가지며, 리튬 함유 복합 산화물 영역과, Li 이온 전도성 산화물 영역으로 이루어지는 코어/셀 구조로서, 코어가 Li, Co 및 산소를 포함하고, 식 (II) ((셀의 외표면에서의 Co 농도)/(코어/셀 구조의 셀 경계에서의 Co 농도)) $\times 100$ 에 의해 산출되는 Co 농도가 90% 이하, 또한 셀이 코어의 적어도 일부를 피복한 La, Ti, Co 및 산소를 포함하는 아몰포스층이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

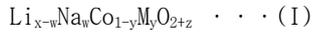
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

식 (I):



(식 (I) 중, x, y, z 및 w는, 각각, $0.950 \leq x \leq 1.100$, $0 < y \leq 0.050$, $-0.1 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq w \leq 0.020$ 이다. M은 K, Mg, Ca, Y, 희토류 원소, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, N, P, S, F, Cl로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 나타낸다.)

로 표시되는 조성을 갖고, 코어로서의 리튬 함유 복합 산화물 영역과, 셸로서의 Li 이온 전도성 산화물 영역으로 이루어지는 코어/셸 구조의 정극 활물질 분말로서,

상기 코어가 Li, Co 및 산소를 포함하고, 식 (II):

$$\left(\frac{\text{셸의 외표면에서의 Co 농도}}{\text{코어/셸 구조의 셸 경계에서의 Co 농도}} \right) \times 100 \cdots \text{(II)}$$

에 의해 산출되는 Co 농도가 90% 이하이며, 또한

상기 셸이 상기 코어의 적어도 일부를 피복한 La, Ti, Co 및 산소를 포함하는 아몰포스층인 비수 전해질 이차전지용의 정극 활물질 분말.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 아몰포스층의 두께가 5~2000nm인 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

식 (III):

$$\left(\frac{\text{코어/셸 구조의 셸 경계에서의 La 농도}}{\text{셸의 외표면에서의 La 농도}} \right) \times 100 \cdots \text{(III)}$$

에 의해 산출되는 La 농도가 5% 이하인 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 La 농도가 0인 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

식 (IV):

$$\left(\frac{\text{코어/셸 구조의 셸 경계에서의 Ti 농도}}{\text{셸의 외표면에서의 Ti 농도}} \right) \times 100 \cdots \text{(IV)}$$

에 의해 산출되는 Ti 농도가 5% 이하인 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

코어의 Co 농도 A와 셸의 Co 농도 B의 비(A/B)가 1.1~5.0인 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 셀이 알칼리 금속 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 코어가 Na를 포함하는 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 코어가 희토류 원소를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
비표면적이 $0.1 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 정극 활물질 분말.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 정극 활물질 분말, 도전제 및 결합제를 함유하는 비수 전해질 이차전지용의 정극.

청구항 12

제 11 항에 기재된 정극, 부극, 비수 전해질 및 세퍼레이터를 구비한 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고전압 충전에서도 우수한 용량 유지율을 나타내는 이차전지에 유용한 비수 전해질 이차전지용의 정극 활물질 분말, 이 분말을 사용한 비수 전해질 이차전지용의 정극 및 비수 전해질 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비수 전해질 이차전지인 리튬 이온 전지는 소형화, 경량화, 고성능화가 진행되는 비디오 카메라, 휴대형 오디오 플레이어, 휴대전화, 노트북 등의 휴대용 전자기기의 배터리로서 널리 사용되고 있다. 이들 전자기기에서는, 또한 고용량, 고수명의 리튬 이온 전지가 항상 요구되고 있다. 한편, 최근 이들 휴대기기의 사용 환경의 변화에 따라, 요구되는 특성도 변화되어 오고 있다. 특히 최근, 보다 많은 전지 용량을 얻기 위한 조건의 하나인 4.3V 이상의 고전압 충전을 행해도, 안정적으로 사용할 수 있는 전지가 요구되고 있다.

[0003] 이러한 고전압 조건하에서는 리튬 이온 전지의 정극은 통상보다도 빨리 열화되어 버린다. 이것은 정극 활물질과 전해액이 반응하여 정극 활물질의 열화가 일어나, 전지의 수명 즉 사이클 특성의 저하를 야기하기 때문이다.

[0004] 상기 문제의 해결 방법의 하나로서 정극 활물질과 전해액이 직접 접촉하는 것을 회피하는 것이 생각되었다. 이러한 접촉을 회피하는 수단으로서, 예를 들면, 정극 활물질의 표면에 산화물 등의 피복재를 설치함으로써 정극 활물질과 전해액의 반응을 억제하는 방법이 알려져 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, Zr, Al, Si, Ti, La, Y, Sn, Zn, Mg, Ca 및 Sr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 산화물 중 1 또는 2 이상의 층으로 피복된 정극 활물질이 제안되어 있다.

[0006] 특허문헌 2에는, Li 원소와, Ni, Co, 및 Mn으로부터 선택되는 적어도 1종의 전이금속 원소를 포함하는 리튬 함유 복합 산화물 입자의 표면에, Zr, Ti, Sn, Mg, Ba, Pb, Bi, Nb, Ta, Zn, Y, La, Sr, Ce, In 및 Al로부터 선

택되는 적어도 1종의 금속 원소의 산화물의 미립자를 부착시킨 정극 활물질이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특개 2001-313034호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특개 2012-138197호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 이것들에 개시된 기술에서는, 충전 상한 전압이 4.5V 이상, 특히 4.5V를 초과하는 고전압하에서의 사이클 특성이 충분하다고는 할 수 없어, 그 전지 용량 유지율이 대폭 저하된다고 하는 문제가 있다.
- [0009] 본 발명의 과제는, 고전압하에서의 비수 전해질 이차전지의 사이클 특성을 향상시켜, 우수한 용량 유지율을 발휘시키는 것이 가능한 정극 활물질 분말 또는 정극을 제공하는 것에 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 과제는, 고전압 충전을 반복한 경우이더라도, 용량 유지율이 높아, 우수한 사이클 특성을 나타내는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명에 의하면, 식 (I):
- [0012] $Li_{x-w}Na_wCo_{1-y}M_yO_{2+z} \cdots (I)$
- [0013] (식 (I) 중, x, y, z 및 w는, 각각, $0.950 \leq x \leq 1.100$, $0 < y \leq 0.050$, $-0.1 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq w \leq 0.020$ 이다. M은 K, Mg, Ca, Y, 희토류 원소, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, N, P, S, F, Cl로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 나타냄)
- [0014] 로 표시되는 조성을 가지며, 코어로서의 리튬 함유 복합 산화물 영역과, 셀로서의 Li 이온 전도성 산화물 영역으로 이루어지는 코어/셀 구조의 정극 활물질 분말로서,
- [0015] 상기 코어가 Li, Co 및 산소를 포함하고, 식 (II):
- [0016] $((\text{셀의 외표면에서의 Co 농도})/(\text{코어/셀 구조의 셀 경계에서의 Co 농도})) \times 100 \cdots (II)$
- [0017] 에 의해 산출되는 Co 농도가 90% 이하이며, 또한
- [0018] 상기 셀이 상기 코어의 적어도 일부를 피복한 La, Ti, Co 및 산소를 포함하는 아몰포스층인 비수 전해질 이차전지용의 정극 활물질 분말(이하, 본 발명의 정극 활물질 분말 또는 본 발명의 분말로 약칭하는 경우가 있음)이 제공된다.
- [0019] 또한 본 발명에 의하면, 본 발명의 정극 활물질 분말, 도전제 및 결합제를 함유하는 비수 전해질 이차전지용의 정극(이하, 본 발명의 정극으로 약칭하는 경우가 있음)이 제공된다.
- [0020] 또한 본 발명에 의하면, 본 발명의 정극, 부극, 비수 전해질 및 세퍼레이터를 구비한 이차전지가 제공된다.
- [0021] 또한 더욱이 본 발명에 의하면, 상기 식 (I)로 표시되는 조성을 갖고, 코어로서의 리튬 함유 복합 산화물 영역과, 셀로서의 Li 이온 전도성 산화물 영역으로 이루어지는 코어/셀 구조이며, 상기 코어가 Li, Co 및 산소를 포함하고, 상기 식 (II)에 의해 산출되는 Co 농도가 90% 이하이며, 또한 상기 셀이 상기 코어의 적어도 일부를 피복한 La, Ti, Co 및 산소를 포함하는 아몰포스층인 정극 활물질 분말의 비수 전해질 이차전지를 제조하기 위한 사용이 제공된다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 정극 활물질 분말 및 본 발명의 정극은 상기 구성, 특히, 본 발명의 분말로서 특정 조성을 갖는 코어

/셀 구조를 채용하고, 또한 셀의 조직을 아몰포스로 하고 있으므로, 구조안정성이 우수하고, 비수 전해질 이차 전지에 채용한 경우에도, 전해액과의 반응이 저감된다. 따라서, 이러한 비수 전해질 이차전지는 고전압 충전에서도 정극 활물질의 열화가 억제되어, 높은 용량 유지율을 확보하여, 사이클 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 실시예 1, 2, 5 및 비교예 2에서 조제한 정극 활물질 분말의 X선 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 2는 실시예 1에서 조제한 정극 활물질 분말의 EPMA에 의한 단면 이미지(COMPO 이미지)의 사본이다.
- 도 3은 실시예 4에서 조제한 정극 활물질 분말의 셀부에서의, La, Ti 및 Co의 농도 구배를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명의 정극 활물질 분말은 상기 식 (I)로 표시되는 조성을 갖고, 코어로서의 특정 리튬 함유 복합 산화물 영역과, 셀로서의 특정 Li 이온 전도성 산화물 영역으로 이루어지는 코어/셀 구조의 분말이며, 비수 전해질 이차전지에 유용하다.
- [0026] 식 (I)에서, x, y, w 및 z로 표시되는 값은 원소의 함유 비율을 몰비로 나타내는 값이다.
- [0027] x는 Li 원소와 Na 원소의 합계량을 나타낸다. x의 범위는 $0.950 \leq x \leq 1.100$, 바람직하게는 $0.980 \leq x \leq 1.050$ 이다. x가 0.950 미만의 경우, 이차전지에 있어서, Li 이온의 탈리 상태에서의 안정성, 특히 연속 충전 특성이 저하될 우려가 있고, 1.100을 초과하는 경우에는, 충방전 용량 및 사이클 특성이 저하될 우려가 있다.
- [0028] 식 (I)에서, (x-w)는 Li 원소량을 나타낸다. 이 Li 원소량은 이차전지에 사용하여 충방전 했을 때, 디인터칼레이션 또는 인터칼레이션에 의해 변동한다. Li 원소량이 양론비보다 많은 경우에는 Li 이온 탈리 상태에서의 안정성이 향상되고, 양론비보다 약간 적은 경우에는 충방전 용량 및 사이클 특성이 향상되는 경향이 있다. 안정성과 용량 유지율을 양립시켜 사이클 특성을 향상시키기 위하여, (x-w)의 범위는 $0.930 \leq (x-w) \leq 1.080$ 이 바람직하고, $0.960 \leq (x-w) \leq 1.030$ 이 보다 바람직하다.
- [0029] 식 (I)에서, w는 Na 원소량을 나타낸다. 이 Na는, 본 발명의 분말에서의 코어에 있어서, Li 이온이 탈리한 상태가 되는 충전시에, 이 코어의 결정구조의 붕괴를 억제할 수 있다. 이것은 Na 이온이 Li 이온에 비해 이동도가 작아 전압 인가에 의한 추출에 시간을 요하여, 결정구조의 붕괴를 억제하여, 충전시의 내구성을 향상시키기 때문에 추측된다. 따라서, 본 발명의 분말에서는, 특히, 코어에 Na 원소를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 w량을 최적화함으로써, 특히 연속 충전시나 4.3V 이상의 고전압 충전시에 있어서의 Li 이온의 탈리에 의한 코어의 결정구조의 붕괴를 억제할 수 있어, 이차전지의 안전성이나 안정성에 기여한다.
- [0031] Na는 Li와 비교하여 이온반경이 크기 때문에, Li의 일부를 Na로 치환하면 층간이 확대된다. 이것은 분말 X선 회절(XRD)에서 관찰되는 피크가 Na를 포함하지 않는 재료와 비교하면 저각측으로 시프트되어 있는 것으로 확인할 수 있다. w의 범위는 $0 \leq w \leq 0.020$, 바람직하게는 $0 < w \leq 0.020$, 더욱 바람직하게는 $0.002 \leq w \leq 0.018$ 이다. w가 0.020을 초과하면, Na 과다가 되고, 코어의 결정구조의 유지 효과가 저하되어, 이차전지에 있어서 전지 특성에 악영향을 끼칠 우려가 있다.
- [0032] 식 (I)에서, y는 M 원소량을 나타내고, Co 원소와 M 원소의 합계가 1이 된다. 이 M 원소는 K, Mg, Ca, Y, 희토류 원소, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, N, P, S, F, Cl로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 나타낸다. M 원소는 함유하지 않아도 되지만, 여러 전지 특성을 개선할 목적으로 함유시킬 수 있고, 또는 불가피적 불순물로서 함유시킬 수도 있다. y의 범위는 $0 < y \leq 0.050$, 바람직하게는 $0.005 \leq y \leq 0.030$ 이다. 0을 초과하는 양의 M 원소가 포함됨으로써, 코어의 결정구조의 안정성이 향상된다. 한편, M이 0.050을 초과하면, 이차전지에 있어서 충방전 용량이 저하되는 경우가 있다.
- [0033] 식 (I)에서, (1-y)는 Co 원소량을 나타낸다. (1-y)의 범위는 $0.95 \leq 1-y < 1.00$ 이다.
- [0034] 또한 (2+z)는 산소 원소량을 나타낸다. z의 범위는 $-0.1 \leq z \leq 0.1$ 이며, Li 원소, Co 원소 및 M 원소의 함유량에

의해 그 범위가 결정된다.

- [0035] 코어/셸 구조인 본 발명의 분말에 있어서, 코어로서의 리튬 함유 복합 산화물 영역은 Li, Co 및 산소를 포함한다. 본 발명의 분말을 이차전지에 채용한 경우, Li 이온의 흡장 및 방출 작용을 나타내는 인터칼레이션 물질, 즉 정극 활물질로서는 상기 코어에 포함되는 Li, Co 및 산소에 의해, 결정질이고 적층 형상의 LiCoO₂가 통상 형성된다.
- [0036] 상기 LiCoO₂에서, Li 원소는 그 일부가 Na 원소에 의해 치환되어 있어도 된다. 요컨대, 코어는 Na 원소를 포함하고 있어도 된다. 이 Na 원소의 치환량은 통상 0.020몰 이하가 바람직하다.
- [0037] LiCoO₂에서, Co 원소의 일부는 K, Mg, Ca, Y, 희토류 원소, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, N, P, S, F, Cl로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 원소, 특히, K, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, N, P, S, F, Cl로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 원소로 치환되어 있어도 된다. 요컨대, 코어는 이들 치환 원소의 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 이들 치환 원소의 합계 치환량은 통상 0.050몰 이하가 바람직하다.
- [0038] 본 발명의 분말에 있어서 코어는 Li, Co 및 산소 이외에 상기 Li 원소의 치환 원소 및/또는 Co 원소의 치환 원소를 포함하고 있어도 된다.
- [0039] 상기 코어에 있어서, Li 원소의 몰량 또는 Li 원소와 Na 원소의 합계 몰량은 Co 원소의 몰량, 혹은 Co 원소와 상기 Co 원소의 치환 원소의 합계 몰량 1몰에 대하여 0.950~1.100몰이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 분말에 있어서 셸은 상기 코어의 적어도 일부를 피복한 La, Ti, Co 및 산소를 포함하는 아몰포스층이다. 여기에서, 「코어의 적어도 일부를 피복했다」란 통상 코어의 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 80~100% 피복한 것을 의미한다. 셸은 상기 코어에 포함되는 LiCoO₂ 등의 인터칼레이션 물질에 있어서 흡장·방출되는 Li 이온 등이 통과할 수 있는 Li 이온 전도성 산화물 영역을 형성한다. 이 Li 이온 전도성 산화물 영역은 전술한 바와 같이 코어의 적어도 일부를 아몰포스층으로서 피복하고 있으므로, 본 발명의 분말을 이차전지의 정극에 채용한 경우, 코어와 전해질 용액의 직접적인 접촉을 보다 효과적으로 방지할 수 있어, 이차전지의 충방전의 반복에 의한 본 발명의 분말의 열화를 충분히 억제할 수 있다. 일반적으로, 정극 활물질 분말과 전해질 용액의 접촉에 의한 열화는 이차전지에 있어서의 충전 전압이 높을수록 발생하기 쉬우므로, 본 발명의 분말은 이러한 고전압 충전에 의한 열화도 유효하게 억제할 수 있다.
- [0041] 상기 셸을 구성하는 아몰포스층의 두께(평균 층 두께)는 5nm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10nm 이상이며, 또한 2000nm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000nm 이하이다. 5nm 미만에서는, 코어와 전해질 용액의 직접적인 접촉 방지가 불충분하여, 정극 활물질의 열화 억제가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있고, 2000nm를 초과하면, 셸 외표면에서의 이온 전도 저항이 커져, 방전 전압이 저하될 우려가 있다.
- [0042] 여기에서, 아몰포스층의 두께란 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치(PHI5000 VersaProbe II, 울박·파이(주)제)를 사용하여, 에칭을 행하면서 깊이 방향으로 La 또는 Ti를 정량 분석했을 때, La 또는 Ti 검출값이 코어에 있어서의 La 또는 Ti 조성값과 동등하게 되는 에칭 깊이이다. 깊이의 정량은 SiO₂ 시료를 소정의 깊이까지 에칭했을 때의 조건으로부터 환산하여 구했다. 셸이 비교적 두꺼워, 상용의 조건에서는 셸과 코어의 경계까지 에칭하는 것이 곤란한 경우, La 또는 Ti의 검출값의 감소 경향으로부터 근사식을 구하고 외삽함으로써 두께를 추정해도 된다. 단, 외삽을 사용하여 두께를 추정하는 경우에는, 예를 들면, SEM 관찰 등 다른 수법에 의한 측정이나 관찰을 행하여, 추정값의 타당성을 검증하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 아몰포스는 X선 회절 장치(가부시키가이샤 리카쿠제, Ultima IV)를 사용한 분말 X선 회절(XRD)에 의해, 32.5±1.0° 에 회절 피크가 검출되지 않거나, 또는 검출되었다고 해도 그 회절강도가 극히 작은 것을 의미한다. 여기에서, 극히 작다는 것은, 백그라운드 부분을 뺀 회절 피크 강도를 비교한 경우, 그 회절 피크 강도가 LiCoO₂의 (003)면에서의 피크의 피크 강도의 3% 이하인 것을 말하는 것으로 한다.
- [0044] 셸의 조직이 아몰포스임으로써, 이차전지에 있어서의 충방전에 따라 팽창·수축하는 코어와 셸의 차응력이 완화되어, 코어에 대한 셸의 밀착성 및 내구성이 향상되어, 사이클 특성이 향상된다.
- [0045] 셸인 아몰포스층은 La, Ti, Co 및 산소를 포함하는 Li 이온 전도성 산화물 영역이지만, 필요에 따라, Li, Na, K 등의 알칼리 금속 원소를 함유해도 된다. 셸의 조성은 상기 식 (I)로 표시되는 본 발명의 분말 조성 등을 감안

하여 적당히 결정된다.

- [0046] 셀에 있어서 Co는 상기 식 (II)에 의해 산출되는 Co 농도(at%)가 90% 이하가 되도록 분포되어 있고, 바람직하게는 코어/셀 구조의 셀 경계로부터 셀 외표면을 향하여 Co량이 점차 감소되는 농도 구배를 갖는다. 이러한 농도 구배를 가짐으로써 코어/셀 구조의 계면에서의 저항 및 팽창·수축률의 차에 의한 박리가 완화된다.
- [0047] 셀에 있어서 La는 식 (III):
- [0048] (코어/셀 구조의 셀 경계에서의 La 농도/셀의 외표면에서의 La 농도) $\times 100 \cdots$ (III)
- [0049] 에 의해 산출되는 La 농도(at%)가 5% 이하, 특히 0%가 되도록 분포되어 있는 것이 바람직하고, 셀 외표면으로부터 코어/셀 구조의 셀 경계를 향하여 점차 감소되는 농도 구배를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 여기에서, 식 (III)에 의해 산출되는 La 농도(at%)가 상기 0%가 되도록 분포되어 있는 것은, 상술의 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치를 사용한 아몰포스층의 두께 측정에 있어서, 코어/셀 구조의 경계 결정에 이용할 수 있다.
- [0050] 이러한 농도 구배를 가짐으로써 코어/셀 구조의 계면에서의 저항 및 팽창·수축률의 차에 의한 박리가 완화된다.
- [0051] 셀에 있어서 Ti는 식 (IV):
- [0052] (코어/셀 구조의 셀 경계에서의 Ti 농도/셀의 외표면에서의 Ti 농도) $\times 100 \cdots$ (IV)
- [0053] 에 의해 산출되는 Ti 농도(at%)가 5% 이하, 특히 0.1~5%가 되도록 분포되어 있는 것이 바람직하고, 셀 외표면으로부터 코어/셀 구조의 경계를 향하여 점차 감소되는 농도 구배를 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- [0054] 이러한 농도 구배를 가짐으로써 코어/셀 구조의 계면에서의 저항 및 팽창·수축률의 차에 의한 박리가 완화된다.
- [0055] 본 발명의 정극 활물질 분말에 있어서, 코어로서의 리튬 함유 복합 산화물 영역과, 셀로서의 Li 이온 전도성 산화물 영역의 비율은 이 코어에 대한 셀의 피복량으로부터 결정할 수 있다. 이러한 셀의 피복량은, 예를 들면, 본 발명의 분말에 있어서의 후술하는 제조에 기초하여 추측할 수 있다. 구체적으로는, 이 제조에서 조제한 코어 전구체 입자에, 셀용 원재료를 코팅할 때의 주요 원소의 첨가량으로부터 환산하여 추측할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 정극 활물질 분말에 있어서, 코어 중의 Co 농도 A(at%)와, 셀 외표면에 있어서의 Co 농도 B의 비 (A/B)는 1.1~5.0이 바람직하고, 2.0~5.0이 보다 바람직하고, 2.3~4.5가 특히 바람직하다. 농도비(A/B)가 5.0을 초과하면, 이차전지에 있어서의 충방전에 따라 팽창·수축하는 코어와 셀과의 응력차를 완화할 수 없어 사이클 특성이 저하될 우려가 있고, 1.1 미만에서는, 본 발명의 정극 활물질 분말 표면의 Co량이 지나치게 많아지기 때문에, 이차전지에 있어서의 전해질 용액과의 반응 억제가 충분하게 얻어지지 않아, 사이클 특성이 저하될 우려가 있다.
- [0057] 본 발명의 정극 활물질 분말의 비표면적은 바람직하게는 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며, 또한 바람직하게는 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 보다 바람직하게는 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다. 당해 범위의 비표면적을 가짐으로써, 정극 활물질 분말과 전해질 용액의 충분한 접촉 면적을 확보할 수 있고, Li 이온의 탈리 및 삽입의 효율을 향상시킬 수 있어, 평균 전압을 향상시킬 수 있다. 비표면적이 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 미만에서는, Li 이온의 이동저항이 커 전지 특성이 저하되고, $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 을 초과하면, 전극 밀도가 저하될 우려가 있다.
- [0058] 여기에서, 비표면적은 질소 가스 흡착에 의한 BET법에 기초하여 측정할 수 있다. 측정 장치로서는, 예를 들면, MOUNTECH사제의 「Macsorb HM-1210」을 들 수 있다.
- [0059] 본 발명의 정극 활물질 분말의 입경은 평균 입경(D50)으로서 통상 $1\sim 40\mu\text{m}$, 바람직하게는 $2\sim 25\mu\text{m}$ 이다.
- [0060] 이러한 평균 입경은 레이저 회절법에 의한 입도 분포 측정에 의해 구할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 정극 활물질 분말을 제조하는 방법은 본 발명의 분말이 얻어지면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 코어로서의 리튬 함유 복합 산화물 영역을 형성할 때에 사용하는 코어 전구체 입자를 조제하고, 다음에 코어 전구체 입자의 적어도 일부를 덮도록, 셀용 원재료를 코팅한 후, 소성하는 방법을 들 수 있다.
- [0062] 상기 코어 전구체 입자는, 예를 들면, 리튬원이 되는 리튬 화합물, 코발트원이 되는 코발트 화합물 및 필요에 따라 사용하는 소듐원이 되는 소듐 화합물 및/또는 M원이 되는 M 화합물을 혼합하고, 소성하는 방법에 의해 얻

을 수 있다. 여기에서, M은 상기 식 (I) 중의 M 원소이다.

- [0063] 리튬 화합물로서는, 예를 들면, 수산화 리튬, 염화 리튬, 질산 리튬, 탄산 리튬, 또는 황산 리튬 등의 무기염, 폼산 리튬, 아세트산 리튬, 또는 옥살산 리튬 등의 유기염을 들 수 있다.
- [0064] 코발트 화합물로서는, 예를 들면, 코발트의, 산화물, 수산화물, 탄산염, 또는 옥시 수산화물을 들 수 있고, 특히 코발트의 산화물이 바람직하다. 또한, 코어의 형상은 코발트 화합물의 형상을 거의 계승한다. 따라서, 코어 전구체 입자의 형상, 입경, 입도 분포 등을 원하는 것으로 하기 위해서는, 이들 입자 성장에 대응하는 성상을 갖는 원료 코발트 화합물을 선정하는 것이 바람직하다.
- [0065] 소듐 화합물로서는, 예를 들면, 수산화 소듐, 염화 소듐, 질산 소듐, 탄산 소듐, 또는 황산 소듐 등의 무기염, 폼산 소듐, 아세트산 소듐, 또는 옥살산 소듐 등의 유기염을 들 수 있다.
- [0066] M 화합물로서는 선택되는 M 원소에 따라 다르지만, 예를 들면, M을 함유하는 산화물, 수산화물, 탄산염, 황산염, 질산염, 할로젠화물, 또는 M을 함유하는 가스를 들 수 있다.
- [0067] 코어 전구체 입자의 제조에서는 우선 리튬 화합물, 코발트 화합물 및 소망에 따라 소듐 화합물, M 화합물을 각각 소정량 칭량하여 혼합한다. 혼합은 볼밀 등을 사용하는 공지의 방법에 의해 행할 수 있지만, 분산성을 높이기 위하여, 고속 교반형 믹서로 행하는 것이 바람직하다.
- [0068] 이어서, 얻어진 혼합물의 소성을 행한다. 소성은 대차로, 킬른로, 메시벨트로 등을 사용하여 공지의 방법에 의해 행할 수 있다. 소성은 통상 950~1050℃에서 1~24시간의 조건으로 행한다. 소성 온도는 바람직하게는 1030~1050℃이다. 또한 당해 소성 온도보다 저온에서 가소성한 후, 본소성의 온도까지 승온하거나, 본소성후, 그것보다 낮은 온도에서 어닐링하거나 할 수도 있다. 가소성 또는 어닐링하는 경우의 조건은 500~800℃에서 30분~6시간 정도가 바람직하다.
- [0069] 전술한 바와 같이 Li, Na, Co, M 원소를 각각 별개의 화합물을 사용하여 혼합 및 소성하는 이외에, Co, M 원소를 공침법 등에 의해 복합화한 복합 화합물을 사용하고, Li 화합물 및 소망에 따라 Na 화합물과 혼합하고, 소성하는 방법도, 코어 전구체 입자의 제작으로서 바람직하게 행해진다.
- [0070] 다음에, 예를 들면, 상기 코어 전구체 입자의 적어도 일부를 셀용 원재료로 피복하고, 소성하는 방법에 의해 본 발명의 분말을 얻을 수 있다. 이러한 방법으로서 개략 이하의 공정을 예시할 수 있지만 이것에 한정되지 않는다.
- [0071] (공정 1)
- [0072] 질산 란타넘 등의 La의 질산염 및 황산 타이탄일 등의 Ti의 황산염을 순수에 용해시켜, 용액 (1)을 조제한다.
- [0073] (공정 2)
- [0074] pH 조정용의 탄산 소듐 수용액 (2)를 조제한다.
- [0075] (공정 3)
- [0076] 용액 (2)를 교반하면서, 코어 전구체 입자를 가하여 분산액 (1)을 조제한다.
- [0077] (공정 4)
- [0078] 분산액 (1)에 용액 (1)을 적하에 의해 서서히 첨가하여 분산액 (2)를 조제한다. 이 때, 적하 종료 후, 분산액 (2)의 3분간의 pH 변화량이 ±0.01 이내로 안정되는 것을 확인한다.
- [0079] (공정 5)
- [0080] 분산액 (2)를 여과하고, 얻어진 케이크를 순수로 세정한다.
- [0081] (공정 6)
- [0082] 세정 후의 케이크를, 아몰포스층의 셸이 형성되는 소성 조건으로 소성함으로써, 본 발명의 정극 활물질 분말을 얻는다.
- [0083] (공정 6)에 있어서의 소성 조건은 바람직하게는 소성 온도 550℃ 이상, 700℃ 이하에서, 1~24시간 소성하는 조건이다.

- [0084] 상기 공정 4~6에서, 형성되는 셀에 코어 전구체 입자의 Co의 일부가 이동함으로써, Co를 포함하는 셀이 형성된다. 또한, 셀에는 용액 (1)에 Co 화합물을 용해시켜 도입된 Co가 포함되어 있어도 된다.
- [0085] 공정 4~6에서, 형성되는 셀에 소량의 Li가 코어 전구체 입자로부터 이동하는 경우도 있다.
- [0086] 얻어진 정극 활물질 분말은 세정해도 된다. 특히 Na를 함유하는 정극 활물질 분말의 경우에는, 세정함으로써 산화물의 층 사이에 전부 고용할 수 없었던 Na를 제거할 수 있다. 이것에 의해 이차전지에 사용한 경우에 전해질 용액 중에 용출되는 Na 이온을 줄여, 전해질 용액 중에서 발생하는 리튬 이온의 이동을 저해하는 부반응을 억제할 수 있어, Na에 의한 충방전 특성의 저하를 최소한으로 할 수 있다.
- [0087] 다음에 본 발명의 비수 전해질 이차전지용의 정극에 대해 설명한다.
- [0088] 본 발명의 정극은 본 발명의 정극 활물질 분말, 도전제 및 결합제를 함유한다. 본 발명의 정극 활물질 분말을 함유함으로써 이차전지로 했을 때에, 이 본 발명의 분말에 있어서의 코어와 전해질 용액의 접촉이 저감되어, 전해질 용액과의 반응을 억제할 수 있다.
- [0089] 도전제로서는 천연 흑연, 인조 흑연, 케첸 블랙 및 아세틸렌 블랙 등의 탄소질체를 들 수 있다.
- [0090] 결합제로서는 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리불화바이닐리덴 등의 불소계 수지, 폴리아세트산바이닐, 폴리메틸메타크릴레이트, 에틸렌-프로필렌-부타다이엔 공중합체, 스타이렌-부타다이엔 공중합체, 아크릴로나이트릴-부타다이엔 공중합체 및 카복시메틸셀룰로스 등을 들 수 있다.
- [0091] 본 발명의 정극을 제조하는 방법은, 예를 들면, 본 발명의 정극 활물질 분말, 도전제 및 결합제를 분산매와 혼합, 슬러리화 하여 전극판에 도포, 건조 후, 롤러로 압연, 소정의 치수로 재단하는 공지의 방법을 채용할 수 있다. 상기 슬러리화에 있어서, 본 발명의 정극 활물질 분말을 사용함으로써, 정극 활물질 분말, 도전제 및 결합제가 균일하게 분산되어, 적당한 유동성 및 경시 변화가 적은 전극 슬러리가 얻어진다.
- [0092] 본 발명의 정극의 두께는 40~120 μm 가 바람직하다.
- [0093] 분산매로서는, 예를 들면, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌옥사이드, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 아세트산 메틸, 아크릴산 메틸, 디에틸트리아민, 다이메틸폼아마이드, 또는 다이메틸아세트아마이드를 들 수 있다.
- [0094] 전극판으로서의 다공성이나 무공의 도전성 기관이 사용된다. 당해 도전성 기관으로서, 예를 들면, Al, Cu, Ti, 또는 스테인리스제의 금속박을 들 수 있다. 특히, 10~30 μm 두께의 알루미늄 금속박이 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 이차전지는 본 발명의 정극, 부극, 비수 전해질 및 세퍼레이터를 구비하는 비수 전해질 이차전지이다. 특히, 본 발명의 정극을 사용함으로써 충방전 사이클 시의 본 발명의 분말에 있어서의 결정 구조나 조직이 안정하기 때문에, 높은 사이클 특성이 발휘된다.
- [0096] 본 발명의 이차전지는, 예를 들면, 전지 케이스, 본 발명의 정극, 부극, 비수 전해질 및 세퍼레이터로 구성할 수 있다. 비수 전해질로서는 유기 용매와 전해질로 이루어지는 전해질 용액, 고체 전해질, 또는 고분자에 비수 전해질 용액을 유지시킨, 소위 겔 타입의 전해질을 사용할 수 있다.
- [0097] 부극은, 예를 들면, Cu 등의 금속박으로 이루어지는 집전체 위에, 부극 활물질, 결합제, 도전제 및 분산매 등을 혼합한 부극 혼합제를 도포한 후, 압연, 건조함으로써 얻어진다.
- [0098] 부극 활물질로서는, 예를 들면, 리튬 금속, 리튬 합금, 소프트 카본이나 하드 카본과 같은 아몰포스계 탄소 인조 흑연 또는 천연 흑연 등의 탄소질체가 사용된다. 필요에 따라, 결합제 및 분산매 등은 정극과 동일한 것이 사용된다.
- [0099] 전해질 용액에 사용하는 유기 용매는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 다이메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 또는 에틸메틸카보네이트 등의 카보네이트류, 1,2- 또는 1,3-다이메톡시프로페인, 테트라하이드로퓨란, 또는 2-메틸테트라하이드로퓨란 등의 에터류, 아세트산 메틸 또는 γ -부티로락톤 등의 에스터류, 아세토나이트릴 또는 부티로나이트릴 등의 나이트릴류, N,N-다이메틸폼아마이드 또는 N,N-다이메틸아세트아마이드 등의 아마이드류를 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0100] 유기 용매에 용해시키는 전해질로서는, 예를 들면, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 ,

LiCF₃CO₂, Li(CF₃SO₂)₂, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, 저급 지방족 카복실산 리튬, 테트라클로로보산 리튬, 테트라페닐붕소산 리튬, 또는 이미드류를 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0101] 고체 전해질로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌옥사이드계 등의 고분자 전해질, 결정성 무기 고체 전해질, Li₂S-SiS₂, Li₂S-P₂S₅, 또는 Li₂S-B₂S₃ 등의 황화물계 전해질을 들 수 있다.

[0102] 세퍼레이터로서는, 예를 들면, 큰 이온 투과도, 소정의 기계적 강도 및 전자 절연성을 갖는 미세 다공성 박막의 사용이 바람직하다. 비수 전해질에 대한 내성과 소수성이 우수하므로, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아마이드 또는 폴리이미드 등의 재질로 이루어지는 미세 다공성 박막의 사용이 바람직하고, 이들 재질은 단독으로 사용해도, 복수를 조합하여 사용해도 된다. 제조 비용의 관점에서는, 저렴한 폴리프로필렌계의 미세 다공성 박막을 사용하는 것이 바람직하다.

[0103] 본 발명의 이차전지의 형상은 원통형, 적층형, 또는 코인형 등, 여러 가지의 것으로 할 수 있다. 어느 형상이더라도, 상술의 구성요소를 전지 케이스에 수납하고, 정극 및 부극으로부터 정극 단자 및 부극 단자까지의 사이를 집전용 리드 등을 사용하여 접속하고, 전지 케이스에 밀폐할 수 있다.

[0104] **실시예**

[0105] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.

[0106] <평가 시험: 비수 전해질 이차전지의 평가>

[0107] (충방전 시험 1)

[0108] 실시예 및 비교예에서 제작한 코인 셀 이차전지를 사용하여 충방전 시험을 행했다.

[0109] (1) 측정 온도를 25℃로 하고, 1사이클째 및 2사이클째는 충전 상한 전압 4.5V, 방전 하한 전압 3.0V, 0.3mA/cm²의 조건으로 충방전을 행했다.

[0110] (2) 3 사이클째 이후는 충전 상한 전압 4.5V, 방전 하한 전압 3.0V, 1.5mA/cm²로 충방전을 행했다.

[0111] (3) 22 사이클 후의 용량 유지율(%)을 하기 식에 따라 구했다.

[0112] 용량 유지율(%)=(22 사이클째의 방전 용량/3 사이클째의 방전 용량)×100

[0113] 상기로부터 얻어진 첫회 방전 용량 및 22 사이클 후의 용량 유지율의 결과를 표 2에 나타낸다.

[0114] (충방전 시험 2)

[0115] 충전 상한 전압을 4.6V로 한 이외는 충방전 시험 1과 마찬가지로 첫회 방전 용량 및 22 사이클 후의 용량 유지율(%)을 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0116] **실시예 1**

[0117] (정극 활물질 분말의 제조)

[0118] 탄산 리튬 100.3g, 산화 코발트 210g, 수산화 알루미늄 2.4g, 수산화 마그네슘 1.2g, 산화 타이타늄 0.2g 및 산화 지르코늄 0.3g을 각각 칭량했다. 각 원료는 응집하지 않도록 분체를 사용했다. 이어서, 각 원료 분체를 균일하게 혼합하기 위해, 고속 교반 믹서를 사용하여 상온, 회전수 1500rpm으로 15분간 혼합했다.

[0119] 다음에 박스형의 전기로를 사용하여 700℃에서 4시간 가소성을 행한 후, 1030℃에서 5시간 소성을 행하고, 코어를 형성하기 위한 코어 전구체 입자(이하, 리튬 함유 복합 산화물 입자로 약칭하는 경우가 있음)를 얻었다.

[0120] 다음에 질산 란타넘옥수화물(와코준야쿠사제) 3.0g 및 황산 타이탄일(테이카 가부시카기야제 TM 결정) 2.5g을 각각 칭량하고, 20mL 순수에 용해시켜 용액 (1)을 조제했다. 순수 100mL에 pH 조정제로서의 탄산 소듐 3.0g(와코준야쿠사제)을 가하여 용액 (2)를 조제하고, 또한 상기에서 제작한 코어 전구체 입자 100g을 가하여 분산액 (1)을 조제했다.

[0121] 이 분산액 (1)을 교반하면서, 상기 용액 (1)을 적하하여 분산액 (2)를 조제했다. 분산액 (2)의 pH를 측정하고, pH=8.0 부근에서 안정한 것을 확인하고, 여과했다. 여과하여 얻어진 케이크를 순수 200mL로 세정했다.

- [0122] 세정한 케이크를 600℃, 3시간, 승온 속도 5℃/min으로 소성하고, 정극 활물질 분말을 얻었다. 얻어진 분말의 평균 입경(D50)을 레이저 회절법으로 측정된 결과, 17.1 μ m이었다.
- [0123] 전자선 마이크로 어널라이저(EPMA)에 의해 얻어진 정극 활물질 분말의 단면 이미지를 관찰했다. 이 단면 이미지의 사본을 도 2에 나타낸다. 도 2로부터, 상기 얻어진 분말은 코어/셀 구조인 것을 알았다.
- [0124] X선 회절 장치(Rigaku사제, Ultima IV)를 사용하여, 상기 얻어진 분말의 분말 X선 회절(XRD)을 행하여 회절 피크를 관찰했다. 결과를 도 1에 나타낸다. 도 1로부터, 32.5 \pm 1.0° 에 피크가 관찰되지 않는 것, 즉 얻어진 분말의 셀 구조는 아몰포스인 것을 알았다.
- [0125] 얻어진 정극 활물질 분말의 조성 및 상기 셀의 구성성분 원소의 종류를 ICP법에 의해 분석했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0126] 여기에서, 셀에 포함되는 Co 원소 및 Li 원소는 상기 pH 조정 및 소성시에 코어를 형성하기 위한 상기 코어 전구체 입자로부터 셀층으로 이동한 것이다. 또한 셀에 포함되는 Na 원소는 pH 조정에 사용한 탄산 소듐에 유래한다.
- [0127] 표 1 중의 셀의 「코팅 시의 첨가량(중량%)」은 얻어진 코어/셀 구조인 정극 활물질 분말에서의 셀의 비율을 추정하기 위한 값이다. 이 셀의 비율은 셀을 형성할 때에 사용한 상기 질산 란타넘옥수화물 및 황산 타이탄일 중의 La 및 Ti의 전량이 산화물로서 셀을 구성한다고 가정된 함유량을 상기 코어를 형성하기 위한 전구체 입자의 전체 원소의 합계 중량 100에 대한 비율로서 계산에 의해 산출한 값이다.
- [0128] 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치를 사용하여, 상기 셀의 평균 두께 및 얻어진 정극 활물질 분말의 최외표면으로부터 코어/셀 경계까지의 셀에 있어서의 La 원소, Ti 원소 및 Co 원소의 함유량을 측정했다. 각 함유량의 측정은 ICP법을 사용했다. 그 결과, 셀에 있어서의 La, Ti 및 Co는 농도 구배를 가지고 있었다.
- [0129] 표 2 중의 「농도 구배(%)」는, La 및 Ti의 경우, (코어/셀 구조의 셀 경계의 La 또는 Ti 농도/셀의 외표면의 La 또는 Ti 농도) \times 100에 의해 산출하고, Co의 경우, ((셀의 외표면의 Co 농도)/(코어/셀 구조의 셀 경계의 Co 농도)) \times 100에 의해 산출했다. 이 결과로부터, 실시예 1에서 조제한 정극 활물질 분말에 있어서, 코어/셀 구조의 경계에는 La가 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- [0130] 얻어진 정극 활물질 분말의 비표면적을 BET법으로 측정했다. Co의 코어/셀 농도비(A/B)는 ICP법에 의해 측정된 코어의 Co 농도 A 및 셀 외표면의 Co 농도 B로부터 산출했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0131] (전지의 제조)
- [0132] 다음에 얻어진 정극 활물질 분말, 도전제로서 그래파이트 및 아세틸렌 블랙, 및 결합제로서 폴리불화 바이닐리덴을 질량비로 200:4:1:10의 비율로 혼합하고, N-메틸피롤리돈을 사용해서 혼련하여 전극 슬러리를 조제했다. 얻어진 전극 슬러리를 두께 20 μ m의 알루미늄박에 도포하고, 건조 후, 프레스기로 가압 성형하여, 두께 40 μ m로 했다. 소정의 치수로 재단하여, 정극을 제조했다.
- [0133] 얻어진 정극을 사용하여, 시험용 코인셀 이차전지를 다음과 같이 제작했다. 상대극(부극)으로서 금속 리튬박, 시험극으로서 상기 정극을, 세퍼레이터를 사이에 두고, 전지 케이스 내에 배치했다. 이어서, 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트의 1:2(체적비)의 혼합 용매 중에, 지지 전해질 LiPF₆를 1M 농도로 용해시킨 전해액을 조제하고, 상기 전지 케이스에 주입하여, 코인 셀 이차전지를 제작했다.
- [0134] 실시예 2
- [0135] 원료 분체로서, 실시예 1과 동일한 조건으로, 코어 전구체 입자로서의 리튬 함유 복합 산화물 입자를 얻었다.
- [0136] 다음에 질산 란타넘옥수화물(와코순야쿠사제) 1.5g 및 황산 타이탄일(테이카 가부시키가이샤제 TM 결정) 1.25g을 각각 칭량하고, 10mL 순수에 용해시켜 용액 (1)을 조제한 이외는, 실시예 1과 동일하게, 정극 활물질 분말을 얻었다. 얻어진 분말의 평균 입경(D50)을 레이저 회절법으로 측정된 결과, 17.0 μ m이었다.
- [0137] 얻어진 정극 활물질 분말을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 코인 셀 이차전지를 제작하여 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 정극 활물질 분말의 조성 및 성상, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다. 또한 실시예 1과 마찬가지로 얻어진 정극 활물질 분말의 XRD에 의한 회절 피크를 관찰했다. 결과를 도 1에 나타낸다.

[0138] 실시예 3

[0139] 원료 분체로서, 실시예 1과 동일한 조건으로, 코어 전구체 입자로서의 리튬 함유 복합 산화물 입자를 얻었다.

[0140] 다음에 질산 란타넘옥수화물(와코준야쿠사제) 0.6g 및 황산타이탄일(테이카 가부시킴이샤제 TM 결정) 0.5g을 각각 칭량하고, 4mL 순수에 용해시켜 용액 (1)을 조제한 이외는, 실시예 1과 동일하게, 정극 활물질 분말을 얻었다. 얻어진 분말의 평균 입경(D50)을 레이저 회절법으로 측정된 결과, 16.9 μ m이었다.

[0141] 얻어진 정극 활물질 분말을 사용하고, 실시예 1과 마찬가지로 코인셀 이차전지를 제작하여 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 정극 활물질 분말의 조성 및 성상, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다.

[0142] 실시예 4

[0143] 원료 분체로서, 실시예 1과 동일한 조건으로, 코어 전구체 입자로서의 리튬 함유 복합 산화물 입자를 얻었다.

[0144] 다음에 질산 란타넘옥수화물(와코준야쿠사제) 0.3g 및 황산 타이탄일(테이카 가부시킴이샤제 TM 결정) 0.25g을 각각 칭량하고, 2mL 순수에 용해시켜 용액 (1)을 조제한 이외는, 실시예 1과 동일하게, 정극 활물질 분말을 얻었다. 얻어진 분말의 평균 입경(D50)을 레이저 회절법으로 측정된 결과, 17.0 μ m이었다.

[0145] 얻어진 정극 활물질 분말을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 코인셀 이차전지를 제작하고 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 정극 활물질 분말의 조성 및 성상, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다.

[0146] 얻어진 정극 활물질 분말의 셀 중의 La, Ti 및 Co의 농도 구배를 나타내는 그래프를 도 3에 도시한다. 도 3에서, X축의 스퍼터 깊이(nm)는 셀 외표면으로부터 코어/셀 구조의 셀 경계를 향한 심도(nm)를 나타낸다. 이 도 3으로부터, 셀의 외표면으로부터 코어/셀 구조의 셀 경계를 향하여, La 및 Ti는 농도가 점차 감소하고, Co는 점차 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

[0147] 실시예 5

[0148] 원료 분체로서, 실시예 1과 동일한 조건으로, 코어 전구체 입자로서의 리튬 함유 복합 산화물 입자를 얻었다.

[0149] 다음에 실시예 1과 마찬가지로 케이크를 얻었다. 이 케이크의 소성 온도를 550 $^{\circ}$ C로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 정극 활물질 분말 및 코인셀 이차전지를 제작하여 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 얻어진 정극 활물질 분말의 조성 및 성상, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다. 또한 실시예 1과 마찬가지로 XRD에 의해 회절 피크를 관찰했다. 결과를 도 1에 나타낸다.

[0150] 실시예 6

[0151] 원료 분체로서 탄산 리튬 97.0g, 산화 코발트 210g, 수산화 알루미늄 2.4g, 수산화 마그네슘 1.2g, 산화 타이타늄 0.2g 및 산화 지르코늄 0.3g, 탄산 소듐 6.8g을 사용한 이외는, 실시예 1과 동일하게, 코어를 형성하기 위한 코어 전구체 입자를 얻었다.

[0152] 다음에 실시예 1과 동일하게, 정극 활물질 분말을 얻었다. 얻어진 분말의 평균 입경(D50)을 레이저 회절법으로 측정된 결과, 17.4 μ m이었다.

[0153] 얻어진 정극 활물질 분말을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 코인셀 이차전지를 제작하여 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 정극 활물질 분말의 조성 및 성상, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다.

[0154] 비교예 1

[0155] 실시예 1과 동일한 조건으로, 리튬 함유 복합 산화물 입자를 얻었다.

[0156] 실시예 1의 정극 활물질 분말 대신에, 상기 얻어진 리튬 함유 복합 산화물 입자를 사용하여 실시예 1과 동일하게 코인 셀 이차전지를 제작하고 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 정극 활물질 분말의 조성 및 성상, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다.

[0157] 비교예 2

[0158] 실시예 1과 동일한 조건으로, 코어 전구체 입자로서의 리튬 함유 복합 산화물 입자를 얻었다.

[0159] 다음에 실시예 1과 동일하게 얻은 케이크의 소성 온도를 900℃로 변경한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 정극 활물질 분말을 제조했다. 얻어진 정극 활물질 분말을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 코인 셀 이차전지를 제작하고, 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 정극 활물질 분말의 조성 및 성상 등, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다. 또한 실시예 1과 마찬가지로 XRD에 의해 회절 피크를 관찰했다. 결과를 도 1에 나타낸다.

[0160] 비교예 3

[0161] 실시예 1과 동일한 조건으로, 코어 전구체 입자로서의 리튬 함유 복합 산화물 입자를 얻었다.

[0162] 다음에 질산 란타넘옥수화물(와코순야쿠사제) 0.03g 및 황산 타이탄일(테이카 가부시키가이샤제 TM 결정) 0.025g을 각각 칭량하고, 0.2mL 순수에 용해시켜 용액 (1)을 조제했다. 순수 100mL에 상기에서 제작한 코어 전구체 입자 100g을 가하여 분산액 (1)을 조제했다.

[0163] 이 분산액 (1)을 교반하면서, 상기 용액 (1)을 적하하여 분산액 (2)를 조제하고, 여과한 이외는, 실시예 1과 동일하게, 정극 활물질 분말을 얻었다.

[0164] 얻어진 정극 활물질 분말을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 코인 셀 이차전지를 제작하여 충방전 시험 1 및 2를 행했다. 정극 활물질 분말의 조성 및 성상 등, 그리고 전지 성능 등을 표 1 및 2에 나타낸다.

표 1

	정극 활물질 분말 조성 (Li _x Na _w Co _{1-y} M ₂ O _{z+z'})										셀		
	x-w	w	1-y	y(M)						Total	상분	표입 시의 첨가량 (중량%)	소성 온도 (°C)
				(Al)	(Mg)	(Ti)	(Zr)	(La)	(M)				
실시예 1	0.996	0.000062	0.964	0.0108	0.0078	0.0099	0.0010	0.0063	0.036	Li ₁ Na ₀ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	2.0	600	
실시예 2	1.004	0.000037	0.972	0.0109	0.0078	0.0053	0.0010	0.0032	0.028	Li ₁ Na ₀ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	1.0	600	
실시예 3	1.007	0.000032	0.977	0.0107	0.0078	0.0027	0.0010	0.0012	0.023	Li ₁ Na ₀ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	0.4	600	
실시예 4	1.018	0.000032	0.978	0.0108	0.0078	0.0018	0.0010	0.0006	0.022	Li ₁ Na ₀ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	0.2	600	
실시예 5	0.996	0.000050	0.965	0.0108	0.0078	0.0098	0.0010	0.0061	0.036	Li ₁ Na ₀ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	2.0	550	
실시예 6	1.020	0.010000	0.963	0.0108	0.0078	0.0110	0.0010	0.0064	0.037	Li ₁ Na ₀ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	2.0	600	
비교예 1	1.006	0	0.980	0.0107	0.0078	0.0010	0.0010	0	0.021	-	-	-	
비교예 2	1.004	0.000062	0.963	0.0107	0.0078	0.0105	0.0010	0.0068	0.037	Li ₁ Na ₀ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	2.0	900	
비교예 3	1.016	0.000073	0.979	0.0107	0.0078	0.0010	0.0010	0.0001	0.021	Li ₁ La ₀ Ti ₀ Co ₀ O	0.02	600	

[0165]

표 2

	셀						충전 상한 전압 4.6 V		충전 상한 전압 4.5 V		
	XRD: 32.5 ± 1.0° 부근의 피크의 반값 폭	조직 구조	평균 두께 (nm)	농도 구배 (%) ^{*1}			비표면적 (m ² /g) (BET법)	초회 방전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	초회 방전 용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
				La	Ti	Co					
실시에 1	피크 없음	아몰포스	928	0.0	0.4	26	0.67	205.6	76.1	178.8	93.1
실시에 2	피크 없음	아몰포스	410	0.0	0.8	32	0.42	210.8	64.9	183.6	92.3
실시에 3	피크 없음	아몰포스	176	0.0	1.1	36	0.28	211.0	55.5	184.5	92.4
실시에 4	피크 없음	아몰포스	35	0.0	0.9	40	0.23	211.4	54.6	185.2	91.4
실시에 5	피크 없음	아몰포스	1008	0.0	1.6	22	0.72	197.8	60.0	177.1	91.4
실시에 6	피크 없음	아몰포스	910	0.0	0.3	25	0.64	203.6	77.0	177.3	92.6
비교예 1	피크 없음	-	-	-	-	-	0.18	214.4	20.5	183.8	88.3
비교예 2	0.18	결정질	1100	0.0	0.9	45	0.65	211.2	21.2	182.1	81.4
비교예 3	피크 없음	아몰포스	3	0.0	0.2	92	0.2	211.1	32	185.3	85.5

*1 La, Ti: (표어/셀 구조의 셀 경계의 La 또는 Ti 농도) / (셀 외표면의 La 또는 Ti 농도) × 100
 Co: (셀 외표면의 Co 농도) / (표어/셀 구조의 셀 경계의 Co 농도) × 100

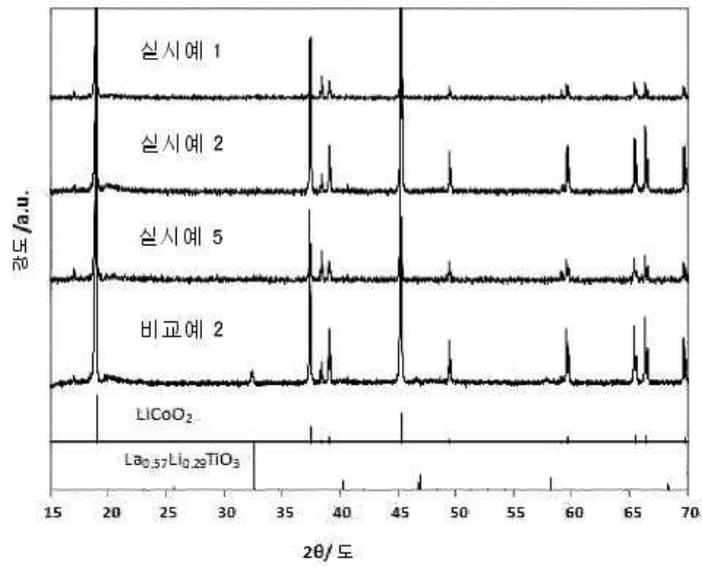
[0166]

[0167]

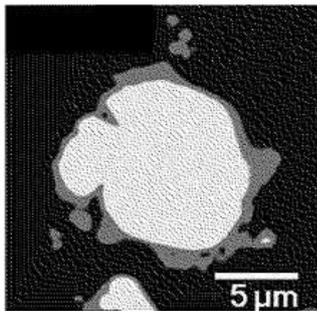
표 2로부터 명확한 바와 같이, 실시예 1~6의 정극 활물질 분말을 사용한 이차전지는, 비교예의 것과 비교하여, 특히 충전 상한 전압 4.6V 시의 사이클 특성이 현저하게 우수한 결과가 얻어졌다.

도면

도면1



도면2



도면3

