



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0156052
(43) 공개일자 2023년11월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
C01G 53/42 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7030262
- (22) 출원일자(국제) 2022년03월03일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년09월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/009161
- (87) 국제공개번호 WO 2022/196376
국제공개일자 2022년09월22일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-042576 2021년03월16일 일본(JP)
JP-P-2022-015158 2022년02월02일 일본(JP)

- (71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1코
가부시끼가이샤 다나카 가가꾸 쟁규쇼
일본 9103131 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45
아자 스나하마와리 5반지 10
- (72) 발명자
구로다 도모야
일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나카 가가꾸
쟁규쇼 나이
가타기리 가즈키
일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나카 가가꾸
쟁규쇼 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

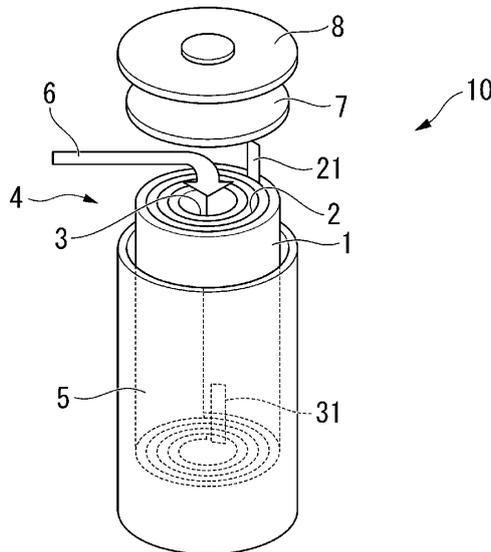
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 금속 복합 화합물, 리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법 및 금속 복합 화합물의 제조 방법

(57) 요약

CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서, $2\theta=19\pm 1^\circ$ 의 범위 내의 회절 피크로부터 산출되는 체적 기준의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차가 0.50 이상인, 금속 복합 화합물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

이이다 야스타카

일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나까 가가꾸
켄꾸쇼 나이

테구라 게이지

일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나
하마와리 5반지 10 가부시끼가이샤 다나까 가가꾸
켄꾸쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서, $2\theta=19\pm 1^\circ$ 의 범위 내의 회절 피크로부터 산출되는 체적 기준의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차가 0.50 이상인, 금속 복합 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 결정자 직경 분포의 최빈치가 50 Å 이상인, 금속 복합 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 결정자 직경 분포에 있어서의 평균 결정자 직경이 120 Å 이상인, 금속 복합 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정자 직경 분포의 최빈치와, 상기 결정자 직경 분포에 있어서의 평균 결정자 직경의 비인 최빈치/평균 결정자 직경이, 0.57 이하인, 금속 복합 화합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식 (A) 를 만족하는, 금속 복합 화합물.

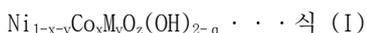
$$80 \text{ \AA} \leq d_{90} - d_{10} \cdots \text{식 (A)}$$

(식 (A) 중, d_{10} 은, 상기 결정자 직경 분포에 있어서의 체적 기준의 결정자 직경을 가로축, 상기 결정자 직경에 대한 결정자의 확률 밀도 함수를 세로축으로 하는 결정자 직경 분포 함수 곡선에 있어서, 상기 결정자 직경 분포 함수 곡선과 가로축으로 둘러싸인 영역의 총면적에 대해, 소경측으로부터의 면적 비율이 10 % 가 되는 결정자 직경 (Å) 이다. d_{90} 은, 상기 총면적에 대해, 소경측으로부터의 면적 비율이 90 % 가 되는 결정자 직경 (Å) 이다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 조성식 (I) 로 나타내는, 금속 복합 화합물.



(조성식 (I) 은, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq x+y < 1$, $0 \leq z \leq 3$, $-0.5 \leq a \leq 2$, 및 $a-z < 2$ 를 만족하고, M 은 Mn, Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.)

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 금속 복합 화합물과, 리튬 화합물을 혼합하는 혼합 공정과, 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 소성하는 소성 공정을 갖는, 리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법.

청구항 8

Ni 와 다른 원소를 포함하는 제 1 원료 원소 함유 수용액과, 상기 다른 원소를 포함하는 제 2 원료 원소 함유 수용액과, 알칼리성 수용액을 반응조에 공급하여 공침물 함유 슬러리를 얻는 슬러리 조제 공정과, 상기 공침물 함유 슬러리를 탈수하고, 건조시키는 분리 공정을 포함하고, 상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액의 총유량이 가장 커지는 조건으로, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 및 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액을 상이한 공급구로부터 각각 공급하고, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S1 (단위 : g/L), 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S2 (단위 : g/L) 로 했을 때에, S2 와 S1 의 비인 $S2/S1$ 이, $0.8 < S2/S1 \leq 210.0$ 을 만족하는, 금속 복합 화합물의 제조 방법.

청구항 9

Ni 와 다른 원소를 포함하는 제 1 원료 원소 함유 수용액과, 상기 다른 원소를 포함하는 제 2 원료 원소 함유 수용액과, 알칼리성 수용액을 반응조에 공급하여 공침물 함유 슬러리를 얻는 슬러리 조제 공정과, 상기 공침물 함유 슬러리를 탈수하고, 건조시키는 분리 공정을 포함하고, 상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액의 총유량이 가장 커지는 조건으로, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 및 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액을 상이한 공급구로부터 각각 공급하고, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S1 (단위 : g/L), 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S2 (단위 : g/L) 로 했을 때에, S2 와 S1 의 비인 $S2/S1$ 이, $0.8 < S2/S1 \leq 400.0$ 을 만족하는, 금속 복합 화합물의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 반응조에 있어서의 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액을 공급하는 공급구의 합계수를 N1, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 이외의 원료 원소 함유 수용액을 공급하는 공급구의 합계수를 N2 로 했을 때에, $N1/N2 \geq 1.0$ 을 만족하는, 금속 복합 화합물의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 상기 공침물 함유 슬러리 중의 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 10.5 시간 이하가 되는 조건으로, 상기 반응조에 공급되는 액체 원료의 유량을 조정하는, 금속 복합 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속 복합 화합물, 리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법 및 금속 복합 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2021년 3월 16일에, 일본에 출원된 일본 특허출원 2021-042576호 및 2022년 2월 2일에, 일본에 출원된 일본 특허출원 2022-015158호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 인용한다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지용의 정극 활물질의 제조 방법으로는, 예를 들어, 리튬 화합물과, Li 이외의 금속 원소를 포함하는 금속 복합 화합물을 혼합하여 소성하는 방법이 있다.

[0004] 리튬 이차 전지의 전지 성능을 향상시키는 기술로서, 정극 활물질의 원료가 되는 금속 복합 화합물의 결정의 상태를 제어하는 시도가 이루어지고 있다.

[0005] 예를 들어 특허문헌 1 은, CuK α 선을 사용한 X 선 회석 프로파일에 있어서, 특정한 반치폭을 만족하는 전구체를 사용하면, 리튬 이차 전지를 고용량화할 수 있음을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-310433호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 원료인 금속 복합 화합물의 결정의 상태는, 제조되는 정극 활물질의 결정의 상태에 영향을 미친다. 이 때문에, 리튬 이차 전지의 전지 성능의 추가적인 향상을 목표로 하여, 결정의 상태가 보다 제어된 금속 복합 화합물이 요구되고 있다.

[0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 초회 효율이 높은 리튬 이차 전지를 제조할 수 있는 정극 활물질의 원료가 되는 금속 복합 화합물, 이것을 사용한 리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법 및 금속 복합 화합물의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 [1] ~ [10] 을 포함한다.

[0010] [1] CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서, $2\theta=19\pm 1^\circ$ 의 범위 내의 회절 피크로부터 산출되는 체적 기준의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차가 0.50 이상인, 금속 복합 화합물.

[0011] [2] 상기 결정자 직경 분포의 최빈치가 50 Å 이상인, [1] 에 기재된 금속 복합 화합물.

[0012] [3] 상기 결정자 직경 분포에 있어서의 평균 결정자 직경이 120 Å 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 금속 복합 화합물.

[0013] [4] 상기 결정자 직경 분포의 최빈치와, 상기 결정자 직경 분포에 있어서의 평균 결정자 직경의 비인 최빈치/평균 결정자 직경이, 0.57 이하인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 금속 복합 화합물.

[0014] [5] 하기 식 (A) 를 만족하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 금속 복합 화합물.

[0015] $80 \text{ \AA} \leq d_{90} - d_{10} \dots$ 식 (A)

[0016] (식 (A) 중, d_{10} 은, 상기 결정자 직경 분포에 있어서의 체적 기준의 결정자 직경을 가로축, 상기 결정자 직경에 대한 결정자의 확률 밀도 함수를 세로축으로 하는 결정자 직경 분포 함수 곡선에 있어서, 상기 결정자 직경 분포 함수 곡선과 가로축으로 둘러싸인 영역의 총면적에 대해, 소경측으로부터의 면적 비율이 10 % 가 되는 결정자 직경 (Å) 이다.

[0017] d_{90} 은, 상기 총면적에 대해, 소경측으로부터의 면적 비율이 90 % 가 되는 결정자 직경 (Å) 이다.)

[0018] [6] 하기 조성식 (I) 로 나타내는, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 금속 복합 화합물.

[0019] $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_2(OH)_{2-a} \dots$ 식 (I)

[0020] (조성식 (I) 은, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq x+y < 1$, $0 \leq z \leq 3$, $-0.5 \leq a \leq 2$, 및 $a-z < 2$ 를 만족하고, M 은 Mn, Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.)

[0021] [7] [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 금속 복합 화합물과, 리튬 화합물을 혼합하는 혼합 공정과, 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 소성하는 소성 공정을 갖는, 리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법.

[0022] [8] Ni 와 다른 원소를 포함하는 제 1 원료 원소 함유 수용액과, 상기 다른 원소를 포함하는 제 2 원료 원소 함유 수용액과, 알칼리성 수용액을 반응조에 공급하여 공침물 함유 슬러리를 얻는 슬러리 조제 공정과, 상기 공침물 함유 슬러리를 탈수하고, 건조시키는 분리 공정을 포함하고, 상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 상기 제 1 원

료 원소 함유 수용액의 총유량이 가장 커지는 조건으로, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 및 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액을 상이한 공급구로부터 각각 공급하고, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S1 (단위 : g/L), 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S2 (단위 : g/L) 로 했을 때에, S2 와 S1 의 비인 $S2/S1$ 이, $0.8 < S2/S1 \leq 210.0$ 을 만족하는, 금속 복합 화합물의 제조 방법.

[0023] [9] Ni 와 다른 원소를 포함하는 제 1 원료 원소 함유 수용액과, 상기 다른 원소를 포함하는 제 2 원료 원소 함유 수용액과, 알칼리성 수용액을 반응조에 공급하여 공침물 함유 슬러리를 얻는 슬러리 조제 공정과, 상기 공침물 함유 슬러리를 탈수하고, 건조시키는 분리 공정을 포함하고, 상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액의 총유량이 가장 커지는 조건으로, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 및 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액을 상이한 공급구로부터 각각 공급하고, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S1 (단위 : g/L), 상기 제 2 원료 원소 함유 수용액 중의 상기 다른 원소의 합계 농도를 S2 (단위 : g/L) 로 했을 때에, S2 와 S1 의 비인 $S2/S1$ 이, $0.8 < S2/S1 \leq 400.0$ 을 만족하는, 금속 복합 화합물의 제조 방법.

[0024] [10] 상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 반응조에 있어서의 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액을 공급하는 공급구의 합계수를 N1, 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 이외의 원료 원소 함유 수용액을 공급하는 공급구의 합계수를 N2 로 했을 때에, $N1/N2 \geq 1.0$ 을 만족하는, [8] 또는 [9] 에 기재된 금속 복합 화합물의 제조 방법.

[0025] [11] 상기 슬러리 조제 공정에 있어서, 상기 공침물 함유 슬러리 중의 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 10.5 시간 이하가 되는 조건으로, 상기 반응조에 공급되는 액체 원료의 유량을 조정하는, [8] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 금속 복합 화합물의 제조 방법.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, 초회 효율이 높은 리튬 이차 전지를 제조할 수 있는 정극 활물질의 원료가 되는 금속 복합 화합물, 이것을 사용한 리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법 및 금속 복합 화합물의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1 은, 리튬 이차 전지의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

도 2 는, 전고체 리튬 이차 전지의 전체 구성을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 명세서에 있어서 「초회 효율이 높다」란, 하기 방법에 의해 측정하는 초회 효율의 값이 85 % 이상인 것을 의미한다.

[0029] 본 명세서에 있어서, 금속 복합 화합물 (Metal Composite Compound) 을 이하 「MCC」라고 칭한다.

[0030] 리튬 금속 복합 산화물 (Lithium Metal composite Oxide) 을 이하 「LiMO」라고 칭한다.

[0031] 리튬 이차 전지용 정극 활물질 (Cathode Active Material for lithium secondary batteries) 을 이하 「CAM」이라고 칭한다.

[0032] 「Ni」라는 표기는, 특별히 언급하지 않는 한 Ni 금속 단체가 아니고, Ni 원소인 것을 나타낸다. Co, Mn 등의 다른 원소의 표기도 동일하다.

[0033] 리튬 이차 전지의 초회 효율은, 이하의 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하여 산출한다.

[0034] <리튬 금속 복합 산화물의 제작>

[0035] MCC 와 수산화리튬 1 수화물 분말을, 몰비가 $Li/(Ni+Co+M)=1.02$ 가 되는 비율로 칭량하여 혼합하고, 혼합물을 얻는다. 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 740 ℃ 에서 5 시간 소성하여 LiMO 를 얻는다.

[0036] <리튬 이차 전지용 정극의 제작>

[0037] 상기 방법에 의해 제작되는 LiMO 로 이루어지는 CAM 과 도전제 (아세틸렌 블랙) 와 바인더 (PVdF) 를, CAM : 도전제 : 바인더 = 92 : 5 : 3 (질량비) 의 조성이 되는 비율로 더해 혼련함으로써, 페이스트상의 정극 합제를 조

제한다. 정극 합제의 조제시에는, N-메틸-2-피롤리돈을 유기 용매로서 사용한다.

- [0038] 얻어진 정극 합제를, 집전체가 되는 두께 40 μm 의 Al 박에 도포하여 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 시간 진공 건조를 실시하고, 리튬 이차 전지용 정극을 얻는다. 이 리튬 이차 전지용 정극의 전극 면적은 1.65 cm^2 로 한다.
- [0039] <리튬 이차 전지의 제작>
- [0040] 이하의 조작을, 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 실시한다.
- [0041] <리튬 이차 전지용 정극의 제작> 에서 제작되는 리튬 이차 전지용 정극을, 코인형 전지 R2032 용의 파트 (예를 들어, 호센 주식회사 제조) 의 하측 덮개에 알루미늄박면을 아래를 향해 두고, 그 위에 세퍼레이터 (폴리에틸렌제 다공질 필름) 를 둔다. 여기에 전해액을 300 μl 주입하였다. 전해액은, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 30 : 35 : 35 (체적비) 혼합액에, LiPF_6 을 1.0 mol/l 가 되는 비율로 용해한 것을 사용한다.
- [0042] 다음으로, 부극으로서 금속 리튬을 사용하여, 상기 부극을 적층 필름 세퍼레이터의 상측에 두고, 개스킷을 개재하여 상측 덮개를 덮고, 코킹기로 코킹하여 리튬 이차 전지 (코인형 하프 셀 R2032) 를 제작한다.
- [0043] <충방전 시험>
- [0044] 상기 방법으로 제작되는 리튬 이차 전지를 사용하여, 이하의 방법으로 초회 효율 시험을 실시하고, 리튬 이차 전지의 초회 효율을 산출한다.
- [0045] (측정 방법)
- [0046] 먼저, 전술한 것에 의해 제작되는 리튬 이차 전지를 실온에서 12 시간 정지함으로써 세퍼레이터 및 정극 합제층에 충분히 전해액을 함침시킨다.
- [0047] 다음으로, 시험 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 충전 및 방전 모두 전류 설정치 0.2 CA 로 하고, 각각 정전류 정전압 충전과 정전류 방전을 실시한다. 충전 최대 전압은, 4.3 V, 방전 최소 전압은 2.5 V 로 한다. 충전 용량을 측정하고, 얻어진 값을 「초회 충전 용량」 (mAh/g) 으로 한다. 나아가 방전 용량을 측정하고, 얻어진 값을 「초회 방전 용량」 (mAh/g) 으로 한다.
- [0048] 그리고, 초회 방전 용량의 값과, 초회 충전 용량의 값을 이용하여, 하기 식으로 초회 효율을 산출한다.
- [0049] 초회 효율 (%) = 초회 방전 용량 (mAh/g)/초회 충전 용량 (mAh/g) \times 100
- [0050] <금속 복합 화합물>
- [0051] 본 실시형태의 MCC 는 적어도 Ni 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0052] MCC 와, 리튬 화합물과 혼합하여 소성하면, LiMO 를 제조할 수 있다.
- [0053] 본 실시형태의 하나의 양태에 있어서, MCC 는 일차 입자와, 일차 입자의 응집체인 이차 입자로 구성된다.
- [0054] 본 실시형태의 하나의 양태에 있어서, MCC 는 분말이다.
- [0055] MCC 로는, Ni 를 포함하는 산화물 또는 수산화물이나, Ni 와 Co 및 원소 M 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 산화물 또는 수산화물을 들 수 있다. 원소 M 으로는, Mn, Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 들 수 있다.
- [0056] <<금속 복합 화합물의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차>>
- [0057] 상기 상대 표준 편차는, 하기 방법에 의해 얻어진다.
- [0058] 먼저, 분말상의 MCC 에 대해, $\text{CuK}\alpha$ 를 선원으로 하고, 또한 회절각 2θ 의 측정 범위를 10 $^{\circ}$ 이상 90 $^{\circ}$ 이하로 하는 분말 X 선 회절 측정을 실시하고, $2\theta=19\pm 1^{\circ}$ 의 범위 내의 회절 피크를 얻는다. 분말 X 선 회절 측정에 사용하는 X 선 회절 장치로는, 예를 들어, 주식회사 리가쿠 제조, UltimaIV 를 들 수 있다.
- [0059] 얻어진 회절 피크를 해석 소프트웨어에 의해 해석하고, 체적 기준의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차를 얻는다.
- [0060] 상기 해석 소프트웨어로는, 예를 들어 Rigaku 사 제조의, 통합 분말 X 선 해석 소프트웨어 PDXL2 를 사용할 수 있다.

- [0061] 상기 상대 표준 편차는, 0.50 이상이며, 0.60 이상이 바람직하고, 0.70 이상이 보다 바람직하다.
- [0062] 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시키는 관점에서, CAM 에 사용하는 LiMO 의 결정은 충분히 성장되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 CAM 은, 리튬 이온 도전성을 갖는 상이 증가하여, 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0063] 상기 상대 표준 편차가 상기 하한치 이상인 MCC 는, 결정자 직경 분포의 폭이 넓은 것을 의미한다. 이와 같은 MCC 와 리튬 화합물을 혼합하여 소성하면, MCC 가 리튬 화합물과 반응하고, LiMO 가 생성되는 과정에 있어서, 결정자 직경이 큰 MCC 의 입자가 우선적으로 소결하고, 또한, 결정자 직경이 작은 MCC 의 입자를 도입 하면서 성장하기 때문에, LiMO 의 결정이 성장하기 쉽다.
- [0064] 상기 상대 표준 편차는, 1.50 이하가 바람직하고, 1.40 이하가 보다 바람직하고, 1.30 이하가 더욱 바람직하다.
- [0065] 상기 상대 표준 편차의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0066] 조합의 예로는, 0.50 이상 1.50 이하, 0.60 이상 1.40 이하, 0.70 이상 1.30 이하를 들 수 있다.
- [0067] <<금속 복합 화합물의 결정자 직경 분포의 최빈치>>
- [0068] 상기 최빈치는, 전술한 방법에 의해 구해진 결정자 직경 분포를, 전술한 해석 소프트웨어에 의해 해석하여 구한다.
- [0069] 상기 최빈치는, 50 Å 이상이 바람직하고, 60 Å 이상이 보다 바람직하다.
- [0070] 상기 최빈치는, 150 Å 이하가 바람직하고, 140 Å 이하가 보다 바람직하고, 130 Å 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0071] 상기 최빈치의 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0072] 조합의 예로는, 50 Å 이상 150 Å 이하, 60 Å 이상 140 Å 이하, 60 Å 이상 130 Å 이하를 들 수 있다.
- [0073] 상기 최빈치가 상기 범위인 MCC 는, 결정자 직경 분포의 폭이 넓고, 또한, 결정자 직경이 큰, 즉 리튬 화합물과 반응하기 쉬운 MCC 의 존재 비율이 높은 것을 의미한다. 이와 같은 MCC 를 사용하면 LiMO 의 결정을 충분히 성장시킬 수 있다. 이와 같은 LiMO 를 포함하는 CAM 은, 리튬 이온 도전성을 갖는 상이 증가하여, 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0074] <<금속 복합 화합물의 결정자 직경 분포에 있어서의 평균 결정자 직경>>
- [0075] 상기 평균 결정자 직경은, 상기 서술한 방법에 의해 구해진 체적 기준의 결정자 직경 분포의 결정자 직경과 각각의 결정자 직경의 존재 비율로부터 구해진다. 구체적으로는, 구해진 결정자 직경 분포로부터, 결정자 직경과 각 결정자 직경에 대응하는 존재 비율을 곱한 값을 각각 산출하고, 그 총합을 평균 결정자 직경으로 한다.
- [0076] 상기 평균 결정자 직경은, 120 Å 이상이 바람직하고, 140 Å 이상이 보다 바람직하고, 160 Å 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0077] 상기 평균 결정자 직경은, 300 Å 이하가 바람직하고, 280 Å 이하가 보다 바람직하고, 260 Å 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0078] 상기 평균 결정자 직경의 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0079] 상한치 및 하한치의 조합의 예로는, 120 Å 이상 300 Å 이하, 140 Å 이상 280 Å 이하, 160 Å 이상 260 Å 이하를 들 수 있다.
- [0080] 상기 평균 결정자 직경이 상기 범위인 MCC 는, 결정자 직경 분포의 폭이 크고, 또한, 결정자 직경이 큰, 즉 리튬 화합물과 반응하기 쉬운 MCC 의 존재 비율이 높은 것을 의미한다. 이와 같은 MCC 를 사용하면 LiMO 의 입자를 충분히 성장시킬 수 있다. 이와 같은 LiMO 를 포함하는 CAM 은, 리튬 이온 도전성을 갖는 상이 증가하여, 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0081] <<최빈치/평균 결정자 직경>>
- [0082] MCC 는, 최빈치/평균 결정자 직경의 값이, 0.55 이하인 것이 바람직하고, 0.54 이하가 보다 바람직하고, 0.53 이하가 더욱 바람직하다. 또, MCC 는, 최빈치/평균 결정자 직경의 값은 0.57 이하여도 되고, 0.56 이하여도 된다.

- [0083] 최빈치/평균 결정자 직경은, 상기 최빈치와, 상기 평균 결정자 직경의 비이다.
- [0084] 최빈치/평균 결정자 직경은, 0.10 이상인 것이 바람직하고, 0.15 이상이 보다 바람직하고, 0.20 이상이 더욱 바람직하다.
- [0085] 최빈치/평균 결정자 직경의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0086] 조합의 예로는, 0.10 이상 0.55 이하, 0.15 이상 0.54 이하, 0.20 이상 0.53 이하를 들 수 있다. 또, 조합의 예로는, 0.10 이상 0.57 이하, 0.15 이상 0.56 이하를 들 수 있다.
- [0087] 최빈치/평균 결정자 직경이 상기 범위인 MCC 는, 결정자 직경이 큰 쪽의 폭이 넓은 결정자 직경 분포로 되기 쉽다. 이 경우, 결정자 직경이 큰, 즉 리튬 화합물과 반응하기 쉬운 MCC 의 존재 비율이 높다. 이와 같은 MCC 를 사용하면 LiMO 의 입자를 충분히 성장시킬 수 있다. 이와 같은 LiMO 를 포함하는 CAM 은, 리튬 이온 도전성을 갖는 상이 증가하여, 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0088] <<d90-d10>>
- [0089] MCC 는, 하기 식 (A) 를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0090] $80 \text{ \AA} \leq d90-d10 \cdots \text{식 (A)}$
- [0091] <<d90 및 d10 의 측정 방법>>
- [0092] 식 (A) 중, d10, d90 은 이하의 방법에 의해 구한다.
- [0093] 먼저, 전술한 방법에 의해, MCC 에 대해 체적 기준의 결정자 직경 분포를 얻는다. 이어서, 얻어진 체적 기준의 결정자 직경을 가로축으로 하고, 상기 결정자 직경에 대한 결정자의 확률 밀도 함수를 세로축으로 하는 결정자 직경 분포 함수 곡선을 작성한다.
- [0094] 얻어지는 결정자 직경 분포 함수 곡선에 있어서, 상기 결정자 직경 분포 함수 곡선과 가로축으로 둘러싸인 영역의 총면적에 대해, 소경측으로부터의 면적 비율이 10 % 가 되는 결정자 직경 (Å) 을 d10 으로 한다. 또, 상기 총면적에 대해, 소경측으로부터의 면적 비율이 90 % 가 되는 결정자 직경 (Å) 을 d90 으로 한다.
- [0095] MCC 는, d90-d10 이 90 Å 이상인 것이 보다 바람직하고, 100 Å 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0096] MCC 는, d90-d10 이 450 Å 이하인 것이 바람직하고, 400 Å 이하인 것이 보다 바람직하고, 380 Å 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0097] d90-d10 의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0098] 상한치 및 하한치의 조합의 예로는, 80 Å 이상 450 Å 이하, 90 Å 이상 400 Å 이하, 100 Å 이상 380 Å 이하를 들 수 있다.
- [0099] MCC 의 d90-d10 이 상기 범위이면, 결정자 직경 분포의 폭이 넓고, 결정자 직경이 작은 입자가 일정 이상 존재하는 것을 의미한다. 이와 같은 MCC 는, 리튬 화합물과의 반응시에, 결정자 직경이 큰 MCC 의 입자에 도입되기 쉽다. 그 결과, LiMO 의 결정이 성장하기 쉬워진다.
- [0100] <<조성식>>
- [0101] MCC 는, 하기 조성식 (I) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0102] $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_2(OH)_{2-a} \cdots \text{식 (I)}$
- [0103] (조성식 (I) 은, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq x+y < 1$, $0 \leq z \leq 3$, $-0.5 \leq a \leq 2$, 및 $a-z < 2$ 를 만족하고, M 은 Mn, Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.)
- [0104] MCC 는, 하기 조성식 (I)-1 로 나타내는 수산화물인 것이 바람직하다.
- [0105] $Ni_{1-x-y}Co_xM_y(OH)_{2-a} \cdots \text{식 (I)-1}$
- [0106] (조성식 (I)-1 중, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq x+y < 1$, 및 $-0.5 \leq a < 2$ 를 만족하고, M 은 Mn, Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.)

- [0107] (x)
- [0108] x 는, 0.01 이상이 바람직하고, 0.02 이상이 보다 바람직하고, 0.03 이상이 특히 바람직하다.
- [0109] 또 x 는, 0.44 이하가 바람직하고, 0.42 이하가 보다 바람직하고, 0.40 이하가 특히 바람직하다.
- [0110] x 의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0111] 상기 조성식 (I) 또는 상기 조성식 (I)-1 은 $0.01 \leq x \leq 0.44$ 를 만족하는 것이 바람직하고, $0.02 \leq x \leq 0.42$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하고, $0.03 \leq x \leq 0.40$ 을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0112] (y)
- [0113] y 는, 0.01 이상이 바람직하고, 0.02 이상이 보다 바람직하고, 0.03 이상이 특히 바람직하다.
- [0114] 또 y 는, 0.44 이하가 바람직하고, 0.42 이하가 보다 바람직하고, 0.40 이하가 특히 바람직하다.
- [0115] y 의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0116] 상기 조성식 (I) 또는 상기 조성식 (I)-1 은, $0.01 \leq y \leq 0.44$ 를 만족하는 것이 바람직하고, $0.02 \leq y \leq 0.42$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하고, $0.03 \leq y \leq 0.40$ 을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0117] (z)
- [0118] z 는, 0.02 이상이 바람직하고, 0.03 이상이 보다 바람직하고, 0.05 이상이 특히 바람직하다.
- [0119] z 는, 2.8 이하가 바람직하고, 2.6 이하가 보다 바람직하고, 2.4 이하가 특히 바람직하다.
- [0120] 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0121] 상기 조성식 (I) 은 $0 \leq z \leq 2.8$ 을 만족하는 것이 바람직하고, $0.02 \leq z \leq 2.8$ 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, $0.03 \leq z \leq 2.6$ 을 만족하는 것이 더욱 바람직하고, $0.05 \leq z \leq 2.4$ 를 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0122] (a)
- [0123] a 는, -0.45 이상이 바람직하고, -0.40 이상이 보다 바람직하고, -0.35 이상이 특히 바람직하다.
- [0124] a 는, 1.8 이하가 바람직하고, 1.6 이하가 보다 바람직하고, 1.4 이하가 특히 바람직하다. 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0125] 상기 조성식 (I) 또는 상기 조성식 (I)-1 은 $-0.45 \leq a \leq 1.8$ 을 만족하는 것이 바람직하고, $-0.40 \leq a \leq 1.6$ 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, $-0.35 \leq a \leq 1.4$ 를 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0126] 본 실시형태에 있어서, 상기 조성식 (I) 또는 상기 조성식 (I)-1 은, $0.01 \leq x \leq 0.44$, $0.01 \leq y \leq 0.44$, $0 \leq z \leq 2.8$, 및 $-0.45 \leq a \leq 1.8$ 을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0127] <<MCC 의 조성 분석>>
- [0128] MCC 의 조성 분석은, 얻어진 MCC 의 분말을 염산에 용해시킨 후, ICP 발광 분광 분석 장치를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0129] ICP 발광 분광 분석 장치로는, 예를 들어 주식회사 퍼킨엘머 제조, Optima8300 을 사용할 수 있다.
- [0130] 바람직한 MCC 의 예를 하기에 기재한다.
- [0131] · (예 1) MCC 는, 상기 상대 표준 편차가 0.50 이상이며, 또한 상기 최빈치가 50 Å 이상이다.
- [0132] · (예 2) MCC 는, 상기 상대 표준 편차가 0.50 이상이며, 또한 상기 최빈치가 50 Å 이상이며, 또한 조성식 (I) 을 만족한다.
- [0133] · (예 3) MCC 는, 상기 상대 표준 편차가 0.50 이상이며, 또한 상기 평균 결정자 직경이 120 Å 이상이다.
- [0134] · (예 4) MCC 는, 상기 상대 표준 편차가 0.50 이상이며, 또한 상기 평균 결정자 직경이 120 Å 이상이며, 또한 조성식 (I) 을 만족한다.
- [0135] 상기 (예 1) ~ (예 4) 의 MCC 는, 결정자 직경이 큰 측에 폭이 넓은 결정자 직경 분포로 되기 쉽다. 이 경우, 결정자 직경이 큰, 즉 리튬 화합물과 반응하기 쉬운 MCC 의 존재 비율이 높다. 상기 (예 1) ~ (예 4)

의 MCC 를 사용하면 LiMO 의 입자를 충분히 성장시킬 수 있다. 이와 같은 LiMO 를 포함하는 CAM 은 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시킬 수 있다.

- [0136] <금속 복합 화합물의 제조 방법 1>
- [0137] 본 실시형태의 MCC 의 제조 방법은, 슬러리 조제 공정과 분리 공정을 이 순서로 구비한다.
- [0138] 슬러리 조제 공정은, Ni 와 다른 원소를 포함하는 제 1 원료 원소 함유 수용액과, 다른 원소를 포함하는 제 2 원료 원소 함유 수용액과, 알칼리성 수용액을 반응조에 공급하여 공침물 함유 슬러리를 얻는 공정이다.
- [0139] 다른 원소란, Ni 이외의 원소를 가리키고, 예를 들어, Co 및 원소 M 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 들 수 있다. 원소 M 은, Mn, Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.
- [0140] 분리 공정은, 슬러리 조제 공정에서 얻어진 공침물 함유 슬러리를 탈수하고, 건조시켜 MCC 를 분리하는 공정이다.
- [0141] [슬러리 조제 공정]
- [0142] 슬러리 조제 공정에서는, 제 1 원료 원소 함유 수용액과 제 2 원료 원소 함유 수용액이 상이한 공급구로부터 반응조 내에 각각 공급된다. 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액의 총유량이, 반응조에 공급되는 원료 원소 함유 수용액 중에서 가장 커지는 조건으로, 제 1 원료 원소 함유 수용액 및 제 2 원료 원소 함유 수용액을 공급한다.
- [0143] 바꿔 말하면, 반응조에 공급되는 원료 원소 함유 수용액 중에서, 총유량이 최대인 원료 원소 함유 수용액을 제 1 원료 원소 함유 수용액으로 한다. 제 2 원료 원소 함유 수용액은, 제 1 원료 원소 함유 수용액 다음으로 유량이 큰 원료 원소 함유 수용액이다.
- [0144] 제 1 원료 원소 함유 수용액과 제 2 원료 원소 함유 수용액은, 동일한 원소를 포함하고 있어도 되고, 상이한 원소를 포함하고 있어도 된다.
- [0145] 배관을 분기시켜 동일한 원료 원소 함유 수용액을, 복수의 공급구로부터 반응조의 내부에 공급해도 된다. 그 경우에는 각각의 공급구로부터 공급되는 원료 원소 함유 수용액의 유량의 합계치를, 그 원료 원소 함유 수용액의 총유량으로 한다.
- [0146] 예를 들어, 제 2 원료 원소 함유 수용액을 2 지점의 공급구 (공급구 1 과 공급구 2) 로부터 반응조에 공급하는 경우, 공급구 1 에 있어서의 제 2 원료 원소 함유 수용액의 유량과, 공급구 2 에 있어서의 제 2 원료 원소 함유 수용액의 유량의 합계량이, 제 2 원료 원소 함유 수용액의 총유량이 된다. 제 1 원료 원소 함유 수용액에 대해서도 마찬가지이다.
- [0147] 슬러리 조제 공정에서는, 각 원료 원소 함유 수용액의 총유량을 비교했을 때에, 제 1 원료 원소 함유 수용액의 총유량이 가장 커지는 조건으로, 각 원료 원소 함유 수용액이 공급된다. 총유량이 가장 커지는 제 1 원료 원소 함유 수용액에 Ni 와 다른 원소가 포함됨으로써 핵 발생 속도가 완만해져, 공침물의 핵 발생의 속도에 차이가 나기 쉽고, 결정자 직경의 성장 속도에 차이가 나기 쉬워진다. 이 조건이면, 제조되는 MCC 는, 결정자 분포의 폭이 넓어지기 쉽고, 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차, 최빈치, 평균 결정자 직경, 및 d90-d10 이 본 실시형태의 범위 내인 MCC 가 얻어진다.
- [0148] 제 1 원료 원소 함유 수용액의 다른 원소의 합계 농도를 S1 (단위 : g/L) 로 하고, 제 2 원료 원소 함유 수용액의 다른 원소의 합계 농도를 S2 (단위 : g/L) 로 했을 때, S2 와 S1 의 비인 S2/S1 은, $0.8 < S2/S1 \leq 210.0$ 을 만족한다.
- [0149] S2/S1 은, 1.0 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하다. S2/S1 은, 100.0 이하가 바람직하고, 25.0 이하가 보다 바람직하고, 6.0 이하가 특히 바람직하다. 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0150] S2/S1 은, $1.0 \leq S2/S1 \leq 100.0$ 을 만족하는 것이 바람직하고, $1.0 \leq S2/S1 \leq 25.0$ 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, $1.5 \leq S2/S1 \leq 6.0$ 을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0151] 또, 슬러리 조제 공정에 있어서, 제 1 원료 원소 함유 수용액과 제 2 원료 원소 함유 수용액 이외의 복수 종류의 원료 원소 함유 수용액을 사용해도 된다.

- [0152] 복수 종류의 원료 원소 함유 수용액을 사용하는 경우, 각 원료 원소 함유 수용액에 있어서, 각 원료 원소 함유 수용액 중의 다른 원소의 합계 농도와 제 1 원료 원소 함유 수용액 중의 다른 원소의 합계 농도의 비가, 0.8 초과 210.0 이하인 것이 바람직하다.
- [0153] 예를 들어, 반응조에 공급하는 원료 원소 함유 수용액으로서, 제 1 원료 원소 함유 수용액과 제 2 원료 원소 함유 수용액에 더해, 제 3 원료 원소 함유 수용액과 제 4 원료 원소 함유 수용액을 사용하는 경우에 있어서, 제 3 원료 원소 함유 수용액 중의 다른 원소의 합계 농도를 S3 (단위 g/L) 으로 하고, 제 4 원료 원소 함유 수용액 중의 다른 원소의 합계 농도를 S4 (단위 g/L) 로 한다. 이 경우, 전술한 S2/S1 의 값에 더해, S3/S1, 및 S4/S1 의 값이 0.8 초과 210.0 이하인 것이 바람직하다.
- [0154] 제 1 원료 원소 함유 수용액에 포함되는 다른 원소의 합계 농도의 일례는, 0 g/L 초과 100.0 g/L 이하이다.
- [0155] 제 2 원료 원소 함유 수용액, 제 3 원료 원소 함유 수용액, 또는 제 4 원료 원소 함유 수용액에 포함되는 다른 원소의 합계 농도의 일례는, 0.5 g/L 이상 300.0 g/L 이하이다.
- [0156] S2/S1 을 상기 범위의 원료 원소 함유 수용액을 공급하면, 제 2 원료 원소 함유 수용액을 적하한 영역과 제 1 원료 원소 함유 수용액을 적하한 영역에 있어서 공침물의 핵 발생의 속도에 차이를 둘 수 있다. 구체적으로는, 제 2 원료 원소 함유 수용액을 적하한 영역이, 제 1 원료 원소 함유 수용액을 적하한 영역보다 빨리 공침물의 핵이 발생한다.
- [0157] 발생한 핵에 금속 원료가 더욱 공급되면 결정자의 성장이 진행된다. 결정자의 성장이 진행할 때에, 핵 발생의 속도에 의해 결정자 직경의 성장 속도에 차이가 나기 쉬워진다. 이 조건이면, 제조되는 MCC 는, 결정자 분포의 폭이 넓어지기 쉽고, 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차, 최빈치, 평균 결정자 직경, 및 d90-d10 이 본 실시형태의 범위 내인 MCC 가 얻어진다.
- [0158] 또한, 슬러리 조정 공정에 있어서, $N1/N2 \geq 1.0$ 을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0159] 여기서 N1 은 반응조에 있어서의 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액을 공급하는 공급구의 합계수 (단위 : 지점) 이고, N2 는 상기 제 1 원료 원소 함유 수용액 이외의 원료 원소 함유 수용액을 공급하는 공급구의 합계수 (단위 : 지점) 이다. 제 1 원료 원소 함유 수용액 이외의 원료 원소 함유 수용액이란, 예를 들어, 제 2 원료 원소 함유 수용액, 제 3 원료 원소 함유 수용액, 제 4 원료 원소 함유 수용액 등을 가리킨다.
- [0160] 예를 들어, 제 1 원료 원소 함유 수용액이 4 개의 공급구로부터 나뉘어 반응조에 공급되는 경우, N1 은 4 지점이며, 제 2 원료 원소 함유 수용액이 2 개의 공급구로부터, 제 3 원료 원소 함유 수용액이 3 개의 공급구로부터 각각 반응조에 공급되는 경우, N2 는 5 지점이다.
- [0161] $N1/N2 \geq 1.5$ 를 만족하는 것이 보다 바람직하고, $N1/N2 \geq 2.0$ 을 만족하는 것이 더욱 바람직하고, $N1/N2 \geq 2.5$ 를 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0162] $N1/N2$ 가 1.0 미만인 경우, 제 1 원료 원소 함유 수용액이 반응조에 공급되었을 때에 제 1 원료 원소 함유 수용액이 분산되기 어려워, 원하는 결정성을 구비한 MCC 가 얻어지기 어려워진다.
- [0163] 슬러리 조제 공정에 있어서, 공침물 함유 슬러리 중의 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 10.5 시간 이하가 되는 조건으로, 상기 반응조에 공급되는 액체 원료의 유량을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0164] 여기서 액체 원료란, 반응조에 공급되는 각 수용액이고, 예를 들어, 제 1 원료 원소 함유 수용액, 제 2 원료 원소 함유 수용액, 알칼리성 수용액, 착화제 등을 가리킨다.
- [0165] 상기 체류 시간은 10.0 시간 이하를 만족하는 것이 보다 바람직하고, 9.0 시간 이하를 만족하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0166] 여기서 체류 시간이란, 어떤 시점에 발생한 공침물의 핵이, 새롭게 반응조 내에 공급된 액체 원료에 의해 반응조 내의 공침물 함유 슬러리와 함께 반응조 계외로 배출될 때까지 반응조 내에 머무는 평균 시간을 의미한다. 구체적으로는, 하기 식에 의해 산출하는 값이다. 체류 시간 (시간) = 반응조의 용적 (L)/공급하는 액체 원료의 총유량 (L/h)
- [0167] 체류 시간이 상기 상한치 이하이면, 단위 시간당 얻어지는 MCC 의 양이 많아, 생산 효율이 높아지기 쉽다.
- [0168] 체류 시간은 2.0 시간 이상인 것이 바람직하고, 3.0 시간 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.0 시간 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0169] 체류 시간은, 2.0 시간 이상 10.5 시간 이하, 2.0 시간 이상 10.0 시간 이하, 3.0 시간 이상 9.0 시간 이하, 4.0 시간 이상 9.0 시간 이하를 들 수 있다.
- [0170] 체류 시간이 하한치를 초과하는 경우, 생성된 MCC 는 충분히 성장할 수 있어, 원하는 결정성을 만족시키기 쉽다.
- [0171] 슬러리 조제 공정에 있어서의 다른 제법 조건에 대해, Ni, Co 및 Al 을 포함하는 금속 복합 수산화물을 예로 사용하여, 이하 상세히 서술한다.
- [0172] 슬러리 조제 공정은, 공지된 배치식 공침전법 또는 연속식 공침전법에 의해 실시할 수 있다.
- [0173] 구체적으로는, JP-A-2002-201028 에 기재된 연속식 공침전법에 의해, 원료 원소 함유 수용액으로서 니켈염 용액, 코발트염 용액, 알루미늄염 용액 및 착화제를 반응시켜, $Ni_{(1-x-y)}Co_xAl_y(OH)_2$ (식 중, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$ 및 $0 \leq x+y < 1$ 이다.) 로 나타내는 수산화물을 제조한다.
- [0174] 상기 니켈염 용액의 용질인 니켈염으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 황산니켈, 질산니켈, 염화니켈 및 아세트산니켈 중의 적어도 1 종을 사용할 수 있다.
- [0175] 상기 코발트염 용액의 용질인 코발트염으로는, 예를 들어 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트 및 아세트산코발트 중의 적어도 1 종을 사용할 수 있다.
- [0176] 상기 알루미늄염 용액의 용질인 알루미늄염으로는, 예를 들어 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄 중의 적어도 1 종을 사용할 수 있다.
- [0177] 상기 원료 원소 함유 수용액은, 상기 $Ni_{(1-x-y)}Co_xAl_y(OH)_2$ 의 조성비에 대응하는 비율로 사용된다. 즉, 상기 원료 원소 함유 수용액을 혼합한 결과의 Ni, Co 및 Al 의 몰비가, MCC 의 조성식 (I) 의 $(1-x-y) : x : y$ 와 대응하는 비율로 각 금속염의 양을 규정한다. 또, 용매로서 물이 사용된다.
- [0178] 착화제로는, 수용액 내에서, 니켈 이온, 코발트 이온 및 알루미늄 이온과 착물을 형성 가능한 것이며, 예를 들어 암모늄 이온 공급체, 하이드라진, 에틸렌디아민 4 아세트산, 니트릴로 3 아세트산 및 우라실 2 아세트산 및 글리신을 들 수 있다. 암모늄 이온 공급체는, 예를 들어, 수산화암모늄, 황산암모늄, 염화암모늄, 탄산암모늄, 또는 불화암모늄 등이다.
- [0179] MCC 의 제조 공정에 있어서, 니켈염 용액, 코발트염 용액, 알루미늄염 용액 및 착화제를 포함하는 혼합액에 포함되는 착화제의 양은, 예를 들어 금속염 (니켈염, 코발트염 및 알루미늄염) 의 몰수의 합계에 대한 몰비가 0 보다 크고 2.0 이하이다.
- [0180] 공침전법시에는, 니켈염 용액, 코발트염 용액, 알루미늄염 용액 및 착화제를 포함하는 혼합액의 pH 값을 조정하기 위해, 혼합액의 pH 가 알칼리성에서 중성으로 되기 전에, 혼합액에 알칼리 금속 수산화물을 첨가한다. 알칼리 금속 수산화물이란, 예를 들어 수산화나트륨, 또는 수산화칼륨이다.
- [0181] 공침전법시에는 연속식 반응조를 사용하는 것이 바람직하다. 연속식 공침전법에 의해 얻어지는 MCC 는, 결정자가 작은 입자와 결정자가 큰 입자의 양방을 포함하고, MCC 의 결정자 직경 분포가 커지기 쉽다.
- [0182] 연속식 공침전법에서 사용하는 반응조는, 형성된 반응 침전물을 분리하기 위해 오버플로시키는 타입의 반응조를 사용할 수 있다.
- [0183] 또, 반응시에는, 반응조 내의 pH 값을, 예를 들어 pH 9 이상 pH 13 이하의 범위 내에서 제어한다. pH 값이 상기 범위 내이면, 얻어지는 MCC 의 결정이 성장하기 쉽고, 결정자 직경 분포의 최빈치, 평균 결정자 직경 및 d90-d10 이 본 실시형태의 범위 내인 MCC 가 얻어진다.
- [0184] 또한, 본 명세서에 있어서의 pH 의 값은, 측정 대상이 되는 용액의 온도가 40 °C 일 때에 측정된 값이라고 정의한다. 측정 대상이 되는 용액의 pH 는, 반응조로부터 샘플링한 용액의 온도가, 40 °C 가 되었을 때에 측정한다.
- [0185] 샘플링한 용액의 온도가 40 °C 보다 낮은 경우에는, 용액을 가열하여 40 °C 가 되었을 때에 pH 를 측정한다.
- [0186] 샘플링한 용액의 온도가 40 °C 보다 높은 경우에는, 용액을 냉각하여 40 °C 가 되었을 때에 pH 를 측정한다.
- [0187] 반응시에는, 반응조 내의 용액 온도를, 예를 들어 20 °C 이상 80 °C 이하, 바람직하게는 30 °C 이상 75 °C 이하

의 범위 내에서 제어한다.

- [0188] 슬러리 조제 공정에 의해, 공침물 함유 슬러리가 얻어진다.
- [0189] [분리 공정]
- [0190] 이상의 반응 후, 공침물 함유 슬러리를 탈수한 후, 건조시킴으로써, MCC 가 얻어진다. 상기 서술한 예에서는, MCC 로서 니켈코발트알루미늄 금속 복합 수산화물이 얻어진다. 또, 공침물을 물로 세정하는 것 만으로는 원료 원소 함유 수용액에서 유래하는 협잡물이 잔존해 버리는 경우에는, 필요에 따라, 공침물을, 약산수나 수산화나트륨이나 수산화칼륨을 포함하는 알칼리 용액으로 세정해도 된다.
- [0191] 또한, 상기 예에서는, MCC 로서 니켈코발트알루미늄 금속 복합 수산화물을 제조하고 있지만, 니켈코발트알루미늄 금속 복합 산화물을 조제해도 된다.
- [0192] 예를 들어, 니켈코발트알루미늄 금속 복합 수산화물을 산화함으로써 니켈코발트알루미늄 금속 복합 산화물을 조제할 수 있다. 산화를 위한 소성 시간은, 승온 개시로부터 온도 도달하여 온도 유지가 종료될 때까지의 합계 시간을 1 시간 이상 30 시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 최고 유지 온도는 350 °C 이상 800 °C 이하가 바람직하고, 400 °C 이상 700 °C 이하가 보다 바람직하다.
- [0193] 본 명세서에 있어서의 최고 유지 온도란, 소성 공정에 있어서의 소성로 내 분위기의 유지 온도의 최고 온도이며, 소성 공정에 있어서의 소성 온도를 의미한다. 복수의 가열 공정을 갖는 본 소성 공정의 경우, 최고 유지 온도란, 각 가열 공정 중 최고 온도를 의미한다.
- [0194] 본 명세서에 있어서의 승온 속도는, 소성 장치에 있어서, 승온을 개시한 시간으로부터 최고 유지 온도에 도달할 때까지의 시간과, 소성 장치의 소성로 내의 승온 개시시의 온도로부터 최고 유지 온도까지의 온도차로부터 산출된다.
- [0195] <금속 복합 화합물의 제조 방법 2>
- [0196] 금속 복합 화합물의 제조 방법 2 는, S2/S1 이, $0.8 < S2/S1 \leq 400.0$ 을 만족하는 것 이외에는 상기 <금속 복합 화합물의 제조 방법 1> 과 동일하다.
- [0197] 금속 복합 화합물의 제조 방법 2 에 있어서, S2/S1 은, 1.0 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하다. S2/S1 은, 390.0 이하가 바람직하고, 385.0 이하가 보다 바람직하고, 380.0 이하가 특히 바람직하다. 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0198] S2/S1 은, $1.0 \leq S2/S1 \leq 390.0$ 을 만족하는 것이 바람직하고, $1.0 \leq S2/S1 \leq 385.0$ 을 만족하는 것이 보다 바람직하고, $1.5 \leq S2/S1 \leq 380.0$ 을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0199] S2/S1 이 상기 범위 내, 특히 상기 상한치 이하이면 동일 조성으로 비교했을 때에, 평균 결정자 직경이 큰 쪽의 폭이 넓은 결정자 직경 분포가 되는 MCC 가 얻어지기 쉽다.
- [0200] <리튬 금속 복합 산화물의 제조 방법>
- [0201] 본 실시형태의 LiMO 의 제조 방법은, MCC 와, 리튬 화합물을 혼합하는 혼합 공정과, 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 소성하는 소성 공정을 갖는다.
- [0202] LiMO 의 제조 방법에는, 상기 서술한 본 실시형태의 MCC 를 사용한다. MCC 는 상기 <금속 복합 화합물의 제조 방법> 에 기재한 방법에 의해 제조한다.
- [0203] [혼합 공정]
- [0204] MCC 와 리튬 화합물을 혼합한다.
- [0205] 리튬 화합물로는, 탄산리튬, 수산화리튬, 수산화리튬 1 수화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0206] 리튬 화합물과 MCC 를, 최종 목적물의 조성비를 감안하여 혼합하고, 리튬 화합물과 MCC 의 혼합물을 얻는다.
- [0207] [소성 공정]
- [0208] 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 소성 온도에서 소성한다. 혼합물을 소성함으로써, LiMO 의 결정이 성장한다.

- [0209] 본 명세서에 있어서의 소성 온도란, 소성로 내의 분위기의 온도로서, 유지 온도의 최고 온도 (최고 유지 온도)를 의미한다.
- [0210] 소성 공정이, 복수의 가열 공정을 갖는 경우, 소성 온도란, 각 가열 공정 중 최고 유지 온도에서 가열했을 때의 온도를 의미한다.
- [0211] 유지 온도로서, 구체적으로는, 550 ℃ 이상 980 ℃ 이하가 바람직하고, 600 ℃ 이상 960 ℃ 이하가 바람직하다.
- [0212] 또, 상기 유지 온도에서 유지하는 시간은, 0.1 시간 이상 20 시간 이하를 들 수 있고, 0.5 시간 이상 10 시간 이하가 바람직하다.
- [0213] 또, 산소 함유 분위기하에서 소성하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 산소 가스를 도입하고, 소성로 내를 산소 함유 분위기로 하는 것이 바람직하다.
- [0214] 승온 속도는, 소성 장치에 있어서, 승온을 개시한 시간으로부터 최고 유지 온도에 도달할 때까지의 시간과, 소성 장치의 소성로 내의 승온 개시시의 온도로부터 최고 유지 온도까지의 온도차로부터 산출된다.
- [0215] 소성 공정의 후, 소성에 의해 얻어진 소성품은 적절히 분쇄 및 체 분리되어 LiMO 가 얻어진다.
- [0216] <리튬 이차 전지>
- [0217] 이어서, 본 실시형태의 LiMO 를 CAM 으로서 사용하는 경우의 바람직한 리튬 이차 전지의 구성을 설명한다.
- [0218] 또한, 본 실시형태의 LiMO 를 CAM 으로서 사용하는 경우에 바람직한 리튬 이차 전지용 정극 (이하, 정극이라고 칭하는 경우가 있다.) 에 대해 설명한다.
- [0219] 또한, 정극의 용도로서 바람직한 리튬 이차 전지에 대해 설명한다.
- [0220] 본 실시형태의 LiMO 를 CAM 으로서 사용하는 경우의 바람직한 리튬 이차 전지의 일례는, 정극 및 부극, 정극과 부극의 사이에 협지되는 세퍼레이터, 정극과 부극의 사이에 배치되는 전해액을 갖는다.
- [0221] 리튬 이차 전지의 일례는, 정극 및 부극, 정극과 부극의 사이에 협지되는 세퍼레이터, 정극과 부극의 사이에 배치되는 전해액을 갖는다.
- [0222] 도 1 은, 리튬 이차 전지의 일례를 나타내는 모식도이다. 본 실시형태의 원통형의 리튬 이차 전지 (10) 는, 다음과 같이 하여 제조한다.
- [0223] 먼저, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 띠상을 나타내는 1 쌍의 세퍼레이터 (1), 일단에 정극 리드 (21) 를 갖는 띠상의 정극 (2), 및 일단에 부극 리드 (31) 를 갖는 띠상의 부극 (3) 을, 세퍼레이터 (1), 정극 (2), 세퍼레이터 (1), 부극 (3) 의 순서로 적층하고, 권회함으로써 전극군 (4) 으로 한다.
- [0224] 이어서, 전지캔 (5) 에 전극군 (4) 및 도시 생략의 인슐레이터를 수용한 후, 캔 바닥을 봉지하고, 전극군 (4) 에 전해액 (6) 을 함침시켜, 정극 (2) 과 부극 (3) 의 사이에 전해질을 배치한다. 나아가, 전지캔 (5) 의 상부를 탑 인슐레이터 (7) 및 봉구체 (8) 로 봉지함으로써, 리튬 이차 전지 (10) 를 제조할 수 있다.
- [0225] 전극군 (4) 의 형상으로는, 예를 들어, 전극군 (4) 을 권회의 축에 대해 수직 방향으로 절단했을 때의 단면 형상이, 원, 타원, 장방형 또는 모서리를 둥글게 한 장방형이 되는 기둥 모양의 형상을 들 수 있다.
- [0226] 또, 이와 같은 전극군 (4) 을 갖는 리튬 이차 전지의 형상으로는, 국제 전기 표준 회의 (IEC) 가 정한 전지에 대한 규격인 IEC 60086, 또는 JIS C 8500 으로 정해지는 형상을 채용할 수 있다. 예를 들어, 원통형 또는 각형 등의 형상을 들 수 있다.
- [0227] 또한, 리튬 이차 전지는, 상기 권회형의 구성으로 한정되지 않고, 정극, 세퍼레이터, 부극, 세퍼레이터의 적층 구조를 반복하여 겹친 적층형의 구성이어도 된다. 적층형의 리튬 이차 전지로는, 이른바 코인형 전지, 버튼형 전지, 또는 페이퍼형 (또는 시트형) 전지를 예시할 수 있다.
- [0228] 이하, 각 구성에 대해 차례로 설명한다.
- [0229] (정극)
- [0230] 정극은, 먼저 CAM, 도전재 및 바인더를 포함하는 정극 합제를 조제하고, 정극 합제를 정극 집전체에 담지시킴으로써 제조할 수 있다.

- [0231] (도전재)
- [0232] 정극이 갖는 도전재료는, 탄소 재료를 사용할 수 있다. 탄소 재료로서 흑연 분말, 카본 블랙 (예를 들어 아세틸렌 블랙) 및 섬유상 탄소 재료 등을 들 수 있다.
- [0233] 정극 합제 중의 도전재의 비율은, CAM 100 질량부에 대해 5-20 질량부이면 바람직하다.
- [0234] (바인더)
- [0235] 정극이 갖는 바인더로는, 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 이 열가소성 수지로는, 폴리이미드 수지 ; 폴리불화비닐리덴 (이하, PVdF 라고 하는 경우가 있다.), 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 수지 ; 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, W02019/098384A1 또는 US2020/0274158A1 에 기재된 수지를 들 수 있다.
- [0236] (정극 집전체)
- [0237] 정극이 갖는 정극 집전체로는, Al, Ni 또는 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 떠상의 부재를 사용할 수 있다.
- [0238] 정극 집전체에 정극 합제를 담지시키는 방법으로는, 유기 용매를 사용하여 정극 합제를 페이스트화하고, 얻어지는 정극 합제의 페이스트를 정극 집전체의 적어도 일면측에 도포하여 건조시키고, 전극 프레스 공정을 실시하여 고착시키는 방법을 들 수 있다.
- [0239] 정극 합제를 페이스트화하는 경우, 사용할 수 있는 유기 용매로는, N-메틸-2-피롤리돈 (이하, NMP 라고 하는 경우가 있다.)을 들 수 있다.
- [0240] 정극 합제의 페이스트를 정극 집전체에 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 슬릿 다이 도공법, 스크린 도공법, 커튼 도공법, 나이프 도공법, 그라비아 도공법 및 정전 스프레이법을 들 수 있다.
- [0241] 이상으로 언급된 방법에 의해, 정극을 제조할 수 있다.
- [0242] (부극)
- [0243] 리튬 이차 전지가 갖는 부극은, 정극보다 낮은 전위로 리튬 이온의 도프 또한 탈도프가 가능하면 되고, 부극 활물질을 포함하는 부극 합제가 부극 집전체에 담지되어 이루어지는 전극, 및 부극 활물질 단독으로 이루어지는 전극을 들 수 있다.
- [0244] (부극 활물질)
- [0245] 부극이 갖는 부극 활물질로는, 탄소 재료, 칼코겐 화합물 (산화물 또는 황화물 등), 질화물, 금속 또는 합금이 고, 정극보다 낮은 전위로 리튬 이온의 도프 또한 탈도프가 가능한 재료를 들 수 있다.
- [0246] 부극 활물질로서 사용 가능한 탄소 재료로는, 천연 흑연 또는 인조 흑연 등의 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 섬유 및 유기 고분자 화합물 소성체를 들 수 있다.
- [0247] 부극 활물질로서 사용 가능한 산화물로는, SiO_2 및 SiO 등 식 SiO_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 규소의 산화물 ; SnO_2 및 SnO 등 식 SnO_x (여기서, x 는 정의 실수) 로 나타내는 주석의 산화물 ; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 LiVO_2 등의 리튬과 티탄을 함유하는 금속 복합 산화물 ; 을 들 수 있다.
- [0248] 또, 부극 활물질로서 사용 가능한 금속으로는, 리튬 금속, 실리콘 금속 및 주석 금속 등을 들 수 있다. 부극 활물질로서 사용 가능한 재료로서 W02019/098384A1 또는 US2020/0274158A1 에 기재된 재료를 사용해도 된다.
- [0249] 이들 금속이나 합금은, 예를 들어 박상으로 가공된 후, 주로 단독으로 전극으로서 사용된다.
- [0250] 상기 부극 활물질 중에서는, 충전시에 미충전 상태에서부터 만충전 상태에 걸쳐 부극의 전위가 거의 변화하지 않는 (전위 평탄성이 좋다), 평균 방전 전위가 낮은 및 반복 충방전시켰을 때의 용량 유지율이 높은 (사이클 특성이 좋다) 등의 이유로, 천연 흑연 또는 인조 흑연 등의 흑연을 주성분으로 하는 탄소 재료가 바람직하게 사용된다. 탄소 재료의 형상으로는, 예를 들어 천연 흑연과 같은 박편상, 메소카본 마이크로비드와 같은 구상, 흑연화 탄소 섬유와 같은 섬유상, 또는 미분말의 응집체 등 중 어느 것이어도 된다.
- [0251] 상기 부극 합제는, 필요에 따라, 바인더를 함유해도 된다. 바인더로는, 열가소성 수지를 들 수 있고, 구체적으로는, PVdF, 열가소성 폴리이미드, 카르복시메틸셀룰로오스 (이하, CMC 라고 기재하는 경우가 있다), 스티

렌부타디엔 고무 (이하, SBR 이라고 기재하는 경우가 있다), 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 들 수 있다.

- [0252] (부극 집전체)
- [0253] 부극이 갖는 부극 집전체로는, Cu, Ni 또는 스테인리스 등의 금속 재료를 형성 재료로 하는 떠상의 부재를 들 수 있다.
- [0254] 이와 같은 부극 집전체에 부극 합체를 담지시키는 방법으로는, 정극의 경우 와 마찬가지로, 가압 성형에 의한 방법, 용매 등을 사용하여 페이스트화하여 부극 집전체 상에 도포 또는 건조 후 프레스하여 압착하는 방법을 들 수 있다.
- [0255] (세퍼레이터)
- [0256] 리튬 이차 전지가 갖는 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지 또는 함질소 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는, 다공질막, 부직포 또는 직포 등의 형태를 갖는 재료를 사용할 수 있다. 또, 이들 재질을 2 종 이상 사용하여 세퍼레이터를 형성해도 되고, 이들 재료를 적층하여 세퍼레이터를 형성해도 된다. 또, JP-A-2000-030686 또는 US20090111025A1 에 기재된 세퍼레이터를 사용해도 된다.
- [0257] (전해액)
- [0258] 리튬 이차 전지가 갖는 전해액은, 전해질 및 유기 용매를 함유한다.
- [0259] 전해액에 포함되는 전해질로는, LiClO₄ 및 LiPF₆ 등의 리튬염을 들 수 있고, 이들의 2 종 이상의 혼합물을 사용해도 된다.
- [0260] 또 상기 전해액에 포함되는 유기 용매로는, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 카보네이트류를 사용할 수 있다.
- [0261] 유기 용매로는, 이들 중의 2 종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 카보네이트류를 포함하는 혼합 용매가 바람직하고, 고리형 카보네이트와 비고리형 카보네이트의 혼합 용매 및 고리형 카보네이트와 에테르류의 혼합 용매가 더욱 바람직하다.
- [0262] 또, 전해액으로는, 얻어지는 리튬 이차 전지의 안전성이 높아지기 때문에, LiPF₆ 등의 불소를 포함하는 리튬염 및 불소 치환기를 갖는 유기 용매를 포함하는 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 전해액에 포함되는 전해질 및 유기 용매로서 W02019/098384A1 또는 US2020/0274158A1 에 기재된 전해질 및 유기 용매를 사용해도 된다.
- [0263] <전고체 리튬 이차 전지>
- [0264] 이어서, 전고체 리튬 이차 전지의 구성을 설명하면서, 본 발명의 일 양태에 관련된 LiMO 를 전고체 리튬 이차 전지의 CAM 으로서 사용한 정극, 및 이 정극을 갖는 전고체 리튬 이차 전지에 대해 설명한다.
- [0265] 도 2 는, 본 실시형태의 전고체 리튬 이차 전지의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 2 에 나타내는 전고체 리튬 이차 전지 (1000) 는, 정극 (110) 과, 부극 (120) 과, 고체 전해질층 (130) 을 갖는 적층체 (100) 와, 적층체 (100) 를 수용하는 외장체 (200) 를 갖는다. 또, 전고체 리튬 이차 전지 (1000) 는, 집전체의 양측에 CAM 과 부극 활물질을 배치한 바이폴러 구조여도 된다. 바이폴러 구조의 구체예로서 예를 들어, JP-A-2004-95400 에 기재되는 구조를 들 수 있다. 각 부재를 구성하는 재료에 대해서는 후술한다.
- [0266] 적층체 (100) 는, 정극 집전체 (112) 에 접속되는 외부 단자 (113) 와, 부극 집전체 (122) 에 접속되는 외부 단자 (123) 를 갖고 있어도 된다. 그 밖에, 전고체 리튬 이차 전지 (1000) 는, 정극 (110) 과 부극 (120) 의 사이에 세퍼레이터를 갖고 있어도 된다.
- [0267] 전고체 리튬 이차 전지 (1000) 는, 추가로 적층체 (100) 와 외장체 (200) 를 절연하는 도시 생략의 인슐레이터 및 외장체 (200) 의 개구부 (200a) 를 봉지하는 도시 생략의 봉지체를 갖는다.
- [0268] 외장체 (200) 는, 알루미늄, 스테인리스강 또는 니켈 도금강 등의 내식성이 높은 금속 재료를 성형한 용기를 사용할 수 있다. 또, 외장체 (200) 로서, 적어도 일방의 면에 내식 가공을 실시한 라미네이트 필름을 주머니 형상으로 가공한 용기를 사용할 수도 있다.
- [0269] 전고체 리튬 이차 전지 (1000) 의 형상으로는, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 페이퍼형 (또는 시트형), 원통형,

각형, 또는 라미네이트형 (파우치형) 등의 형상을 들 수 있다.

- [0270] 전고체 리튬 이차 전지 (1000) 는, 일례로서 적층체 (100) 를 1 개 갖는 형태가 도시되어 있지만, 본 실시형태는 이것에 한정되지 않는다. 전고체 리튬 이차 전지 (1000) 는, 적층체 (100) 를 단위 셀로 하고, 외장체 (200) 의 내부에 복수의 단위 셀 (적층체 (100)) 을 봉한 구성이어도 된다.
- [0271] 이하, 각 구성에 대해 차례로 설명한다.
- [0272] (정극)
- [0273] 정극 (110) 은, 정극 활물질층 (111) 과 정극 집전체 (112) 를 갖고 있다.
- [0274] 정극 활물질층 (111) 은, 상기 서술한 본 발명의 일 양태인 LiMO 및 고체 전해질을 포함한다. 또, 정극 활물질층 (111) 은, 도전재 및 바인더를 포함하고 있어도 된다.
- [0275] (고체 전해질)
- [0276] 본 실시형태의 정극 활물질층 (111) 에 포함되는 고체 전해질로는, 리튬 이온 전도성을 갖고, 공지된 전고체 리튬 이차 전지에 사용되는 고체 전해질을 채용할 수 있다. 이와 같은 고체 전해질로는, 무기 전해질 및 유기 전해질을 들 수 있다. 무기 전해질로는, 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질 및 수소 화물계 고체 전해질을 들 수 있다. 유기 전해질로는, 폴리머계 고체 전해질을 들 수 있다. 각 전해질로는, WO2020/208872A1, US2016/0233510A1, US2012/0251871A1, US2018/0159169A1 에 기재된 화합물을 들 수 있고, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0277] (산화물계 고체 전해질)
- [0278] 산화물계 고체 전해질로는, 예를 들어, 페로브스카이트형 산화물, NASICON 형 산화물, LISICON 형 산화물 및 가닛형 산화물 등을 들 수 있다. 각 산화물의 구체예는, WO2020/208872A1, US2016/0233510A1, US2020/0259213A1 에 기재된 화합물을 들 수 있고, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.
- [0279] 페로브스카이트형 산화물로는, $\text{Li}_a\text{La}_{1-a}\text{TiO}_3$ ($0 < a < 1$) 등의 Li-La-Ti 계 산화물, $\text{Li}_b\text{La}_{1-b}\text{TaO}_3$ ($0 < b < 1$) 등의 Li-La-Ta 계 산화물 및 $\text{Li}_c\text{La}_{1-c}\text{NbO}_3$ ($0 < c < 1$) 등의 Li-La-Nb 계 산화물 등을 들 수 있다.
- [0280] NASICON 형 산화물로는, $\text{Li}_{1+d}\text{Al}_d\text{Ti}_{2-d}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq d \leq 1$) 등을 들 수 있다. NASICON 형 산화물이란, $\text{Li}_m\text{M}^1_n\text{M}^2_o\text{P}_p\text{O}_q$ (식 중, M^1 은, B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Sb 및 Se 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다. M^2 는, Ti, Zr, Ge, In, Ga, Sn 및 Al 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다. m, n, o, p 및 q 는, 임의의 정수이다.) 로 나타내는 산화물이다.
- [0281] LISICON 형 산화물로는, $\text{Li}_4\text{M}^3\text{O}_4\text{-Li}_3\text{M}^4\text{O}_4$ (M^3 은, Si, Ge, 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다. M^4 는, P, As 및 V 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.) 로 나타내는 산화물 등을 들 수 있다.
- [0282] 가닛형 산화물로는, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ 라고도 한다) 등의 Li-La-Zr 계 산화물 등을 들 수 있다.
- [0283] 산화물계 고체 전해질은, 결정성 재료여도 되고, 비정질 재료여도 된다.
- [0284] (황화물계 고체 전해질)
- [0285] 황화물계 고체 전해질로는, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 계 화합물, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 계 화합물, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 계 화합물, $\text{LiI-Si}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 계 화합물, $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물 및 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0286] 또한, 본 명세서에 있어서, 황화물계 고체 전해질을 가리키는 「계 화합물」이라는 표현은, 「계 화합물」의 전에 기재한 「 Li_2S 」 「 P_2S_5 」 등의 원료를 주로 포함하는 고체 전해질의 총칭으로서 사용한다. 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물에는, Li_2S 와 P_2S_5 를 주로 포함하고, 추가로 다른 원료를 포함하는 고체 전해질이 포함된다. $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물에 포함되는 Li_2S 의 비율은, 예를 들어 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 계 화합물 전체에 대해 50 ~ 90 질량%

이다. $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 계 화합물에 포함되는 P_2S_5 의 비율은, 예를 들어 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 계 화합물 전체에 대해 10 ~ 50 질량% 이다. 또, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 계 화합물에 포함되는 다른 원료의 비율은, 예를 들어 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 계 화합물 전체에 대해 0 ~ 30 질량% 이다. 또, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 계 화합물에는, Li_2S 와 P_2S_5 의 혼합비를 다르게 한 고체 전해질도 포함된다.

[0287] $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 계 화합물로는, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 및 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ (m, n 은 정의 수이다. Z 는, Ge , Zn 또는 Ga 이다.) 등을 들 수 있다.

[0288] $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 계 화합물로는, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 및 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{M}_y$ (x, y 는 정의 수이다. M 은, P , Si , Ge , B , Al , Ga 또는 In 이다.) 등을 들 수 있다.

[0289] $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 계 화합물로는, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 및 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 등을 들 수 있다.

[0290] 황화물계 고체 전해질은, 결정성 재료여도 되고, 비정질 재료여도 된다.

[0291] (수소화물계 고체 전해질)

[0292] 수소화물계 고체 전해질 재료로는, LiBH_4 , LiBH_4-3KI , $\text{LiBH}_4-\text{PI}_2$, $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$, $3\text{LiBH}_4-\text{LiI}$, LiNH_2 , LiAlH_6 , $\text{Li}(\text{NH}_2)_2\text{I}$, Li_2NH , $\text{LiGd}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)\text{I}$ 및 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$ 등을 들 수 있다.

[0293] (폴리머계 고체 전해질)

[0294] 폴리머계 고체 전해질로서, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물 및 폴리오르가노실록산 사슬 및 폴리옥시알킬렌 사슬로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고분자 전해질을 들 수 있다. 또, 고분자 화합물에 비수 전해액을 유지시킨, 이른바 겔 타입의 것을 사용할 수도 있다.

[0295] 고체 전해질은, 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 2 종 이상을 병용할 수 있다.

[0296] (도전재 및 바인더)

[0297] 정극 활물질층 (111) 이 갖는 도전재로는, 상기 서술한 (도전재) 에서 설명한 재료를 사용할 수 있다. 또, 정극 합제 중의 도전재의 비율에 대해서도 마찬가지로 상기 서술한 (도전재) 에서 설명한 비율을 적용할 수 있다. 또, 정극이 갖는 바인더로는, 상기 서술한 (바인더) 에서 설명한 재료를 사용할 수 있다.

[0298] (정극 집전체)

[0299] 정극 (110) 이 갖는 정극 집전체 (112) 로는, 상기 서술한 (정극 집전체) 에서 설명한 재료를 사용할 수 있다.

[0300] 정극 집전체 (112) 에 정극 활물질층 (111) 을 담지시키는 방법으로는, 정극 집전체 (112) 상에서 정극 활물질층 (111) 을 가압 성형하는 방법을 들 수 있다. 가압 성형에는, 냉간 프레스나 열간 프레스를 사용할 수 있다.

[0301] 또, 유기 용매를 사용하여 CAM, 고체 전해질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 페이스트화하여 정극 합제로 하고, 얻어지는 정극 합제를 정극 집전체 (112) 의 적어도 일면 상에 도포하여 건조시키고, 프레스하여 고착시킴으로써, 정극 집전체 (112) 에 정극 활물질층 (111) 을 담지시켜도 된다.

[0302] 또, 유기 용매를 사용하여 CAM, 고체 전해질 및 도전재의 혼합물을 페이스트화하여 정극 합제로 하고, 얻어지는 정극 합제를 정극 집전체 (112) 의 적어도 일면 상에 도포하여 건조시키고, 소결함으로써, 정극 집전체 (112) 에 정극 활물질층 (111) 을 담지시켜도 된다.

[0303] 정극 합제에 사용할 수 있는 유기 용매로는, 상기 서술한 (정극 집전체) 에서 설명한 정극 합제를 페이스트화하는 경우에 사용할 수 있는 유기 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0304] 정극 합제를 정극 집전체 (112) 에 도포하는 방법으로는, 상기 서술한 (정극 집전체) 에서 설명한 방법을 들 수 있다.

[0305] 이상으로 언급된 방법에 의해, 정극 (110) 을 제조할 수 있다. 정극 (110) 에 사용하는 구체적인 재료의 조합으로는, 본 실시형태에 기재된 CAM 과 표 1 에 기재하는 조합을 들 수 있다.

표 1

고체 전해질	바인더	도전재
페로브스카이트형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	폴리올레핀 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
NASICON형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	폴리올레핀 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
LISICON형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	폴리올레핀 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
가닛형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	폴리올레핀 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료

[0306]

표 2

고체 전해질	바인더	도전재
Li ₂ S-P ₂ S ₅ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	
Li ₂ S-SiS ₂ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	
Li ₂ S-GeS ₂ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	
Li ₂ S-B ₂ S ₃ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	

[0307]

표 3

고체 전해질	바인더	도전재
LiI-Si ₂ S-P ₂ S ₅ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	
LiI-Li ₂ S-P ₂ O ₅ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	
LiI-Li ₃ PO ₄ -P ₂ S ₅ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ 형 산화물	폴리이미드계 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
	불소 수지	흑연 분말
		카본 블랙
		섬유상 탄소 재료
폴리올레핀 수지	흑연 분말	
	카본 블랙	
	섬유상 탄소 재료	

[0308]

[0309] (부극)

[0310] 부극 (120) 은, 부극 활물질층 (121) 과 부극 집전체 (122) 를 갖고 있다. 부극 활물질층 (121) 은, 부극 활물질을 포함한다. 또, 부극 활물질층 (121) 은, 고체 전해질 및 도전재를 포함하고 있어도 된다. 부극 활물질, 부극 집전체, 고체 전해질, 도전재 및 바인더는, 상기 서술한 것을 사용할 수 있다.

[0311] 부극 집전체 (122) 에 부극 활물질층 (121) 을 담지시키는 방법으로는, 정극 (110) 의 경우와 마찬가지로, 가압 성형에 의한 방법, 부극 활물질을 포함하는 페이스트상의 부극 합체를 부극 집전체 (122) 상에 도포, 건조 후 프레스하여 압착하는 방법, 및 부극 활물질을 포함하는 페이스트상의 부극 합체를 부극 집전체 (122) 상에 도포, 건조 후, 소결하는 방법을 들 수 있다.

[0312] (고체 전해질층)

[0313] 고체 전해질층 (130) 은, 상기 서술한 고체 전해질을 갖고 있다.

[0314] 고체 전해질층 (130) 은, 상기 서술한 정극 (110) 이 갖는 정극 활물질층 (111) 의 표면에, 무기물의 고체 전해질을 스퍼터링법에 의해 퇴적시킴으로써 형성할 수 있다.

[0315] 또, 고체 전해질층 (130) 은, 상기 서술한 정극 (110) 이 갖는 정극 활물질층 (111) 의 표면에, 고체 전해질을 포함하는 페이스트상의 합체를 도포하고, 건조시킴으로써 형성할 수 있다. 건조 후, 프레스 성형하고, 나아가 냉간 등방압 가압법 (CIP) 에 의해 가압하여 고체 전해질층 (130) 을 형성해도 된다.

- [0316] 적층체 (100) 는, 상기 서술한 바와 같이 정극 (110) 상에 형성된 고체 전해질층 (130) 에 대해, 공지된 방법을 이용하여, 고체 전해질층 (130) 의 표면에 부극 활물질층 (121) 이 접하는 양태로 부극 (120) 을 적층시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0317] 이상과 같은 구성의 리튬 이차 전지에 있어서, CAM 은, 상기 서술한 본 실시형태에 의해 제조되는 LiMO 를 사용하고 있기 때문에, 이 CAM 을 사용한 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0318] 또, 이상과 같은 구성의 정극은, 상기 서술한 구성의 CAM 을 갖기 때문에, 리튬 이차 전지의 초회 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0319] 또한, 이상과 같은 구성의 리튬 이차 전지는, 상기 서술한 정극을 갖기 때문에 초회 효율이 높은 이차 전지가 된다.
- [0320] 실시예
- [0321] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다.
- [0322] <조성 분석>
- [0323] 후술하는 방법으로 제조되는 MCC 의 조성 분석은, 상기 <<MCC 의 조성 분석>> 에 기재된 방법에 의해 실시하였다.
- [0324] <금속 복합 화합물의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차, 최빈치, 및 평균 결정자 직경>
- [0325] MCC 의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차, 최빈치, 및 평균 결정자 직경은, 각각 상기 <<금속 복합 화합물의 결정자 직경 분포의 상대 표준 편차>>, 상기 <<금속 복합 화합물의 결정자 직경 분포의 최빈치>>, 상기 <<금속 복합 화합물의 결정자 직경 분포에 있어서의 평균 결정자 직경>> 에 기재된 방법에 의해 구하였다.
- [0326] <최빈치/평균 결정자 직경>
- [0327] 상기에서 얻어진 최빈치와 평균 결정자 직경의 값으로부터, 최빈치/평균 결정자 직경의 값을 구하였다.
- [0328] <d90-d10>
- [0329] MCC 의 d90 및 d10 은, 상기 <<d90 및 d10 의 측정 방법>> 에 의해 구하였다. 얻어진 d10 과 d90 으로부터, d90-d10 을 구하였다.
- [0330] <초회 효율의 산출>
- [0331] 상기 <리튬 금속 복합 산화물의 제작> 에 기재된 방법에 의해, CAM 을 제조하였다. 또한, 상기 <리튬 이차 전지용 정극의 제작> 에 기재된 방법에 의해, 리튬 이차 전지용 정극을 제작하였다. 또한, 상기 <리튬 이차 전지의 제작> 에 기재된 방법에 의해, 리튬 이차 전지를 제작하였다. 얻어진 리튬 이차 전지를 사용하여, 상기 <충방전 시험> 에 기재된 방법에 의해 초회 효율을 산출하였다.
- [0332] <실시예 1>
- [0333] 먼저, 교반기 및 오버플로 파이프를 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 공급하고, 액온을 70 ℃ 로 유지하였다.
- [0334] 황산니켈 수용액과 황산코발트 수용액과 황산알루미늄 수용액을 혼합하여, 제 1 원료 원소 함유 수용액 1 을 조제하였다.
- [0335] 제 2 원료 원소 함유 수용액 1 로서 황산알루미늄을 포함하는 수용액을 조제하였다. 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액 1 의 Co 및 Al 의 합계 농도 S1 (단위 : g/L) 와, 제 2 원료 원소 함유 수용액 1 의 Al 의 농도 S2 (단위 : g/L) 의 비 S2/S1 이 3.7 이 되도록, 제 1 원료 원소 함유 수용액 1 과 제 2 원료 원소 함유 수용액 1 을 조정하였다.
- [0336] 다음으로, 반응조 내에, 교반기, 공급구 1 로부터 제 1 원료 원소 함유 수용액 1 을, 착화제로서 황산암모늄 수용액을, 공급구 2 로부터 제 2 원료 원소 함유 수용액 1 을, 반응조 내의 Ni 와 Co 와 Al 의 원자비가 88.0 : 9.0 : 3.0 이 되는 비율로, 각각 연속적으로 첨가하였다. 또, 반응조 내의 용액의 pH 가 11.6 (액온 40 ℃ 에서의 측정시) 이 되도록, 수산화나트륨 수용액을 적시 공급하였다.
- [0337] 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액 1 의 유량이 제 2 원료 원소 함유 수용액 1 의 유량보다 커지는 조건, 또한

공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 7.1 시간이 되는 조건으로, 수산화나트륨 수용액, 황산암모늄 수용액, 제 1 원료 원소 함유 수용액 1, 및 제 2 원료 원소 함유 수용액 1 의 유량을 조정하였다. 이로써, 니켈코발트알루미늄 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이 때, $N1/N2=1.0$ 이었다.

[0338] 니켈코발트알루미늄 복합 수산화물의 입자를 세정한 후, 원심 분리기로 탈수하고, 단리하여 105 °C 에서 건조시킴으로써, MCC 로서 니켈코발트알루미늄 복합 수산화물 1 을 얻었다.

[0339] <실시예 2>

[0340] 먼저, 교반기 및 오버플로 파이프를 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 공급하고, 액온을 55 °C 로 유지하였다.

[0341] 황산니켈 수용액과 황산코발트 수용액을 혼합하여, 제 1 원료 원소 함유 수용액 2 를 조제하였다.

[0342] 제 2 원료 원소 함유 수용액 2 로서, 황산망간을 포함하는 수용액을 조제하였다. 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액 2 의 Co 의 농도 S1 (단위 : g/L) 과, 제 2 원료 원소 함유 수용액 2 의 Mn 의 농도 S2 (단위 : g/L) 의 비 $S2/S1$ 이 3.9 가 되도록, 제 1 원료 원소 함유 수용액 2 와 제 2 원료 원소 함유 수용액 2 를 조제하였다.

[0343] 다음으로, 반응조 내에, 교반하, 공급구 1 로부터 제 1 원료 원소 함유 수용액 2 를, 착화제로서 황산암모늄 수용액을, 공급구 2 로부터 제 2 원료 원소 함유 수용액 2 를, 반응조 내의 Ni 와 Co 와 Mn 의 원자비가 55.0 : 20.0 : 25.0 이 되는 비율로, 각각 연속적으로 첨가하였다. 또, 반응조 내의 용액의 pH 가 10.7 (액온 40 °C 에서의 측정시) 이 되도록, 수산화나트륨 수용액을 적시 공급하였다.

[0344] 이 때 제 1 원료 원소 함유 수용액 2 의 유량이 제 2 원료 원소 함유 수용액 2 의 유량보다 커지는 조건, 또한 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 10.5 시간이 되는 조건으로, 수산화나트륨 수용액, 황산암모늄 수용액, 제 1 원료 원소 함유 수용액 2, 및 제 2 원료 원소 함유 수용액 2 의 유량을 조정하였다. 이로써, 니켈코발트망간 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이 때, $N1/N2=1.0$ 이었다.

[0345] 니켈코발트망간 복합 수산화물의 입자를 세정한 후, 원심 분리기로 탈수하고, 단리하여 105 °C 에서 건조시킴으로써, 금속 복합 화합물로서 니켈코발트망간 복합 수산화물 1 을 얻었다.

[0346] <비교예 1>

[0347] 먼저, 교반기 및 오버플로 파이프를 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 공급하고, 액온을 40 °C 로 유지하였다.

[0348] 황산니켈 수용액과 황산코발트 수용액을 혼합하여, 제 1 원료 원소 함유 수용액 3 을 조제하였다.

[0349] 제 2 원료 원소 함유 수용액 3 으로서, 황산알루미늄을 포함하는 수용액을 조제하였다. 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액 3 의 Co 의 합계 농도 S1 (단위 : g/L) 와, 제 2 원료 원소 함유 수용액 3 의 Al 의 농도 S2 (단위 : g/L) 의 비 $S2/S1$ 이 0.8 이 되도록, 제 1 원료 원소 함유 수용액 3 과 제 2 원료 원소 함유 수용액 3 을 조제하였다.

[0350] 다음으로, 반응조 내에, 교반하, 공급구 1 로부터 제 1 원료 원소 함유 수용액 3 을, 착화제로서 황산암모늄 수용액을, 공급구 2 로부터 제 2 원료 원소 함유 수용액 3 을 반응조 내의 Ni 와 Co 와 Al 의 원자비가 88.0 : 9.0 : 3.0 이 되는 비율로, 각각 연속적으로 첨가하였다. 반응조 내의 용액의 pH 가 11.9 (액온 40 °C 에서의 측정시) 가 되도록, 수산화나트륨 수용액을 적시 공급하였다.

[0351] 이 때 제 1 원료 원소 함유 수용액 3 의 유량이 제 2 원료 원소 함유 수용액 3 의 유량보다 커지는 조건, 또한 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 14.2 시간이 되는 조건으로, 수산화나트륨 수용액, 황산암모늄 수용액, 제 1 원료 원소 함유 수용액 3, 및 제 2 원료 원소 함유 수용액 3 의 유량을 조정하였다. 이로써, 니켈코발트알루미늄 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이 때, $N1/N2=1.0$ 이었다.

[0352] 니켈코발트알루미늄 복합 수산화물의 입자를 세정한 후, 원심 분리기로 탈수하고, 단리하여 105 °C 에서 건조시킴으로써, 금속 복합 화합물로서 니켈코발트알루미늄 복합 수산화물 2 를 얻었다.

[0353] <실시예 3>

[0354] 먼저, 교반기 및 오버플로 파이프를 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 공급하고, 액온

을 70 °C 로 유지하였다.

- [0355] 황산니켈 수용액과 황산코발트 수용액을 혼합하여, 제 1 원료 원소 함유 수용액 4 를 조제하였다.
- [0356] 제 2 원료 원소 함유 수용액 4 로서, 황산망간을 포함하는 수용액을 조제하였다. 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액 4 의 Co 의 농도 S1 (단위 : g/L) 과, 제 2 원료 원소 함유 수용액 4 의 Mn 의 농도 S2 (단위 : g/L) 의 비 S2/S1 이 166.4 가 되도록, 제 1 원료 원소 함유 수용액 4 와 제 2 원료 원소 함유 수용액 4 를 조제하였다.
- [0357] 다음으로, 반응조 내에, 교반하, 공급구 1 로부터 제 1 원료 원소 함유 수용액 4 를, 착화제로서 황산암모늄 수용액을, 공급구 2 로부터 제 2 원료 원소 함유 수용액 4 를, 반응조 내의 Ni 와 Co 와 Mn 의 원자비가 90.5 : 0.5 : 9.0 이 되는 비율로, 각각 연속적으로 첨가하였다. 또, 반응조 내의 용액의 pH 가 11.6 (액온 40 °C 에서의 측정시) 이 되도록, 수산화나트륨 수용액을 적시 공급하였다.
- [0358] 이 때 제 1 원료 원소 함유 수용액 4 의 유량이 제 2 원료 원소 함유 수용액 4 의 유량보다 커지는 조건, 또한 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 7.2 시간이 되는 조건으로, 수산화나트륨 수용액, 황산암모늄 수용액, 제 1 원료 원소 함유 수용액 4, 및 제 2 원료 원소 함유 수용액 4 의 유량을 조정하였다. 이로써, 니켈코발트망간 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이 때, N1/N2=1.0 이었다.
- [0359] 니켈코발트망간 복합 수산화물의 입자를 세정한 후, 원심 분리기로 탈수하고, 단리하여 105 °C 에서 건조시킴으로써, 금속 복합 화합물로서 니켈코발트망간 복합 수산화물 2 를 얻었다.
- [0360] <실시에 4>
- [0361] 먼저, 교반기 및 오버플로 파이프를 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 공급하고, 액온을 75 °C 로 유지하였다.
- [0362] 황산니켈 수용액과 황산코발트 수용액을 혼합하여, 제 1 원료 원소 함유 수용액 5 를 조제하였다.
- [0363] 제 2 원료 원소 함유 수용액 5 로서, 황산망간을 포함하는 수용액을 조제하였다. 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액 5 의 Co 의 농도 S1 (단위 : g/L) 과, 제 2 원료 원소 함유 수용액 5 의 Mn 의 농도 S2 (단위 : g/L) 의 비 S2/S1 이 375.0 이 되도록, 제 1 원료 원소 함유 수용액 5 와 제 2 원료 원소 함유 수용액 5 를 조제하였다.
- [0364] 다음으로, 반응조 내에, 교반하, 공급구 1 로부터 제 1 원료 원소 함유 수용액 5 를, 착화제로서 황산암모늄 수용액을, 공급구 2 로부터 제 2 원료 원소 함유 수용액 5 를, 반응조 내의 Ni 와 Co 와 Mn 의 원자비가 90.5 : 0.5 : 9.0 이 되는 비율로, 각각 연속적으로 첨가하였다. 또, 반응조 내의 용액의 pH 가 11.3 (액온 40 °C 에서의 측정시) 이 되도록, 수산화나트륨 수용액을 적시 공급하였다.
- [0365] 이 때 제 1 원료 원소 함유 수용액 5 의 유량이 제 2 원료 원소 함유 수용액 5 의 유량보다 커지는 조건, 또한 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 8.5 시간이 되는 조건으로, 수산화나트륨 수용액, 황산암모늄 수용액, 제 1 원료 원소 함유 수용액 5, 및 제 2 원료 원소 함유 수용액 5 의 유량을 조정하였다. 이로써, 니켈코발트망간 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이 때, N1/N2=1.0 이었다.
- [0366] 니켈코발트망간 복합 수산화물의 입자를 세정한 후, 원심 분리기로 탈수하고, 단리하여 105 °C 에서 건조시킴으로써, 금속 복합 화합물로서 니켈코발트망간 복합 수산화물 3 을 얻었다.
- [0367] <실시에 5>
- [0368] 먼저, 교반기 및 오버플로 파이프를 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 공급하고, 액온을 70 °C 로 유지하였다.
- [0369] 황산니켈 수용액과 황산망간 수용액을 혼합하여, 제 1 원료 원소 함유 수용액 6 을 조제하였다.
- [0370] 제 2 원료 원소 함유 수용액 6 으로서 황산알루미늄을 포함하는 수용액을 조제하였다. 이 때, 제 1 원료 원소 함유 수용액 6 의 Mn 의 농도 S1 (단위 : g/L) 과, 제 2 원료 원소 함유 수용액 6 의 Al 의 농도 S2 (단위 : g/L) 의 비S2/S1 이 14.7 이 되도록, 제 1 원료 원소 함유 수용액 6 과 제 2 원료 원소 함유 수용액 6 을 조제하였다.
- [0371] 다음으로, 반응조 내에, 교반하, 공급구 1 로부터 제 1 원료 원소 함유 수용액 6 을, 착화제로서 황산암모늄 수용액을, 공급구 2 로부터 제 2 원료 원소 함유 수용액 6 을, 반응조 내의 Ni 와 Mn 과 Al 의 원자비가 93.0 :

3.5 : 3.5 가 되는 비율로, 각각 연속적으로 첨가하였다. 또, 반응조 내의 용액의 pH 가 10.7 (액온 40 ℃에서의 측정시) 이 되도록, 수산화나트륨 수용액을 적시 공급하였다.

[0372] 이 때 제 1 원료 원소 함유 수용액 6 의 유량이 제 2 원료 원소 함유 수용액 6 의 유량보다 커지는 조건, 또한 공침물의 반응조 내에서의 체류 시간이 9.9 시간이 되는 조건으로, 수산화나트륨 수용액, 황산암모늄 수용액, 제 1 원료 원소 함유 수용액 6, 및 제 2 원료 원소 함유 수용액 6 의 유량을 조정하였다. 이로써, 니켈망간알루미늄 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이 때, N1/N2=1.0 이었다.

[0373] 니켈망간알루미늄 복합 수산화물의 입자를 세정한 후, 원심 분리기로 탈수하고, 단리하여 105 ℃ 에서 건조시킴으로써, 금속 복합 화합물로서 니켈망간알루미늄 복합 수산화물 1 을 얻었다.

[0374] 하기 표 4 에, S2/S1, N1/N2, 체류 시간, 얻어진 MCC 의 조성, 상대 표준 편차, 최빈치, 평균 결정자 직경, 최빈치/평균 결정자 직경, 및 d90-d10, 및 리튬 이차 전지의 초회 효율의 값을 각각 기재한다.

표 4

	조성			S2/S1	N1/N2	체류 시간 (h)	상대 표준 편차	최빈치 (Å)	평균 결정자 직경 (Å)	최빈치/평균 결정자 직경	d90-d10 (Å)	초회 효율 (%)
	1-x-y (Ni)	x (Co)	y (M)									
실시예1	0.879	0.089	0.032	3.7	1.0	7.1	0.99	64.4	174.4	0.37	317.9	89.5
실시예2	0.553	0.200	0.247	3.9	1.0	10.5	0.74	84.8	160.8	0.53	246.6	86.1
실시예3	0.904	0.005	0.091	166.4	1.0	7.2	0.70	102.3	185.4	0.55	274.6	85.2
실시예4	0.906	0.006	0.088	375.0	1.0	8.5	0.70	105.6	191.7	0.55	280.5	85.6
실시예5	0.929	0.000	0.071	14.7	1.0	9.9	0.87	99.9	231.9	0.43	382.0	88.5
비교예1	0.880	0.090	0.030	0.8	1.0	14.2	0.48	67.1	116.2	0.58	61.5	77.7

[0375]

[0376] 실시예 1 ~ 5 의 MCC 를 각각 원료로 한 CAM 을 사용한 리튬 이차 전지는, 비교예 1 의 MCC 를 사용한 경우보

다 초회 효율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

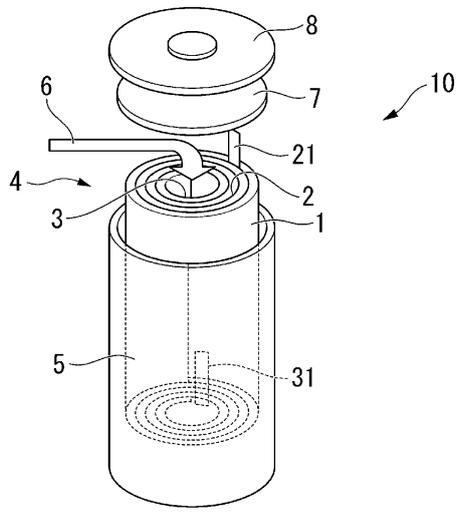
부호의 설명

[0377]

- 1 : 세퍼레이터
- 2 : 정극
- 3 : 부극
- 4 : 전극군
- 5 : 전지캔
- 6 : 전해액
- 7 : 탐 인슐레이터
- 8 : 봉구체
- 10 : 리튬 이차 전지
- 21 : 정극 리드
- 31 : 부극 리드
- 100 : 적층체
- 110 : 정극
- 111 : 정극 활물질층
- 112 : 정극 집전체
- 113 : 외부 단자
- 120 : 부극
- 121 : 부극 활물질층
- 122 : 부극 집전체
- 123 : 외부 단자
- 130 : 고체 전해질층
- 200 : 외장체
- 200a : 개구부
- 1000 : 전고체 리튬 이차 전지

도면

도면1



도면2

