



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0094286
 (43) 공개일자 2013년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7000858
 (22) 출원일자(국제) 2011년07월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년01월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/066109
 (87) 국제공개번호 WO 2012/008532
 국제공개일자 2012년01월19일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-161815 2010년07월16일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰비시 가가꾸 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
 (72) 발명자
다카노 쇼지
 일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메
 3방 1고 가부시카가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
 기쥬츠겐큐센타 나이
시즈카 겐지
 일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 쥬오 8초메
 3방 1고 가부시카가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
 기쥬츠겐큐센타 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 2 차 전지용 정극 및 그것을 사용한 리튬 2 차 전지**

(57) 요약

본 발명은, 리튬 2 차 전지의 고용량화, 고출력화와 장수명화를 양립할 수 있는 리튬 2 차 전지용 정극과, 이 리튬 2 차 전지용 정극을 사용한 리튬 2 차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 활물질과 도전제를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서, 그 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하고, 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 800 ~ 1000 cm^{-1} 에 피크를 갖고, 그 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 70 ~ 300 m^2/g , 또한 평균 입경이 10 ~ 35 nm 인 카본 블랙을 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극, 및 이것을 사용한 리튬 2 차 전지에 관한 것이다.

(72) 발명자

김 정민

일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 슈오 8쵸메
3방 1고 가부시키키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

구사노 도모히로

일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 슈오 8쵸메
3방 1고 가부시키키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

기지마 마사토

일본 이바라키켄 이나시키군 아미마치 슈오 8쵸메
3방 1고 가부시키키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠기
쥬츠켄큐센타 나이

특허청구의 범위

청구항 1

활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
 상기 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하고,
 상기 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하에 피크를 갖고,
 상기 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서, 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하의 피크의 반치폭이 30 cm^{-1} 이상인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서, $600 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크 강도에 대한 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하의 피크 강도가 0.04 보다 큰, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 4

활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
 상기 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하고, 첨가 원소 1 로서 B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소와, 첨가 원소 2 로서 Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하며, 상기 활물질의 1 차 입자 표면 부분의, Li 와 상기 첨가 원소 1 및 첨가 원소 2 이외의 금속 원소의 합계에 대한 상기 첨가 원소 1 의 합계의 몰비가 입자 전체의 그 몰비의 20 배 이상이고,
 상기 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 활물질의 1 차 입자 표면 부분의, Li 와 상기 첨가 원소 1 및 첨가 원소 2 이외의 금속 원소의 합계에 대한 상기 첨가 원소 2 의 합계의 몰비가 입자 전체의 그 몰비의 3 배 이상인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 6

활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
 상기 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하는 원료에, 첨가제 1 로서 B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하는 화합물과, 첨가제 2 로서 Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하는 화합물을 각각 1 종 이상, 원료 중의 천이 금속 원소의 합계 몰량에 대해 상기 첨가제 1 과 첨가제 2 의 합계로 0.01 몰% 이상, 2 몰% 미만의 비율로 병용 첨가한 후, 소성하여 얻어지는 리튬 천이 금속계 화합물 분체이며,
 상기 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35

nm 이하인 카본 블랙을 함유하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 활물질과 상기 도전재를 메카노케미컬 처리하여 얻어지는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 카본 블랙의 결정자 사이즈 (Lc) 가 10 Å 이상, 40 Å 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 활물질 중량에 대한 상기 도전재의 비율이 0.5 중량% 이상, 15 중량% 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 활물질이 층상 구조에 귀속하는 결정 구조를 포함하여 구성되는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물을 함유하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 카본 블랙이 오일 퍼니스 카본 블랙인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 12

정극과 부극과 리튬염을 함유하는 비수 전해질을 함유하는 리튬 2 차 전지로서,
상기 정극이 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극인, 리튬 2 차 전지.

청구항 13

활물질, 도전재 및 결합제를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
상기 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N₂SA) 이 70 m²/g 이상이고,
상기 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N₂SA, 단위 : m²/g) 을 S, 상기 결합제의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때에 이하의 식 (1) 을 만족하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

청구항 14

활물질, 도전재 및 결합제를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
상기 도전재의 평균 입경이 35 nm 이하이고,
상기 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N₂SA, 단위 : m²/g) 을 S, 상기 결합제의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때에 이하의 식 (1) 을 만족하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

청구항 15

활물질, 도전재 및 결합제를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

상기 도전재의 휘발분이 0.8 % 이상이고,

상기 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S, 상기 절착재의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때에 이하의 식 (1) 을 만족하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 절착재의 중량 평균 분자량이 60 만 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 절착재가 PVdF 인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 18

제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70 m^2/g$ 이상인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 19

제 13 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전재의 평균 입경이 35 nm 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 20

제 13 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전재의 휘발분이 0.8 % 이상인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 21

제 13 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전재가 오일 퍼니스 카본 블랙인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 22

제 13 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활물질 중량에 대한 상기 도전재의 비율이 0.5 중량% 이상, 15 중량% 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 23

제 13 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활물질이 리튬 천이 금속계 복합 산화물을 함유하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 24

제 13 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활물질이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 $800 cm^{-1}$ 이상, $1000 cm^{-1}$ 이하에 피크를 갖는 것인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 25

정극과 부극과 리튬염을 함유하는 비수 전해질을 함유하는 리튬 2 차 전지로서,

상기 정극이 제 13 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극인, 리튬 2 차 전지.

청구항 26

활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
 상기 활물질이 리튬을 흡장·방출 가능한 화합물이고,
 상기 활물질을 40 MPa 의 압력으로 압밀했을 때의 체적 저항률이 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이며,
 상기 활물질의 안식각이 50° 이상이고, 상기 활물질의 부피 밀도가 1.2 g/cc 이상이며, 또한,
 상기 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 27

제 26 항에 있어서,
 상기 활물질의 메디안 직경이 $2 \mu\text{m}$ 이상인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 28

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,
 상기 활물질의 BET 비표면적이 $0.6 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 29

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 활물질이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하에 피크를 갖는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 30

제 26 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 도전재가 평균 입경이 $10 \sim 35 \text{ nm}$ 인 카본 블랙을 함유하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 31

제 26 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 카본 블랙의 결정자 사이즈 (L_c) 가 10 \AA 이상, 40 \AA 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 32

제 26 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 활물질 중량에 대한 상기 도전재의 비율이 0.5 중량% 이상, 15 중량% 이하인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 33

제 26 항 내지 제 32 항 중 어느 한 항에 있어서,
 층상 구조에 귀속하는 결정 구조를 포함하여 구성되는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물을 함유하는, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 34

제 26 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 카본 블랙이 아세틸렌 블랙 및 오일 퍼니스 카본 블랙 중 적어도 일방인, 리튬 2 차 전지용 정극.

청구항 35

정극과 부극과 리튬염을 함유하는 비수 전해질을 함유하는 리튬 2 차 전지로서,
 상기 정극이 제 26 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극인, 리튬 2 차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 리튬 2 차 전지 등에 사용되는 리튬 2 차 전지용 정극 (正極) 과, 이 리튬 2 차 전지용 정극을 사용한 리튬 2 차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형 경량화나 고기능화에 수반하여 이들에 사용되는 리튬 2 차 전지의 개발이 진행되고 있다. 이들 리튬 2 차 전지에 사용되는 정극에는 통상적으로 전자를 축적하거나 방출할 수 있는 기능을 갖는 활물질이 필요한데, 이 활물질은 전자 전도성이 반드시 높은 것은 아니거나, 사용 중에 전자 전도성의 저하가 발생하거나 하기 때문에, 활물질 단독만으로는 잘 기능하지 않는 경우가 많다. 그래서 활물질들 사이나 활물질과 집전체 사이의 도전 패스를 취하기 위해, 통상적으로 활물질에 전자 전달 기능을 갖는 도전제가 혼합 사용되고 있다.

[0003] 이 도전제에는 통상적으로 유기물을 고온에서 연소 내지 소성한 양 (良) 도전성의 탄소질 재료가 사용되는데, 그 물성이 정극 나아가서는 리튬 2 차 전지의 성능을 크게 좌우하는 것이 알려져 있다.

[0004] 이하에 예로서 리튬 2 차 전지에 대해 설명하는데, 본 발명의 리튬 2 차 전지는 도전제의 효과가 저해되지 않는 한, 그 종류가 한정되는 것은 아니다.

[0005] 리튬 2 차 전지 중에서 리튬 2 차 전지 내지 리튬 이온 2 차 전지라고 불리는 2 차 전지는, 에너지 밀도 및 출력 밀도 등이 우수하고, 소형화·경량화가 가능하기 때문에, 노트북 컴퓨터, 휴대 전화 및 핸드 비디오 카메라 등의 휴대 기기나 하이브리드 전기 자동차용 전원으로 사용되고 있으며, 또한 고성능화의 연구가 활발하다.

[0006] 리튬 2 차 전지의 정극 활물질에는 리튬을 흡장·방출 가능한 화합물이 사용된다. 보다 구체적으로는, 정극 활물질에는 통상적으로 스피넬 구조를 갖는 리튬망간 산화물이나, 층상 구조를 갖는 리튬코발트 산화물 등의 리튬 천이 금속 산화물이 사용된다.

[0007] 정극에는 이들 활물질을 도전제 및 결합제 (바인더) 와 함께 집전체에 부착시킨 것이 사용된다. 특히, 정극은 활물질의 전자 전도성이 낮고, 도전제가 없으면 충분히 작동하지 않기 때문에, 도전제의 배합이 필요하게 된다.

[0008] 그 도전제로는 아세틸렌 블랙이나 케첸 블랙 등의 카본 블랙이 널리 사용되고 있는데, 특히 아세틸렌 블랙이 주로 사용되고 있다.

[0009] 그러나, 최근 전자 기기의 추가적인 경량화나, 장시간 작동 등의 고성능화의 요구에 의해, 리튬 2 차 전지에도 더욱 더 고용량화, 고출력화와 장수명화가 요구되고 있다. 그리고, 그에 따라 정극에 사용하는 활물질의 개량이나, 도전제의 개량이 필요해지고 있다.

[0010] 전지의 고용량화란, 전지의 정극을 제조할 때, 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 극판에 가능한 한 조밀하게 채워 넣는 것이다. 이것에는, 정극 제조 공정 단계나 감을 때에 크랙이 잘 생기지 않도록 할 필요가 있다. 따라서, 극판으로 하려면, 특정 정극 활물질 및 특정 도전제를 선택함으로써 극판의 강도를 높이는 것이 중요하다.

[0011] 전지의 고출력화란, 종래보다 높은 전류로 전지를 충방전시켜도 분극이 적고, 높은 용량을 인출할 수 있도록 하는 것이며, 이것에는 도전제가 정극 중에서 유효한 도전 패스를 형성하여, 활물질 본래의 성능을 충분히 인출하는 것이 중요하다.

[0012] 한편, 전지의 장수명화는 충방전의 반복 사이클 수를 종래보다 많게 해도 전지 성능의 열화를 억제한다는 것이다. 이것에는 정극 활물질과 도전제가 효율적으로 도전 패스를 취하는 것이 중요하다. 따라서, 극판으로 했을 때, 특정 정극 활물질 및 특정 도전제를 선택함으로써, 정극 표면과 도전제의 밀착성을 높이는 것이 중

요하다.

- [0013] 본 발명자들은 특허문헌 1 과 같이 레이트·출력 특성과 같은 부하 특성의 향상을 도모하면서 분체 물성의 개선을 도모한다는 과제를 해결하기 위해서, 부피 밀도의 향상이나 비표면적의 최적화를 도모하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, B, Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하는 화합물과, Mo, W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하는 화합물을 각각 1 종 이상 규정된 비율로 병용 첨가한 후, 소성함으로써, 전술한 개선 효과를 저해하지 않고, 취급이나 정극 조제가 용이한 리튬 함유 천이 금속계 화합물 분체를 얻을 수 있고, 리튬 2 차 전지 정극 재료로서 우수한 분체 물성과 높은 부하 특성, 내고전압성, 고안전성을 나타내며, 저비용화가 가능한 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 얻을 수 있는 것, 또, 이와 같은 리튬 천이 금속계 화합물 분체는 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 특장적인 피크를 갖는 것을 알아내었다.
- [0014] 또, 특허문헌 2 에는 특정의 카본 블랙과 정극 활물질을 사용하여 정극을 제조함으로써, 전지로 했을 때에 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 양립할 수 있는 리튬 2 차 전지용 정극을 제조할 수 있는 것이 기재되어 있다.
- [0015] 또, 특허문헌 3 및 4 에는 저분자량의 바인더를 정극 제조시에 사용하는 것이 기재되어 있다.
- [0016] 특허문헌 5 에는 안식각이 70 도 이하인 코발트산리튬에 의해, 초기 방전 용량 및 사이클 특성을 개선시킬 수 있는 것이 기재되어 있다.
- [0017] 특허문헌 6 에는 효율이 높은 정극 활물질의 분급 수법에 대해 기재되어 있으며, 결과적으로 본원 발명의 범위에 해당하는 안식각을 갖는 정극 활물질을 얻을 수 있는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-270161호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-210007호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2009-37937호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2005-268206호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2001-307729호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2006-278031호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 전술한 바와 같이, 최근의 리튬 2 차 전지에는 더욱 더 고용량화, 고출력화 내지 장수명화, 나아가서는 이들 모든 특성의 향상이 동시에 요구되고 있다. 여기서, 특허문헌 1 과 같은 정극 활물질은 정극으로 했을 때에 전자 저항이 높아져 도전 패스 유지가 중요해지기 때문에, 사이클 특성이 더욱 향상되는 것이 요망되고 있었다. 또, 특허문헌 2 와 같이, 표면에 염기성을 갖지 않은 정극 활물질을 사용하여 리튬 2 차 전지용 정극을 제조해도 안전성에는 여전히 과제가 남아 있었다.
- [0020] 이에 대해, 특허문헌 1 과 같은 정극 활물질에 대해 특허문헌 2 와 같은 도전재를 사용함으로써, 도전재의 형상이 정극 활물질 표면에 접촉하기 쉽고, 그 접촉을 유지한 상태를 유지하기 쉽기 때문에, 도전 패스의 유지력이 향상되어 있다고 추찰된다.
- [0021] 또, 특허문헌 3 및 4 에는 저분자량의 바인더를 정극 제조시에 사용하는 것이 기재되어 있는데, 질소 흡착 비표면적이 큰, 또는 평균 입자경이 작은, 또는 휘발분이 많은 등의 특징을 갖는 특정 도전재를 사용할 때의 정극 슬러리의 안정성 등에 대해서는 전혀 기재되어 있지 않고, 그러한 기술적 사상을 시사하도록 하는 것과 같은 기술도 없다.
- [0022] 또, 특허문헌 5 및 특허문헌 6 에는 본원 발명의 안식각에 대해서는 기재되어 있지만, 표면 처리를 실시하지 않

아 체적 저항률이 낮기 때문에, 특허문헌 1 과 같은 체적 저항률이 높은 재료의 전지 특성의 향상에 대해서는 고려되어 있지 않았다.

[0023] 본 발명의 제 1 양태는, 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화의 양방의 요구를 만족시키기 위해, 그 정극에 사용하는 바람직한 카본 블랙의 물성 설계에 기초하여, 이와 같은 카본 블랙을 사용하여 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 양립할 수 있는 리튬 2 차 전지용 정극과, 이 리튬 2 차 전지용 정극을 사용한 리튬 2 차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0024] 본 발명의 제 2 양태는, 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화의 양방의 요구를 만족시키기 위해, 특정 도전재를 사용할 때, 결합재의 종류를 선택함으로써 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 양립할 수 있는 리튬 2 차 전지용 정극과, 이 리튬 2 차 전지용 정극을 사용한 리튬 2 차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0025] 본 발명의 제 3 양태는, 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화의 양방의 요구를 만족시키기 위해, 특정 표면 상태의 정극 활물질을 사용함으로써 정극 활물질과 도전재의 밀착성을 높임에 따라, 체적 저항률이 높은 정극에 있어서도 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 양립할 수 있는 리튬 2 차 전지용 정극과, 이 리튬 2 차 전지용 정극을 사용한 리튬 2 차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0026] 첫 번째로, 본 발명자들은 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 도모하기 위해, 특정 활물질과 리튬 2 차 전지용 정극용 도전재로서 사용하는 카본 블랙과, 이것을 사용한 리튬 2 차 전지의 전기 화학적 특성과의 상관에 대해 검토한 결과, 특정 활물질에 대해서는 카본 블랙의 물성 중, 도전재의 분체 물성이 출력의 향상과 사이클 수명의 향상에 큰 영향을 주는 것, 이들 물성이 특정 값을 갖는 카본 블랙이 리튬 2 차 전지의 출력과 수명의 향상을 동시에 실현할 수 있는 것을 알아내어 본 발명에 이르렀다.

[0027] 두 번째로, 본 발명자들은 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 도모하기 위하여, 특정 도전재를 사용할 때, 결합재의 종류를 선택함으로써, 이것을 사용한 리튬 2 차 전지의 전기 화학적 특성과의 상관에 대해 검토한 결과, 특정 도전재를 사용할 때, 결합재의 종류를 선택함으로써, 정극을 제조할 때의 슬러리에 있어서의 포트라이프의 개선이 가능하다는 것을 알아내어 본 발명에 이르렀다.

[0028] 세 번째로, 본 발명자들은 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 도모하기 위하여, 특정 표면 상태의 정극 활물질을 사용함으로써 정극 활물질과 도전재의 밀착성을 높이고, 이것을 사용한 리튬 2 차 전지의 전기 화학적 특성과의 상관에 대해 검토한 결과, 활물질 분체의 체적 저항률이 어느 일정한 값 이상인 정극을 사용하는 경우에 있어서 활물질 분체의 안식각이 출력의 향상과 사이클 수명의 향상에 큰 영향을 주는 것, 및 안식각이 일정한 값 이상일 때, 리튬 2 차 전지의 출력과 수명의 향상을 동시에 실현할 수 있는 것을 알아내어 본 발명에 이르렀다.

[0029] 본 발명에서 사용하는 카본 블랙은 규정되는 분체 물성을 만족시키면, 그 제조법 등은 제한되지 않는다. 단, 일례로는 후술하는 카본 블랙에 기초하는 것이다. 즉, 본 발명자들은 후술하는 오일 퍼니스 카본 블랙을 리튬 2 차 전지용 정극의 도전재로서 사용한 경우, 우수한 특성을 발휘하는 것을 알아내었다.

[0030] 즉, 본 발명은 이하를 요지로 하는 것이다.

[0031] [A1] 활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0032] 그 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리(脫離)가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하고,

[0033] 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하에 피크를 갖고,

[0034] 그 도전재가 질소 흡착 비표면적(N_2SA)이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0035] [A2] 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하의 피크의 반치폭이 30 cm^{-1} 이상인 상기 [A1] 에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0036] [A3] 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서, $600 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크 강도에

대한 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하의 피크 강도가 0.04 보다 큰 상기 [A1] 또는 [A2] 에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

- [0037] [A4] 활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
- [0038] 그 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하고, 첨가 원소 1로서 B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소와, 첨가 원소 2로서 Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하고, 그 활물질의 1 차 입자 표면 부분의, Li 와 상기 첨가 원소 1 및 첨가 원소 2 이외의 금속 원소의 합계에 대한 그 첨가 원소 1 의 합계의 물비가 입자 전체의 그 물비의 20 배 이상이며,
- [0039] 그 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0040] [A5] 그 활물질의 1 차 입자 표면 부분의, Li 와 상기 첨가 원소 1 및 첨가 원소 2 이외의 금속 원소의 합계에 대한 그 첨가 원소 2 의 합계의 물비가, 입자 전체의 그 물비의 3 배 이상인 상기 [A1] ~ [A4] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0041] [A6] 활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
- [0042] 그 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하는 원료에, 첨가제 1로서 B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하는 화합물과, 첨가제 2로서 Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소를 함유하는 화합물을 각각 1 종 이상, 원료 중의 천이 금속 원소의 합계 물량에 대해 첨가제 1 과 첨가제 2 의 합계로 0.01 몰% 이상, 2 몰% 미만의 비율로 병용 첨가한 후, 소성하여 얻어지는 분체이며,
- [0043] 그 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0044] [A7] 활물질과 도전재를 메카노케미컬 처리하여 얻어지는 상기 [A1] ~ [A6]중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0045] [A8] 카본 블랙의 결정자 사이즈 (L_c) 가 10 Å 이상, 40 Å 이하인 상기 [A1] ~ [A7] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0046] [A9] 활물질 중량에 대한 도전재의 비율이 0.5 중량% 이상, 15 중량% 이하인 상기 [A1] ~ [A8] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0047] [A10] 활물질이 층상 구조에 귀속하는 결정 구조를 포함하여 구성되는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물을 함유하는 상기 [A1] ~ [A9] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0048] [A11] 카본 블랙이 오일 퍼니스 카본 블랙인 상기 [A1] ~ [A10] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0049] [A12] 정극과 부극과 리튬염을 함유하는 비수 전해질을 함유하는 리튬 2 차 전지로서,
- [0050] 정극이 상기 [A1] ~ [A11] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극인 리튬 2 차 전지.
- [0051] [B1] 활물질, 도전재 및 결합재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
- [0052] 그 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고,
- [0053] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S, 그 결합재의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때에 이하의 식 (1) 을 만족하는 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0054]
$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$
- [0055] [B2] 활물질, 도전재 및 결합재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
- [0056] 그 도전재의 평균 입경이 35 nm 이하이고,
- [0057] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S, 그 결합재의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때에 이

하의 식 (1) 을 만족하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0058]
$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[0059] [B3] 활물질, 도전재 및 결합재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0060] 그 도전재의 휘발분이 0.8 % 이상이고,

[0061] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S, 그 결합재의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때에 이 하의 식 (1) 을 만족하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0062]
$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[0063] [B4] 결합재의 중량 평균 분자량이 60 만 이하인 상기 [B1] ~ [B3] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0064] [B5] 결합재가 PVdF 인 상기 [B1] ~ [B4] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0065] [B6] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70 m^2/g$ 이상인 상기 [B1] ~ [B5] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0066] [B7] 도전재의 평균 입경이 35 nm 이하인 상기 [B1] ~ [B6] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0067] [B8] 도전재의 휘발분이 0.8 % 이상인 상기 [B1] ~ [B7] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0068] [B9] 도전재가 오일 퍼니스 카본 블랙인 상기 [B1] ~ [B8] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0069] [B10] 활물질 중량에 대한 도전재의 비율이 0.5 중량% 이상, 15 중량% 이하인 상기 [B1] ~ [B9] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0070] [B11] 활물질이 리튬 전이 금속계 복합 산화물을 함유하는 상기 [B1] ~ [B10] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0071] [B12] 활물질이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 $800 cm^{-1}$ 이상, $1000 cm^{-1}$ 이하에 피크를 갖는 것인 상기 [B1] ~ [B11] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0072] [B13] 정극과 부극과 리튬염을 함유하는 비수 전해질을 함유하는 리튬 2 차 전지로서,

[0073] 정극이 상기 [B1] ~ [B12] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극인 리튬 2 차 전지.

[0074] [C1] 활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0075] 활물질이 리튬을 흡장·방출 가능한 화합물이고,

[0076] 활물질을 40 MPa 의 압력으로 압밀 (壓密) 했을 때의 체적 저항률이 $5 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 이상이며,

[0077] 활물질의 안식각이 50° 이상이고, 활물질의 부피 밀도가 $1.2 g/cc$ 이상이며, 또한,

[0078] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $20 m^2/g$ 이상, $300 m^2/g$ 이하인 리튬 2 차 전지용 정극.

[0079] [C2] 활물질의 메디안 직경이 $2 \mu m$ 이상인 상기 [C1] 에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0080] [C3] 활물질의 BET 비표면적이 $0.6 \sim 3 m^2/g$ 인 상기 [C1] 또는 [C2] 에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0081] [C4] 활물질이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 $800 cm^{-1}$ 이상, $1000 cm^{-1}$ 이하에 피크를 갖는 상기 [C1] ~ [C3] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0082] [C5] 도전재가 평균 입경이 10 ~ 35 nm 인 카본 블랙을 함유하는 상기 [C1] ~ [C4] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0083] [C6] 카본 블랙의 결정자 사이즈 (L_c) 가 10 Å 이상, 40 Å 이하인 상기 [C1] ~ [C5] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

[0084] [C7] 활물질 중량에 대한 도전재의 비율이 0.5 중량% 이상, 15 중량% 이하인 상기 [C1] ~ [C6] 중 어느 하나

에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.

- [0085] [C8] 층상 구조에 귀속하는 결정 구조를 포함하여 구성되는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물을 함유하는 상기 [C1] ~ [C7] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0086] [C9] 카본 블랙이 아세틸렌 블랙 및 오일 퍼니스 카본 블랙 중 적어도 일방인 상기 [C1] ~ [C8] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0087] [C10] 정극과 부극과 리튬염을 함유하는 비수 전해질을 함유하는 리튬 2 차 전지로서,
- [0088] 정극이 상기 [C1] ~ [C9] 중 어느 하나에 기재된 리튬 2 차 전지용 정극인 리튬 2 차 전지.

발명의 효과

- [0089] 본 발명에 의하면, 특정 물성의 활물질에 대해서는, 도전체로서의 카본 블랙의 물성 제어에 의해, 이것을 사용한 리튬 2 차 전지용 정극의 성능의 향상, 나아가서는 그 리튬 2 차 전지의 고성능화를 달성할 수 있고, 특히, 이 리튬 2 차 전지용 정극을 리튬 2 차 전지의 정극으로서 사용하는 경우에 있어서, 종래 곤란하다고 여겨지고 있던 리튬 2 차 전지의 고출력화와 장수명화를 동시에 달성하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0090] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명하는데, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 실시 양태의 일례 (대표예)이며, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 내용에 특정되지 않는다.
- [0091] [리튬 2 차 전지]
- [0092] 본 발명에 있어서의 리튬 2 차 전지란, 주로 전자 기기 등에 사용되는 소형의 리튬 2 차 전지나, 최근 연구가 활발하게 이루어지고 있는 자동차용의 리튬 2 차 전지 등이 있다.
- [0093] 전술한 바와 같이, 이들 리튬 2 차 전지에 사용되는 정극에는 통상적으로 전자를 축적하거나 방출할 수 있는 기능을 갖는 활물질이 필요한데, 그 활물질은 전자 전도성이 반드시 높은 것은 아니거나, 사용 중에 전자 전도성의 저하가 발생하기 때문에, 활물질 단독만으로는 잘 기능하지 않는 경우가 많다. 그래서, 활물질들 사이나 활물질과 집전체 사이의 도전 패스를 취하기 위해, 전자 전달 기능을 갖는 도전체를 혼합하는 것이 일반적이다.
- [0094] 본 발명에서는 이 정극에 배합하는 도전체의 물성을 설계 제어하여, 보다 고성능의 정극, 나아가서는 리튬 2 차 전지를 제공한다.
- [0095] [리튬 2 차 전지용 정극]
- [0096] 본 발명의 제 1 양태의 리튬 2 차 전지용 정극은, 활물질과, 도전체로서의 상기 서술한 바와 같은 특성의 물성을 갖는 카본 블랙을 함유하는 것이며, 도전체가 전기 화학적으로 안정적이고, 높은 도전성을 가짐으로써, 바람직한 성능을 얻을 수 있다.
- [0097] 보다 구체적으로는, 이하의 3 개에 대응하는 정극이다.
- [0098] (1) 활물질과 도전체를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
- [0099] 그 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하고,
- [0100] 리튬 천이 금속계 화합물이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서,
- [0101] 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하에 피크를 갖고,
- [0102] 그 도전체가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300\text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0103] (2) 활물질과 도전체를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,
- [0104] 그 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하고, B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 1」 이라고 칭한다) 와, Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 2」 라고 칭한다) 를 함유하며, 그 활물질의 1 차 입자 표면 부분의, Li 와 상기 첨가 원소 1 및 첨가 원소 2 이외의 금속 원소의 합계에 대한 그 첨가 원소 1 의 합계의 몰비가 입자

전체의 그 물비의 20 배 이상이며,

[0105] 그 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0106] (3) 활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0107] 그 활물질이 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 함유하는 원료에, B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 1」 이라고 칭한다) 를 함유하는 화합물 (이하, 「첨가제 1」 이라고 칭한다) 과, Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 2」 라고 칭한다) 를 함유하는 화합물 (이하, 「첨가제 2」 라고 칭한다) 을 각각 1 종 이상, 원료 중의 천이 금속 원소의 합계 몰량에 대해 첨가제 1 과 첨가제 2 의 합계로 $0.01 \text{ mol}\%$ 이상, $2 \text{ mol}\%$ 미만의 비율로 병용 첨가한 후, 소성하여 얻어지는 리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체이며,

[0108] 그 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또한 평균 입경이 10 nm 이상, 35 nm 이하인 카본 블랙을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0109] 또한, 본 발명의 리튬 2 차 전지용 정극에 있어서는, 도전재로서 후술하는 카본 블랙 중, 본 발명에서 특정하는 범위 내의 물성을 갖는 카본 블랙의 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0110] 본 발명의 제 2 양태의 리튬 2 차 전지용 정극은, 특정 도전재를 사용할 때, 결합제의 종류를 선택함으로써 바람직한 정극 제조용 슬러리를 얻을 수 있다.

[0111] 보다 구체적으로는, 이하의 3 개에 대응하는 정극이다.

[0112] (1) 활물질, 도전재 및 결합제를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0113] 그 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고,

[0114] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S, 그 결합제의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때, 이하의 식 (1) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0115]
$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[0116] (2) 활물질, 도전재 및 결합제를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0117] 그 도전재의 평균 입경이 35 nm 이하이고,

[0118] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S, 그 결합제의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때, 이하의 식 (1) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0119]
$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[0120] (3) 활물질, 도전재 및 결합제를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0121] 그 도전재의 휘발분이 0.8% 이상이고,

[0122] 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S, 그 결합제의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때, 이하의 식 (1) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극.

[0123]
$$(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$$

[0124] 또한, 본 발명의 리튬 2 차 전지용 정극에 있어서는, 도전재로서 후술하는 카본 블랙의 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0125] 본 발명의 제 3 양태의 리튬 2 차 전지용 정극은, 특정 표면 상태의 정극 활물질을 사용하여 정극 활물질과 도전재의 밀착성을 높임으로써, 체적 저항률이 높은 정극 활물질에 있어서 바람직한 성능을 얻을 수 있다.

[0126] 보다 구체적으로는 이하의 정극이다.

[0127] (1) 활물질과 도전재를 함유하는 리튬 2 차 전지용 정극으로서,

[0128] 활물질은 리튬을 흡장·방출 가능한 화합물이고,

- [0129] 활물질을 40 MPa 의 압력으로 압밀했을 때의 체적 저항률이 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상,
- [0130] 활물질의 안식각이 50° 이상, 부피 밀도가 1.2 g/cc 이상이며,
- [0131] 또한, 도전재가 질소 흡착 비표면적 (N_2SA) 이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 2 차 전지용 정극.
- [0132] 또한, 본 발명의 리튬 2 차 전지용 정극에 있어서는, 도전재로서 후술하는 카본 블랙의 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0133] [제 1 양태의 리튬 2 차 전지용 정극]
- [0134] 다음으로, 본 발명의 제 1 양태의 리튬 2 차 전지용 정극에 대해 설명한다.
- [0135] 본 발명에 있어서의 리튬 2 차 전지용 정극은, 본 발명에 관련된 도전재로서의 특정의 카본 블랙과, 활물질 및 결합재 (바인더) 를 함유하는 정극 활물질층을 집전체 상에 형성하여 이루어지는 것이다.
- [0136] 정극 활물질층은, 통상적으로 도전재와 정극 활물질과 결합재와 또한 필요에 따라 사용되는 증점제 등을 건식으로 혼합하여 시트상으로 한 것을 정극 집전체에 압착하거나, 혹은 이들 재료를 액체 매체 중에 용해 또는 분산시켜 슬러리상으로 하여, 정극 집전체에 도포, 건조시킴으로써 제조된다.
- [0137] 또한, 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은 정극 활물질의 충전 밀도를 높이기 위해, 핸드 프레스, 롤러 프레스 등에 의해 압밀화하는 것이 바람직하다.
- [0138] 정극 활물질층의 두께는 통상적으로 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 정도이다.
- [0139] [활물질]
- [0140] [리튬 천이 금속계 화합물 분체]
- [0141] 본 발명의 리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체 (이하, 「본 발명의 정극 활물질」 이라고 칭하는 경우가 있다) 는, 상기에서 나타낸 바와 같이 표면 증강 라만 분광 스펙트럼에 있어서 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하에 피크 (이하, 피크 A 로 한다) 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0142] 여기서, 표면 증강 라만 분광법 (이하, SERS 라고 약기한다) 은, 시료 표면에 은 등의 귀금속을 매우 얇게 해도 (海島) 상으로 증착시킴으로써, 시료 최표면의 분자 진동에서 유래하는 라만 스펙트럼을 선택적으로 증폭시키는 수법이다. 통상적인 라만 분광법에 있어서의 검출 깊이는 대체로 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 정도로 되어 있는데, SERS 에서는 귀금속 입자에 접한 표층 부분의 신호가 대부분을 차지하게 된다.
- [0143] 본 발명에 있어서는, SERS 스펙트럼에 있어서 800 cm^{-1} 이상, 또한 1000 cm^{-1} 이하에 피크 (이하, 피크 A 로 한다) 를 갖는다. 피크 A 의 위치는 통상적으로 800 cm^{-1} 이상, 바람직하게는 810 cm^{-1} 이상, 보다 바람직하게는 820 cm^{-1} 이상, 더욱 바람직하게는 830 cm^{-1} 이상, 가장 바람직하게는 840 cm^{-1} 이상이고, 통상적으로 1000 cm^{-1} 이하, 바람직하게는 980 cm^{-1} 이하, 보다 바람직하게는 960 cm^{-1} 이하, 가장 바람직하게는 940 cm^{-1} 이하이다. 이 범위를 벗어나면, 본 발명의 효과를 충분히 얻지 못할 가능성이 있다.
- [0144] 또, 본 발명의 정극 활물질은 상기에서 나타낸 바와 같이, SERS 에 있어서 상기 피크 A 의 반치폭이 30 cm^{-1} 이상인 것이 바람직하고, 60 cm^{-1} 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 반치폭을 갖는 브로드한 피크의 귀속의 원인은, 첨가 원소가 정극 활물질 중의 원소와의 상호 작용에 의해 화학적으로 변화된 것에서 유래한다고 추찰되며, 피크 A 의 반치폭이 상기 범위를 벗어나는 경우, 즉 첨가 원소와 정극 활물질 중의 원소의 상호 작용이 작은 경우에는, 본 발명의 효과를 충분히 얻지 못할 가능성이 있다. 또한, 여기서 말하는 첨가 원소는, 후술하는 첨가 원소와 동일한 의미이다.
- [0145] 또, 본 발명의 정극 활물질은 상기에서 나타낸 바와 같이, SERS 에 있어서 $600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크 (이하, 피크 B) 의 강도에 대한 피크 A 의 강도가 0.04 보다 큰 것이 바람직하고, 0.05 이상인 것이 더욱 바람직하다. 여기서, $600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크 B 는 $M'O_6$ (M' 는 정극 활물질 중의 금속 원소이다) 의 신축 진동에서 유래하

는 피크이다. 피크 B 에 대한 피크 A 의 강도가 작은 경우, 본 발명의 효과를 충분히 얻지 못할 가능성이 있다.

[0146] 본 발명에 사용하는 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 그 1 차 입자의 표면 부분에 첨가제 유래의 원소 (첨가 원소), 즉, B, Bi (첨가 원소 1) 그리고 Mo, W (첨가 원소 2) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소가 농화되어 존재하고 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 활물질은, 리튬 천이 금속계 화합물을 주성분으로서 함유하고, B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 1」 이라고 칭한다) 와, Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 2」 라고 칭한다) 를 함유하며, 그 활물질의 1 차 입자 표면 부분의, Li 와 상기 첨가 원소 1 및 첨가 원소 2 이외의 금속 원소의 합계에 대한 그 첨가 원소 1 의 합계의 몰비 (원자비) 가 입자 전체의 그 몰비의 20 배 이상인 것이 바람직하다. 이 비율의 하한은 25 배 이상인 것이 바람직하고, 30 배 이상인 것이 더욱 바람직하며, 40 배 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 배 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한은 통상적으로 특별히 제한되지 않지만, 500 배 이하인 것이 바람직하고, 400 배 이하인 것이 보다 바람직하며, 300 배 이하인 것이 특히 바람직하고, 200 배 이하인 것이 가장 바람직하다. 이 비율이 지나치게 작으면, 분체 물성의 개선 효과가 작고, 반대로 지나치게 크면, 전지 성능의 악화를 초래하는 경우가 있다.

[0147] 또, 1 차 입자 표면 부분의 Li 와 첨가 원소 1 및 첨가 원소 2 이외의 금속 원소 (즉, Li 와 첨가 원소 1 과 첨가 원소 2 이외의 금속 원소) 의 합계에 대한 첨가 원소 2 의 몰비는, 통상적으로 입자 전체의 그 몰비의 3 배 이상이다. 이 비율의 하한은 4 배 이상인 것이 바람직하고, 5 배 이상인 것이 보다 바람직하며, 6 배 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한은 통상적으로 특별히 제한되지 않지만, 150 배 이하인 것이 바람직하고, 100 배 이하인 것이 보다 바람직하며, 50 배 이하인 것이 특히 바람직하고, 30 배 이하인 것이 가장 바람직하다. 이 비율이 지나치게 작으면, 전지 성능의 개선 효과가 작고, 반대로 지나치게 크면, 전지 성능의 악화를 초래하는 경우가 있다.

[0148] 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 1 차 입자 표면 부분의 조성 분석은, X 선 광 전자 분광법 (XPS) 에 의해, X 선원으로서 단색광 AlK α 를 사용하여 분석 면적 0.8 mm 직경, 취출각 65° 의 조건에서 실시한다. 1 차 입자의 조성에 따라 분석 가능한 범위 (깊이) 는 상이한데, 통상적으로 0.1 nm 이상 50 nm 이하, 특히 정극 활물질에 있어서는 통상적으로 1 nm 이상 10 nm 이하가 된다. 따라서, 본 발명에 있어서, 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 1 차 입자의 표면 부분이란, 이 조건에 있어서 측정 가능한 범위를 나타낸다.

[0149] 본 발명에 사용하는 정극 활물질은, 리튬 이온의 삽입·탈리가 가능한 기능을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물을 주성분으로서 함유하는 원료에, B 및 Bi 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 1」 이라고 칭한다) 를 함유하는 화합물 (이하, 「첨가제 1」 이라고 칭한다) 과, Mo 및 W 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 원소 (이하, 「첨가 원소 2」 라고 칭한다) 를 함유하는 화합물 (이하, 「첨가제 2」 라고 칭한다) 을 각각 1 종 이상, 원료 중의 천이 금속 원소의 합계 몰량에 대해 첨가제 1 과 첨가제 2 의 합계로 0.01 몰% 이상, 2 몰% 미만의 비율로 병용 첨가한 후, 소성된 것이 바람직하다.

[0150] <리튬 함유 천이 금속 화합물>

[0151] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물이란, Li 이온을 탈리, 삽입하는 것이 가능한 구조를 갖는 화합물로서, 예를 들어, 황화물이나 인산염 화합물, 리튬 천이 금속 복합 산화물 등을 들 수 있다. 황화물로는, TiS₂ 나 MoS₂ 등의 2 차원 층상 구조를 갖는 화합물이나, 일반식 Me_xMo₆S₈ (Me 는 Pb, Ag, Cu 를 비롯한 각종 천이 금속) 로 나타내는 강고한 3 차원 골격 구조를 갖는 세브렐 화합물 등을 들 수 있다. 인산염 화합물로는, 올리빈 구조에 속하는 것을 들 수 있고, 일반적으로는 LiMePO₄ (Me 는 적어도 1 종 이상의 천이 금속) 로 나타내며, 구체적으로는 LiFePO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄, LiMnPO₄ 등을 들 수 있다. 리튬 천이 금속 복합 산화물로는, 3 차원적 확산이 가능한 스피넬 구조나, 리튬 이온의 2 차원적 확산을 가능하게 하는 층상 구조에 속하는 것을 들 수 있다. 스피넬 구조를 갖는 것은 일반적으로 LiMe₂O₄ (Me 는 적어도 1 종 이상의 천이 금속) 로 나타내고, 구체적으로는 LiMn₂O₄, LiCoMnO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, LiCoVO₄ 등을 들 수 있다. 층상 구조를 갖는 것은 일반적으로 LiMeO₂ (Me 는 적어도 1 종 이상의 천이 금속) 로 나타내며, 구체적으로는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂, Li_{1.2}Cr_{0.4}Mn_{0.4}O₂, Li_{1.2}Cr_{0.4}Ti_{0.4}O₂, LiMnO₂ 등을 들 수 있다.

[0152] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 리튬 이온 확산 면에서 올리빈 구조, 스피넬 구조, 층상 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 층방전에 수반하는 결정 격자의 팽창·수축이 크고, 본 발명의 효과가

현저하다는 점에서, 층상 구조 또는 스피넬 구조를 갖는 것이 바람직하고, 그 중에서도 층상 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다.

- [0153] 또, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는 이원소(異元素)가 도입되어도 된다. 이원소로는, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, S, Cl, Br, I 중 어느 1 종 이상 중에서 선택된다. 이들 이원소는 리튬 천이 금속계 화합물의 결정 구조 내에 포함되어 있어도 되고, 혹은 리튬 천이 금속계 화합물의 결정 구조 내에 포함되지 않고, 그 입자 표면이나 결정 입계 등에 단체 혹은 화합물로서 편재되어 있어도 된다.
- [0154] 본 발명에서는, 첨가 원소 1로서 B 및 Bi에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하고 있다. 이들 첨가 원소 1 중에서도 공업 원료로서 저렴하게 입수할 수 있고, 또한 경원소(輕元素)인 점에서 첨가 원소 1이 B인 것이 바람직하다.
- [0155] 첨가 원소 1을 함유하는 화합물(첨가제 1)의 종류로는, 본 발명의 효과를 발현하는 것이면 그 종류에 특별한 제한은 없지만, 통상은 붕산, 옥소산의 염류, 산화물, 수산화물 등이 사용된다. 이들 첨가제 1 중에서도, 공업 원료로서 저렴하게 입수할 수 있는 점에서, 붕산, 산화물인 것이 바람직하고, 붕산인 것이 특히 바람직하다.
- [0156] 첨가제 1의 예시 화합물로는, BO, B₂O₂, B₂O₃, B₄O₅, B₆O, B₇O, B₁₃O₂, LiBO₂, LiB₅O₈, Li₂B₇O₇, HBO₂, H₃BO₃, B(OH)₃, B(OH)₄, BiBO₃, Bi₂O₃, Bi₂O₅, Bi(OH)₃ 등을 들 수 있고, 공업 원료로서 비교적 저렴하고 또한 용이하게 입수할 수 있다는 점에서, 바람직하게는 B₂O₃, H₃BO₃, Bi₂O₃을 들 수 있으며, 특히 바람직하게는 H₃BO₃을 들 수 있다. 이들 첨가제 1은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0157] 본 발명에서는, 첨가 원소 2로서 Mo 및 W에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하고 있다. 이들 첨가 원소 2 중에서도 효과가 크다는 점에서 첨가 원소 2가 W인 것이 바람직하다.
- [0158] 첨가 원소 2를 함유하는 화합물(첨가제 2)의 종류로는, 본 발명의 효과를 발현하는 것이면 그 종류에 특별한 제한은 없지만, 통상은 산화물이 사용된다.
- [0159] 첨가제 2의 예시 화합물로는, MoO, MoO₂, MoO₃, MoO_x, Mo₂O₃, Mo₂O₅, Li₂MoO₄, WO, WO₂, WO₃, WO_x, W₂O₃, W₂O₅, W₁₈O₄₉, W₂₀O₅₈, W₂₄O₇₀, W₂₅O₇₃, W₄₀O₁₁₈, Li₂WO₄ 등을 들 수 있고, 공업 원료로서 비교적 입수하기 쉽고, 또는 리튬을 포함한다는 점에서, 바람직하게는 MoO₃, Li₂MoO₄, WO₃, Li₂WO₄를 들 수 있으며, 특히 바람직하게는 WO₃을 들 수 있다. 이들 첨가제 2는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0160] 첨가제 1과 첨가제 2의 합계의 첨가량의 범위로는, 주성분을 구성하는 천이 금속 원소의 합계 몰량에 대해, 통상적으로 0.01 몰% 이상, 2 몰% 미만, 바람직하게는 0.03 몰% 이상, 1.8 몰% 이하, 보다 바람직하게는 0.04 몰% 이상, 1.6 몰% 이하, 특히 바람직하게는 0.05 몰% 이상, 1.5 몰% 이하이다. 하한을 밀들면, 상기 효과를 얻지 못하게 될 가능성이 있고, 상한을 초과하면 전지 성능의 저하를 초래할 가능성이 있다.
- [0161] 첨가제 1과 첨가제 2의 첨가 비율의 범위로는, 몰비로, 통상적으로 10 : 1 이상, 1 : 20 이하, 바람직하게는 5 : 1 이상, 1 : 15 이하, 보다 바람직하게는 2 : 1 이상, 1 : 10 이하, 특히 바람직하게는 1 : 1 이상, 1 : 5 이하이다. 이 범위를 벗어나면, 본 발명의 효과를 얻기 어려워질 우려가 있다.
- [0162] 또한, 본 발명의 정극 활물질은, 비행 시간형 2차 이온 질량 분석(이하, ToF-SIMS라고 약기한다)에 있어서, 첨가 원소간, 또는 첨가 원소와 정극 활물질을 구성하는 원소가 결합된 프래그먼트에서 유래하는 피크가 관측되는 것이 바람직하다.
- [0163] 여기서, ToF-SIMS는 시료에 이온빔을 조사하여 발생하는 2차 이온을 비행 시간형 질량 분석기에 의해 검출하여, 시료 최표면에 존재하는 화학종을 추정하는 수법이다. 이 방법에 의해, 표층 부근에 존재하는 첨가 원소의 분포 상태를 추찰할 수 있다. 첨가 원소간, 또는 첨가 원소와 정극 활물질 중의 원소가 결합된 프래그먼트에서 유래하는 피크를 갖지 않는 경우에는, 첨가 원소의 분산이 충분하지 않아, 본 발명의 효과를 충분히 얻지 못할 가능성이 있다.
- [0164] 그런데, 본 발명의 리튬 2차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체는 ToF-SIMS에 있어서, 첨가 원

소로서 B 및 W 를 사용했을 때, BW_5^- 및 $M'BW_6^-$ (M' 은 2 개의 상태를 취할 수 있는 원소이다), 또는 BW_5^- 및 $Li_2BW_6^-$ 에서 유래하는 피크가 관측되는 것이 바람직하다. 상기의 피크가 관측되지 않는 경우, 첨가 원소의 분산이 충분하지 않아, 본 발명의 효과를 충분히 얻지 못할 가능성이 있다.

[0165] <평균 1 차 입자경>

[0166] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 평균 직경 (평균 1 차 입자경) 으로는 특별히 한정되지 않지만, 하한으로는 바람직하게는 0.1 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.2 μm 이상, 가장 바람직하게는 0.3 μm 이상, 또, 상한으로는 바람직하게는 2 μm 이하, 보다 바람직하게는 1.8 μm 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 μm 이하, 가장 바람직하게는 1.2 μm 이하이다. 평균 1 차 입자경이 상기 상한을 초과하면, 분체 충전성에 악영향을 미치거나 비표면적이 저하되거나 하기 때문에, 레이트 특성이나 출력 특성 등의 전지 성능이 저하될 가능성이 높아질 가능성이 있다. 상기 하한을 밑돌면, 결정이 미발달되기 때문에, 충방전의 가역성이 떨어지는 등의 문제를 일으킬 가능성이 있다.

[0167] 또한, 본 발명에 있어서의 평균 1 차 입자경은, 주사형 전자 현미경 (SEM) 으로 관찰한 평균 직경으로, 30,000 배의 SEM 화상을 사용하여 10 ~ 30 개 정도의 1 차 입자의 입자경의 평균값으로서 구할 수 있다.

[0168] <메디안 직경, 5 μm 이하의 입자의 적산 분율>

[0169] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 메디안 직경 (50 % 적산 직경 (D_{50})) 은 통상적으로 2 μm 이상, 바람직하게는 2.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 3 μm 이상, 더욱 바람직하게는 3.5 μm 이상, 가장 바람직하게는 4 μm 이상이고, 통상적으로 20 μm 이하, 바람직하게는 19 μm 이하, 보다 바람직하게는 18 μm 이하, 더욱 바람직하게는 17 μm 이하, 가장 바람직하게는 15 μm 이하이다. 메디안 직경이 이 하한을 밑돌면, 정극 활물질층 형성시의 도포성에 문제를 일으킬 가능성이 있고, 상한을 초과하면 전지 성능의 저하를 초래할 가능성이 있다.

[0170] 또, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 5 μm 이하의 입자의 적산 분율은, 통상적으로 70 % 이하, 바람직하게는 50 % 이하, 보다 바람직하게는 40 % 이하, 가장 바람직하게는 30 % 이하이다. 5 μm 이하의 입자의 적산 분율이 상기 상한을 초과하면 극판 제조시에 있어서의 조액 (調液) 및 도포 불량 가능성이 있다.

[0171] 또한, 본 발명에 있어서, 평균 입자경으로서의 메디안 직경 및 50 % 적산 직경 (D_{50}) 은, 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해, 굴절률 1.60a-0.10i 를 설정하고, 입자경 기준을 체적 기준으로 하여 측정된 것이다. 본 발명에서는, 측정시에 사용하는 분산매로서 0.1 중량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하여 5 분간의 초음파 분산 (출력 30 W, 주파수 22.5 kHz) 후에 측정을 실시하였다. 또한, 초음파 분산은 실시하지 않았다.

[0172] <BET 비표면적>

[0173] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는 또한, BET 비표면적이 통상적으로 0.2 m^2/g 이상, 바람직하게는 0.25 m^2/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 m^2/g 이상, 가장 바람직하게는 0.4 m^2/g 이상이고, 통상적으로 3 m^2/g 이하, 바람직하게는 2.8 m^2/g 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 m^2/g 이하, 가장 바람직하게는 2.0 m^2/g 이하이다.

BET 비표면적이 이 범위보다 작으면, 전지 성능이 저하되기 쉽고, 크면 부피 밀도가 잘 높아지지 않게 되어, 정극 활물질 형성시의 도포성에 문제가 발생하기 쉬워질 가능성이 있다.

[0174] 또한, BET 비표면적은 공지된 BET 식 분체 비표면적 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 본 발명에서는 오오쿠라 리켄 제조 : AMS8000 형 전자동 분체 비표면적 측정 장치를 사용하며, 흡착 가스에 질소, 캐리어 가스에 헬륨을 사용하여, 연속 유동법에 의한 BET 1 점식법 측정을 실시하였다. 구체적으로는 분체 시료를 혼합 가스에 의해 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 가열 탈기하고, 이어서 액체 질소 온도까지 냉각시켜 혼합 가스를 흡착시킨 후, 이것을 물에 의해 실온까지 가온하여 흡착된 질소 가스를 탈착시키고, 그 양을 열전도 검출기에 의해 검출하여, 이것으로부터 시료의 비표면적을 산출하였다.

[0175] <부피 밀도>

[0176] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 부피 밀도는 통상적으로 1.2 g/cc 이상, 바람직하게는 1.3 g/cc 이상, 보다 바람직하게는 1.4 g/cc 이상, 가장 바람직하게는 1.5 g/cc 이상이고, 통상적으로 3.0 g/cc 이하, 바람직하게는 2.9 g/cc 이하, 보다 바람직하게는 2.8 g/cc 이하, 가장 바람직하게는 2.7 g/cc 이하이다. 부피 밀도가 이 상한을 상회하는 것은 분체 충전성이나 전극 밀도 향상에 있어서 바람직한 한편, 비표면적이 지나치

게 낮아질 가능성이 있어, 전지 성능이 저하될 가능성이 있다. 부피 밀도가 이 하한을 밑돌면, 분체 충전성이나 정극 조제에 악영향을 미칠 가능성이 있다.

[0177] 또한, 본 발명에서는, 부피 밀도는 리튬 천이 금속계 화합물 분체 5 ~ 10 g을 10 ml 의 유리제 메스 실린더에 넣고, 스트로크 약 20 mm 로 200 회 탭했을 때의 분체 충전 밀도 (탭 밀도) g/cc 로서 구한다.

[0178] <체적 저항률>

[0179] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 40 MPa 의 압력으로 압밀했을 때의 체적 저항률의 값은, 하한으로는 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이 바람직하고, $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이 더욱 바람직하며, $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이 가장 바람직하다.

[0180] 상한으로는 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하가 바람직하고, $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하가 보다 바람직하며, $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하가 더욱 바람직하고, $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하가 가장 바람직하다. 이 체적 저항률이 이 상한을 초과하면, 전지로 했을 때의 부하 특성이 저하될 가능성이 있다. 한편, 체적 저항률이 이 하한을 밑돌면, 전지로 했을 때의 안전성 등이 저하될 가능성이 있다.

[0181] 또한, 본 발명에 있어서, 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 체적 저항률은 4 탐침·링 전극, 전극 간격 5.0 mm, 전극 반경 1.0 mm, 시료 반경 12.5 mm 이고, 인가 전압 리미터를 90 V 로 하여, 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 40 MPa 의 압력으로 압밀한 상태에서 측정된 체적 저항률이다. 체적 저항률의 측정은, 예를 들어 분체 저항 측정 장치 (예를 들어, 다이아 인스트루먼트사 제조, 로레스타 GP 분체 저항 측정 시스템) 를 사용하여 분체용 프로브 유닛에 의해, 소정의 가압하의 분체에 대해 실시할 수 있다.

[0182] <수은 압입법에 의한 세공 특성>

[0183] 본 발명의 리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 바람직하게는 수은 압입법에 의한 측정에 있어서 특정 조건을 만족시킨다.

[0184] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 평가에서 채용하는 수은 압입법 에 대해 이하에 설명한다.

[0185] 수은 압입법은, 다공질 입자 등의 시료에 대해 압력을 가하면서 그 세공에 수은을 침입시켜, 압력과 압입된 수은량의 관계로부터 비표면적이나 세공 직경 분포 등의 정보를 얻는 수법이다.

[0186] 구체적으로는, 먼저, 시료가 들어 있는 용기 내를 진공 배기한 후, 용기 내에 수은을 채운다. 수은은 표면 장력이 높아, 그 상태에서는 시료 표면의 세공에는 수은은 침입하지 않지만, 수은에 압력을 가하여 서서히 승압시켜 가면, 직경이 큰 세공에서부터 순서대로 직경이 작은 구멍으로 서서히 세공 안으로 수은이 침입해간다. 압력을 연속적으로 증가시키면서 수은 액면의 변화 (요컨대, 세공에 대한 수은 압입량) 를 검출해가면, 수은에 가한 압력과 수은 압입량의 관계를 나타내는 수은 압입 곡선을 얻을 수 있다.

[0187] 여기서, 세공의 형상을 원통형으로 가정하고, 그 반경을 r, 수은의 표면 장력을 δ , 접촉각을 θ 로 하면, 세공으로부터 수은을 밀어내는 방향에 대한 크기는 $-2\pi r \delta (\cos \theta)$ 로 나타낸다 ($\theta > 90^\circ$ 이면, 이 값은 정 (正) 이 된다). 또, 압력 (P) 하에서 세공으로 수은을 밀어넣는 방향에 대한 힘의 크기는 $\pi r^2 P$ 로 나타내기 때문에, 이들 힘의 균형으로부터 이하의 수학적 (1), 수학적 (2) 가 유도되게 된다.

[0188]
$$-2\pi r \delta (\cos \theta) = \pi r^2 P \dots (1)$$

[0189]
$$Pr = -2\delta (\cos \theta) \dots (2)$$

[0190] 수은의 경우, 표면 장력 $\delta = 480 \text{ dyn/cm}$ 정도, 접촉각 $\theta = 140^\circ$ 정도의 값이 일반적으로 자주 사용된다. 이들 값을 사용한 경우, 압력 (P) 하에서 수은이 압입되는 세공의 반경은 이하의 수학적 (3) 으로 나타낸다.

수학적 1

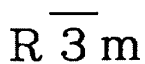
$$r \text{ (nm)} = \frac{7.5 \times 10^8}{P \text{ (Pa)}} \dots (3)$$

[0191]

- [0192] 즉, 수은에 가해진 압력 (P) 과 수은이 침입하는 세공의 반경 (r) 사이에는 상관성이 있는 점에서, 얻어진 수은 압입 곡선에 기초하여 시료의 세공 반경의 크기와 그 체적의 관계를 나타내는 세공 분포 곡선을 얻을 수 있다. 예를 들어, 압력 (P) 을 0.1 MPa 에서부터 100 MPa 까지 변화시키면, 7500 nm 정도에서 7.5 nm 정도까지의 범위의 세공에 대해 측정을 실시할 수 있게 된다.
- [0193] 또한, 수은 압입법에 의한 세공 반경의 대략의 측정 한계는, 하한이 약 2 nm 이상, 상한이 약 200 μm 이하이며, 후술하는 질소 흡착법에 비해 세공 반경이 비교적 큰 범위에서의 세공 분포의 해석에 적합하다고 할 수 있다.
- [0194] 수은 압입법에 의한 측정은 수은 포로시미터 등의 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 수은 포로시미터의 구체예로는, Micromeritics 사 제조 오토 포어, Quantachrome 사 제조 포어 마스터 등을 들 수 있다.
- [0195] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 수은 압입법에 의한 수은 압입 곡선에 있어서, 압력 3.86 kPa 에서부터 413 MPa 까지의 승압시에 있어서의 수은 압입량이 0.1 cm³/g 이상, 1.5 cm³/g 이하인 것이 바람직하다. 수은 압입량은 보다 바람직하게는 0.15 cm³/g 이상, 가장 바람직하게는 0.2 cm³/g 이상이며, 보다 바람직하게는 1.4 cm³/g 이하, 더욱 바람직하게는 1.3 cm³/g 이하, 가장 바람직하게는 1.2 cm³/g 이하이다. 이 범위의 상한을 초과하면 공극이 과대해져, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 정극 재료로서 사용할 때, 정극판에 대한 정극 활물질의 충전율이 낮아져 버려, 전지 용량이 제약되어 버린다. 한편, 이 범위의 하한을 밑돌면, 입자간의 공극이 과소해져 버리기 때문에, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 정극 재료로 하여 전지를 제조한 경우, 입자간의 리튬 확산이 저해되어 부하 특성이 저하된다.
- [0196] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 상기 서술한 수은 압입법에 의해 세공 분포 곡선을 측정한 경우, 통상적으로 이하에 설명하는 특정한 메인 피크가 나타난다.
- [0197] 또한, 본 명세서에 있어서 「세공 분포 곡선」이란, 세공의 반경을 가로축에, 그 반경 이상의 반경을 갖는 세공의 단위 중량 (통상은 1 g) 당 세공 체적의 합계를 세공 반경의 대수로 미분한 값을 세로축에 플롯한 것으로, 통상은 플롯한 점을 연결한 그래프로서 나타낸다. 특히, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 수은 압입법에 의해 측정하여 얻어진 세공 분포 곡선을 이하의 기재에서는 적절히 「본 발명에 관련된 세공 분포 곡선」이라고 한다.
- [0198] 또, 본 명세서에 있어서 「메인 피크」란, 세공 분포 곡선이 갖는 피크 중에서 가장 큰 피크를 말하고, 「서브 피크」란, 세공 분포 곡선이 갖는 메인 피크 이외의 피크를 나타낸다.
- [0199] 또, 본 명세서에 있어서 「피크 톱」이란, 세공 분포 곡선이 갖는 각 피크에 있어서 세로축의 좌표값이 가장 큰 값을 취하는 점을 말한다.
- [0200] <메인 피크>
- [0201] 본 발명에 관련된 세공 분포 곡선이 갖는 메인 피크는, 그 피크 톱이 세공 반경이 통상적으로 1600 nm 이상, 보다 바람직하게는 1700 nm 이상, 가장 바람직하게는 1800 nm 이상, 또, 통상적으로 3000 nm 이하, 바람직하게는 2900 nm 이하, 보다 바람직하게는 2800 nm 이하, 더욱 바람직하게는 2700 nm 이하, 가장 바람직하게는 2600 nm 이하의 범위에 존재한다. 이 범위의 상한을 초과하면, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 정극 재료로 하여 전지를 제조한 경우, 정극재 내에서의 리튬 확산이 저해되거나 또는 도전 패스가 부족하여 부하 특성이 저하될 가능성이 있다. 한편, 이 범위의 하한을 밑돌면, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 사용하여 정극을 제조한 경우, 도전재나 결합제의 필요량이 증가하여, 정극판 (정극의 집전체) 에 대한 활물질의 충전율이 제약되어 전지 용량이 제약될 가능성이 있다. 또, 미립자화에 수반하여 도료화시의 도막의 기계적 성질이 딱딱하거나, 또는 취약해져, 전지 조립시의 감는 공정에서 도막의 박리가 발생하기 쉬워질 가능성이 있다.
- [0202] 또, 본 발명에 관련된 세공 분포 곡선이 갖는 세공 반경 1600 nm 이상, 3000 nm 이하에 피크 톱이 존재하는 피크의 세공 용량은, 바람직하게는 통상적으로 0.10 cm³/g 이상, 바람직하게는 0.15 cm³/g 이상, 보다 바람직하게는 0.18 cm³/g 이상, 가장 바람직하게는 0.20 cm³/g 이상, 또, 통상적으로 0.8 cm³/g 이하, 바람직하게는 0.7 cm³/g 이하, 보다 바람직하게는 0.6 cm³/g 이하, 가장 바람직하게는 0.5 cm³/g 이하이다. 이 범위의 상한을 초과하면, 공극이 과대해져, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 정극 재료로서 사용할 때, 정극판에 대한 정극 활물질의 충전율이 낮아져 버려, 전지 용량이 제약되어 버릴 가능성이 있다. 한편, 이 범위의 하한을 밑돌면, 입자간의 공극이 과소해져 버리기 때문에, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 정극 재료로 하여 전지를 제조한 경우, 2 차 입자간의 리튬 확산이 저해되어 부하 특성이 저하될 가능성이 있다.

- [0203] <서브 피크>
- [0204] 본 발명에 관련된 세공 분포 곡선은 상기 서술한 메인 피크에 추가하여, 복수의 서브 피크를 갖고 있어도 되고, 특히 80 nm 이상, 1600 nm 미만의 세공 반경의 범위 내에 피크 톱이 존재하는 서브 피크를 갖는 것이 바람직하다. 서브 피크의 피크 톱은, 세공 반경이 통상적으로 80 nm 이상, 보다 바람직하게는 100 nm 이상, 가장 바람직하게는 120 nm 이상, 또, 통상적으로 1600 nm 미만, 바람직하게는 1400 nm 이하, 보다 바람직하게는 1200 nm 이하, 더욱 바람직하게는 1000 nm 이하, 가장 바람직하게는 800 nm 이하의 범위에 존재한다. 이 범위 내이면, 전해액이 입자 내부로 침투하여 레이트 특성이 향상된다. 세공 반경이 이것을 초과하여 큰 경우, 용적도 커져서 탭 밀도의 저하를 초래할 가능성이 있다.
- [0205] 본 발명에 관련된 세공 분포 곡선이 갖는 세공 반경 80 nm 이상, 1600 nm 미만에 피크 톱이 존재하는 서브 피크의 세공 용량은, 바람직하게는 통상적으로 0.001 cm³/g 이상, 바람직하게는 0.003 cm³/g 이상, 보다 바람직하게는 0.005 cm³/g 이상, 가장 바람직하게는 0.007 cm³/g 이상, 또, 통상적으로 0.3 cm³/g 이하, 바람직하게는 0.25 cm³/g 이하, 보다 바람직하게는 0.20 cm³/g 이하, 가장 바람직하게는 0.18 cm³/g 이하이다. 이 범위의 상한을 초과하면 2 차 입자간의 공극이 과대해지고, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 정극 재료로서 사용할 때, 정극판에 대한 정극 활물질의 충전율이 낮아져 버려, 전지 용량이 제약되어 버릴 가능성이 있다. 한편, 이 범위의 하한을 밑돌면, 2 차 입자간의 공극이 과소해져 버리기 때문에, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 정극 재료로 하여 전지를 제조한 경우, 2 차 입자간의 리튬 확산이 저해되어 부하 특성이 저하될 가능성이 있다.
- [0206] 또한, 본 발명에 있어서는, 수은 압입법에 의한 세공 분포 곡선이 세공 반경 1600 nm 이상, 3000 nm 이하에 피크 톱이 존재하는 메인 피크를 적어도 1 개 이상 갖고, 또한 세공 반경 80 nm 이상, 1600 nm 미만에 피크 톱이 존재하는 서브 피크를 갖는 리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0207] <결정 구조>
- [0208] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 적어도 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 및/또는 스피넬 구조를 갖는 리튬망간계 복합 산화물을 주성분으로 한 것이 바람직하다. 이들 중에서도 결정 격자의 팽창·수축이 크고, 본 발명의 효과가 현저하기 때문에, 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물을 주성분으로 한 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 중, 코발트를 함유하지 않은 리튬니켈망간계 복합 산화물도 「리튬니켈망간코발트계 복합 산화물」이라는 문언에 포함시키는 것으로 한다.
- [0209] 여기서, 층상 구조에 관해서 더욱 상세하게 설명한다. 층상 구조를 갖는 것의 대표적인 결정계로는 LiCoO₂, LiNiO₂ 와 같은 α-NaFeO₂ 형에 속하는 것이 있으며, 이들은 육방정계이고, 그 대칭성으로부터 공간군

수학식 2



- [0210]
- [0211] (이하, 「층상 R(-3)m 구조」라고 표기하는 경우가 있다) 에 귀속된다.
- [0212] 단, 층상 LiMeO₂ 란, 층상 R(-3)m 구조에 한정되는 것은 아니다. 이 이외에도 이른바 층상 Mn 이라 불리는 LiMnO₂ 는 사방정계이고 공간군 Pm2m 의 층상 화합물이며, 또, 이른바 213 상으로 불리는 Li₂MnO₃ 은 Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ 라고도 표기할 수 있으며, 단사정계의 공간군 C2/m 구조이지만, 역시 Li 층과 [Li_{1/3}Mn_{2/3}] 층 및 산소층이 적층된 층상 화합물이다.
- [0213] 또한, 스피넬 구조에 관해서 더욱 상세하게 설명한다. 스피넬형 구조를 갖는 것의 대표적인 결정계로는, LiMn₂O₄ 와 같은 MgAl₂O₄ 형에 속하는 것이 있으며, 이들은 입방정계이고, 그 대칭성으로부터 공간군

수학식 3

$\overline{\text{Fd}3\text{m}}$

[0214]

[0215] (이하, 「스피넬형 $\text{Fd}(-3)\text{m}$ 구조」라고 표기하는 경우가 있다)에 귀속된다. 단, 스피넬형 LiMeO_4 란, 스피넬형 $\text{Fd}(-3)\text{m}$ 구조에 한정되는 것은 아니다. 이 이외에도 상이한 공간군 ($\text{P4}_3\text{32}$)에 속하는 스피넬형 LiMeO_4 도 존재한다.

[0216] <조성>

[0217] 또, 본 발명의 리튬 함유 천이 금속 화합물 분체는, 하기 조성식 (A) 또는 (B)로 나타내는 리튬 천이 금속계 화합물 분체인 것이 바람직하다.

[0218] $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots$ (A)

[0219] $\text{Li}[\text{Li}_a\text{M}_b\text{Mn}_{2-b-a}]\text{O}_{4+\delta} \cdots$ (B)

[0220] 또한, 층상 화합물에 있어서는 스피넬형 화합물과 비교하여 상대적으로 Mn의 용출량이 적고, 사이클 특성에 미치는 Mn의 영향이 적기 때문에, 본 발명의 효과가 보다 명확한 차가 되어 나타난다. 따라서, 본 발명은 하기 조성식 (A)로 나타내는 리튬 천이 금속계 화합물 분체인 것이 더욱 바람직하다.

[0221] 1) 하기 조성식 (A)로 나타내는 리튬 천이 금속계 화합물 분체인 경우

[0222] $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2 \cdots$ (A)

[0223] 단, x는 통상적으로 0 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.02 이상, 가장 바람직하게는 0.03 이상, 통상적으로 0.5 이하, 바람직하게는 0.4 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 이하, 가장 바람직하게는 0.2 이하이다. M은 Ni 및 Mn, 혹은 Ni, Mn 및 Co로 구성되는 원소이며, Mn/Ni 몰비는 통상적으로 0.1 이상, 바람직하게는 0.3 이상, 보다 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 0.6 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 이상, 가장 바람직하게는 0.9 이상, 통상적으로 5 이하, 바람직하게는 4 이하, 보다 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 이하, 가장 바람직하게는 1.5 이하이다. Ni/M 몰비는 통상적으로 0 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상, 가장 바람직하게는 0.05 이상, 통상적으로 0.50 이하, 바람직하게는 0.49 이하, 보다 바람직하게는 0.48 이하, 더욱 바람직하게는 0.47 이하, 가장 바람직하게는 0.45 이하이다. Co/M 몰비는 통상적으로 0 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상, 가장 바람직하게는 0.05 이상, 통상적으로 0.50 이하, 바람직하게는 0.40 이하, 보다 바람직하게는 0.30 이하, 더욱 바람직하게는 0.20 이하, 가장 바람직하게는 0.15 이하이다. 또한, x로 나타내는 Li의 리치분은 천이 금속 사이트 M으로 치환되어 있는 경우도 있다.

[0224] 또한, 상기 조성식 (A)에 있어서는, 산소량의 몰비(원자비)는 편의상 2로 기재하고 있는데, 다소의 부정비성(不定比性)이 있어도 된다. 부정비성이 있는 경우, 산소의 몰비(원자비)는 통상적으로 2 ± 0.2 의 범위, 바람직하게는 2 ± 0.15 의 범위, 보다 바람직하게는 2 ± 0.12 의 범위, 더욱 바람직하게는 2 ± 0.10 의 범위, 특히 바람직하게는 2 ± 0.05 의 범위이다.

[0225] 또, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 정극 활물질의 결정성을 높이기 위해서 산소 함유 가스 분위기 하에서 고온 소성을 실시하여 소성된 것이 바람직하다.

[0226] 소성 온도의 하한은 특히, 상기 조성식 (A)로 나타내는 조성을 갖는 리튬 천이 금속계 화합물에 있어서는, 통상적으로 950°C 이상, 바람직하게는 960°C 이상, 보다 바람직하게는 970°C 이상, 가장 바람직하게는 980°C 이상이고, 상한은 1200°C 이하, 바람직하게는 1175°C 이하, 더욱 바람직하게는 1150°C 이하, 가장 바람직하게는 1125°C 이하이다. 소성 온도가 지나치게 낮으면, 이상(異相)이 혼재되며, 또 결정 구조가 발달하지 않고 격자 변형이 증대된다. 또, 비표면적이 지나치게 커진다. 반대로 소성 온도가 지나치게 높으면, 1차 입자가 과도하게 성장하고, 입자간의 소결이 지나치게 진행되어, 비표면적이 지나치게 작아진다.

- [0227] 2) 하기 조성식 (B) 로 나타내는 리튬 천이 금속계 화합물인 경우.
- [0228]
$$\text{Li}[\text{Li}_a\text{M}_b\text{Mn}_{2-b-a}]\text{O}_{4+6} \cdots \text{(B)}$$
- [0229] 단, M 은 Ni, Cr, Fe, Co, Cu, Zr, Al 및 Mg 에서 선택되는 천이 금속 중 적어도 1 종으로 구성되는 원소이며, 이들 중에서도 고전위에 있어서의 층방전 용량 면에서 가장 바람직하게는 Ni 이다.
- [0230] b 의 값은 통상적으로 0.4 이상, 바람직하게는 0.425 이상, 보다 바람직하게는 0.45 이상, 더욱 바람직하게는 0.475 이상, 가장 바람직하게는 0.49 이상, 통상적으로 0.6 이하, 바람직하게는 0.575 이하, 보다 바람직하게는 0.55 이하, 더욱 바람직하게는 0.525 이하, 가장 바람직하게는 0.51 이하이다.
- [0231] b 의 값이 이 범위이면, 리튬 천이 금속계 화합물에 있어서의 단위 중량당 에너지 밀도가 높아서 바람직하다.
- [0232] 또, a 의 값은 통상적으로 0 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상, 가장 바람직하게는 0.04 이상, 통상적으로 0.3 이하, 바람직하게는 0.2 이하, 보다 바람직하게는 0.15 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 이하, 가장 바람직하게는 0.075 이하이다.
- [0233] a 의 값이 이 범위이면, 리튬 천이 금속계 화합물에 있어서의 단위 중량당 에너지 밀도를 크게 저해하지 않고, 또한, 양호한 부하 특성을 얻을 수 있으므로 바람직하다.
- [0234] 또한, δ 의 값은 통상적으로 ± 0.5 의 범위, 바람직하게는 ± 0.4 의 범위, 보다 바람직하게는 ± 0.2 의 범위, 더욱 바람직하게는 ± 0.1 의 범위, 특히 바람직하게는 ± 0.05 의 범위이다.
- [0235] δ 의 값이 이 범위이면, 결정 구조로서의 안정성이 높고, 이 리튬 천이 금속계 화합물을 사용하여 제조한 전극을 갖는 전지의 사이클 특성이나 고온 보존이 양호하기 때문에 바람직하다.
- [0236] 여기서 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물의 조성인 리튬니켈망간계 복합 산화물에 있어서의 리튬 조성의 화학적인 의미에 대해, 이하에 보다 상세하게 설명한다.
- [0237] 상기 리튬 천이 금속계 화합물의 조성식의 a, b 를 구하려면, 각 천이 금속과 리튬을 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치(ICP-AES)로 분석하고, Li/Ni/Mn 의 비를 구함으로써 계산된다.
- [0238] 구조적 시점에서는 a 에 관련된 리튬은 동일한 천이 금속 사이트로 치환되어 들어 있다고 생각된다. 여기서, a 에 관련된 리튬에 의해, 전하 중성의 원리에 의해 M 과 망간의 평균 가수가 3.5 가보다 커진다.
- [0239] <함유 탄소 농도 C>
- [0240] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 함유 탄소 농도 C (중량%) 값은, 통상적으로 0.005 중량% 이상, 바람직하게는 0.01 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.015 중량% 이상, 가장 바람직하게는 0.02 중량% 이상이고, 통상적으로 0.25 중량% 이하, 바람직하게는 0.2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.15 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.07 중량% 이하이다. 이 하한을 밑돌면, 전지 성능이 저하될 가능성이 있고, 상한을 초과하면 전지로 했을 때의 가스 발생에 의한 팽윤이 증대되거나 전지 성능이 저하될 가능성이 있다.
- [0241] 본 발명에 있어서, 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체의 함유 탄소 농도 C 는, 후술하는 실시예의 항에서 나타내는 바와 같이, 산소 기류 중 연소 (고주파 가열로식) 적외 흡수법에 의한 측정으로 구해진다.
- [0242] 또한, 후술하는 탄소 분석에 의해 구한 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체의 함유 탄소 성분은, 탄산 화합물, 특히 탄산리튬의 부착량에 대한 정보를 나타내는 것으로 간주할 수 있다. 이것은, 탄소 분석에 의해 구한 탄소량을 모두 탄산 이온 유래로 가정한 수치와, 이온 크로마토그래피에 의해 분석한 탄산 이온 농도가 대체로 일치하는 것에 의한다.
- [0243] 한편, 전자 전도성을 높이기 위한 수법으로서 도전성 카본과 복합화 처리를 하거나 하는 경우에는, 상기 규정 범위를 초과하는 C 량이 검출되는 경우가 있는데, 그러한 처리가 실시된 경우에 있어서의 C 값은 상기 규정 범위에 한정되는 것은 아니다.
- [0244] <적합 조성>
- [0245] 본 발명의 리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 복합 산화물 분체는, 상기 조성식 (A) 에 있어서의 M 사이트 중의 원자 구성이 하기 식 (I) 또는 하기 식 (I') 로 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0246] $M = Li_{z/(2+z)}\{(Ni_{(1+y)/2}Mn_{(1-y)/2})_{1-x}Co_x\}_{2/(2+z)} \cdots (I)$

[0247] (단, 상기 식 (I) 중,

[0248] $0 \leq x \leq 0.1,$

[0249] $-0.1 \leq y \leq 0.1,$

[0250] $(1-x)(0.05-0.98y) \leq z \leq (1-x)(0.20-0.88y)$

[0251] 이다)

[0252] $M = Li_{z'/(2+z')}\{(Ni_{(1+y')/2}Mn_{(1-y')/2})_{1-x'}Co_{x'}\}_{2/(2+z')} \cdots (I')$

[0253] (단, 조성식 (I') 중,

[0254] $0.1 < x' \leq 0.35$

[0255] $-0.1 \leq y' \leq 0.1$

[0256] $(1-x')(0.02-0.98y') \leq z' \leq (1-x')(0.20-0.88y')$

[0257] 상기 (I) 식에 있어서, x의 값은 통상적으로 0 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상, 가장 바람직하게는 0.04 이상, 통상적으로 0.1 이하, 바람직하게는 0.099 이하, 가장 바람직하게는 0.098 이하이다.

[0258] y의 값은 통상적으로 -0.1 이상, 바람직하게는 -0.05 이상, 보다 바람직하게는 -0.03 이상, 가장 바람직하게는 -0.02 이상, 통상적으로 0.1 이하, 바람직하게는 0.05 이하, 보다 바람직하게는 0.03 이하, 가장 바람직하게는 0.02 이하이다.

[0259] z의 값은 통상적으로 (1-x)(0.05-0.98y) 이상, 바람직하게는 (1-x)(0.06-0.98y) 이상, 보다 바람직하게는 (1-x)(0.07-0.98y) 이상, 더욱 바람직하게는 (1-x)(0.08-0.98y) 이상, 가장 바람직하게는 (1-x)(0.10-0.98y) 이상, 통상적으로 (1-x)(0.20-0.88y) 이하, 바람직하게는 (1-x)(0.18-0.88y) 이하, 보다 바람직하게는 (1-x)(0.17-0.88y) 이하, 가장 바람직하게는 (1-x)(0.16-0.88y) 이하이다. z가 이 하한을 밑돌면 도전성이 저하되고, 상한을 초과하면 천이 금속 사이트로 치환되는 양이 지나치게 많아져 전지 용량이 낮아지는 등, 이것을 사용한 리튬 2차 전지의 성능 저하를 초래할 가능성이 있다. 또, z가 지나치게 크면, 활물질 분체의 탄산 가스 흡수성이 증대되기 때문에, 대기 중의 탄산 가스를 흡수하기 쉬워진다. 그 결과, 함유 탄소 농도가 커진다고 추정된다.

[0260] 상기 (I') 식에 있어서, x'의 값은 통상적으로 0.1보다 크고, 바람직하게는 0.15 이상, 보다 바람직하게는 0.2 이상, 더욱 바람직하게는 0.25 이상, 가장 바람직하게는 0.30 이상, 통상적으로 0.35 이하, 바람직하게는 0.345 이하, 가장 바람직하게는 0.34 이하이다.

[0261] y'의 값은 통상적으로 -0.1 이상, 바람직하게는 -0.05 이상, 보다 바람직하게는 -0.03 이상, 가장 바람직하게는 -0.02 이상, 통상적으로 0.1 이하, 바람직하게는 0.05 이하, 보다 바람직하게는 0.03 이하, 가장 바람직하게는 0.02 이하이다.

[0262] z'의 값은 통상적으로 (1-x')(0.02-0.98y') 이상, 바람직하게는 (1-x')(0.03-0.98y') 이상, 보다 바람직하게는 (1-x')(0.04-0.98y') 이상, 가장 바람직하게는 (1-x')(0.05-0.98y') 이상, 통상적으로 (1-x')(0.20-0.88y') 이하, 바람직하게는 (1-x')(0.18-0.88y') 이하, 보다 바람직하게는 (1-x')(0.17-0.88y') 이하, 가장 바람직하게는 (1-x')(0.16-0.88y') 이하이다. z'가 이 하한을 밑돌면 도전성이 저하되고, 상한을 초과하면 천이 금속 사이트로 치환되는 양이 지나치게 많아져 전지 용량이 낮아지는 등, 이것을 사용한 리튬 2차 전지의 성능 저하를 초래할 가능성이 있다. 또, z'가 지나치게 크면, 활물질 분체의 탄산 가스 흡수성이 증대되기 때문에, 대기 중의 탄산 가스를 흡수하기 쉬워진다. 그 결과, 함유 탄소 농도가 커진다고 추정된다.

[0263] 상기 (I), (I') 식의 조성 범위에 있어서, z, z' 값이 정비(定比)인 하한에 가까울수록 전지로 했을 때의 레이트 특성이나 출력 특성이 낮아지는 경향이 보이고, 반대로 z, z' 값이 상한에 가까울수록 전지로 했을 때의 레이트 특성이나 출력 특성이 높아지지만, 한편으로 용량이 저하된다는 경향이 보인다. 또, y, y' 값이 하한, 요컨대 망간/니켈 몰비(원자비)가 작을수록 낮은 충전 전압에서 용량이 나오지만, 높은 충전 전압을 설정한 전지의 사이클 특성이나 안전성이 저하되는 경향이 보이고, 반대로 y, y' 값이 상한에 가까울수록 높은 충전

전압으로 설정한 전지의 사이클 특성이나 안전성이 향상되는 한편, 방전 용량이나 레이트 특성, 출력 특성이 저하되는 경향이 보인다. 또, x, x' 값이 하한에 가까울수록 전지로 했을 때의 레이트 특성이나 출력 특성과 같은 부하 특성이 낮아진다는 경향을 볼 수 있고, 반대로 x, x' 값이 상한에 가까울수록 전지로 했을 때의 레이트 특성이나 출력 특성이 높아지지만, 이 상한을 초과하면, 높은 충전 전압으로 설정했을 경우의 사이클 특성이나 안전성이 저하되고, 또 원료 비용이 높아진다. 상기 조성 파라미터 x, x', y, y', z, z' 를 규정 범위로 하는 것은 본 발명의 중요한 구성 요소이다.

- [0264] 여기서 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 바람직한 조성인 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물에 있어서의 Li 조성 (z, z' 및 x, x') 의 화학적인 의미에 대해, 이하에 보다 상세하게 설명한다.
- [0265] 전술한 바와 같이 층상 구조는 반드시 R(-3)_m 구조에 한정되는 것은 아니지만, R(-3)_m 구조에 귀속될 수 있는 것이 전기 화학적인 성능 면에서 바람직하다.
- [0266] 상기 리튬 천이 금속계 화합물의 조성식의 x, x', y, y', z, z' 를 구하려면, 각 천이 금속과 Li 를 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석 장치 (ICP-AES) 로 분석하고, Li/Ni/Mn/Co 의 비를 구함으로써 계산된다.
- [0267] 구조적 시점에서는 z, z' 에 관련된 Li 는 동일한 천이 금속 사이트로 치환되어 들어 있다고 생각된다. 여기서, z, z' 에 관련된 Li 에 의해, 전하 중성의 원리에 의해 Ni 의 평균 가수가 2 가보다 커진다 (3 개의 Ni 가 생성된다). z, z' 는 Ni 평균 가수를 상승시키기 때문에 Ni 가수 (Ni (III) 의 비율) 의 지표가 된다.
- [0268] 또한, 상기 조성식으로부터 z, z' 의 변화에 수반하는 Ni 가수 (m) 를 계산 하면, Co 가수는 3 가, Mn 가수는 4 가라는 전제에서, 하기 식과 같이 된다.

수학식 4

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x - z}{(1 - x)(1 + y)} \right]$$

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x' - z'}{(1 - x')(1 + y')} \right]$$

[0269]

[0270] 이 계산 결과는 Ni 가수는 z, z' 만으로 정해지는 것이 아니라, x, x' 및 y, y' 의 함수로 되어 있는 것을 의미하고 있다. z, z' = 0 또한 y, y' = 0 이면, x, x' 의 값에 관계 없이 Ni 가수는 2 가 그대로이다. z, z' 가 부 (負) 의 값이 되는 경우에는, 활물질 중에 함유되는 Li 량이 화학양론량보다 부족한 것을 의미하고, 너무 큰 부의 값을 갖는 것은 본 발명의 효과가 나타나지 않을 가능성이 있다. 한편, 동일한 z, z' 값이어도, Ni 리치 (y, y' 값이 크다) 및/또는 Co 리치 (x, x' 값이 크다) 인 조성일수록 Ni 가수는 높아지는 것을 의미하고, 전지에 사용한 경우, 레이트 특성이나 출력 특성이 높아지지만, 반면 용량 저하되기 쉬워지는 결과가 된다. 이런 점에서, z, z' 값의 상한과 하한은, x, x' 및 y, y' 의 함수로서 규정하는 것이 보다 바람직하다고 할 수 있다.

[0271] 또, x 값이 0 ≤ x ≤ 0.1 로, Co 량이 적은 범위에 있으면, 비용이 저감되는 것에 추가하여, 높은 충전 전위로 충전되도록 설계된 리튬 2 차 전지로서 사용한 경우에 있어서, 충방전 용량이나 사이클 특성, 안전성이 향상된다.

[0272] 한편, x' 값이 0.10 < x' ≤ 0.35 로, Co 량이 비교적 많은 범위에 있으면, 리튬 2 차 전지로서 사용한 경우에 있어서, 충방전 용량이나 사이클 특성, 부하 특성, 안전성 등이 균형 있게 향상된다.

[0273] <분말 X 선 회절 피크>

[0274] 본 발명에 있어서, 상기 조성식 (I) 및 (II) 를 만족하는 조성을 갖는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체는, CuKα 선을 사용한 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각 2θ 가 64.5° 부근에 존재하는 (110) 회절 피크의 반치폭을 FWHM (110) 으로 했을 때, 0.1 ≤ FWHM (110) ≤ 0.3 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0275] 일반적으로, 결정성의 척도로서 X 선 회절 피크의 반치폭이 사용되므로, 본 발명자들은 결정성과 전지 성능의 상관에 대해 예의 검토를 실시하였다. 그 결과, 회절각 2θ 가 64.5° 부근에 존재하는 (110) 회절 피크의

반치폭의 값이 규정된 범위 내에 있는 것이 양호한 전지 성능을 발현하는 것을 알아내었다.

[0276] 본 발명에 있어서, FWHM (110) 은 통상적으로 0.01 이상, 바람직하게는 0.05이상, 보다 바람직하게는 0.10 이상, 더욱 바람직하게는 0.12 이상, 가장 바람직하게는 0.14 이상, 통상적으로 0.3 이하, 바람직하게는 0.28 이하, 보다 바람직하게는 0.26 이하, 더욱 바람직하게는 0.24 이하, 가장 바람직하게는 0.22 이하이다.

[0277] 또, 본 발명에 있어서, 상기 조성식 (I) 및 (II) 를 만족하는 조성을 갖는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체는, CuK α 선을 사용한 분말 X 선 회절 측정에 있어서, 회절각 2 θ 가 64° 부근에 존재하는 (018) 회절 피크, 64.5° 부근에 존재하는 (110) 회절 피크, 및 68° 부근에 존재하는 (113) 회절 피크에 있어서, 각각의 피크 톱보다 고각 (高角) 측에, 이상 (異相) 유래의 회절 피크를 갖지 않거나, 혹은 이상 유래의 회절 피크를 갖는 경우, 본래의 결정상의 회절 피크에 대한 이상 피크의 적분 강도비가 각각 이하의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

[0278] $0 \leq I_{018}^*/I_{018} \leq 0.20$

[0279] $0 \leq I_{110}^*/I_{110} \leq 0.25$

[0280] $0 \leq I_{113}^*/I_{113} \leq 0.30$

[0281] (여기서, I_{018} , I_{110} , I_{113} 은 각각 (018), (110), (113) 회절 피크의 적분 강도를 나타내고, I_{018}^* , I_{110}^* , I_{113}^* 은 각각 (018), (110), (113) 회절 피크의 피크 톱보다 고각측에 나타나는 이상 유래의 회절 피크의 적분 강도를 나타낸다)

[0282] 그런데, 이 이상 유래의 회절 피크의 원인 물질의 상제는 분명하지 않지만, 이상이 함유되면, 전지로 했을 때의 용량이나 레이트 특성, 사이클 특성 등이 저하된다. 이 때문에, 회절 피크는 본 발명의 전지 성능에 악영향을 주지 않을 정도의 회절 피크를 갖고 있어도 되는데, 상기 범위의 비율인 것이 바람직하고, 각각의 회절 피크에 대한 이상 유래의 회절 피크의 적분 강도비는, 통상적으로 $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.20$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.25$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.30$, 바람직하게는 $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.15$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.20$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.25$, 보다 바람직하게는 $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.10$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.15$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.20$, 더욱 바람직하게는 $I_{018}^*/I_{018} \leq 0.05$, $I_{110}^*/I_{110} \leq 0.10$, $I_{113}^*/I_{113} \leq 0.15$ 이며, 가장 바람직하게는 이상 유래의 회절 피크가 없는 것이 특히 바람직하다.

[0283] [리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 제조 방법]

[0284] 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 제조하는 방법은 특정한 제법에 한정되는 것은 아니지만, 리튬 화합물과, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu 에서 선택되는 적어도 1 종류 이상의 천이 금속 화합물과, 첨가제 1 과 첨가제 2 를 액체 매체 중에서 분쇄하고, 이들을 균일하게 분산시킨 슬러리를 얻는 슬러리 조제 공정과, 얻어진 슬러리를 분무 건조시키는 분무 건조 공정과, 얻어진 분무 건조체를 소성하는 소성 공정을 포함하는 본 발명의 리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 제조 방법에 의해 바람직하게 제조된다.

[0285] 예를 들어, 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체를 예를 들어 설명하면, 리튬 화합물, 니켈 화합물, 망간 화합물, 코발트 화합물, 그리고 첨가제 1 과 첨가제 2 를 액체 매체 중에 분산시킨 슬러리를 분무 건조시켜 얻어진 분무 건조체를 산소 함유 가스 분위기 중에서 소성하여 제조할 수 있다.

[0286] 이하에, 본 발명의 바람직한 양태인 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체의 제조 방법을 예로 들어, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 제조 방법에 대해 상세하게 설명한다.

[0287] <슬러리 조제 공정>

[0288] 본 발명의 방법에 의해, 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 제조함에 있어서, 슬러리의 조제에 사용하는 원료 화합물 중, 리튬 화합물로는 Li_2CO_3 , $LiNO_3$, $LiNO_2$, $LiOH$, $LiOH \cdot H_2O$, LiH , LiF , $LiCl$, $LiBr$, LiI , CH_3OOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , 디카르복실산 Li, 시트르산 Li, 지방산 Li, 알킬리튬 등을 들 수 있다. 이들 리튬 화합물 중에서 바람직한 것은 소성 처리시에 SO_x , NO_x 등의 유해 물질을 발생시키지 않는 점에서 질소 원자나 황 원자, 할로겐 원자를 함유하지 않은 리튬 화합물이고, 또 소성시에 분해 가스를 발생시키는 등으로 하고, 분무 건조 분체의 2

차 입자 내에 분해 가스를 발생시키는 등으로 하여 공극을 형성하기 쉬운 화합물이며, 이러한 점을 감안하면, Li_2CO_3 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 바람직하고, 특히 Li_2CO_3 가 바람직하다. 이들 리튬 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0289] 또, 니켈 화합물로는, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , NiCO_3 , $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 지방산 니켈, 니켈 할로겐화물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 소성 처리시에 SO_x , NO_x 등의 유해 물질을 발생시키지 않는 점에서, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , NiCO_3 , $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 니켈 화합물이 바람직하다. 또, 게다가 공업 원료로서 저렴하게 입수할 수 있는 관점, 및 반응성이 높다는 관점에서, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , NiCO_3 , 또한 소성시에 분해 가스를 발생시키는 등으로 하여, 분무 건조 분체의 2 차 입자 내에 공극을 형성하기 쉽다는 관점에서, 특히 바람직한 것은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiOOH , NiCO_3 이다. 이들 니켈 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0290] 또, 망간 화합물로는 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 등의 망간 산화물, MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , 아세트산망간, 디카르복실산 망간, 시트르산망간, 지방산망간 등의 망간염, 옥시수산화물, 염화망간 등의 할로겐화물 등을 들 수 있다. 이들 망간 화합물 중에서도, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnCO_3 은 소성 처리시에 SO_x , NO_x 등의 가스를 발생시키지 않고, 또한 공업 원료로서 저렴하게 입수할 수 있기 때문에 바람직하다. 이들 망간 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0291] 또, 코발트 화합물로는, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CoCO_3 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 소성 공정시에 SO_x , NO_x 등의 유해 물질을 발생시키지 않는 점에서 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoCO_3 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 공업적으로 저렴하게 입수할 수 있는 점 및 반응성이 높은 점에서 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH 이다. 또한, 소성시에 분해 가스를 발생시키는 등으로 하여, 분무 건조 분체의 2 차 입자 내에 공극을 형성하기 쉽다는 관점에서, 특히 바람직한 것은 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , CoCO_3 이다. 이들 코발트 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0292] 또, 상기의 Li, Ni, Mn, Co 원료 화합물 이외에도 다른 원소 치환을 실시하여 전술한 이원소를 도입하거나, 후술하는 분무 건조에 의해 형성되는 2 차 입자 내의 공극을 효율적으로 형성시키거나 하는 것을 목적으로 한 화합물군을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 여기서 사용하는 2 차 입자의 공극을 효율적으로 형성시키는 것을 목적으로 하여 사용하는 화합물의 첨가 단계는, 그 성질에 따라 원료 혼합 전 또는 혼합 후 중 어느 쪽을 선택하는 것이 가능하다. 특히, 혼합 공정에 의해 기계적 전단 응력이 가해지는 등으로 하여 분해되기 쉬운 화합물은 혼합 공정 후에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0293] 첨가제 1 로는 전술한 바와 같다. 또, 첨가제 2 로는 전술한 바와 같다.

[0294] 원료의 혼합 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 습식이어도 되고 건식이어도 된다. 예를 들어, 볼밀, 진동밀, 비즈밀 등의 장치를 사용하는 방법을 들 수 있다. 원료 화합물을 물, 알코올 등의 액체 매체 중에서 혼합하는 습식 혼합은 보다 균일한 혼합이 가능하고, 또한 소성 공정에 있어서 혼합물의 반응성을 높일 수 있으므로 바람직하다.

[0295] 혼합 시간은 혼합 방법에 따라 상이한데, 원료가 입자 레벨로 균일하게 혼합되어 있으면 되고, 예를 들어 볼밀(습식 또는 건식)에서는 통상적으로 1 시간 내지 2 일간 정도, 비즈밀(습식 연속법)에서는 체류 시간이 통상적으로 0.1 시간 내지 6 시간 정도이다.

[0296] 또한, 원료의 혼합 단계에 있어서는 그것과 병행하여 원료의 분쇄가 이루어져 있는 것이 바람직하다. 분쇄의 정도로는 분쇄 후의 원료 입자의 입경이 지표가 되지만, 평균 입자경(메디안 직경)으로서 통상적으로 0.7 μm 이하, 바람직하게는 0.6 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.55 μm 이하, 가장 바람직하게는 0.5 μm 이하로 한다. 분쇄 후의 원료 입자의 평균 입자경이 지나치게 크면, 소성 공정에 있어서의 반응성이 저하되는데 더하여, 조성이 균일화되기 어려워진다. 단, 필요 이상으로 소립자화되는 것은 분쇄의 비용 상승으로 연결되므로, 평균 입자경이 통상적으로 0.01 μm 이상, 바람직하게는 0.02 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.05 μm 이상이 되도록 분쇄하면 된다. 이와 같은 분쇄 정도를 실현하기 위한 수단으로는 특별히 한정되는 것은 아니나, 습식 분쇄법이 바람직하다. 구체적으로는 다이노밀 등을 들 수 있다.

- [0297] 또한, 본 발명에 있어서 슬러리 중의 분쇄 입자의 메디안 직경은 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해 굴절률 1.24 를 설정하고, 입자경 기준을 체적 기준으로 설정하여 측정된 것이다. 본 발명에서는, 측정시에 사용하는 분산매로서 0.1 중량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하여 5 분간의 초음파 분산 (출력 30 W, 주파수 22.5 kHz) 후에 측정을 실시하였다.
- [0298] <분무 건조 공정>
- [0299] 습식 혼합 후에는, 이어서 통상적으로 건조 공정에 제공된다. 건조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 생성되는 입자상물의 균일성이나 분체 유동성, 분체 핸들링 성능, 건조 입자를 효율적으로 제조할 수 있다는 등의 관점에서 분무 건조가 바람직하다.
- [0300] (분무 건조 분체)
- [0301] 본 발명의 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체 등의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 제조 방법에 있어서는, 원료 화합물과 첨가제 1 및 첨가제 2 를 습식 분쇄하여 얻어진 슬러리를 분무 건조시킴으로써, 1 차 입자가 응집되어 2 차 입자를 형성하여 이루어지는 분체를 얻는다. 1 차 입자가 응집되어 2 차 입자를 형성하여 이루어지는 분무 건조 분체는, 본 발명품의 분무 건조 분체의 형상적인 특징이다. 형상의 확인 방법으로는, 예를 들어 SEM 관찰, 단면 SEM 관찰을 들 수 있다.
- [0302] 본 발명의 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체 등의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 소성 전구체이기도 한 분무 건조에 의해 얻어지는 분체의 메디안 직경 (여기에서는 초음파 분산을 가하지 않고 측정함 값) 은 통상적으로 25 μm 이하, 보다 바람직하게는 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 18 μm 이하, 가장 바람직하게는 16 μm 이하가 되도록 한다. 단, 지나치게 작은 입경은 잘 얻어지지 않는 경향이 있으므로, 통상은 3 μm 이상, 바람직하게는 4 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상이다. 분무 건조법으로 입자상물을 제조하는 경우, 그 입자경은 분무 형식, 가압 기체류 공급 속도, 슬러리 공급 속도, 건조 온도 등을 적절히 선정함으로써 제어할 수 있다.
- [0303] 즉, 예를 들어, 리튬 화합물, 니켈 화합물, 망간 화합물, 및 코발트 화합물과 첨가제 1 과 첨가제 2 를 액체 매체 중에 분산시킨 슬러리를 분무 건조 후, 얻어진 분체를 소성하여 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체를 제조함에 있어서, 분무 건조시의 슬러리 점도를 V (cp), 슬러리 공급량을 S (ℓ/min), 가스 공급량을 G (ℓ/min) 로 했을 때, 슬러리 점도 V 가 $50 \text{ cp} \leq V \leq 10000 \text{ cp}$ 이고, 또한, 기액비 G/S 가 $500 \leq G/S \leq 10000$ 이 되는 조건에서 분무 건조를 실시한다.
- [0304] 슬러리 점도 V (cp) 가 지나치게 낮으면, 1 차 입자가 응집되어 2 차 입자를 형성하여 이루어지는 분체를 얻기 어려워질 우려가 있고, 지나치게 높으면, 공급 펌프가 고장나거나, 노즐이 폐색될 우려가 있다. 따라서, 슬러리 점도 V (cp) 는, 하한값으로서 통상적으로 50 cp 이상, 바람직하게는 100 cp 이상, 더욱 바람직하게는 300 cp 이상, 가장 바람직하게는 500 cp 이상이고, 상한값으로는 통상적으로 10000 cp 이하, 바람직하게는 7500 cp 이하, 더욱 바람직하게는 6500 cp 이하, 가장 바람직하게는 6000 cp 이하이다.
- [0305] 또, 기액비 G/S 가 상기 하한을 밑돌면 2 차 입자 사이즈가 조대화되거나 건조성이 저하되기 쉬워지는 등, 상한을 초과하면 생산성이 저하될 우려가 있다. 따라서, 기액비 G/S 는, 하한값으로서 통상적으로 400 이상, 바람직하게는 600 이상, 더욱 바람직하게는 700 이상, 가장 바람직하게는 800 이상이고, 상한값으로는 통상적으로 10000 이하, 바람직하게는 9000 이하, 더욱 바람직하게는 8000 이하, 가장 바람직하게는 7500 이하이다.
- [0306] 슬러리 공급량 S 나 가스 공급량 G 는 분무 건조에 제공하는 슬러리의 점도나 사용하는 분무 건조 장치의 사양 등에 따라 적절히 설정된다.
- [0307] 본 발명의 방법에 있어서는 전술한 슬러리 점도 V (cp) 를 만족시키고, 또한 사용하는 분무 건조 장치의 사양에 적합한 슬러리 공급량과 가스 공급량을 제어하여, 전술한 기액비 G/S 를 만족하는 범위에서 분무 건조를 실시하면 되고, 그 밖의 조건에 대해서는 사용하는 장치의 종류 등에 따라 적절히 설정되지만, 추가로 다음과 같은 조건을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0308] 즉, 슬러리의 분무 건조는 통상적으로 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는 70 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 더욱 바람직하게는 120 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 가장 바람직하게는 140 $^{\circ}\text{C}$ 이상이고, 통상적으로 300 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 250 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는 230 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 가장 바람직하게는 210 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 이 온도가 지나치게 높으면, 얻어진 조립 입자가 중공 구조가 많은 것이 될 가능성이 있어, 분체의 충전 밀도가 저하될 우려가 있다. 한편, 지나치게 낮으면, 분체 출구 부분에서의 수분 경로에 의한 분체 고착·폐색 등의 문제가 발생

할 가능성이 있다.

[0309] <소성 공정>

[0310] 이와 같이 하여 얻어진 소성 전구체는, 이어서 소성 처리된다.

[0311] 여기서, 본 발명에 있어서 「소성 전구체」란, 분무 건조 분체를 처리하여 얻어지는 소성 전의 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 등의 리튬 천이 금속계 화합물의 전구체를 의미한다. 예를 들어, 전술한 소성시에 분해 가스를 발생 또는 승화시켜, 2 차 입자 내에 공극을 형성시키는 화합물을 상기 서술한 분무 건조 분체에 함유시켜 소성 전구체로 해도 된다.

[0312] 이 소성 조건은 조성이나 사용하는 리튬 화합물 원료에도 의존하지만, 경향으로서 소성 온도가 지나치게 높으면, 1 차 입자가 과도하게 성장하고, 입자간의 소결이 지나치게 진행되어, 비표면적이 지나치게 작아진다.

반대로 지나치게 낮으면, 이상이 혼재되고, 또 결정 구조가 발달하지 않고 격자 변형이 증대된다. 또, 비표면적이 지나치게 커진다. 소성 온도로는, 통상적으로 1050 ℃ 이상, 바람직하게는 1060 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 1070 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 1080 ℃ 이상, 가장 바람직하게는 1090 ℃ 이상이며, 상한은 1200 ℃ 이하, 바람직하게는 1190 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 1180 ℃ 이하, 가장 바람직하게는 1170 ℃ 이하이다.

[0313] 소성에는, 예를 들어 상자형로, 관상로, 터널로, 로터리 킬른 등을 사용할 수 있다. 소성 공정은 통상적으로 승온·최고 온도 유지·강온의 3 부분으로 나누어진다. 2 번째의 최고 온도 유지 부분은 반드시 1 회라도 할 수 없고, 목적에 따라 2 단계 또는 그 이상의 단계를 밟게 해도 되며, 2 차 입자를 파괴하지 않을 정도로 응집을 해소하는 것을 의미하는 해쇄(解碎) 공정 또는 1 차 입자 혹은 추가로 미소 분말까지 분쇄하는 것을 의미하는 분쇄 공정을 사이에 두고, 승온·최고 온도 유지·강온의 공정을 2 회 또는 그 이상 반복해도 된다.

[0314] 소성을 2 단계로 실시하는 경우, 1 단계는 Li 원료가 분해되기 시작하는 온도 이상, 용해되는 온도 이하에서 유지하는 것이 바람직하고, 예를 들어 탄산리튬을 사용하는 경우에는 1 단계의 유지 온도는 400 ℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 450 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 500 ℃ 이상, 가장 바람직하게는 550 ℃ 이상이 바람직하고, 통상적으로 850 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 800 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 780 ℃ 이하, 가장 바람직하게는 750 ℃ 이하이다.

[0315] 최고 온도 유지 공정에 이르는 승온 공정은, 통상적으로 1 ℃/분 이상 15 ℃/분 이하의 승온 속도로 노 내를 승온시킨다. 이 승온 속도가 너무 지나치게 느려도 시간이 소요되어 공업적으로 불리하지만, 너무 지나치게 빨라도 노에 따라서는 노 내 온도가 설정 온도에 추종하지 않게 된다. 승온 속도는, 바람직하게는 2 ℃/분 이상, 보다 바람직하게는 3 ℃/분 이상이고, 바람직하게는 10 ℃/분 이하, 보다 바람직하게는 8 ℃/분 이하이다.

[0316] 최고 온도 유지 공정에서의 유지 시간은 온도에 따라서도 상이한데, 통상적으로 전술한 온도 범위이면 30 분 이상, 바람직하게는 1 시간 이상, 더욱 바람직하게는 2 시간 이상, 가장 바람직하게는 3 시간 이상이고, 50 시간 이하, 바람직하게는 25 시간 이하, 더욱 바람직하게는 20 시간 이하, 가장 바람직하게는 15 시간 이하이다. 소성 시간이 지나치게 짧으면, 결정성이 양호한 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 얻기 어려워지고, 지나치게 긴 것은 실용적이지 않다. 소성 시간이 지나치게 길면, 그 후 해쇄가 필요해지거나 해쇄가 곤란해지거나 하므로 불리하다.

[0317] 강온 공정에서는 통상적으로 0.1 ℃/분 이상 15 ℃/분 이하의 강온 속도로 노 내를 강온시킨다. 강온 속도가 너무 지나치게 느려도 시간이 소요되어 공업적으로 불리하지만, 너무 지나치게 빨라도 목적물의 균일성이 부족하거나, 용기의 열화를 앞당기거나 하는 경향이 있다. 강온 속도는, 바람직하게는 1 ℃/분 이상, 보다 바람직하게는 3 ℃/분 이상이고, 바람직하게는 10 ℃/분 이하, 보다 바람직하게는 8 ℃/분 이하이다.

[0318] 소성시의 분위기는 얻고자 하는 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 조성에 따라 적절한 산소 분압 영역이 있기 때문에, 그것을 만족시키기 위한 적절한 여러 가지 가스 분위기가 사용된다. 가스 분위기로는, 예를 들어, 산소, 공기, 질소, 아르곤, 수소, 이산화탄소, 및 이들의 혼합 가스 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서 구체적으로 실시하고 있는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체에 대해서는 공기 등의 산소 함유 가스 분위기를 사용할 수 있다. 통상은 산소 농도가 1 체적% 이상, 바람직하게는 10 체적% 이상, 보다 바람직하게는 15 체적% 이상이고, 100 체적% 이하, 바람직하게는 50 체적% 이하, 보다 바람직하게는 25 체적% 이하의 분위기로 한다.

- [0319] 이와 같은 제조 방법에 있어서, 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체, 예를 들어 상기 특정 조성을 갖는 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체를 제조하려면, 제조 조건을 일정하게 한 경우에는, 리튬 화합물, 니켈 화합물, 망간 화합물, 및 코발트 화합물과, 첨가제 1 과 첨가제 2 를 액체 매체 중에 분산시킨 슬러리를 조제할 때, 각 화합물의 혼합비를 조정함으로써 목적으로 하는 Li/Ni/Mn/Co 의 몰비를 제어할 수 있다.
- [0320] 이와 같이 하여 얻어진 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체 등의 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체에 의하면, 용량이 크고, 저온 출력 특성, 보존 특성이 우수한 성능 밸런스가 양호한 리튬 2 차 전지용 정극 재료가 제공된다.
- [0321] [도전재]
- [0322] 종래 알려져 있는 카본 블랙을 비롯한 도전재로서의 탄소질 재료는, 질소 흡착 비표면적을 크게 하려고 하면 탈수소량이 커지고, 반대로 탈수소량을 낮게 억제하려고 하면, 비표면적이 작아지기 때문에, 24M4DBP 흡수량도 작아져, 도전재 자체의 전도도를 높이면서 수명도 향상시키는 것이 어려웠다.
- [0323] 본 발명에 있어서는, 카본 블랙의 제조 조건을 조절하여, 상기와 같은 질소 흡착 비표면적과 24M4DBP 흡수량의 범위를 달성함으로써, 전도도를 높여 고출력에 대응함과 함께, 전기 화학적인 수명도 높은 정극, 나아가서는 고출력이면서 또한 장수명의 리튬 2 차 전지를 실현한다.
- [0324] 이하에, 본 발명에 있어서의 도전재의 물성 파라미터에 대해 설명한다.
- [0325] <질소 흡착 비표면적 (N₂SA)>
- [0326] 질소 흡착 비표면적 (N₂SA) 은 JIS K 6217 에 준거하여 정의된다 (단위는 m²/g).
- [0327] 본 발명에서 사용하는 카본 블랙의 질소 흡착 비표면적 (N₂SA) 에 대해서는, 하한은 통상적으로 70 m²/g 이상이고, 바람직하게는 80 m²/g 이상이며, 보다 바람직하게는 100 m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 150 m²/g 이상이다. 또, 상한은 통상적으로 300 m²/g 이하이고, 바람직하게는 290 m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 280 m²/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0328] 리튬 2 차 전지의 정극 중의 활물질간의 도전 패스를 확보하여, 고출력시의 성능을 내려면, 도전재의 비표면적이 큰 쪽이 바람직하다. 한편, 비표면적이 지나치게 크면, 정극 제조시의 성형상 문제가 생길 우려가 있고, 전기 화학적 부반응 등에 의한 불가역적인 반응이 일어나기 쉬워져 수명이 저하될 우려가 있다.
- [0329] 따라서, 도전재로서의 카본 블랙의 질소 흡착 비표면적 (N₂SA) 은 상기 범위 내에 있는 것이 바람직하다.
- [0330] <평균 입경>
- [0331] 또한, 본 발명에 있어서의 평균 입경은, 주사형 전자 현미경 (SEM) 으로 관찰한 평균 직경이다.
- [0332] 또, 본 발명의 카본 블랙의 평균 입경은, 하한은 10 nm 이상, 바람직하게는 12 nm 이상, 특히 바람직하게는 15 nm 이상, 상한은 35 nm 이하, 바람직하게는 33 nm 이하, 특히 바람직하게는 31 nm 이하이다. 이 평균 입경이 지나치게 작으면, 정극 슬러리 중에서의 분산시에 고형분 농도가 낮아져, 슬러리 조정시에 용매가 많이 필요해진다. 반대로 지나치게 크면, 정극 활물질에 대한 밀착성이 저하되는 경우가 있다.
- [0333] <휘발분>
- [0334] 또, 본 발명의 도전재로서의 카본 블랙의 휘발분은, 하한은 통상적으로 0.8 % 이상, 바람직하게는 0.9 % 이상, 특히 바람직하게는 1.0 % 이상, 상한은 통상적으로 5 % 이하, 바람직하게는 4 % 이하, 특히 바람직하게는 3 % 이하이다. 이 휘발분이 지나치게 작으면, 활물질과의 상호 작용이 작아, 도전재와 활물질의 밀착성이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로 지나치게 크면, 정극 제조시에 있어서의 슬러리의 안정성이 불충분하여, 슬러리의 응집을 일으키기 쉬워지는 등의 결점이 생기는 경우가 있다.
- [0335] <24M4DBP 흡수량 및 DBP 흡수량>
- [0336] DBP 흡수량은 JIS K 6217 에 준거하여 정의되는 양이다 (단위는 cm³/100 g).
- [0337] 24M4DBP 흡수량은 DBP 흡수량과는 다른 파라미터이지만, DBP 흡수량과 마찬가지로 JIS K 6217 에 준거한 압축 시료에 대한 DBP 흡수량이다 (단위는 마찬가지로 cm³/100 g).
- [0338] 본 발명에 있어서의 카본 블랙은 24M4DBP 흡수량이 통상적으로 100 cm³/100 g 이상, 바람직하게는 105 cm³/100 g

이상, 보다 바람직하게는 110 cm³/100 g 이상의 것이다.

- [0339] 24M4DBP 흡수량이 상기 하한 미만에서는 정극 제조시의 스트레스나 사이클이나 보존시의 스트레스에 의해 스트러처가 깨지기 쉽기 때문에, 충분한 도전 패스가 형성되지 않아 용량이나 출력이 저하되거나, 형성된 도전 패스가 깨져서 수명이 저하되는 경우가 있다. 24M4DBP 흡수량의 상한은 특별히 제한은 없지만, 정극 제조시의 취급의 용이성 면에서 통상적으로 200 cm³/100 g 이하이다.
- [0340] 일반적으로, 카본 블랙은 1 차 입자가 포도송이상으로 늘어난 독특한 스트러처 (응집체 구조) 라고 칭해지는 연쇄체로 이루어지는 2 차 입자를 형성하고 있다. 그러나, 도전 패스를 확보하기 쉬운 점에서 카본 블랙은 스트러처가 발달된 것이 바람직하다. 또, 카본 블랙의 1 차 입자경을 작게 하는 것에 의해서도 도전성이 향상된다. 또한, 카본 블랙의 1 차 입자의 표면에 있어서의 관능기 (산소 화합물) 량을 줄이는 것에 의해서도 도전성이 향상된다.
- [0341] DBP (디부틸프탈레이트) 는 카본 블랙의 스트러처의 포도송이상 연쇄체의 공극 부분 등에 흡수되므로, 24M4DBP 흡수량이나 DBP 흡수량은 카본 블랙이 갖는 스트러처의 발달 정도를 나타내는 중요한 지표값이다.
- [0342] 통상의 DBP 흡수량이 카본 블랙 그대로의 상태로 DBP 를 흡수시켜 측정하는 것과 달리, 24M4DBP 흡수량은 카본 블랙에 스트레스를 부여하여 용이하게 깨지는 부분을 깨트리고 나서 DBP 를 흡수시켜 측정하는 것이다. 정극에 카본 블랙을 사용하는 경우, 통상적으로 활물질과의 혼합 과정이나 정극의 성형시 등에 카본 블랙은 여러 가지 스트레스를 받기 때문에, DBP 흡수량보다 24M4DBP 흡수량 쪽이 카본 블랙의 스트러처를 나타내는 데에 있어서 중요하다고 생각된다.
- [0343] 그리고, 카본 블랙의 24M4DBP 흡수량은 정극 중에서 도전 패스를 형성하는 유효한 스트러처의 양과 상관이 있기 때문에, 전지의 향상과 상관이 있고, 게다가 리튬 2 차 전지의 사이클 특성이나 보존 특성 등에서 활물질이나 정극의 팽창 수축 등이 일어날 때에도 잘 파괴되지 않는 스트러처의 존재량을 나타내고 있다고 생각되므로 수명 과도 상관이 있다. 요컨대, 24M4DBP 흡수량이 어느 정도 크지 않으면, 이러한 전기 화학 특성을 인출하기 어렵다고 생각된다.
- [0344] 이와 같은 점에서, 본 발명에 있어서는 카본 블랙의 24M4DBP 흡수량을 상기 소정값 이상으로 한다.
- [0345] <(1500 ℃ × 30 분) 탈수소량>
- [0346] (1500 ℃ × 30 분) 탈수소량은 카본 블랙을 진공 중에서 1500 ℃ 에서 30 분간 가열하여, 이 동안에 발생한 가스 중의 수소량이며, 구체적으로는 후술하는 바와 같이 하여 측정된다.
- [0347] 본 발명에 있어서의 도전체인 카본 블랙 (이하, 단순히 「카본 블랙」 이라고도 한다) 의 탈수소량은, 통상적으로 1.8 mg/g 이하, 바람직하게는 1.7 mg/g 이하, 보다 바람직하게는 1.6 mg/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0348] 탈수소량은 카본 블랙이 받는 열이력과 크게 관련되어 있으며, 열처리가 불충분하면 수소가 많이 남아, 이것이 도전성과 크게 관련된다고 생각된다. 탈수소량이 많은 것은 카본 블랙 표면의 탄소화가 진행되어 있지 않기 때문에, 전극 중에서 도전성을 향상시키지 못하고, 나아가서는 출력을 낼 수 없다고 생각된다. 또, 전지에 사용되는 경우에는 전기 화학적 안정성에도 영향을 주어 수명을 좌우한다고 생각된다. 이러한 점에서, 통상적으로 카본 블랙의 탈수소량은 작은 쪽이 바람직하다고 생각된다. 단, 지나치게 작으면, 공업적으로 제조할 때의 비용 상승으로 연결되므로, 일반적으로는 통상적으로 0.1 mg/g 이상, 보다 바람직하게는 0.3 mg/g 이상이 좋다.
- [0349] (측정법)
- [0350] 카본 블랙을 약 0.5 g 정밀하게 칭량하여 알루미늄관에 넣고, 0.01 Torr (1.3 Pa) 까지 감압한 후, 감압계를 닫고 1500 ℃ 의 전기로 내에 30 분간 유지하여 카본 블랙에 존재하는 산소 화합물이나 수소 화합물을 분해·휘발시킨다. 휘발 성분은 정량 흡인 펌프를 통해서 일정 용량의 가스 포집관에 채취한다. 압력과 온도로부터 가스량을 구함과 함께, 가스 크로마토그래프로 조성 분석하여, 수소 (H₂) 의 발생량 (mg) 을 구하고, 카본 블랙 1 g 당으로부터 수소량으로 환산한 값을 계산한다 (단위는 mg/g).
- [0351] <결정자 크기 (Lc)>
- [0352] 본 발명에서 사용하는 카본 블랙은 결정자 크기 (Lc) 의 하한이 10 Å 이상, 보다 바람직하게는 13 Å 이상이고, 상한이 40 Å 이하, 바람직하게는 25 Å 이하, 더욱 바람직하게는 17 Å 이하인 것이 바람직하다. 카본 블랙에서는 결정자 크기 (Lc) 를 이 특성의 범위로 함으로써, 정극의 도전성을 가장 높일 수 있다. 이 값

이 지나치게 커도 지나치게 낮아도 충분한 도전성을 얻지 못할 우려가 있다.

[0353] 또한, 본 발명에 관련된 결정자 사이즈 (Lc) 는 X 선 회절 장치 (RINT-1500 형 리가쿠 전기사 제조) 를 사용하여 측정된다. 측정 조건은 관구 (管球) 에 Cu 를 사용하여 관 전압 40 KV, 관 전류 250 mA 이다. 카본 블랙 시료는 장치에 부착된 시료판에 충전하고, 측정 각도 (2θ) 10° ~ 60°, 측정 속도 0.5° / 분으로 하며, 피크 위치와 반치폭은 장치의 소프트웨어에 의해 산출한다. 또, 측정 각도의 교정에는 X 선 표준용 실리콘을 사용한다. 이렇게 하여 얻어진 결과를 사용하여 Scherrer 의 식 ; $(Lc \text{ (Å)} = K \times \lambda / (\beta \times \cos \theta)$ (단, K : 형상 인자 정수 0.9, λ : 특성 X 선의 파장 CuKα 1.5418 (Å), β : 반치폭 (라디안), θ : 피크 위치 (도)) 에 의해 결정자 사이즈 (Lc) 를 구한다.

[0354] 본 발명에서는 또한 Dmod/24M4DBP 가 0.6 ~ 0.9 의 범위에 있는 카본 블랙이 바람직하다. 카본 블랙은 전술한 바와 같이, 1 차 입자가 복수 연결된 2 차 입자 (응집체) 로 이루어져 있고, 그 응집체 구조 (스트럭처) 의 발달 정도의 지표로서 24M4DBP 흡수량이 사용되고 있다. 또, 카본 블랙의 특성을 측정하는 다른 지표로서 스토크스 직경이 알려져 있다. 이 스토크스 직경은 일반적으로, 카본 블랙 응집체를 스토크스의 법칙에 따른 유사 구상으로 간주하여 원심 침강법 (DCP) 에 의해 구한 직경 (모드 직경 ; Dmod) 이 사용되고 있으며, 그리고 Dmod 의 분포 지표로서 Dmod 의 반치폭 (D1/2) 이 사용되고 있다.

[0355] 종래, 이들 지표나 그 비 (D1/2/Dmod), 그리고 다른 물성값 등을 카본 블랙의 물성 지표로 하여, 카본 블랙 자체나, 고무, 수지 조성물에 있어서의 물성, 가공성 등의 개선이 이루어져 왔다. 그러나, 종래에 있어서는 이러한 수치는 각각 개별적으로 평가하는데 머물러 있으며, 카본 블랙의 특성을 충분히 파악하는 데에는 도달하지 못하였다. 예를 들어, 카본 블랙의 스토크스 모드 직경 (Dmod) 만으로는 그 스트럭처의 발달 정도가 일의적 (一義的) 으로 결정되지 않기 때문에, Dmod 가 동일한 카본 블랙이어도 도전성에 차가 있는 등, 특히 도전성 수지 조성물에 첨가하는 카본 블랙에 있어서는 충분한 개량이 이루어져 있지 않다는 과제가 있었다.

[0356] 그래서, 본 발명자들이 예의 검토한 결과, Dmod 가 스트럭처의 발달 정도를 나타내는 24M4DBP 흡수량에 대해 특정의 수치 범위에 있는 카본 블랙, 요컨대 Dmod/24M4DBP 의 값이 특정 범위에 있는 카본 블랙을 도전성 수지 조성물의 필러로서 사용함으로써, 매우 우수한 도전성과 유동성의 밸런스를 갖는 도전성 수지 조성물을 실현할 수 있는 것을 알아내었다.

[0357] 이 Dmod/24M4DBP 로 나타내는 수치는 카본 블랙의 스트럭처의 발달 정도에 대한 응집체 직경의 크기를 나타내는 것이다. 이 수치가 낮을수록, 요컨대 동일 사이즈의 응집체 직경에 대한 스트럭처의 발달도가 높을수록 카본 블랙 1 차 입자가 더욱 밀집되어 있는 것을 나타낸다. 이 수치가 지나치게 낮으면, 수지와 용화의 저하에 의해 수지 조성물의 유동성 저하나, 수지 조성물 중에서의 카본 블랙의 분산성 저하에 의한 수지 조성물의 도전성의 저하가 일어나는 경우가 있다. 반대로, 지나치게 높으면, 카본 블랙 자체의 도전성이 저하되고, 원하는 도전성을 부여하기 위한 도전성 수지 조성물에 대한 카본 블랙 첨가량의 증가에 의해, 수지 조성물의 기계적 물성 등이 저하되는 경우가 있다. 따라서, 본 발명의 카본 블랙에 있어서는 Dmod/24M4DBP 가 0.6 이상, 0.9 이하인 것이 바람직하다.

[0358] 또한, 본 발명의 카본 블랙에 있어서는 스트럭처의 발달 정도에 대한 응집체 직경 분포가 좁은 쪽이 바람직하다. 구체적으로는, 24M4DBP 흡수량에 대한 스토크스 모드 반치폭 (D1/2) 의 비 (D1/2/24M4DBP) 로 나타내는 수치가 작은 쪽이 바람직하다. 이 수치가 지나치게 높으면, 카본 블랙 자체의 도전성이 저하되고, 원하는 도전성을 부여하기 위한 도전성 수지 조성물에 대한 카본 블랙 첨가량의 증가에 의해, 수지 조성물의 기계적 물성 등이 저하되는 경우가 있다. 따라서, 본 발명의 카본 블랙에 있어서는 D1/2/24M4DBP 는 0.9 이하인 것이 바람직하다. 또, 그 하한은 특별히 제한은 없지만, 제조의 경제성 등의 이유에서 0.45 이상인 것이 바람직하다.

[0359] 또한, 본 발명에서는, 카본 블랙의 CTAB 흡착 비표면적을 120 ~ 220 m²/g, 특히 150 ~ 200 m²/g 으로 하는 것이 바람직하다. 이 특정 범위로 함으로써, 수지 조성물의 도전성 및 유동성의 쌍방을 보다 더욱 높일 수 있다. CTAB 비표면적이 지나치게 작으면, 도전성이 저하되는 경우가 있고, 반대로 지나치게 크면, 수지 조성물 중에서의 분산성이 저하되는 경우가 있다.

[0360] 상기에 추가하여, 본 발명에서는 이하의 식으로 정의되는 흡산소 관능기 밀집도를 3 μmol/m² 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0361] 흡산소 관능기 밀집도 (μmol/m²)

[0362]
$$= [\text{CO 발생량 } (\mu \text{ mol/g}) + \text{CO}_2 \text{ 발생량 } (\mu \text{ mol/g})] / \text{질소 흡착 비표면적 } (\text{m}^2/\text{g})$$

[0363] 여기서, 이 수치에 대해 설명한다. 카본 블랙에는 어느 정도의 표면 관능기가 존재하는데, 이것을 가열함으로써 일산화탄소 (CO) · 이산화탄소 (CO₂) 가 발생한다. 예를 들어, 카르보닐기 (케톤, 퀴논 등) 가 존재하면, 분해에 의해 주로 CO 가 발생하고, 카르복실기 및 그 유도체 (에스테르, 락톤 등) 가 존재하면 마찬가지로 CO₂ 가 발생한다. 요컨대, 발생한 가스량을 구함으로써 카본 블랙의 표면에 존재하는 관능기의 양을 추정할 수 있다. 한편으로, 카본 블랙의 도전성 향상에 있어서는, 이들 관능기량이 적은 것이 바람직한 것은 종래부터 알려져 있다. 그러나, 이들 관능기는 종래는 카본 블랙의 중량당 발생 가스량에 기초한 수치가 사용되어 왔다. 바꿔 말하면, 카본 블랙 중량에 대한 관능기의 양이 도전성에 영향을 준다는 것이 종래의 통설이었다.

[0364] 이에 대하여, 본 발명자들은 계속 예의 검토한 결과, 분산성과는 별개의 개념에서, 도전성에 있어서도 이들 관능기량은 카본 블랙의 중량당의 수치가 아니라, 오히려 단위 표면적당의 수가 수치 조성물의 도전성, 나아가서는 도전성과 유동성의 양립에 효과가 있는 것을 알아내었다.

[0365] 그 이유의 상세는 명백하지 않지만, 수치 조성물 내를 전류가 흐를 때, 카본 블랙의 표면에 국재 (局在) 하는 관능기가 카본 블랙 2 차 입자간의 전자 이동을 저해하기 때문에, 중량당의 절대량보다 단위 표면적당의 수 (밀집도) 가 도전성에 영향을 주기 때문이라고 생각된다.

[0366] 즉, 흡산소 관능기 밀집도란, 카본 블랙 단위 표면적당 관능기의 수를 나타내는 것이기 때문에, 이 수치는 낮은 것이 바람직하다. 이 수치가 높은 경우에는, 이러한 이유에 의해 카본 블랙을 함유하는 수치 조성물의 도전성이 저하된다. 또한, 이 수치는 낮을수록 도전성의 관점에서는 바람직하지만, 너무 지나치게 낮으면, 상기 서술한 바와 같이 분산성이 저하되어 도전성이나 유동성이 오히려 악화될 우려가 있으며, 또 탈수소량의 경우와 마찬가지로, 공업적인 경제성 등의 이유에 의해 불리하다. 따라서, 흡산소 관능기 밀집도는 0.1 $\mu \text{ mol/m}^2$ 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0367] <제조 방법>

[0368] 본 발명의 도전재로서의 카본 블랙의 제조 방법은 임의이며, 예를 들어 오일 퍼니스법이나 아세틸렌법, 부활법에 의한 케첸 블랙을 들 수 있다. 그 중에서도 오일 퍼니스법은 저렴하고, 또한 양호한 수율로 제조할 수 있으므로 바람직하다.

[0369] 상기 특정 물성을 갖는 카본 블랙의 구체적인 합성법에 대해서는, 일본 공개특허공보 2006-52237호에 기재한 바와 같다.

[0370] 오일 퍼니스법에 의한 카본 블랙의 제조 장치는, 연료를 연소시켜 고온 연소 가스류를 발생시키는 제 1 반응 대역과, 그 제 1 반응 대역에 이어서 설치되고, 카본 블랙 원료 탄화 수소 (이하, 「오일」이라고 하는 경우가 있다) 를 도입하여 카본 블랙 생성 반응을 시키는 제 2 반응 대역과, 그 제 2 반응 대역에 이어서 설치되며, 카본 블랙 생성 반응을 정지시키기 위한 냉각 수단을 갖는 제 3 반응 대역을 구비하고 있다.

[0371] 이 카본 블랙 제조 장치에 의해 카본 블랙을 제조하려면, 제 1 반응 대역 내에 고온의 연소 가스류를 발생시키고, 제 2 반응 대역 내에 카본 블랙 원료 탄화 수소 (오일) 를 분무하여, 그 제 2 반응 대역 내에서 카본 블랙을 생성시킨다. 이 카본 블랙을 함유하는 가스류는 제 3 반응 대역 내에 도입되고, 그 제 3 반응 대역 내에서 스프레이 노즐로부터 물 분무를 받아 급랭된다. 제 3 반응 대역 내의 카본 블랙을 함유하는 가스류는, 그 후 연도를 경유하여 사이클론 또는 백 필터 등의 포집 수단에 도입되어 카본 블랙이 포집된다.

[0372] 오일 퍼니스 카본 블랙은, 이와 같은 제조 장치의 설계나 제조 조건을 제어함으로써 제조할 수 있고, 물성의 제어를 비교적 용이하게 실시할 수 있으며, 리튬 2 차 전지의 정극에 사용하는 경우의 물성 설계상, 다른 도전재보다 유리하다.

[0373] 예를 들어, 상기 서술한 제 2 반응 대역에 있어서의 카본 블랙 원료 도입 노즐의 위치와, 제 3 반응 대역에 있어서의 냉각수 공급 노즐의 위치를 조정하여 노 내에 있어서의 카본 블랙의 체류 시간을 특정 범위로 함으로써, 상기 서술한 바와 같이 카본 블랙의 24M4DBP 흡수량과 비표면적을 특정 범위의 값으로 하고, 결정자 사이즈 (Lc) 를 과도하게 크게 하지 않고 특정한 작은 값으로 하며, 또한 카본 블랙 입자 표면의 탈수소가 진행된 상태로 하면 된다. 보다 구체적으로는, 노 내 온도를 통상적으로 1500 °C ~ 2000 °C, 바람직하게는 1600 °C ~ 1800 °C 로 하고, 카본 블랙의 노 내 체류 시간, 즉 원료 도입점으로부터 반응 정지 위치까지의 이동에 필요로

하는 시간 (카본 블랙 원료 도입 위치 거리와 반응 정지 위치 거리를 이동하는데 필요로 하는 시간) 이 통상적으로 40 밀리초 ~ 500 밀리초, 바람직하게는 50 밀리초 ~ 200 밀리초로 하면 된다. 또, 노 내 온도가 1500 °C 를 밑도는 것과 같은 저온의 경우에는, 노 내 체류 시간이 500 밀리초를 초과하여 5 초 이하, 바람직하게는 1 초 ~ 3 초로 하면 된다.

[0374] 본 발명에 관련된 카본 블랙은, 특히 탈수소량이 적기 때문에, 그 제조에는 노 내에서의 고온 연소 가스류의 온도를 1700 °C 이상의 고온으로 하는 방법이나, 카본 블랙 원료 공급 노즐보다 하류측에서 또한 노 내에 산소를 도입하여 카본 블랙 표면의 수소 등을 연소시켜, 이 반응열로 고온하의 체류 시간을 길게 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 방법에 의해, 카본 블랙의 표면 근방의 결정화와 카본 블랙 내부의 탈수소를 효과적으로 실시할 수 있으므로 바람직하다.

[0375] [정극의 제조 방법]

[0376] 정극 활물질층은, 통상적으로 본 발명에서 사용하는 정극 재료, 본 발명에서 사용하는 도전재, 결합재 및 증점제 등을 건식으로 혼합하여 시트상으로 한 것을 정극 집전체에 압착하거나, 혹은 이들 재료를 액체 매체 중에 용해 또는 분산시켜 슬러리상으로 하여, 정극 집전체에 도포, 건조시킴으로써 제조된다.

[0377] <정극 활물질과 도전재의 혼합 비율>

[0378] 본원 발명의 정극 활물질과 도전재의 혼합 비율 (= 도전재의 중량/정극 활물질의 중량) 로는, 통상적으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이상, 특히 바람직하게는 1.5 중량% 이상, 통상적으로 20 중량% 이하, 바람직하게는 18 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이하, 특히 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 이 범위이면, 충방전 용량을 유지하면서 충분히 도전 패스를 확보할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0379] <메카노케미컬 처리>

[0380] 본원 발명의 정극 활물질과 도전재는 메카노케미컬 처리하는 것이 바람직하다. 메카노케미컬 처리를 함으로써, 정극 활물질과 도전재의 밀착성이 향상되어 본원 발명의 효과를 발휘한다. 또, 메카노케미컬 처리하면, 메카노케미컬 처리에 제공하는 도전재의 사용량을 적게 하고, 정극 극판 제조시에 아세틸렌 블랙 등의 범용의 도전재를 사용해도, 본원 발명의 도전재를 사용한 정극 극판과 동등한 효과를 발휘한다.

[0381] 메카노케미컬 처리에 제공할 때의 도전재의 중량 비율 (도전재/(정극 활물질 + 도전재)) 로는, 통상적으로 10% 이하이고, 도전재가 지나치게 많으면, 부피 밀도의 저하나 전지 용량의 저하를 초래하거나 전극 조제에 악영향을 미칠 가능성이 있는 점에서, 바람직하게는 7% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하, 특히 바람직하게는 3% 이하, 통상적으로 0.1% 이상이고, 도전재가 지나치게 적으면, 활물질 표면을 덮는 도전재끼리의 접점이 부족하여 본 발명의 효과를 충분히 발휘할 수 없게 될 우려가 있는 점에서, 바람직하게는 0.2% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3% 이상, 특히 바람직하게는 0.5% 이상이다.

[0382] 또, 메카노케미컬 처리의 방법으로는 본 발명의 형태적 특징을 달성할 수 있는 것이면 되고, 구체적으로는, 압축 전단 응력을 가하는 처리 방식, 예를 들어, 호소카와미크론사의 「메카노퓨전 시스템」 「노빌타 시스템」, 나라 기계 제작소사의 「하이브리다이제이션 시스템」 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0383] 메카노케미컬 처리에 필요로 하는 시간으로는 통상적으로 1 분 이상, 처리 시간이 어느 정도 길어지면, 도전재가 활물질 표면에 균일하게 퍼질 수 있기 때문에, 바람직하게는 2 분 이상, 더욱 바람직하게는 3 분 이상, 특히 바람직하게는 5 분 이상, 통상적으로 5 시간 이하, 처리 시간이 지나치게 긴 경우에는 활물질 자신의 표면이 손상되어 기대되는 효과를 얻을 수 없는 경우가 있으므로, 바람직하게는 3 시간 이하, 더욱 바람직하게는 2 시간 이하, 특히 바람직하게는 1 시간 이하이다.

[0384] <결착재>

[0385] 정극 활물질층의 제조에 사용하는 결합재로는 특별히 한정되지 않고, 도포법인 경우에는, 정극 제조시에 사용하는 액체 매체에 대해 용해 또는 분산되는 재료이면 되지만, 구체적으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 방향족 폴리아미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 수지계 고분자, SBR (스티렌-부타디엔 고무), NBR (아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 불소 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무 등의 고무상 고분자, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, EPDM (에틸렌-프로필렌-디엔 3 원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·에틸렌 공중합체, 스티렌·이소프렌스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자, 신디오택틱-1,2-폴리부타

디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자, 폴리불화비닐리덴 (PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자, 알칼리 금속 이온 (특히, 리튬 이온) 의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0386] 정극 활물질층 중의 결합제의 비율은, 통상적으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이상이고, 통상적으로 80 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량% 이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 결합제의 비율이 지나치게 낮으면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 없고 정극의 기계적 강도가 부족하여, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시켜 버릴 우려가 있다. 한편으로, 지나치게 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어질 우려가 있다.

[0387] <도전재>

[0388] 도전재에는 전술한 카본 블랙을 사용하는데, 그것과 병용하여, 구리, 니켈 등의 금속 재료나, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 (그라파이트), 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료의 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0389] 또한, 본 발명에 관련된 카본 블랙에 의한 효과를 충분히 얻기 위해서, 도전재로서 전술한 카본 블랙 이외의 도전재를 함유하는 경우, 그 비율은 전체 도전재량의 90 중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0390] 또, 본원 발명의 정극 활물질과 도전재를 메카노케미컬 처리한 정극 재료를 사용하는 경우에는, 전술한 카본 블랙, 구리, 니켈 등의 금속 재료나, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 (그라파이트), 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료의 1 종 또는 2 종 이상만을 사용해도 효과가 발현된다.

[0391] <액체 매체>

[0392] 슬러리를 형성하기 위한 액체 매체로는, 정극 활물질인 리튬니켈계 복합 산화물 분체, 도전재, 결합제, 그리고 필요에 따라 사용되는 증점제를 용해 또는 분산시킬 수 있는 용매이면, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 수계 용매와 유기계 용매 중 어느 것을 사용해도 된다. 수계 용매의 예로는 물, 알코올 등을 들 수 있고, 유기계 용매의 예로는 N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산메틸, 아크릴산메틸, 디에틸트리아민, N-N-디메틸아미노프로필아민, 에틸렌옥사이드, 테트라하이드로푸란 (THF), 톨루엔, 아세톤, 디메틸에테르, 디메틸아세타미드, 헥사메틸포스팔아미드, 디메틸술폰사이드, 벤젠, 자일렌, 퀴놀린, 피리딘, 메틸나프탈렌, 헥산 등을 들 수 있다. 특히, 수계 용매를 사용하는 경우, 증점제에 아울러 분산제를 첨가하고, SBR 등의 라텍스를 사용하여 슬러리화하는 것이 바람직하다.

[0393] 또한, 이들 용매는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0394] <집전체>

[0395] 정극 집전체의 재료로는, 통상적으로 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금, 티탄, 탄탈 등의 금속 재료나, 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료가 사용된다. 그 중에서도 금속 재료가 바람직하고, 알루미늄이 특히 바람직하다. 또, 형상으로는, 금속 재료의 경우, 금속 박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원주 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 박막이 현재 공업화 제품에 사용되고 있기 때문에 바람직하다. 또한, 박막은 적절히 메시상으로 형성해도 된다.

[0396] 정극 집전체로서 박막을 사용하는 경우, 그 두께는 임의이지만, 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 3 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상, 또 통상적으로 100 μm 이하, 바람직하게는 1 mm 이하, 보다 바람직하게는 50 μm 이하의 범위가 바람직하다. 상기 범위보다 얇으면, 집전체로서 필요한 강도가 부족할 우려가 있는 한편, 상기 범위보다 두꺼우면 취급성이 저해될 우려가 있다.

[0397] 정극 활물질층 중의 정극 재료로서의 본 발명의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 함유 비율은, 통상적으로 10 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상이고, 통상적으로 99.9 중량% 이하, 바람직하게는 99 중량% 이하이다. 정극 활물질층 중의 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 비율이 지나치게 많으면, 정극의 강도가 부족한 경향이 있고, 지나치게 적으면, 용량 면에서 불충분해지는 경우가 있다.

[0398] 또, 정극 활물질층의 두께는 통상적으로 10 ~ 200 μm 정도이다.

- [0399] 정극의 프레스 후의 전극 밀도로는, 하한으로는 통상적으로 2.2 g/cm³ 이상, 바람직하게는 2.4 g/cm³ 이상, 특히 바람직하게는 2.6 g/cm³ 이상, 상한으로는 통상적으로 4.2 g/cm³ 이하, 바람직하게는 4.0 g/cm³ 이하, 특히 바람직하게는 3.8 g/cm³ 이하이다.
- [0400] 또한, 도포, 건조에 의해 얻어진 정극 활물질층은 정극 활물질의 충전 밀도를 높이기 위해서, 롤러 프레스 등에 의해 압밀화하는 것이 바람직하다.
- [0401] 이렇게 하여, 본 발명의 리튬 2 차 전지용 정극을 조제할 수 있다.
- [0402] <본 발명의 제 1 양태의 리튬 2 차 전지용 정극이 상기 서술한 효과를 가져오는 이유>
- [0403] 본 발명의 제 1 양태의 리튬 2 차 전지용 정극이 상기 서술한 효과를 가져오는 이유로는 다음과 같이 추찰된다.
- [0404] 즉, 본 발명에 사용하는 리튬 천이 금속계 화합물 분체는, 표면의 염기성이 높고, 활물질의 제타 전위가 부로 되어 있다고 예측된다. 한편으로, 본원 발명에 사용하는 도전재는 활물질과의 밀착성이 양호하기 때문에, 도전재의 제타 전위가 정(正)이라고 예측된다. 따라서, 이와 같은 정극 활물질 및 도전재를 사용하여 리튬 2 차 전지용 정극을 사용한 경우, 극판의 강도나 사이클 특성 등의 전지의 장수명화와 같은 본원의 효과를 발휘하는 것으로 추찰된다.
- [0405] 또, 전술한 바와 같이, 활물질 및 도전재를 메카노케미컬 처리한 경우에는, 필요한 양의 도전재를 활물질 표면에 효율적으로 배치할 수 있기 때문에, 사용하는 도전재량을 저감시킬 수 있음과 함께, 다른 도전재를 병용해도 효과를 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0406] [제 2 양태의 리튬 2 차 전지용 정극]
- [0407] 다음으로, 본 발명의 제 2 양태의 리튬 2 차 전지용 정극에 대해 설명한다.
- [0408] 본 발명의 제 2 양태의 리튬 2 차 전지용 정극은, 결합재로서 이하의 결합재를 사용하는 것 이외에는 제 1 양태와 동일하다.
- [0409] [결합재]
- [0410] 정극 활물질층의 제조에 사용하는 결합재로는, 특별히 한정되지 않고, 도포법의 경우에는, 정극 제조시에 사용하는 액체 매체에 대해 용해 또는 분산되는 재료이면 되지만, 구체적으로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 방향족 폴리아미드, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 수지계 고분자, SBR (스티렌-부타디엔 고무), NBR (아크릴로니트릴-부타디엔 고무), 불소 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌·프로필렌 고무 등의 고무상 고분자, 스티렌·부타디엔·스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물, EPDM (에틸렌-프로필렌-디엔 3 원 공중합체), 스티렌·에틸렌·부타디엔·에틸렌 공중합체, 스티렌·이소프렌스티렌 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 등의 열가소성 엘라스토머상 고분자, 신디오택틱-1,2-폴리부타디엔, 폴리아세트산비닐, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체 등의 연질 수지상 고분자, 폴리불화비닐리덴 (PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소화폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체 등의 불소계 고분자, 알칼리 금속 이온 (특히, 리튬 이온) 의 이온 전도성을 갖는 고분자 조성물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 물질은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0411] 본원 발명의 결합재의 중량 평균 분자량은, 하한으로는 통상적으로 20 만 이상인 것이 바람직하고, 25 만 이상인 것이 더욱 바람직하며, 27 만 이상인 것이 보다 바람직하고, 28 만 이상인 것이 가장 바람직하다. 또, 중량 평균 분자량이 지나치게 크면, 정극 제조시의 슬러리의 불안정화를 초래하기 때문에, 상한으로는, 통상적으로 60 만 이하인 것이 바람직하고, 55 만 이하인 것이 더욱 바람직하며, 50 만 이하인 것이 보다 바람직하고, 45 만 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0412] 정극 활물질층 중의 결합재의 비율은, 통상적으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이상이고, 통상적으로 80 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 중량% 이하, 가장 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 결합재의 비율이 지나치게 낮으면, 정극 활물질을 충분히 유지할 수 없고 정극의 기계적 강도가 부족하여, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시켜 버릴 우려가 있다. 한편으로, 지나치게 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어질 우려가 있다.
- [0413] [도전재 및 결합재의 조합]

- [0414] 본원 발명의 정극은 도전재의 질소 흡착 비표면적 (N_2SA , 단위 : m^2/g) 을 S , 그 결착재의 중량 평균 분자량을 M 으로 했을 때에 이하의 식 (1) 을 만족하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0415] $(S \times M)/10000 \leq 7500 \dots (1)$
- [0416] $(S \times M)/10000$ 의 하한값으로는 정극의 극판 강도를 충분히 유지할 필요가 있으므로, 통상적으로 1500 이상인 것이 바람직하고, 1700 이상인 것이 더욱 바람직하며, 1900 이상인 것이 보다 바람직하고, 1930 이상인 것이 가장 바람직하다. 또, 정극 제조시의 슬러리 안정성을 충분히 확보할 필요가 있기 때문에, 상한으로는 통상적으로 7500 이하인 것을 특징으로 하고 있고, 7300 이하인 것이 더욱 바람직하며, 7100 이하인 것이 보다 바람직하고, 7000 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0417] <본 발명의 제 2 양태의 리튬 2 차 전지용 정극이 상기 서술한 효과를 가져오는 이유>
- [0418] 본 발명의 제 2 양태의 리튬 2 차 전지용 정극이 상기 서술한 효과를 가져오는 이유로는 다음과 같이 추찰된다.
- [0419] 본 발명에서 사용하는 도전재에 관해서 통상의 분자량의 결착재를 사용하여, 활물질과 혼합하여 용매 중에서 슬러리화하면 겔화되어 버린다.
- [0420] 그에 대해, 본 발명에 사용하는 결착재와 도전재의 조합이면, 정극 슬러리로 했을 때의 겔화를 방지할 수 있다. 겔화를 방지할 수 있는 이유로는, 여전히 분명하지 않지만 다음과 같이 추찰된다. 즉, 질소 흡착 비표면적이 큰, 또는 평균 입자경이 작은, 또는 휘발분이 많은 도전재를 사용하는 경우, 도전재로부터 정극 슬러리에 반입되는 수분량이 증가하기 때문에, 정극 슬러리 중에 함유되는 NMP 등의 유기 용제 등에 대한 결착재의 용해도가 저하된다. 이 때, 결착재의 분자량이 높으면, 유기 용제에 대한 충분한 용해도가 확보되지 않아, 결착재가 석출이나 결정화됨으로써 슬러리의 응집 등, 포트 라이프의 저하가 야기된다. 또, 도전재의 질소 흡착 비표면적이 크거나 평균 입자경이 작음에 따라 반응 면적이 증가하거나, 반응 면적은 동일한 정도여도 휘발분이 높음에 따라 도전재와 결착재가 화학적으로 결합하는 반응 등이 촉진되어 정극 슬러리의 응집 등을 야기하기 쉬워진다. 이 때, 결착재의 분자량이 높으면, 도전재와의 결합점이 적어도 슬러리 중에 있어서의 분산이 저해되기 쉽기 때문에, 포트 라이프의 저하가 야기된다. 이러한 과제를 해결하기 위해, 질소 흡착 비표면적이 큰, 또는 평균 입자경이 작은, 또는 휘발분이 많은 도전재를 사용하는 경우, 정극의 극판 강도를 충분히 확보할 수 있는 범위 내에서 저분자량의 결착재를 사용함으로써 정극 슬러리의 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0421] [제 3 양태의 리튬 2 차 전지용 정극]
- [0422] 다음으로, 본 발명의 제 3 양태의 리튬 2 차 전지용 정극에 대해 설명한다.
- [0423] [활물질]
- [0424] 본 발명의 제 3 양태의 리튬 2 차 전지용 정극은, 이하의 분체 물성인 것 이외에는 상기의 본 발명의 제 1 양태의 리튬 2 차 전지용 정극과 동일하다.
- [0425] <체적 저항률>
- [0426] 본 발명에 있어서, 활물질인 리튬 천이 금속계 화합물 분체를 40 MPa 의 압력으로 압밀했을 때의 체적 저항률의 값은 $5 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 이상인 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명은, 체적 저항률이 높을수록 효과를 발휘하는 것이라고 생각되기 때문에, 바람직하게는 $5.5 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 이상, 더욱 바람직하게는 $6 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 이상, 특히 바람직하게는 $6.5 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ 이상이다. 이 체적 저항률이 이 하한을 상회하면, 본원 발명의 효과를 발휘한다. 체적 저항률의 상한은, 통상적으로 $5 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ 이하, 바람직하게는 $4.5 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ 이하, 더욱 바람직하게는 $4 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ 이하, 가장 바람직하게는 $3.8 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ 이하이다. 체적 저항률이 이 상한을 밑돌면, 전지로 했을 때의 레이트 특성이나 저온 특성 등이 바람직하다. 리튬 천이 금속계 화합물 분체로는 층상 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체인 것이 바람직하다.
- [0427] 본 발명에 있어서, 활물질인 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 안식각은 50° 이상인 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명에서는 안식각이 높을수록 도전재와의 접합이 강고해지고, 전지 특성이 양호해진다고 생각되기 때문에, 바람직하게는 50.5° 이상, 더욱 바람직하게는 51° 이상, 특히 바람직하게는 52° 이상이다. 이 안식각이 이 하한을 상회하면, 본원 발명의 효과를 발휘한다. 안식각의 상한은 65° 이하, 바람직하게는 60° 이하, 더욱 바람직하게는 58° 이하, 가장 바람직하게는 55° 이하이다. 안식각이 이 상한을 밑돌면, 분체의 핸들링성

이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0428] <안식각의 측정법>

[0429] (1) 표준체를 진동시키고, 칼때기를 통과시켜 테이블 상에 분체를 공급한다.

[0430] 단, 체 진동수는 3600 회/분, 체 진동 폭은 2 mm, 체 시간은 4 분간, 칼때기 구경은 8 mm 로 한다.

[0431] (2) 분체의 안식각을 측정한다. 단, 측정은 반도체 레이저 (파장 670 nm) 의 변위 센서에 의한 각도 계산 방식 (최소 이승법) 을 사용하여 실시하고, 최소 판독 분해능은 0.1 도로 한다.

[0432] <부피 밀도>

[0433] 본 발명의 리튬 전이 금속계 화합물 분체의 부피 밀도는, 통상적으로 1.2 g/cc 이상, 바람직하게는 1.3 g/cc 이상, 보다 바람직하게는 1.4 g/cc 이상, 가장 바람직하게는 1.5 g/cc 이상이고, 통상적으로 2.6 g/cc 이하, 바람직하게는 2.5 g/cc 이하, 보다 바람직하게는 2.4 g/cc 이하, 가장 바람직하게는 2.3 g/cc 이하이다. 부피 밀도가 이 상한을 상회하는 것은 분체 충전성이나 전극 밀도 향상에 있어 바람직한 한편, 비표면적이 지나치게 낮아질 가능성이 있어, 전지 성능이 저하될 가능성이 있다. 부피 밀도가 이 하한을 밑돌면, 분체 충전성이나 정극 조제에 악영향을 미칠 가능성이 있다.

[0434] 또한, 본 발명에서는, 부피 밀도는 리튬 전이 금속계 화합물 분체 5 ~ 10 g을 10 ml 의 유리제 메스 실린더에 넣고, 스트로크 약 20 mm 로 200 회 탭했을 때의 분체 충전 밀도 (탭 밀도) g/cc 로서 구한다.

[0435] <BET 비표면적>

[0436] 본 발명의 리튬 전이 금속계 화합물 분체는 또한, BET 비표면적이 통상적으로 0.6 m²/g 이상, 바람직하게는 0.7 m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 m²/g 이상, 가장 바람직하게는 0.9 m²/g 이상이고, 통상적으로 3 m²/g 이하, 바람직하게는 2.8 m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 m²/g 이하, 가장 바람직하게는 2.0 m²/g 이하이다. BET 비표면적이 이 범위보다 작으면, 전지 성능이 저하되기 쉽고, 크면 부피 밀도가 잘 높아지지 않아, 정극 활물질 형성시의 도포성에 문제가 발생하기 쉬워질 가능성이 있다.

[0437] 또한, BET 비표면적은 공지된 BET 식 분체 비표면적 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 본 발명에서는 오오 쿠라 리켄 제조 : AMS8000 형 전자동 분체 비표면적 측정 장치를 사용하며, 흡착 가스에 질소, 캐리어 가스에 헬륨을 사용하여, 연속 유동법에 의한 BET 1 점식법 측정을 실시하였다. 구체적으로는 분체 시료를 혼합 가스에 의해 150 °C 의 온도에서 가열 탈기하고, 이어서 액체 질소 온도까지 냉각시켜 혼합 가스를 흡착시킨 후, 이것을 물에 의해 실온까지 가온하여 흡착된 질소 가스를 탈착시키고, 그 양을 열전도 검출기에 의해 검출하여, 이것으로부터 시료의 비표면적을 산출하였다.

[0438] <본 발명의 제 3 양태의 리튬 2 차 전지용 정극이 상기 서술한 효과를 가져오는 이유>

[0439] 본 발명의 제 3 양태의 리튬 2 차 전지용 정극이 상기 서술한 효과를 가져오는 이유로는 다음과 같이 추찰된다.

[0440] 즉, 본 발명에 사용하는 리튬 전이 금속계 화합물 분체는 안식각이 크기 때문에, 2 차 입자의 표면 조도가 커서, 도전재와의 접합이 보다 강고하게 되어 있다고 예측된다. 그 때문에, 전지의 장기간 사용에 있어서의 도전재의 박리 등에 의한 도전 패스의 상실이 억제되어, 전지의 장수명화와 같은 본원의 효과를 발휘하는 것으로 추찰된다.

[0441] [리튬 2 차 전지용 부극]

[0442] 다음으로, 리튬 2 차 전지용 부극에 대해 설명한다.

[0443] 본 발명에 있어서의 리튬 2 차 전지용 부극은, 통상적으로 상기 서술한 리튬 2 차 전지용 정극과 마찬가지로, 부극 집전체 상에 부극 활물질층을 형성하여 구성된다.

[0444] 부극 활물질층은, 통상은 정극 활물질층의 경우와 마찬가지로, 부극 활물질과 도전재, 또한 결합제와, 필요에 따라 증점제를 액체 매체로 슬러리화한 것을 부극 집전체에 도포하여 건조시킴으로써 제조할 수 있다. 슬러리를 형성하는 액체 매체나 결합제, 증점제, 그 밖의 도전재 등으로는 정극 활물질층에 대해 상기 서술한 것과 동일한 것을 동일한 비율로 사용할 수 있다.

[0445] <활물질>

[0446] 부극 활물질로는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면, 그 종류에 달리 제한은 없지만, 통

상은 안전성의 높다는 면에서 리튬을 흡장, 방출할 수 있는 탄소 재료가 사용된다.

- [0447] 탄소 재료로는 그 종류에 특별히 제한은 없지만, 인조 흑연, 천연 흑연 등의 흑연 (그래파이트) 이나, 여러 가지 열분해 조건에서의 유기물의 열분해물을 들 수 있다. 유기물의 열분해물로는, 석탄계 코크스, 석유계 코크스, 석탄계 피치의 탄화물, 석유계 피치의 탄화물, 혹은 이들 피치를 산화 처리한 것의 탄화물, 니들 코크스, 피치 코크스, 페놀 수지, 결정 셀룰로오스 등의 탄화물 등 및 이들을 일부 흑연화한 탄소재, 피치계 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 그 중에서도 흑연이 바람직하고, 특히 바람직하게는 여러 가지 원료로부터 얻은 이 (易) 흑연성 피치에 고온 열처리를 실시함으로써 제조된 인조 흑연, 정제 천연 흑연, 또는 이들 흑연에 피치를 함유하는 흑연 재료 등으로서, 여러 가지 표면 처리를 실시한 것이 주로 사용된다. 이들 탄소 재료는 각각 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0448] 부극 활물질로서 흑연 재료를 사용하는 경우, 학진법 (學振法) 에 의한 X 선 회절로 구한 격자면 (002 면) 의 d 값 (층간 거리) 이, 통상적으로 0.335 nm 이상, 또, 통상적으로 0.340 nm 이하, 특히 0.337 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0449] 또, 흑연 재료의 회분이 흑연 재료의 중량에 대해 통상적으로 1 중량% 이하, 그 중에서도 0.5 중량% 이하, 특히 0.1 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0450] 또한, 학진법에 의한 X 선 회절로 구한 흑연 재료의 결정자 사이즈 (Lc) 가 통상적으로 30 nm 이상, 그 중에서도 50 nm 이상, 특히 100 nm 이상인 것이 바람직하다.
- [0451] 또, 레이저 회절·산란법에 의해 구한 흑연 재료의 메디안 직경이 통상적으로 1 μm 이상, 그 중에서도 3 μm 이상, 나아가서는 5 μm 이상, 특히 7 μm 이상, 또, 통상적으로 100 μm 이하, 그 중에서도 50 μm 이하, 나아가서는 40 μm 이하, 특히 30 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0452] 또, 흑연 재료의 BET 법 비표면적은 통상적으로 0.5 m^2/g 이상, 바람직하게는 0.7 m^2/g 이상, 보다 바람직하게는 1.0 m^2/g 이상, 더욱 바람직하게는 1.5 m^2/g 이상, 또, 통상적으로 25.0 m^2/g 이하, 바람직하게는 20.0 m^2/g 이하, 보다 바람직하게는 15.0 m^2/g 이하, 더욱 바람직하게는 10.0 m^2/g 이하이다.
- [0453] 또한, 흑연 재료에 대해 아르곤 레이저 광을 사용한 라만 스펙트럼 분석을 실시한 경우, 1580 ~ 1620 cm^{-1} 의 범위에서 검출되는 피크 P_A 의 강도 I_A 와, 1350 ~ 1370 cm^{-1} 의 범위에서 검출되는 피크 P_B 의 강도 I_B 의 강도 비 I_A/I_B 가 0 이상 0.5 이하인 것이 바람직하다. 또, 피크 P_A 의 반치폭은 26 cm^{-1} 이하가 바람직하고, 25 cm^{-1} 이하가 보다 바람직하다.
- [0454] 또한, 상기 서술한 각종 탄소 재료 외에, 리튬의 흡장 및 방출이 가능한 그 밖의 재료를 부극 활물질로서 사용할 수도 있다. 탄소 재료 이외의 부극 활물질의 구체예로는, 리튬과 합금을 만드는 주석이나 규소 등의 원소 및 그 화합물, 리튬 단체나 리튬알루미늄 합금 등의 리튬 합금 등을 들 수 있다. 이들 탄소 재료 이외의 재료는 각각 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 상기 서술한 탄소 재료와 조합하여 사용해도 된다.
- [0455] <집전체>
- [0456] 부극 집전체의 재질로는, 구리, 니켈, 스테인리스강, 니켈 도금강 등의 금속 재료나, 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료가 사용된다. 그 중에서도 금속 재료의 경우, 금속 박, 금속 원주, 금속 코일, 금속판, 금속 박막 등을 들 수 있고, 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원주 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 박막이 현재 공업화 제품에 사용되고 있는 점에서 바람직하다. 또한, 박막은 적절히 메시상으로 형성해도 된다.
- [0457] 부극 집전체로서 금속 박막을 사용하는 경우, 그 바람직한 두께의 범위는 정극 집전체에 대해 상기 서술한 범위와 동일하다.
- [0458] [리튬 2 차 전지]
- [0459] 다음으로, 본 발명의 리튬 2 차 전지에 대해 설명한다.
- [0460] 리튬 2 차 전지는, 정극, 부극, 리튬염을 전해염으로 하는 비수 전해질을 구비하고, 정극 및 부극 중 어느 일방 또는 쌍방이 상기 서술한 본 발명의 리튬 2 차 전지용 정극인 것을 특징으로 한다.

- [0461] 본 발명의 리튬 2 차 전지는 추가로 정극과 부극 사이에 비수 전해질을 유지하는 세퍼레이터를 구비하고 있어도 된다. 정극과 부극의 접촉에 의한 단락을 효과적으로 방지하려면, 이와 같이 세퍼레이터를 개재시키는 것이 바람직하다.
- [0462] 본 발명의 리튬 2 차 전지는 통상적으로 상기 서술한 본 발명의 리튬 2 차 전지용 정극 및/또는 부극과, 전해질과, 필요에 따라 사용되는 세퍼레이터를 적절한 형상으로 조합함으로써 제조된다. 또한, 필요에 따라 외장 케이스 등의 다른 구성 요소를 사용하는 것도 가능하다.
- [0463] <전해질>
- [0464] 전해질로는, 예를 들어 공지된 유기 전해액, 고분자 고체 전해질, 겔상 전해질, 무기 고체 전해질 등을 사용할 수 있는데, 그 중에서도 유기 전해액이 바람직하다. 유기 전해액은 유기 용매에 용질(전해질)을 용해시켜 구성된다.
- [0465] 여기서, 유기 용매의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 카보네이트 류, 에테르류, 케톤류, 술폴라네 화합물, 락톤류, 니트릴류, 염소화탄화수소류, 아민류, 에스테르류, 아미드류, 인산에스테르 화합물 등을 사용할 수 있다. 대표적인 것을 열거하면, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 4-메틸-2-펜타논, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ -부티로락톤, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 디에틸에테르, 술폴란, 메틸술폴란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 1,2-디클로로에탄, 디메틸포름아미드, 디메틸술폴사이드, 인산트리메틸, 인산트리에틸 등을 들 수 있으며, 이들의 단독 혹은 2 종류 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [0466] 상기 서술한 유기 용매에는 전해염을 해리시키기 위해서, 고유전율 용매를 함유시키는 것이 바람직하다. 여기서, 고유전율 용매란, 25 °C 에 있어서의 비유전률이 20 이상인 화합물을 의미한다. 고유전율 용매 중에서도, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 및 이들의 수소 원자를 할로젠 등의 다른 원소 또는 알킬기 등으로 치환한 화합물이 전해액 중에 함유되는 것이 바람직하다. 고유전율 용매의 전해액에 차지하는 비율은 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 중량% 이상, 가장 바람직하게는 30 중량% 이상이다. 고유전율 용매의 함유량이 상기 범위보다 적으면, 원하는 전지 특성을 얻지 못하는 경우가 있다.
- [0467] 전해염의 종류도 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 임의의 용질을 사용할 수 있다. 구체예로는, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 등을 들 수 있다. 이들 전해염은 임의의 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0468] 전해염의 리튬염은 전해액 중에 통상적으로 0.5 mol/l 이상, 1.5 mol/l 이하가 되도록 함유시킨다. 이 농도가 0.5 mol/l 미만이어도 1.5 mol/l 를 초과해도 전기 전도도가 저하되어, 전지 특성에 악영향을 주는 경우가 있다. 특히, 하한으로는 0.75 mol/l 이상, 상한으로 1.25 mol/l 이하가 바람직하다.
- [0469] 또, 전해액에는, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, CO_2 , N_2O , CO , SO_2 등의 가스나 폴리술폰이드 S_x^{2-} 등 부극 표면에 리튬 이온의 효율적인 충방전을 가능하게 하는 양호한 피막을 형성하기 위한 첨가제를 소량 첨가해도 된다.
- [0470] 또한, 유기 전해액 중에는 디플루오로인산리튬 등, 사이클 수명이나 출력 특성의 향상에 효과를 발휘하는 첨가제나, 프로판술폰이나 프로펜술폰 등의 고온 보존 가스의 억제에 효과를 발휘하는 첨가제를 임의의 비율로 첨가해도 된다.
- [0471] 고분자 고체 전해질을 사용하는 경우에도 그 종류는 특별히 한정되지 않고, 고체 전해질로서 공지된 임의의 결정질·비정질의 무기물을 사용할 수 있다. 결정질의 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, LiI , Li_3N , $\text{Li}_{1+x}\text{J}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{J} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$), $\text{Li}_{0.5-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 등을 들 수 있다. 또, 비정질의 무기 고체 전해질로는, 예를 들어 4.9LiI-34.1Li₂O-61B₂O₅, 33.3Li₂O-66.7SiO₂ 등의 산화물 유리 등을 들 수 있다. 이들은 임의의 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

- [0472] <세퍼레이터>
- [0473] 전해질로서 전술한 유기 전해액을 사용하는 경우에는, 전극끼리의 단락을 방지하기 위해서, 정극과 부극 사이에 세퍼레이터가 개재된다. 세퍼레이터의 재질이나 형상은 특별히 제한되지 않지만, 사용하는 유기 전해액에 대해 안정적이고, 보액성이 우수하며, 또한 전극끼리의 단락을 확실하게 방지할 수 있는 것이 바람직하다. 바람직한 예로는, 각종 고분자 재료로 이루어지는 미다공성의 필름, 시트, 부직포 등을 들 수 있다. 고분자 재료의 구체예로는, 나일론, 셀룰로오스아세테이트, 니트로셀룰로오스, 폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화비닐리덴, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부텐 등의 폴리올레핀 고분자가 사용된다. 특히, 세퍼레이터의 중요한 인자인 화학적 및 전기 화학적인 안정성의 관점에서는, 폴리올레핀계 고분자가 바람직하고, 전지에 있어서의 세퍼레이터의 사용 목적의 하나인 자기 폐색 온도의 점에서는 폴리에틸렌이 특히 바람직하다.
- [0474] 폴리에틸렌으로 이루어지는 세퍼레이터를 사용하는 경우, 고온 형상 유지성 면에서 초고분자 폴리에틸렌을 사용하는 것이 바람직하고, 그 분자량의 하한은 바람직하게는 50 만, 더욱 바람직하게는 100 만, 가장 바람직하게는 150 만이다. 한편, 분자량의 상한은 바람직하게는 500 만, 더욱 바람직하게는 400 만, 가장 바람직하게는 300 만이다. 분자량이 지나치게 크면, 유동성이 지나치게 낮아져 버려, 가열되었을 때에 세퍼레이터의 구멍이 폐색되지 않는 경우가 있기 때문이다.
- [0475] <형상>
- [0476] 본 발명의 리튬 2 차 전지의 형상은 특별히 제한되지 않고, 일반적으로 채용되고 있는 각종 형상 중에서 그 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 일반적으로 채용되고 있는 형상의 예로는, 시트 전극 및 세퍼레이터를 스파이럴상으로 한 실린더 타입, 펠릿 전극 및 세퍼레이터를 조합한 인사이드 아웃 구조의 실린더 타입, 펠릿 전극 및 세퍼레이터를 적층한 코인 타입 등을 들 수 있다. 또, 전지를 조립하는 방법도 특별히 제한되지 않고, 목적으로 하는 전지의 형상에 맞춰서 통상적으로 사용되고 있는 각종 방법 중에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0477] <만충전 (滿充電) 상태에 있어서의 정극의 충전 전위>
- [0478] 본 발명의 리튬 2 차 전지는 이하의 실시예에 있어서의 만충전 상태에 있어서의 정극의 충전 전위가 4.4 V 미만에서 사용하고 있는데, 4.4 V (vs. Li/Li⁺) 이상이 되도록 설계되어 있는 전지로 사용할 수도 있다. 즉, 본 발명의 리튬 2 차 전지 정극 재료용 리튬니켈망간코발트계 복합 산화물 분체는, 높은 충전 전위로 충전하도록 설계된 리튬 2 차 전지로서 사용한 경우에 있어서도, 본원 발명의 효과를 유효하게 발휘할 것이다.
- [0479] 이상, 본 발명의 리튬 2 차 전지의 일반적인 실시형태에 대해 설명했는데, 본 발명의 리튬 2 차 전지는 상기 실시형태에 제한되는 것이 아니고, 그 요지를 초과하지 않는 한, 각종 변형을 추가하여 실시하는 것이 가능하다.
- [0480] 실시예
- [0481] 이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0482] [활물질]
- [0483] [물성의 측정 방법]
- [0484] 후술하는 각 실시예 및 비교예에 있어서 제조된 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 물성 등은 각각 다음과 같이 하여 측정하였다.
- [0485] <조성 (Li/Ni/Mn/Co)>
- [0486] ICP-AES 분석에 의해 구하였다.
- [0487] <첨가 원소 (Mo, W, Nb, B, Sn) 의 정량>
- [0488] ICP-AES 분석에 의해 구하였다.
- [0489] <X 선 광 전자 분광법 (XPS) 에 의한 1 차 입자 표면의 조성 분석>
- [0490] Physical Electronics 사 제조 X 선 광 전자 분광 장치 「ESCA-5700」을 사용하여 하기 조건에서 실시하였다.
- [0491] X 선원 : 단색화 AlK α
- [0492] 분석 면적 : 0.8 mm 직경

- [0493] 취출각 : 65°
- [0494] 정량 방법 : Bls, Mn2p_{1/2}, Co2p_{3/2}, Ni2p_{3/2}, W4f 각 피크의 면적을 감도 계수로 보정.
- [0495] <2 차 입자의 메디안 직경 및 d50>
- [0496] 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용하여 굴절률을 1.60 a-0.10i 로 설정하고, 입자경 기준을 체적 기준으로 하여 측정하였다. 또, 분산매로는 0.1 중량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하여 측정을 실시하였다. 또한, 초음파 분산은 실시하지 않았다.
- [0497] <평균 1 차 입자경>
- [0498] 30,000 배의 SEM 화상에 의해 구하였다.
- [0499] <부피 밀도>
- [0500] 시료 분체 4 ~ 10 g 을 10 ml 의 유리제 메스 실린더에 넣고, 스트로크 약 20 mm 로 200 회 탭했을 때의 분체 충전 밀도로서 구하였다.
- [0501] <비표면적>
- [0502] BET 법에 의해 구하였다.
- [0503] <체적 저항률>
- [0504] 분체 저항률 측정 장치 (다이아 인스트루먼트사 제조 : 로레스타 GP 분체 저효율 측정 시스템 PD-41) 를 사용하여 시료 중량 3 g 으로 하고, 분체용 프로브 유닛 (4 탐침 · 링 전극, 전극 간격 5.0 mm, 전극 반경 1.0 mm, 시료 반경 12.5 mm) 에 의해, 인가 전압 리미터를 90 V 로 하여, 여러 가지 가압하의 분체의 체적 저항률 [$\Omega \cdot \text{cm}$] 을 측정하고, 40 MPa 의 압력하에 있어서의 체적 저항률의 값에 대해 비교하였다.
- [0505] <표면 증강 라만 스펙트럼 (SERS) 측정>
- [0506] 장치 : Thermo Fisher Scientific 제조 Nicoret Almega XR
- [0507] 전처리 : 은 증착 (10 nm)
- [0508] 여기 파장 : 532 nm
- [0509] 여기 출력 : 시료 위치에서 0.1 mW 이하
- [0510] 해석 방법 : 각 피크로부터 직선 백그라운드를 제외한 높이 및 반치폭을 측정
- [0511] 스펙트럼 분해능 : 10 cm⁻¹
- [0512] <슬러리 중의 분쇄 입자의 메디안 직경>
- [0513] 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치를 사용하여 굴절률을 1.24로 설정하고, 입자경 기준을 체적 기준으로 하여 측정하였다. 또, 분산매로는 0.1 중량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하여 5 분간의 초음파 분산 (출력 30 W, 주파수 22.5 kHz) 후에 측정을 실시하였다.
- [0514] <원료 Li₂CO₃ 분말의 평균 입자경으로서의 메디안 직경>
- [0515] 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 (호리바 제작소 제조, LA-920) 를 사용하여 굴절률을 1.24 로 설정하고, 입자경 기준을 체적 기준으로 하여 측정하였다. 또, 분산매로서 에틸 알코올을 사용하여 5 분간의 초음파 분산 (출력 30 W, 주파수 22.5 kHz) 후에 측정을 실시하였다.
- [0516] <분무 건조에 의해 얻어진 입자상 분체의 물성>
- [0517] 형태는 SEM 관찰 및 단면 SEM 관찰에 의해 확인하였다. 평균 입자경으로서의 메디안 직경 및 90 % 적산 직경 (D₉₀) 은, 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 (호리바 제작소 제조, LA-920) 에 의해, 굴절률을 1.24 로 설정하고, 입자경 기준을 체적 기준으로 하여 측정하였다. 또, 분산매로는 0.1 중량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하여 0 분, 1 분, 3 분, 5 분간의 초음파 분산 (출력 30 W, 주파수 22.5 kHz) 후에 측정을 실시하였다. 비표면적은 BET 법에 의해 구하였다. 부피 밀도는 시료 분체 4 ~ 6 g 을 10 ml 의 유

리제 메스 실린더에 넣고, 스트로크 약 20 mm 로 200 회 탭했을 때의 분체 충전 밀도로서 구하였다.

[0518] <실시에 A1 ~ A5, 비교예 A1 ~ A4>

[0519] [리튬 천이 금속계 화합물 분체의 제조 (실시에)]

[0520] (활물질 1 의 합성)

[0521] Li_2CO_3 , NiCO_3 , Mn_3O_4 , CoOOH , H_3BO_3 , WO_3 을 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{B} : \text{W} = 1.15 : 0.45 : 0.45 : 0.10 : 0.0025 : 0.015$ 의 몰비가 되도록 칭량하고, 혼합한 후, 이것에 순수를 첨가하여 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 교반하면서, 순환식 매체 교반형 습식 분쇄기를 사용하여 슬러리 중의 고형분을 메디안 직경 $0.5 \mu\text{m}$ 로 분쇄하였다.

[0522] 다음으로, 이 슬러리 (고형분 함유량 50 중량%, 점도 5500 cp) 를 4 유체 노즐형 스프레이 드라이어 (후지사키 전기 (주) 제조 : MDP-50 형) 를 사용하여 분무 건조시켰다. 또, 건조 입구 온도는 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다. 스프레이 드라이어에 의해 분무 건조시켜 얻어진 입자상 분말의 메디안 직경은 $11 \mu\text{m}$ 였다. 이 분말을 알루미늄 나제 소성 사발에 주입하고, 공기 분위기하, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 소성 (승강온 속도 $7.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 한 후, 추가로 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3.5 시간 소성 (승강온 속도 $7.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 한 후, 해쇄하여, 조성이 $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ 의 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트 복합 산화물 ($x = 0.1, y = 0.00, z = 0.15$) 을 얻었다. 이 평균 1 차 입경은 $1 \mu\text{m}$ 이고, 메디안 직경은 $7.5 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ 이하의 입자의 적산 분율은 28.7 %, 부피 밀도는 1.9 g/cc , BET 비표면적은 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0523] 또, 본 시료에 대해, 표면 증강 라만 스펙트럼 (SERS) 측정을 실시한 결과, 1000 cm^{-1} 부근에 피크 톱을 갖고 있는 것을 확인하였다. 또, 그 반치폭은 85 cm^{-1} 였다. $600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크 강도에 대한 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하의 피크 강도는 2.0 이었다.

[0524] 또한, XPS 에 의해 표면의 B 및 W 농도를 측정하고, 주입한 조성비로부터 전체의 B 및 W 농도를 계산하여, 그것들을 비교한 결과, B 에 대해서는 30 배, W 에 대해서는 10 배였다.

[0525] (활물질 2 의 합성)

[0526] Li_2CO_3 , NiCO_3 , Mn_3O_4 , CoOOH , H_3BO_3 , WO_3 을 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{B} : \text{W} = 1.15 : 0.45 : 0.45 : 0.10 : 0.0025 : 0.015$ 의 몰비가 되도록 칭량하고, 혼합한 후, 이것에 순수를 첨가하여 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 교반하면서, 순환식 매체 교반형 습식 분쇄기를 사용하여 슬러리 중의 고형분을 메디안 직경 $0.5 \mu\text{m}$ 로 분쇄하였다.

[0527] 다음으로, 이 슬러리 (고형분 함유량 50 중량%, 점도 5500 cp) 를 4 유체 노즐형 스프레이 드라이어 (후지사키 전기 (주) 제조 : MDP-690 형) 를 사용하여 분무 건조시켰다. 또, 건조 입구 온도는 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다. 스프레이 드라이어에 의해 분무 건조시켜 얻어진 입자상 분말의 메디안 직경은 $17 \mu\text{m}$ 였다. 이 분말을 알루미늄 나제 소성 사발에 주입하고, 공기 분위기하, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 소성 (승강온 속도 $7.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 한 후, 추가로 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3.5 시간 소성 (승강온 속도 $7.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 한 후, 해쇄하여, 조성이 $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ 의 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트 복합 산화물 ($x = 0.1, y = 0.00, z = 0.15$) 을 얻었다. 이 평균 1 차 입경은 $1 \mu\text{m}$ 이고, 메디안 직경은 $9.9 \mu\text{m}$, 부피 밀도는 2.7 g/cc , BET 비표면적은 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0528] 또, 본 시료에 대해, 표면 증강 라만 스펙트럼 (SERS) 측정을 실시한 결과, 900 cm^{-1} 부근에 피크 톱을 갖고 있는 것을 확인하였다. 또, 그 반치폭은 85 cm^{-1} 이었다. $600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크 강도에 대한 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하의 피크 강도는 2.5 였다.

[0529] 또한, XPS 에 의해 표면의 B 및 W 농도를 측정하고, 주입한 조성비로부터 전체의 B 및 W 농도를 계산하여, 그것들을 비교한 결과, B 에 대해서는 60 배, W 에 대해서는 10 배였다.

[0530] (활물질 3 의 합성)

[0531] Li_2CO_3 , NiCO_3 , Mn_3O_4 , CoOOH , H_3BO_3 , WO_3 을 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{B} : \text{W} = 1.15 : 0.45 : 0.45 : 0.10 : 0.0025$

: 0.015 의 물비가 되도록 칭량하고, 혼합한 후, 이것에 순수를 첨가하여 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 교반하면서, 순환식 매체 교반형 습식 분쇄기를 사용하여 슬러리 중의 고형분을 메디안 직경 0.5 μm 로 분쇄하였다.

[0532] 다음으로, 이 슬러리 (고형분 함유량 50 중량%, 점도 5500 cp) 를 4 유체 노즐형 스프레이 드라이어 (후지사키 전기 (주) 제조 : MDP-690 형) 를 사용하여 분무 건조시켰다. 또, 건조 입구 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

스프레이 드라이어에 의해 분무 건조시켜 얻어진 입자상 분말의 메디안 직경은 17 μm 였다. 이 분말을 알루미나제 소성 사발에 주입하고, 공기 분위기하, 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 소성 (승강온 속도 7.7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 한 후, 추가로 1125 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3.5 시간 소성 (승강온 속도 7.7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 한 후, 해쇄하여, 조성이 $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ 의 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트 복합 산화물 ($x = 0.1, y = 0.00, z = 0.15$) 을 얻었다. 이 평균 1 차 입경은 1 μm 이고, 메디안 직경은 10.0 μm , 부피 밀도는 2.1 g/cc, BET 비표면적은 1.0 m^2/g 이었다. 또, 본 시료에 대해, 표면 증강 라만 스펙트럼 (SERS) 측정을 실시한 결과, 900 cm^{-1} 부근에 피크 톱을 갖고 있는 것을 확인하였다. 또, 그 반치폭은 78 cm^{-1} 이었다. 600 \pm 50 cm^{-1} 부근의 피크 강도에 대한 800 cm^{-1} 이상, 1000 cm^{-1} 이하의 피크 강도는 0.65 였다.

[0533] 또한, XPS 에 의해 표면의 B 및 W 농도를 측정하고, 주입한 조성비로부터 전체의 B 및 W 농도를 계산하여, 그것들을 비교한 결과, B 에 대해서는 50 배, W 에 대해서는 10 배였다.

[0534] (비교 활물질 1)

[0535] 공침법에 의해 제조된 조성 $\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ 의 리튬니켈망간코발트 복합 산화물을 사용하였다. 메디안 직경은 10.1 μm , 5 μm 이하의 입자의 적산 분율은 0.0 %, 부피 밀도는 2.2 g/cc, BET 비표면적은 0.4 m^2/g 이었다.

[0536] 또, 본 시료에 대해, 표면 증강 라만 스펙트럼 (SERS) 측정을 실시한 결과, 900 cm^{-1} 부근에 피크 톱은 없는 것을 확인하였다.

[0537] 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 조성 및 물성값을 표 1 에 나타낸다.

표 1

	조성 (mol 비)	d50 (μm)	5 μm 적산 (%)	분체 저항 ($\Omega\text{-cm}$)	비표면적 (m^2/g)	탭 밀도 (g/cm^3)
활물질 1	Ni/Mn/Co= 45/45/10	7.5	28.7	2.24E+06	0.9	1.9
활물질 2	Ni/Mn/Co= 45/45/10	9.9	16.6	2.70E+06	0.5	2.7
활물질 3	Ni/Mn/Co= 45/45/10	10.0	22.2	3.68E+06	1.0	2.1
비교 활물질 1	Ni/Mn/Co= 33/33/33	10.1	0.5	7.20E+04	0.4	2.2

[0538]

[0539] [도전재]

[0540] [물성의 측정 방법]

[0541] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 도전재의 종류와 물성은 하기한 바와 같다.

[0542] 또한, 도전재의 물성은 상기 기재된 방법에 따라 (1500 $^{\circ}\text{C}$ \times 30 분) 탈수소량, 24M4DBP 흡수량, 질소 흡착 비 표면적 (N_2SA), 결정자 사이즈 (Lc), DBP 흡수량을 구하였다.

표 2

	도전재 1	도전재 2	도전재 3	도전재 4	도전재 5
질소 흡착 비표면적	169	254	153	39	68
DBP 흡수량	173	166	130	215	164
24M4DBP 흡수량	134	119	-	95	125
결정자 사이즈 Lc	13.8	15.8	13	22.7	35
탈수소량	1.05	1.44	-	0.82	0.32
D _{mod}	98	-	-	161	146
D _{1/2}	65	-	-	675	192
D _{mod} /24M4DBP	0.73	-	-	1.69	1.17
D _{1/2} /24M4DBP	0.48	-	-	7.11	1.54
분체 저항	0.312	-	-	0.286	0.406
CTAB 흡착 비표면적	128	-	-	-	70
흡산소 관능기 밀집도	2.23	-	-	-	3.44
평균 입경	21	30	19	48	36

[0543]

[0544] 실시예에 사용한 도전재 1 은 전술한 오일 퍼니스법에 의해 제조된 것이다.

[0545] 또, 도전재 2 는 VULCAN XC72-R (카본사 제조) 이다. 도전재 3 은 HIBLACK 40B1 (에보닉 테구사사 제조) 이다. 비교예에 사용한 도전재 4 및 도전재 5 는 시판품 (덴키 화학 공업사 제조 아세틸렌 블랙) 으로, 종래의 리튬 전지용 정극의 도전재로서 자주 사용되는 것이다.

[0546] [시험용 셀의 제조]

[0547] 시험용 셀은 이하와 같이 제조하였다.

[0548] <도전재와 활물질의 종류와 조합>

[0549] 실시예 및 비교예에 있어서의 정극의 도전재와 활물질의 종류와 조합은 이하와 같다.

[0550] 실시예 A1 도전재 1/활물질 1

[0551] 비교예 A1 도전재 4/활물질 1

[0552] 실시예 A2 도전재 1/활물질 2

[0553] 실시예 A3 도전재 2/활물질 2

[0554] 비교예 A2 도전재 5/활물질 2

[0555] 비교예 A3 도전재 1/비교 활물질 1

[0556] 실시예 A4 도전재 3/활물질 3

[0557] 실시예 A5 도전재 5/(활물질 3 + 도전재 3 을 메카노케미컬 처리)

[0558] 비교예 A4 도전재 5/활물질 3

- [0559] <정극의 제조>
- [0560] <실시에 A1>
- [0561] 먼저, 정극 활물질 1 및 도전재 1 을 사용하여 결합재 (PVdF/NMP 용액 ; 쿠레하 화학 공업사 제조 KF 폴리머 #1120) 를, 질량 비율로 활물질 : 도전재 : PVdF (고형분으로서) = 94 : 3 : 3 이 되도록 칭량 혼합하고, 또한 용매 NMP 를 고형분 약 45 중량% 가 되도록 첨가하여 자전 공전식 혼합기를 사용하여 균일한 슬러리로 하였다. 다음으로, 이 슬러리를 롤 코터로 집전체로서의 알루미늄박 (두께 15 μm) 상에 도포·건조를 실시하였다. 겉보기 중량은 8.5 mg/cm² 였다. 이 도포막을 롤 프레스를 사용하여 2.6 mg/cm² 로 하였다.
- [0562] <비교예 A1>
- [0563] 도전재로서 도전재 4 를 사용한 것 이외에는 실시예 A1 과 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0564] <실시에 A2>
- [0565] 정극 활물질 2 및 도전재 1 을 사용하여 결합재 (PVdF/NMP 용액 ; 쿠레하 화학 공업사 제조 KF 폴리머 #1120) 를, 질량 비율로 활물질 : 도전재 : PVdF (고형분으로서) = 92 : 5 : 3 이 되도록 칭량 혼합하고, 또한 용매 NMP 를 고형분 약 50 중량% 가 되도록 첨가하여 자전 공전식 혼합기를 사용하여 균일한 슬러리로 하였다. 다음으로, 이 슬러리를 롤 코터로 집전체로서의 알루미늄박 (두께 15 μm) 상에 도포·건조를 실시하였다. 겉보기 중량은 15.2 mg/cm² 였다.
- [0566] 이 도포막을 롤 프레스를 사용하여 2.9 mg/cm² 로 하였다.
- [0567] <실시에 A3>
- [0568] 정극 활물질 2 및 도전재 2 를 사용하여 결합재 (PVdF/NMP 용액 ; 쿠레하 화학 공업사 제조 KF 폴리머 #1120) 를, 질량 비율로 활물질 : 도전재 : PVdF (고형분으로서) = 92 : 5 : 3 이 되도록 칭량 혼합하고, 또한 용매 NMP 를 고형분 약 50 중량% 가 되도록 첨가하여 자전 공전식 혼합기를 사용하여 균일한 슬러리로 하였다. 다음으로, 이 슬러리를 롤 코터로 집전체로서의 알루미늄박 (두께 15 μm) 상에 도포·건조를 실시하였다. 겉보기 중량은 15.0 mg/cm² 였다.
- [0569] 이 도포막을 롤 프레스를 사용하여 2.9 mg/cm² 로 하였다.
- [0570] <비교예 A2>
- [0571] 도전재로서 도전재 5 를 사용한 것 이외에는 실시예 A2 와 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0572] <비교예 A3>
- [0573] 활물질로서 비교 활물질 1 을 사용한 것 이외에는 실시예 A2 와 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0574] <실시에 A4>
- [0575] 도전재로서 도전재 3 을 사용하고, 활물질로서 활물질 3 을 사용한 것 이외에는 실시예 A2 와 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0576] <실시에 A5>
- [0577] 정극 활물질 3 과 도전재 3 을 활물질 3 : 도전재 3 = 95 : 1 (중량비) 의 비율로 첨가하고, 호소카와미크론사 제조 메카노퓨전 시스템 「AM-20FS」 를 사용하여, 회전수를 2600 rpm 으로 하여 30 분간, 압축 전단 응력을 가함으로써 메카노케미컬 처리를 실시한 정극 재료를 얻었다. 이 정극 재료 및 도전재 5 를 사용하여 결합재 (PVdF/NMP 용액 ; 쿠레하 화학 공업사 제조 KF 폴리머 #1120) 를, 질량 비율로 활물질 3 : (메카노 처리에 사용한 도전재 5 + 도전재 4) : PVdF (고형분으로서) = 92 : 5 : 3 이 되도록 칭량 혼합하고, 또한 용매 NMP 를 고형분 약 50 중량% 가 되도록 첨가하여 자전 공전식 혼합기를 사용하여 균일한 슬러리로 하였다. 다음으로, 이 슬러리를 롤 코터로 집전체로서의 알루미늄박 (두께 15 μm) 상에 도포·건조를 실시하였다. 겉보기 중량은 15.2 mg/cm² 였다.
- [0578] 이 도포막을 롤 프레스를 사용하여 2.9 mg/cm² 로 하였다.
- [0579] <비교예 A4>
- [0580] 도전재로서 도전재 5 를 사용하고, 활물질로서 활물질 3 을 사용한 것 이외에는 실시예 A2 와 동일하게 하여 정

극을 얻었다.

[0581] <부극의 제조>

[0582] [부극의 제조]

[0583] 부극 활물질로서 평균 입자경 8 ~ 10 μm 의 흑연 분말 ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$), 결합재로서 카르복시메틸셀룰로오스 및 스티렌부타디엔 공중합체를 각각 사용하여 이들을 중량비로 98 : 1 : 1 의 비율로 칭량하고, 이것을 수중에서 혼합하여 부극합제 슬러리로 하였다. 이 슬러리를 10 μm 두께의 구리박의 편면에 도포하고, 건조시켜 용매를 증발시킨 후, 밀도가 1.45 g/cm^3 가 되도록 프레스 처리를 실시하여, 3 cm \times 4 cm 로 슬릿한 것을 부극으로 하였다. 이 때, 전극 상의 부극 활물질의 양은 약 52 ~ 100 mg 이 되도록 조절하였다.

[0584] <라미네이트 셀의 제조>

[0585] 시험용의 전지 셀은 모두 라미네이트 셀을 사용하였다.

[0586] 상기 정극, 부극과의 사이에 세퍼레이터를 넣고, 전해액을 적당량 첨가하여, 탈기 시일을 실시함으로써 제조하였다.

[0587] 전해액으로는 EC (에틸렌카보네이트) : DMC (디메틸카보네이트) : EMC (에틸메틸카보네이트) = 3 : 3 : 4 (체적비) 의 용매에 LiPF_6 을 1 mol/l 로 용해한 전해액을 사용하고, 세퍼레이터에는 두께 25 μm 의 다공성 폴리에틸렌 필름을 잘라 사용하였다.

[0588] 또한, 전지 제조용의 부재는 진공 건조시키고, 전지의 제조는 모두 Ar 박스 중에서 실시하여 수분의 영향을 받지 않게 하였다.

[0589] [정극 및 부극의 용량 결정]

[0590] 정극 및 부극의 용량은 다음과 같이 하여 결정하였다.

[0591] <부극의 초기 충전 용량 Q_f >

[0592] 먼저, 상기 부극의 초기 충전 용량 Q_f (c) (mAh/g) 를 결정하기 위해, 부극을 시험극, 대극 (對極) 을 Li 금속박으로 상기 요령으로 코인 셀을 조립하고, 활물질 중량당 전류 밀도 0.2 mA/cm^2 로 부극에 리튬 이온을 흡장시키는 방향, 즉

[0593]
$$\text{C (흑연)} + x\text{Li} \rightarrow \text{C} \cdot \text{Li}_x$$

[0594] 로 나타내는 반응이 일어나도록 정전류를 흘리며, 또한 리튬 금속이 석출되지 않게 3 mV 에 도달한 시점에서 정전압으로 전환하고, 전류가 약 0.05 mA 가 된 시점에서 정지시켜, 토탈로 흐른 전기량으로부터 초기 충전 용량 Q_f (c) 를 구하였다.

[0595] 본 실시예에 사용한 부극은 초기 충전 용량 Q_f (c) 가 390 mAh/g 이었다.

[0596] <정극의 초기 충전 용량 Q_s (c) 와 초기 방전 용량 Q_s (d)>

[0597] 상기 정극의 초기 충전 용량 Q_s (c) (mAh/g) 와 초기 방전 용량 Q_s (d) (mAh/g) 를 구하기 위해, 상기 정극을 시험극, 대극을 Li 금속박으로 상기 요령으로 코인 셀을 조립하고, 활물질 중량당 전류 밀도가 0.2 mA/cm^2 로 정극으로부터 리튬 이온이 방출되는 방향, 즉

[0598]
$$\text{LiMeO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-m}\text{MeO}_2 + m\text{Li} \text{ (Me 는 천이 금속의 의미)} \text{ 로 나타내는 충전 반응이 일어나도록 정전류를 흘리고, 4.2 V 에 도달한 시점에서 정지시켜, 충전시에 흐른 전기량으로부터 초기 충전 용량 } Q_s \text{ (c) 를 구하였다.}$$

[0599] 또한 계속해서, 0.2 mA/cm^2 의 전류 밀도로 정극에 리튬 이온이 흡장되는 방향, 즉

[0600]
$$\text{Li}_{1-a}\text{MeO}_2 + b\text{Li} \rightarrow \text{Li}_{1-a+b}\text{MeO}_2$$

[0601] 로 나타내는 방전 반응이 일어나도록 정전류를 흘리고, 3.0 V 에 도달한 시점에서 정지시켜, 방전시에 흐른 전기량으로부터 초기 방전 용량 Q_s (d) 를 구하였다.

[0602] [전지 평가 (특성 판정 시험)]

[0603] 시험용 코인 셀의 평가 특성 판정 시험은 다음의 방법으로 실시하였다.

[0604] <초기 저항 측정>

[0605] 먼저, 25 °C 에서 초기 컨디셔닝으로서 이 코인 셀 전지를 상한 4.2 V, 하한 3.0 V 로 0.2 C 의 정전류로 2 회 충방전하였다. 1 C 의 정의는 1 C = [Qs (d) × 정극 활물질 중량] (mA) 으로 하였다. 단, 2 사이클째의 방전 용량 (mAh) 을 다시 1 C (mA) 로서 재정의하고, 사이클 시험시의 전류값의 설정에 사용하였다.

[0606] 상기 서술한 초기 컨디셔닝 후에 1/3 C 정전류 충방전에 의해, 충전 심도 50 % 로 조정된 코인 셀을 25 °C 의 상온에서 정전류 0.5 C [mA] 로 10 초간 방전시켰을 때의 10 초 후의 전압을 V [mV], 방전 전의 전압을 V₀ [mV] 으로 했을 때, ΔV = V - V₀ 으로 하여 하기 식으로부터 저항값 R [Ω] 을 산출하였다.

[0607]
$$R [\Omega] = \Delta V [mV] / 0.5 C [mA]$$

[0608] 동일한 측정을 -30 °C 의 저온 분위기에서 1 시간 이상 유지한 후에 실시하였다.

[0609] <사이클 특성 평가 (수명 시험)>

[0610] 사이클 특성 평가는 상한 4.2 V, 하한 3.0 V 인 1 C 의 정전류 충방전 사이클을 실시하였다. 실시예 A1, 비교예 A1 에서는 충전시에는 4.2 V 로 2 C 로 정전류에 의해 충전하고, 방전시에는 2 C 로 정전류에 의해 방전하며, 충전 종료와 방전 종료 사이에는 10 분간 휴지시켰다.

[0611] 실시예 A2, 비교예 A2, 비교예 A3 에 대해서는 충전시에는 4.2 V 로 1 C 로 정전압에 의해 충전을 실시하고, 방전시에는 1 C 로 정전류에 의해 방전하며, 충전 종료와 방전 종료 사이에는 10 분간 휴지시켰다.

[0612] 전지 평가 결과를 표 3, 표 4 에 정리하여 나타낸다.

[0613] [사이클 후 저항의 측정]

[0614] 상기 서술한 초기 저항의 측정 방법과 동일한 측정을 실시하였다.

표 3

실험실	활물질	도전재	조성비	초기 저항		사이클 특성* 사이클 후 저항		
				25°C	-30°C	유지율(%)	25°C	-30°C
실시예 A1	활물질 1	도전재 1	94/3/3	1.5	68.3	71.8	3.5	113.9
비교예 A1	활물질 1	도전재 4	94/3/3	2.4	78.2	43.6	13.4	126.8

* 1 60°C/2Ccc/2Ccc500 사이클

[0615]

표 4

	활물진	도전재	조성비	초기 저항		사이클 특성 ²⁾		사이클 ²⁾ 후 저항		저항 증가율(%)	
				25°C	-30°C	유지율(%)	25°C	-30°C	25°C	-30°C	
실시예 A2	활물진 2	도전재 1	92/5/3	1.2	42.5	79.5	2.3	67.1	192.4	158.1	
실시예 A3	활물진 2	도전재 2	92/5/3	1.3	43.5	77.2	2.8	75.4	213.8	173.4	
비교예 A2	활물진 2	도전재 5	92/5/3	1.3	50.4	63.4	3.3	92.0	246.4	182.7	
비교예 A3	비교 활물진 1	도전재 1	92/5/3	1.7	50.2	84.9	4.1	75.0	248.0	149.3	
실시예 A4	활물진 3	도전재 3	92/5/3	1.2	42.0	87.6	2.1	55.0	169.9	131.1	
실시예 A5	활물진 3+ 도전재 3 (메카노케미컬 처리)	도전재 5	92/5/3	1.3	49.1	85.6	2.6	70.4	194.7	143.4	
비교예 A4	활물진 3	도전재 5	92/5/3	1.2	42.8	71.4	2.5	77.0	207.4	179.7	

*2 및 *3 60°C/1Ccv/1Ccc200 사이클

[0616]

[0617] <극관 강도 측정>

[0618] 정극 극관 강도 측정으로서 HEIDON 사 제조 트라이보기어를 사용하여 굵기 강도 시험을 실시하였다. 샘플에 는 프레스 전의 도포막을 사용하고, 탐침으로서 선단 직경 0.3 mm 의 사파이어 침을 사용하였다. 하중을 변화시키면서 샘플을 이동시켜, 절삭 가루가 발생하기 시작하는 점의 하중을 강도로 하였다.

[0619] 극관 강도 시험 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

	활물질	도전재	조성비	극판 강도(gf)
실시예 A1	활물질 1	도전재 1	94/3/3	90
비교예 A1	활물질 1	도전재 4	94/3/3	80
실시예 A2	활물질 2	도전재 1	92/5/3	170
실시예 A3	활물질 2	도전재 2	92/5/3	145
비교예 A2	활물질 2	도전재 5	92/5/3	40
비교예 A3	비교 활물질 1	도전재 1	92/5/3	50
실시예 A4	활물질 3	도전재 3	92/5/3	240
실시예 A5	활물질 3 + 도전재 3 메카노케미컬 처리	도전재 4	92/5/3	110
비교예 A4	활물질 3	도전재 5	92/5/3	25

[0620]

[0621] 표 5 로부터 동일한 활물질을 사용한 실시예와 비교예를 비교하면, 실시예는 분명하게 비교예보다 초기 저항이 나 사이클 후 저항 등의 출력 특성과 사이클 특성의 양방이 우수한 것을 알 수 있다.

[0622] 또, 표 5 로부터 동일한 활물질을 사용한 실시예와 비교예를 비교하면, 실시예는 분명하게 비교예보다 막 강도가 향상되는 것을 알 수 있다.

[0623] 즉, 본 발명의 정극은 종래의 정극보다 극판 강도가 높아져, 출력 특성과 사이클 특성의 양방이 동시에 향상되는 것을 알 수 있다. 또, 사이클 전후의 저항의 증가율도 억제되는 것을 알 수 있다.

[0624] <실시예 B1 ~ B2, 비교예 B1 ~ B2>

[0625] (활물질의 합성)

[0626] Li_2CO_3 , NiCO_3 , Mn_3O_4 , CoOOH , H_3BO_3 , WO_3 을 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{B} : \text{W} = 1.15 : 0.45 : 0.45 : 0.10 : 0.0025 : 0.015$ 의 몰비가 되도록 칭량하고, 혼합한 후, 이것에 순수를 첨가하여 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 교반하면서, 순환식 매체 교반형 습식 분쇄기를 사용하여 슬러리 중의 고형분을 메디안 직경 $0.5 \mu\text{m}$ 로 분쇄하였다.

[0627] 다음으로, 이 슬러리 (고형분 함유량 50 중량%, 점도 5500 cp) 를 4 유체 노즐형 스프레이 드라이어 (후지사키 전기 (주) 제조 : MDP-690 형) 를 사용하여 분무 건조시켰다. 또, 건조 입구 온도는 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다. 스프레이 드라이어에 의해 분무 건조시켜 얻어진 입자상 분말의 메디안 직경은 $17 \mu\text{m}$ 였다. 이 분말을 알루미나제 소성 사발에 주입하고, 공기 분위기하, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 소성 (승강온 속도 $7.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 한 후, 추가로 $1125 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3.5 시간 소성 (승강온 속도 $7.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 한 후, 해쇄하여, 조성이 $\text{Li}_{1.15}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.10})\text{O}_2$ 의 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트 복합 산화물 ($x = 0.1$, $y = 0.00$, $z = 0.15$) 을 얻었다. 이 평균 1 차 입경은 $1 \mu\text{m}$ 이고, 메디안 직경은 $10.0 \mu\text{m}$, 부피 밀도는 2.1 g/cc , BET 비표면적

은 1.0 m²/g 이었다.

[0628] 또, 본 시료에 대해, 표면 증강 라만 스펙트럼 (SERS) 측정을 실시한 결과, 900 cm⁻¹ 부근에 피크 톱을 갖고 있는 것을 확인하였다. 또, 그 반치폭은 78 cm⁻¹ 이었다. 600 ± 50 cm⁻¹ 부근의 피크 강도에 대한 800 cm⁻¹ 이상, 1000 cm⁻¹ 이하의 피크 강도는 0.65 였다.

[0629] 또한, XPS 에 의해 표면의 B 및 W 농도를 측정하고, 주입한 조성비로부터 전체의 B 및 W 농도를 계산하여, 그것들을 비교한 결과, B 에 대해서는 50 배, W 에 대해서는 10 배였다.

[0630] [슬러리의 조정 (실시에 및 비교예)]

[0631] (실시에 B1)

[0632] 제조한 정극 활물질에 도전재, 결합재 및 NMP 를 아와토리 렌타로 교반 탈포기 (THINKY 제조) 를 사용하여 혼합하여, 정극 슬러리를 조제하였다.

[0633] 도전재로서 HIBLACK 40 B1 (에보닉 데구사 재팬 제조), 결합재로서 PVdF 결합재 #1120 (쿠레하 제조) 을 사용하여 정극 활물질/도전재/결합재가 중량비로 92/5/3 이 되도록 칭량하였다. 단, PVdF 결합재 #1120 에 대해서는, NMP 중에 용해시켜 둔 고형분이 정극 슬러리의 전체 고형분 중량에 대해 3 wt% 가 되도록 칭량하였다.

[0634] 혼합의 순서로는, 먼저 도전재와 NMP 를 혼합하고, 이어서 결합재를 혼합하며, 마지막으로 정극 활물질을 혼합하였다. 전체 공정 모두 혼합은 1000 rpm 으로 3 분간 실시하였다. 또한, 도전재와 최초로 혼합하는 NMP 는 PVdF 결합재로부터 반입되는 NMP 량도 포함하여 정극 슬러리의 최종적인 N/V 비가 60 % 가 되도록 칭량하였다.

[0635] (실시에 B2)

[0636] 도전재로서 분말상 아세틸렌 블랙 (닛폰 화학 공업 제조), 결합재로서 PVdF 결합재 #7208 (쿠레하 제조) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 B1 과 동일한 방법으로 정극 슬러리를 조제하였다.

[0637] (비교예 B1)

[0638] 결합재로서 PVdF 결합재 #1710 (쿠레하 제조) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 B1 과 동일한 방법으로 정극 슬러리를 조제하였다.

[0639] (비교예 B2)

[0640] 결합재로서 PVdF 결합재 #7208 (쿠레하 제조) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 B1 와 동일한 방법으로 정극 슬러리를 조제하였다.

[0641] [슬러리의 탄성 변화 거동의 측정]

[0642] 조제한 슬러리에 있어서의 탄성 변화 거동을 레오미터 (Rheometric Scientific 제조) 에 의해 측정하였다. 레오미터의 측정에 있어서는, Strain = 100 %, Frequency = 10 으로 설정하고, 조액 직후부터 15 분 후까지의 탄성 변화율을 측정하였다. 조제 직후의 슬러리에 있어서의 탄성 (A) 와, 조제 후 15 분 경과한 슬러리에 있어서의 탄성 (B) 를 비교하여 이하의 식 (1) 에 의해 변화율을 산출하였다.

[0643] 식 (1) $B/A \times 100$

[0644] 상기 실시예 B1, B2 및 비교예 B1, B2 에서 조제한 슬러리의 점도 거동 변화율을 식 (1) 에 의해 산출한 값을 표 6 에 나타낸다.

표 6

실시에 및 비교예에서 합성된 리튬 전이 금속계 화합물의 조성 및 물성값	도전재 비표면적 (m ² /g)	결착재 분자량	적산값	탄성 변화율 (%)
실시에B1	153	28	4284	112
실시에B2	69	63	4347	145
비교예B1	153	50	7650	겔화
비교예B2	153	63	9639	겔화(458)

[0645]

[0646] 표 6 으로부터, 실시예에서는 낮았던 점도 상승률이 비교예에서는 적산값과의 상관에서는 설명이 되지 않을 정도로 높아져 있는 것을 알 수 있다. 이것은 슬러리가 겔화된 것에 의한 것이다.

[0647] <실시예 C1 ~ C4, 비교예 C1 ~ C2>

[0648] (활물질 1 의 합성)

[0649] Li₂CO₃, NiCO₃, Mn₃O₄, CoOOH, H₃BO₃, WO₃ 을 Li : Ni : Mn : Co : B : W = 1.15 : 0.45 : 0.45 : 0.10 : 0.0025 : 0.015 의 몰비가 되도록 칭량하고, 혼합한 후, 이것에 순수를 첨가하여 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 교반하면서, 순환식 매체 교반형 습식 분쇄기를 사용하여 슬러리 중의 고형분을 메디안 직경 0.5 μm 로 분쇄하였다.

[0650] 다음으로, 이 슬러리 (고형분 함유량 50 중량%, 점도 5500 cp) 를 4 유체 노즐형 스프레이 드라이어 (후지사키 전기 (주) 제조 : MDP-690 형) 를 사용하여 분무 건조시켰다. 또, 건조 입구 온도는 200 °C 로 하였다. 스프레이 드라이어에 의해 분무 건조시켜 얻어진 입자상 분말의 메디안 직경은 17 μm 였다.

[0651] 이 분말을 알루미늄이제 소성 사발에 주입하고, 공기 분위기하, 650 °C 에서 2 시간 소성 (승강온 속도 7.7 °C / min) 한 후, 추가로 1125 °C 에서 3.5 시간 소성 (승강온 속도 7.7 °C / min) 한 후, 해쇄하여, 조성이 Li_{1.15}(Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10})O₂ 의 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트 복합 산화물 (x = 0.1, y = 0.00, z = 0.15) 을 얻었다. 이 평균 1 차 입경은 1 μm 이고, 메디안 직경은 10.0 μm, 5 μm 이하의 입자의 적산 분율은 22.2

%, 부피 밀도는 2.1 g/cc, BET 비표면적은 1.0 m²/g, 안식각은 53° 였다.

- [0652] 또, 본 시료에 대해, 표면 증강 라만 스펙트럼 (SERS) 측정을 실시한 결과, 900 cm⁻¹ 부근에 피크 톱을 갖고 있는 것을 확인하였다. 또, 그 반치폭은 78 cm⁻¹ 이었다. 600 ± 50 cm⁻¹ 부근의 피크 강도에 대한 800 cm⁻¹ 이상, 1000 cm⁻¹ 이하의 피크 강도는 0.65 였다.
- [0653] 또한, XPS 에 의해 표면의 B 및 W 농도를 측정하고, 주입한 조성비로부터 전체의 B 및 W 농도를 계산하여, 그것들을 비교한 결과, B 에 대해서는 50 배, W 에 대해서는 10 배였다.
- [0654] (활물질 2 의 합성)
- [0655] Li₂CO₃, NiCO₃, Mn₃O₄, CoOOH, H₃BO₃, WO₃, Li₂SO₄ 를 Li : Ni : Mn : Co : B : W : S = 1.15 : 0.45 : 0.45 : 0.10 : 0.0025 : 0.015 : 0.0075 의 몰비가 되도록 칭량한 것 이외에는 활물질 1 과 마찬가지로 합성을 실시하였다. 얻어진 복합 산화물의 평균 1 차 입경은 1 μm 이고, 메디안 직경은 10.9 μm, 5 μm 이하의 입자의 적산 분율은 17.1 %, 부피 밀도는 1.9 g/cc, BET 비표면적은 1.0 m²/g, 안식각은 51° 였다.
- [0656] (활물질 3 의 합성)
- [0657] 활물질 1 과 마찬가지로 분무 건조시켜 얻어진 분말을 알루미늄제 소성 사발에 주입하고, 공기 분위기하, 650 °C 에서 2 시간 소성 (승강온 속도 7.7 °C /min) 한 후, 추가로 1150 °C 에서 3.5 시간 소성 (승강온 속도 7.7 °C /min) 한 후, 해쇄하여, 조성이 Li_{1.15}(Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10})O₂ 의 층상 구조를 갖는 리튬니켈망간코발트 복합 산화물 (x = 0.1, y = 0.00, z = 0.15) 을 얻었다. 이 평균 1 차 입경은 1 μm 이고, 메디안 직경은 9.9 μm, 5 μm 이하의 입자의 적산 분율은 16.6 %, 부피 밀도는 2.7 g/cc, BET 비표면적은 0.5 m²/g, 안식각은 48° 였다.
- [0658] 리튬 천이 금속계 화합물 분체의 조성 및 물성값을 표 7 에 나타낸다.

표 7

	조성 Ni/Mn/Co (mol/l)	D50 (μ m)	5 μ m 적산 (%)	체적 저항률 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	비표면적 (m^2/g)	부피 밀도 (g/cm^3)	안식각 (도)
활물질 1	45/45/10	10.0	22.2	3.68E+06	1.0	2.1	53
활물질 2	45/45/10	10.9	17.1	7.17E+05	1.0	1.9	51
활물질 3	45/45/10	9.9	16.6	2.70E+06	0.5	2.7	48

[0659]

[0660] [도전재]

[0661] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 도전재의 종류와 물성은 하기 표 8 과 같다.

표 8

	도전재 1	도전재 2
질소 흡착 비표면적	169	68
DBP 흡수량	173	164
24M4DBP 흡수량	134	125
Lc	13.8	35
탈수소량	1.05	0.32
Dmod	98	146
D1/2	65	192
Dmod/24M4DBP	0.73	1.17
D1/2/24M4DBP	0.48	1.54
분체 저항	0.312	0.406
CTAB 흡착 비표면적	128	70
흡산소 관능기 밀집도	2.23	3.44
평균 입경	21	36

[0662]

[0663] 실시예에 사용한 도전재 1 은 오일 퍼니스법에 의해 제조된 것이며, 도전재 2 는 시판품 (덴키 화학 공업사 제조 아세틸렌 블랙) 으로, 종래의 리튬 전지용 정극의 도전재로서 일반적으로 사용되는 것이다.

[0664] 또한, 도전재의 물성은 상기 기재된 방법에 따라 (1500 °C × 30 분) 탈수소량, 24M4DBP 흡수량, 질소 흡착 비표면적 (N₂SA), 결정자 사이즈 (Lc), DBP 흡수량을 구하였다.

[0665] [시험용 셀의 제조]

[0666] 시험용 셀은 이하와 같이 제조하였다.

[0667] <도전재와 활물질의 종류와 조합>

[0668] 실시예 및 비교예에 있어서의 정극의 도전재와 활물질의 종류와 조합은 이하와 같다.

[0669] 실시예 C1 도전재 1/활물질 1

[0670] 실시예 C2 도전재 1/활물질 2

[0671] 비교예 C1 도전재 1/활물질 3

[0672] 실시예 C3 도전재 2/활물질 1

[0673] 실시예 C4 도전재 2/활물질 2

[0674] 비교예 C2 도전재 2/활물질 3

[0675] <정극의 제조>

[0676] <실시예 C1>

- [0677] 먼저, 정극 활물질 1 및 도전재 1 을 사용하여 결합재 (PVdF/NMP 용액 ; 쿠레하 화학 공업사 제조 KF 폴리머 #1120) 를, 중량 비율로 활물질 : 도전재 : PVdF (고형분으로서) = 92 : 5 : 3 이 되도록 칭량 혼합하고, 또한 용매 NMP 를 고형분 약 50 중량% 가 되도록 첨가하여 자전 공전식 혼합기를 사용하여 균일한 슬러리로 하였다. 다음으로, 이 슬러리를 롤 코터로 집전체로서의 알루미늄박 (두께 15 μm) 상에 도포·건조를 실시하였다. 겉보기 중량은 15.2 mg/cm² 였다. 이 도포막을 롤 프레스를 사용하여 2.9 mg/cm² 로 하였다.
- [0678] <실시에 C2>
- [0679] 정극 활물질로서 활물질 2 를 사용한 것 이외에는 실시예 C1 과 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0680] <비교예 C1>
- [0681] 정극 활물질로서 활물질 3 을 사용한 것 이외에는 실시예 C1 과 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0682] <실시에 C3>
- [0683] 도전재로서 도전재 2, 결합재로서 PVdF/NMP 용액 ; 쿠레하 화학 공업사 제조 KF 폴리머 #7208 을 사용한 것 이외에는 실시예 C1 과 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0684] <실시에 C4>
- [0685] 정극 활물질로서 활물질 2 를 사용한 것 이외에는 실시예 C3 과 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0686] <비교예 C2>
- [0687] 정극 활물질로서 활물질 3 을 사용한 것 이외에는 실시예 C3 과 동일하게 하여 정극을 얻었다.
- [0688] <부극의 제조>
- [0689] 부극 활물질로서 평균 입자경 8 ~ 10 μm 의 흑연 분말 ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$), 결합재로서 카르복시메틸셀룰로오스 및 스티렌부타디엔 공중합체를 각각 사용하여 이들을 중량비로 98 : 1 : 1 의 비율로 칭량하고, 이것을 수중에서 혼합하여 부극 합제 슬러리로 하였다. 이 슬러리를 10 μm 두께의 구리박의 편면에 도포하고, 건조시켜 용매를 증발시킨 후, 밀도가 1.45 g/cm³ 가 되도록 프레스 처리를 하여, 3 cm \times 4 cm 로 슬릿한 것을 부극으로 하였다. 이 때, 전극 상의 부극 활물질의 양은 약 103 mg 이 되도록 조절하였다.
- [0690] <라미네이트 셀의 제조>
- [0691] 시험용의 전지 셀은 모두 라미네이트 셀을 사용하였다.
- [0692] 상기 정극, 부극과의 사이에 세퍼레이터를 넣고, 전해액을 적당량 첨가하여 탈기 시일을 실시함으로써 제조하였다.
- [0693] 전해액으로는 EC (에틸렌카보네이트) : DMC (디메틸카보네이트) : EMC (에틸메틸카보네이트) = 3 : 3 : 4 (체적비) 의 용매에 LiPF₆ 을 1 mol/l 로 용해한 전해액을 사용하고, 세퍼레이터에는 두께 25 μm 의 다공성 폴리에틸렌 필름을 사용하였다.
- [0694] 또한, 전지 제조용 부재는 진공 건조시키고, 전지의 제조는 모두 드라이 룸 (노점 -45 $^{\circ}\text{C}$) 중에서 실시하여, 수분의 영향을 받지 않게 하였다.
- [0695] [정극 및 부극의 용량 결정]
- [0696] 정극 및 부극의 용량은 다음과 같이 하여 결정하였다.
- [0697] <부극의 초기 충전 용량 Qf>
- [0698] 먼저, 상기 부극의 초기 충전 용량 Qf (c) (mAh/g) 를 결정하기 위해, 부극을 시험극, 대극을 Li 금속박으로 CR2032 형 코인 셀을 조립하고, 활물질 중량당 전류 밀도 0.2 mA/cm² 로 부극에 리튬 이온을 흡장시키는 방향, 즉
- [0699]
$$\text{C (흑연)} + x\text{Li} \rightarrow \text{C} \cdot \text{Li}_x$$
- [0700] 로 나타내는 반응이 일어나도록 정전류를 흘리고, 또한 리튬 금속이 석출되지 않게 3 mV 에 도달한 시점에서 정전압으로 전환하며, 전류가 약 0.05 mA 가 된 시점에서 정지시켜, 토탈로 흐른 전기량으로부터 초기 충전 용량

Qf (c) 를 구하였다.

[0701] 본 실시예에 사용한 부극은 초기 충전 용량 Qf (c) 가 390 mAh/g 이었다.

[0702] <정극의 초기 충전 용량 Qs (c) 와 초기 방전 용량 Qs (d)>

[0703] 상기 정극의 초기 충전 용량 Qs (c) (mAh/g) 와 초기 방전 용량 Qs (d) (mAh/g) 를 구하기 위해, 상기 정극을 시험극, 대극을 Li 금속박으로 CR2032 형 코인 셀을 조립하고, 활물질 중량당 전류 밀도가 0.2 mA/cm² 로 정극으로부터 리튬 이온이 방출되는 방향, 즉

[0704]
$$\text{LiMeO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-m}\text{MeO}_2 + m\text{Li} \text{ (Me 는 천이 금속의 의미)}$$

[0705] 로 나타내는 충전 반응이 일어나도록 정전류를 흘리고, 4.2 V 에 도달한 시점에서 정지시켜, 충전시에 흐른 전기량으로부터 초기 충전 용량 Qs (c) 를 구하였다.

[0706] 또한 계속해서, 0.2 mA/cm² 의 전류 밀도로 정극에 리튬 이온이 흡장되는 방향, 즉

[0707]
$$\text{Li}_{1-a}\text{MeO}_2 + b\text{Li} \rightarrow \text{Li}_{1-a+b}\text{MeO}_2$$

[0708] 로 나타내는 방전 반응이 일어나도록 정전류를 흘리고, 3.0 V 에 도달한 시점에서 정지시켜, 방전시에 흐른 전기량으로부터 초기 방전 용량 Qs (d) 를 구하였다.

[0709] 본 실시예에 사용한 정극은 활물질 1 이 초기 충전 용량 Qs (c) = 168 mAh/g, 초기 방전 용량 Qs (d) = 139 mAh/g, 활물질 2 가 초기 충전 용량 Qs (c) = 166 mAh/g, 초기 방전 용량 Qs (d) = 146 mAh/g 이었다.

[0710] [전지 평가 (특성 판정 시험)]

[0711] <사이클 특성 평가 (수명 시험)>

[0712] 먼저, 25 °C 에서 초기 컨디셔닝으로서 이 코인 셀 전지를 상한 4.2 V, 하한 3.0 V 로 0.2 C 의 정전류로 2 회 충방전하였다. 1 C 의 정의는 1 C = [Qs (d) × 정극 활물질 중량] (mA) 으로 하였다. 단, 2 사이클째의 방전 용량 (mAh) 을 다시 1 C (mA) 로서 재정의하고, 사이클 시험시의 전류값의 설정에 사용하였다.

[0713] 사이클 특성 평가는 상한 4.2 V, 하한 3.0 V 인 1 C 의 정전류 충방전 사이클을 실시하였다. 충전시에는 4.2 V, 1 C 로 정전압에 의해 충전을 실시하고, 방전시에는 1 C 로 정전류에 의해 방전하며, 충전 종료와 방전 종료 사이에는 10 분간 휴지시켰다.

[0714] 전지 평가 결과를 표 9 에 정리하여 나타낸다.

표 9

	활물 질	도전재	사이클 특성		사이클 전후의 저항 증가율 (%)	
			유지율 (%)		25°C	-30°C
실시예C1	활물 질1	도전재1	87.7		167.2	144.1
실시예C2	활물 질2	도전재1	88.0		140.7	135.3
비교예C1	활물 질3	도전재1	79.8		196.5	167.2
실시예C3	활물 질1	도전재2	71.4		206.0	181.0
실시예C4	활물 질2	도전재2	68.7		190.9	180.4
비교예C2	활물 질3	도전재2	63.4		245.8	183.7

[0715]

[0716] 표 9 로부터 동일한 도전재를 사용한 실시예와 비교예를 비교하면, 실시예는 분명하게 비교예보다 사이클 용량 유지와 사이클 출력 유지의 양방이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0717] 즉, 본 발명에 있어서의 2 차 입자 표면 조도가 큰 정극 활물질, 즉 안식각이 큰 정극 활물질은 도전재와의 접합이 강고해져, 사이클 용량 유지와 사이클 출력 유지의 양방이 동시에 향상되는 것을 알 수 있다.

[0718] 본 발명을 상세하게 또 특정의 실시양태를 참조하여 설명했는데, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 여러 가지 변경이나 수정을 추가할 수 있음은 당업자에게 있어 분명하다. 본 출원은 2010년 7월 16일 출원의 일본 특허 출원 (일본 특허출원 2010-161815) 에 기초하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0719] 산업상의 이용가능성

[0720] 본 발명의 리튬 천이 금속계 복합 산화물 분체를 사용한 리튬 2 차 전지의 용도는 특별히 한정되지 않고, 공지된 각종 용도에 사용하는 것이 가능하다. 구체예로는, 노트 PC, 펜 입력 PC, 모바일 PC, 전자 북 플레이어, 휴대 전화, 휴대 팩스, 휴대 카피, 휴대 프린터, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 텔레비전, 헨디 클리너, 포터블 CD, 미니 디스크, 트랜시버, 전자 수첩, 전자식 탁상 계산기, 메모리 카드, 휴대 테이프 레코더, 라디오, 백업 전원, 모터, 조명 기구, 완구, 게임 기기, 시계, 스트로브, 카메라, 페이스 메이커, 전동 공구, 자동차용 동력원, 궤도 차량 동력원, 인공 위성용 동력원 등을 들 수 있다.