(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월15일
(11) 등록번호 10-2443307
(24) 등록일자 2022년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *C01G 45/12* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/54 (2013.01)
C01G 45/1242 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7022064
(22) 출원일자(국제) 2018년01월17일
심사청구일자 2020년11월02일
(85) 번역문제출일자 2019년07월26일
(65) 공개번호 10-2019-0127671
(43) 공개일자 2019년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050044
(87) 국제공개번호 WO 2018/132903
국제공개일자 2018년07월26일
(30) 우선권주장
62/447,598 2017년01월18일 미국(US)
62/483,777 2017년04월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2013120752 A*
JP2007119340 A*
CN104078659 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
나노 원 머티리얼즈 코포레이션.
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
(72) 발명자
웡, 아나벨
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
호드긴스, 카메론
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최덕규

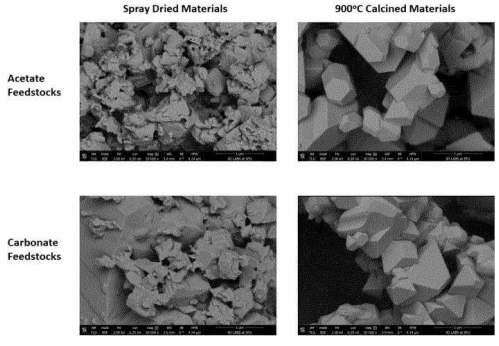
전체 청구항 수 : 총 52 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 배터리 양극 소재 전구체의 단일 단계 합성**

(57) 요 약

본 발명은 특히 전지에 사용하기위한 리튬 이온 양극 재료를 제조하기위해 개선된 방법을 제공한다. 상기 방법은 양극 산화물 전구체 및 다중-카르복실산의 형성에 적합한 제1 금속의 분해가능한 공급원료를 포함하는 제1 용액을 형성하는 단계를 포함한다. 분해가능한 공급원료는 분해되어 용액 중에 제1 금속 염을 형성하고, 여기서 제1 금속 염은 탈양성자화된 다중-카르복실산의 염으로서 침전되어 산화물 전구체를 형성한다. 산화물 전구체는 가열되어 리튬 이온 양극 재료를 형성한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
C01P 2004/03 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)

(72) 발명자
파쉬리, 엘라흐 타라이
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
네스바데라니, 파행
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
레이드, 오'라이언
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
메타, 션
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
캠프벨, 스테판 에이.
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575
펭, 잉지
캐나다, 브리티쉬 콜럼비아 브이3엔 4브이1, 버나비, 거번먼트 스트리트, 101비 - 8575

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극 산화물 전구체 및 다중-카르복실 산의 형성에 제1 금속의 제1 소화가능한 공급 원료를 포함하고, 상기 제1 소화가능한 공급 원료가 탄산 리튬, 탄산 망간 및 탄산 니켈 중 적어도 하나를 포함하는 제1 용액을 형성하고;

상기 제1 소화가능한 공급 원료를 소화시켜 용액 중에 제1 금속염을 형성하고, 상기 제1 금속염은 탈양성자화된 상기 다중-카르복실 산의 염으로서 침전되어 산화물 전구체를 형성하고; 그리고

상기 산화물 전구체를 가열하여 리튬 이온 양극 소재를 형성하는;

단계를 포함하고,

상기 리튬 이온 양극 소재가 하기 화학식 I로 정의되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법:

$$LiNi_xMn_yCo_zE_eO_4 \qquad \text{화학식 I}$$

상기식에서, E는 도펀트이고;

x+y+z+e=2이고; 그리고

$0 \leq e \leq 0.2$.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 소화가능한 공급 원료가 탄산 리튬, 탄산 망간 및 탄산 니켈을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 소화가능한 공급 원료가 코발트 카보네이트 또는 알루미늄 하이드록사이드 중 최소한 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다중-카르복실 산이 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 시트르산, 락트산, 옥살로아세트산, 푸마르산 및 말레산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 다중-카르복실 산이 옥살산인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화학식 I이 스피넬(spinel) 결정 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, x 또는 y 어느 것도 0이 아닌 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재가 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재가 화학식 $LiNi_xMn_yO_4$로 정의되고, $0.5 \leq x \leq 0.6$ 및 $1.4 \leq y \leq 1.5$인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, $0.5 \leq x \leq 0.55$ 및 $1.45 \leq y \leq 1.5$인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재는 Mn 대 Ni의 몰비가 3 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 리튬 양극 소재는 Mn 대 Ni의 몰비가 2.33 이상 3 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재는 Mn 대 Ni의 몰비가 2.64 이상 3 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 도펀트가 Al, Gd, Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, V, Bi, Nb 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 도펀트가 Al 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 17

양극 산화물 전구체 및 다중-카르복실 산의 형성에 제1 금속의 제1 소화가능한 공급 원료를 포함하고, 상기 제1 소화가능한 공급 원료가 탄산 리튬, 탄산 망간 및 탄산 니켈 중 적어도 하나를 포함하는 제1 용액을 형성하고;

상기 제1 소화가능한 공급 원료를 소화시켜 용액 중에 제1 금속염을 형성하고, 상기 제1 금속염은 탈양성자화된 상기 다중-카르복실 산의 염으로서 침전되어 산화물 전구체를 형성하고; 그리고

상기 산화물 전구체를 가열하여 리튬 이온 양극 소재를 형성하는;

단계를 포함하고,

상기 리튬 이온 양극 소재가 하기 화학식 II로 정의되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법:

$$LiNi_aMn_bX_cG_dO_2 \qquad \text{화학식 II}$$

상기식에서, G는 도펀트이고;

X는 Co 또는 Al이고;

a+b+c+d=1이고;

$0.5 \leq a \leq 0.9$; 그리고

$0 \leq d \leq 0.1$.

청구항 18

삭제

청구항 19

제17항에 있어서, $0.58 \leq a \leq 0.62$ 또는 $0.78 \leq a \leq 0.82$인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 20

제17항에 있어서, a=b=c인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 가열이 공기 중에서 행해지는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 양극 산화물 전구체가 코어(core)를 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 가열 전에,

추가의 양극 산화물 전구체 및 제2 멀티-카복실산의 형성에 제2 금속의 제2 소화가능한 공급 원료를 형성하고;

그리고

상기 제2 소화가능한 공급 원료를 소화하여 제2 금속염을 형성하고, 상기 제2 금속염은 상기 코어 상에 쉘(shell)로서 침전되는;

단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 제2 금속은 상기 제1 금속 및 제2 금속의 총 몰수의 10몰% 이하를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 제2 금속은 상기 제1 금속 및 제2 금속의 총 몰수의 5몰% 이하를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 제2 금속은 상기 제1 금속 및 제2 금속의 총 몰수의 1몰% 이하를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 27

제23항에 있어서, 상기 제2 금속은 Ni, Mn, Co, Al, Gd, Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, V, Bi, Nb 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 28

제23항에 있어서, 상기 제2 공급 원료는 Al을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 제1 소화가능한 공급 원료는 Ni 및 Mn을 제1 몰비로 포함하고, 상기 제2 소화가능한 공급 원료는 Ni 및 Mn을 제2 몰비로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 제1 몰비 및 상기 제2 몰비가 서로 상이한 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 제1 몰비는 제2 몰비보다 더 큰 Ni 대 Mn의 몰비를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 32

탄산 리튬, 탄산 망간 및 탄산 니켈을 옥살산과 반응시켜 $CO_{2(g)}$ 및 $H_2O_{(l)}$를 유리시켜 옥살산 리튬, 옥살산 망간 및 옥살산 니켈을 포함하는 침전물을 형성시켜 산화물 전구체를 형성시키는 단계; 및

상기 산화물 전구체를 가열하여 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 탄산 망간과 상기 탄산 니켈은 제1 몰비로 존재하고, 상기 산화물 전구체는 코어를 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 탄산 리튬, 탄산 망간 및 탄산 니켈을 제2 비율로 포함하는 제2 슬러리를 형성하는 단계; 및

상기 코어 상에 옥살산 망간 및 옥살산 니켈의 쉘(shell)을 침전시키고, 상기 쉘 중의 옥살산 망간 및 상기 옥살산 니켈은 상기 제2 비율로 존재하는 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 제2 슬러리는 도펀트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 도펀트는 Al, Gd, Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Mg, Cr, Fe, Zn, Cu, V, Bi, Nb 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 37

제34항에 있어서, 상기 제2 슬러리가 Al을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 38

제34항에 있어서, 상기 쉘 내의 총 옥살산 망간 및 옥살산 니켈은 상기 산화물 전구체 내의 모든 옥살산 망간 금속 및 옥살산 니켈의 합계의 10몰% 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 39

제32항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재는 화학식 I로 정의되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법:

$$LiNi_xMn_yCo_zE_eO_4 \qquad \text{화학식 I}$$

상기식에서, E는 도펀트이고;

x+y+z+e=2이고; 그리고

0≤e≤0.1.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 화학식 I이 스피넬(spinel) 결정 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 41

제39항에 있어서, x 또는 y 어느 것도 0이 아닌 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 42

제39항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재가 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 43

제39항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재가 화학식 $LiNi_xMn_yO_4$로 정의되고, 0.5≤x≤0.6 및 1.4≤y≤1.5인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 44

제43항에 있어서, 0.5≤x≤0.55 및 1.45≤y≤1.5인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 45

제39항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재는 Mn 대 Ni의 몰비가 3 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재는 Mn 대 Ni의 몰비가 2.33 이상 3 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 47

제46항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재는 Mn 대 Ni의 몰비가 2.64 이상 3 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 48

제39항에 있어서, 상기 도펀트가 Al, Gd, Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Mg, Cr, Fe, Cu, Zn, V, Bi, Nb 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 49

제48항에 있어서, 상기 도펀트가 Al 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 50

제32항에 있어서, 상기 리튬 이온 양극 소재가 하기 화학식 II로 정의되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법:

$$LiNi_aMn_bX_cG_dO_2 \qquad \text{화학식 II}$$

상기식에서, G는 도펀트이고;

X는 Co 또는 Al이고;

a+b+c+d=1이고; 그리고

$0 \leq d \leq 0.1$.

청구항 51

제50항에 있어서, $0.5 \leq a \leq 0.9$인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 52

제51항에 있어서, $0.58 \leq a \leq 0.62$ 또는 $0.78 \leq a \leq 0.82$인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 53

제50항에 있어서, a=b=c인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 54

제32항에 있어서, 상기 가열이 공기, 산소 또는 이들의 혼합 상태에서 행해지는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법.

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] [0001] 본 출원은 2017년 1월 18일에 출원된 계류중인 미국 가특허출원 제62/447,598호 및 2017년 4월 10일에 출원된 계류중인 미국 가특허출원 제62/483,777호에 대한 우선권을 주장하고, 상기 가특허 출원들은 모두 본원에 참조로 통합된다.

배 경 기 술

[0003] 배경

[0004] [0002] 본 출원은 배터리용 리튬 이온 양극(lithium ion cathode)의 미세 및 초미세 분말 및 나노분말을 형성하는 개선된 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 리튬 이온 배터리 양극에 관한 것이고, 재료의 낭비를 최소화하고 소결 및 소성과 같은 후속 단계들에 해로운 공정 단계들을 감소시키면서 스피넬(spinel) 소재 및 다른 첨단 소재를 제조하는 효율적인 방법에 관한 것이나, 이에 제한되지 않는다.

[0005] [0003] 배터리의 개선에 대한 요구가 항상 존재한다. 배터리에 대한 두 가지의 기본 용도가 있는데, 한 가지는 정지 용도(stationary application)이고 다른 하나는 모바일 용도(mobile application)이다. 정지 및 모바일 용도 모두의 경우 증가된 저장 용량, 더욱 긴 배터리 수명, 완전 충전(full charge)에 더욱 빠르게 도달하기 위한 능력, 및 더욱 적은 비용에 대한 요구가 있다. 리튬 금속 산화물 양극(cathode)을 포함하는 리튬 이온 배터리는 대부분의 용도에 적합한 배터리로서 매우 유리하고, 다양한 용도에서 호의적이었다. 여전히, 리튬 이온 배터리의 특히 저장 능력, 재충전 시간, 비용 및 저장 안정성의 개선이 요구되고 있다. 본 발명은 주로 스피넬 결정 형태 또는 암염(rock-salt) 결정 형태의 리튬 이온 배터리 및 이의 제조 방법의 개선에 주로 집중된다.

[0006] [0004] 암염 결정 형태의 리튬 및 전이 금속계 양극을 포함하는 리튬 이온 배터리의 제조는 미국특허 제9,136,534호, 제9,159,999호 및 제9,478,807호, 및 미국특허출원공개 제2014/0271413호, 제2014/0272568호 및 제2014/0272580호에 기재되어 있고, 이들 특허 및 특허출원은 본원에 참조로 통합된다. 암염 결정 형태를 갖는 양극 소재는 하기 일반식을 갖는다:

[0007] $LiNi_aMn_bX_cO_2$

[0008] 상기식에서 X는 바람직하게는 Co 또는 Al이고 a+b+c=1 이다. X가 코발트인 경우 양극 소재를 편의상 NMC라고 하고, X가 알루미늄인 경우 양극 소재를 편의상 NCA라고 한다. 암염 결정 형태의 제조에서, 전이 금속은 화학양론적 당량의 탄산 리튬의 첨가에 의해 탄산염으로 침전되어 양극 소재 전구체(cathode material precursor)를 형성할 수 있다. 다음에, 상기 양극 소재 전구체는 소결되어 양극 소재를 형성한다.

[0009] [0005] 스피넬 결정 구조를 갖는 양극 소재는 하기 일반식을 갖는다:

[0010] $LiNi_xMn_yCo_zO_4$

[0011] 상기 식에서 x+y+z=2 이다. 스피넬에서 리튬 화학양론(lithium stoichiometry)은 전이 금속 화학양론의 절반이다. 따라서, 탄산 리튬으로부터 얻을 수 있는 탄산염은 양극 소재 전구체를 합성할 때 전이 금속을 침전시키기에 불충분하다. 과량의 탄산염의 첨가는 탄산나트륨이 사용될 때 나트륨과 같은 바람직하지 못한 반대이온의 도입을 통해서만 달성될 수 있거나, pH 조절을 복잡하게 하고 탄산 암모늄이 첨가될 때와 같이 불충분한 침전을 초래할 수 있다. 탄산리튬의 2배 화학량론적 과량이 원칙적으로 사용될 수 있고, 수성 상등액의 경사분리(decantation)를 통해 제거될 수 있지만, 이는 리튬 화학양론의 변화에 따른 전지 성능의 민감성으로 인해 바람직하지 않다.

[0012] [0006] 스피넬 및 암염 결정 구조의 리튬 이온 양극, 특히 리튬/망간/니켈계 양극을 제조하는 개선된 방법에 대

한 요구가 있어 왔다. 본 발명은 이러한 방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 발명의 요약

[0014] [0007] 본 발명의 목적은 리튬 이온 배터리용 양극(cathode)을 제조하는 개선된 방법을 제공함에 있다.

[0015] [0008] 본 발명의 목적은 소성되어 리튬 금속 산화물 양극을 형성하는 리튬 금속 산화물의 전구체를 형성하는 개선된 방법을 제공함에 있다.

[0016] [0009] 본 발명의 특별한 목적은 바람직하게는 NMC 및 NCA로부터 선택되는 암염 구조 또는 스피넬 결정 구조의 전이 금속계 양극을 포함하는 리튬 이온 배터리를 형성하기 위한 개선된 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0017] [0010] 본 발명의 특별한 특징은 산화물 전체에 걸쳐서 전이 금속 조성의 구배(gradient)를 포함하는 리튬 이온 금속 산화물 양극을 예측가능하고 재현가능하게 제조함으로써 코어(core)를 둘러싸는 부분과 같은 쉘(shell) 특성으로부터 코어에서와 같은 벌크(bulk) 특성의 변경을 가능하게 하는 능력이다.

[0018] [0011] 본 발명의 일 구체예는 다중 카르복시산(multi-carboxylic acid) 및 양극 산화물 전구체의 형성에 적합한 금속 염의 분해가능한 공급원료(digestible feedstock)를 포함하는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법으로서, 상기 분해가능한 공급원료를 분해시켜서 금속 염이 탈양자화(deprotonated) 다중 카르복시산의 염으로 침전되어 있는 용액 상태의 금속 염을 형성함으로써 산화물 전구체를 형성하고, 상기 산화물 전구체를 가열하여 상기 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

[0019] [0012] 또 다른 구체예는 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 방법으로서, 탄산 리튬, 탄산 마그네슘 및 탄산 니켈을 옥살산과 반응시키고 $CO_{2(g)}$ 및/또는 $H_2O_{(l)}$를 유리시켜서 옥살산 리튬, 옥살산 망간 및 옥살산 니켈을 포함하는 침전물을 형성하여 산화물 전구체를 형성하고, 상기 산화물 전구체를 가열하여 리튬 이온 양극 소재를 형성하는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0020] [0013] 도 1은 전이 금속 아세테이트(상부) 및 카보네이트(하부) 공급원료를 사용할 때 900℃에서 15시간 동안 소성된 옥살산염 분무 건조 전구체 및 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 물질의 SEM 현미경사진을 제공한다.

[0014] 도 2는 상이한 조건에서 물에서 탄산 망간과 옥살산의 반응으로부터 침전된 옥살산 망간 수화물의 X-선 회절(XRD) 패턴을 제공한다.

[0015] 도 3은 개선된 공정에 의해 형성된 스피넬 소재에 대하여 전압에 따른 비용량(specific capacity)의 개선을 설명한다.

[0016] 도 4는 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0017] 도 5는 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0018] 도 6은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0019] 도 7은 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0020] 도 8은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0021] 도 9는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0022] 도 10은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0023] 도 11은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0024] 도 12는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0025] 도 13은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0026] 도 14는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0027] 도 15는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0028] 도 16은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0029] 도 17은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0030] 도 18은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0031] 도 19는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0032] 도 20은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0033] 도 21은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0034] 도 22는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0035] 도 23은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0036] 도 24는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0037] 도 25는 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0038] 도 26은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0039] 도 27은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0040] 도 28은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0041] 도 29는 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0042] 도 30은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0043] 도 31은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0044] 도 32는 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0045] 도 33은 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0046] 도 34는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0047] 도 35는 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0048] 도 36은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0049] 도 37은 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0050] 도 38은 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0051] 도 39는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0052] 도 40은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0053] 도 41은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0054] 도 42는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0055] 도 43은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0056] 도 44는 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0057] 도 45는 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0058] 도 46은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0059] 도 47은 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0060] 도 48은 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0061] 도 49는 본 발명의 일 구체예의 XRD 패턴이다.

[0062] 도 50은 본 발명의 일 구체예의 SEM 현미경사진이다.

[0063] 도 51은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0064] 도 52는 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

[0065] 도 53은 본 발명의 일 구체예의 그래픽 표현이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 설명

[0022] [0066] 본 발명은 리튬 이온 배터리, 특히 리튬 이온 배터리의 양극(cathode)을 제조하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 리튬 이온 배터리에서 사용하기 위한 양극을 형성하기 위한 개선된 방법으로서, 상기 양극은 스피넬 결정 형태 또는 암염 형태이고 바람직한 암염 항태가 NMC 및 NCA 물질인, 방법에 관한 것이다.

[0023] [0067] 바람직한 구체예에서, 본 발명의 리튬 금속 화합물은 하기 화학식 I에 의해 정의되는 스피넬 결정 구조 또는 하기 화학식 II에 의해 정의되는 암염 결정 구조의 리튬 금속 화합물을 포함한다:

[0024] 화학식 I

[0025] $LiNi_xMn_yCo_zE_wO_4$

[0026] 상기 식에서, E는 선택적인 도펀트(optional dopant)이고, x+y+z+w=2 이고 w<0.2 이고;

[0027] 화학식 II

[0028] $LiNi_aMn_bX_cG_dO_2$

[0029] 상기 식에서, G는 선택적인 도펀트이고, X는 Co 또는 Al이고, a+b+c+d=1 이고, d≤0.1 이다.

[0030] [0068] 바람직한 구체예에서, 상기 화학식 I의 스피넬 결정 구조는 0.5≤x≤0.6; 1.4≤y≤1.5, 및 z≤0.9를 갖는다. 더욱 바람직하게는 0.5≤x≤0.55, 1.45≤y≤1.5 및 z≤0.05 이다. 바람직한 구체예에서, x 및 y는 0이 아니다. 화학식 I에서, Mn/Ni 비는 3 이하, 바람직하게는 적어도 2.33 내지 3 미만, 가장 바람직하게는 적어도 2.6 내지 3 미만이다.

[0031] [0069] 바람직한 구체예에서, 화학식 II의 암염 결정 구조는 NMC 622에 의해 표현된 것으로 0.5≤a≤0.9, 더욱 바람직하게는 0.58≤a≤0.62 이고 NMC 811에 의해 표현된 것으로 0.78≤a≤0.82인 고니켈(high nickel) NMC 이다. 바람직한 구체예에서, NMC 111에 의해 표현된 것으로 a=b=c 이다.

[0032] [0070] 본 명세서 전체의 화학식들에서, 리튬은 음극(anode)과 양극(cathode) 사이에서 리튬이 이동한다는 것을 이해하면서 전하의 균형을 맞추는 것으로 화학양론적으로 정의된다. 따라서, 임의의 주어진 시간에서 양극은 상대적으로 리튬이 풍부하거나 상대적으로 리튬이 고갈될 수 있다. 리튬이 고갈된 양극에서 리튬은 화학량론적 균형의 아래에 놓이게 되고 충전시 리튬은 화학량론적 균형의 위에 있을 수 있다. 마찬가지로, 본 명세서 전체에 걸쳐서 열거된 공식(formulation)에서, 금속은 그 금속이 원소 분석에 의해 결정된 바와 같이 약간 풍부하거나 약간 고갈될 수 있다는 것을 이해하면서 전하 균형으로 표시되는데, 완벽하게 균형잡힌 화학 양론을 실제적으로 공식화할 수 없기 때문이다.

[0033] [0071] 도펀트는 전자 전도성 및 안정성과 같은 산화물의 특성을 향상시키기 위해 첨가될 수 있다. 상기 도펀트는 바람직하게는 주요성분인 니켈, 망간 및 선택적인 코발트 또는 알루미늄과 함께 첨가되는 치환 도펀트(substitutional dopant)이다. 상기 도펀트는 산화물의 10몰% 이하, 바람직하게는 5몰% 이하를 나타내는 것이 바람직하다. 바람직한 도펀트로는 Al, Gd, Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Mg, Cr, Cu, Fe, Zn, V, Bi, Nb 및 B가 있으며, Al 및 Gd가 특히 바람직하다.

[0034] [0072] 상기 양극은 본원에서 보다 충분히 설명되는 바와 같이 Li, Ni, Mn, Co, Al 또는 Fe의 염을 포함하는 산화물 전구체로부터 형성된다. 상기 산화물 전구체는 소성되어 리튬 금속 산화물인 양극 소재를 형성한다. 상기 양극 소재는 포스페이트 염인 XPO_4를 이용하여 선택적으로 처리되는데, 상기 XPO_4의 X는 전하의 균형을 맞추는데

필요한 원자이고, X는 1 가의 원자, 2 가의 원자 또는 3 가의 원자일 수 있으며 필요한 경우 조합이 사용될 수 있는 것으로 이해된다. X는 도포 후 세척 또는 증발에 의해 쉽게 제거되는 것이 특히 바람직하다. 상기 포스페이트 염은 금속 산화물의 표면에 도포되고, 이때 포스페이트 부분은 금속 산화물의 표면 상에 $MnPO_4$를 형성하거나 금속 산화물의 표면에 결합된다. 상기 망간은 바람직하게는 +3 산화 상태에 있으면서, +2 산화 상태에 있는 표면 망간의 10 % 미만인 것이 바람직하고, 따라서 상기 망간은 표면에서 Mn^{2+} 로의 환원에 대해 안정화된다. 상기 반응은 세척 또는 증발에 의해 제거되는 X를 유리시킨다. 바람직한 포스페이트에서, X는 $NH4^+$, H^+, Li^+, Na^+ 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 특히 바람직한 포스페이트로는 표면 인산 망간의 형성 후 X의 제거의 용이함 때문에 $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$ 및 H_3PO_4가 있다. 소성된 산화물 전구체의 천연 산화 망간은 첨가된 망간 또는 다른 금속과 반대로 포스페이트와 반응하는 것이 바람직하다. 따라서, 첨가 된 포스페이트는 Mn이 비교적 없는 것이 바람직하고, 1 중량% 미만의 망간을 함유하는 것이 보다 바람직하다. Mn^{+2}는 포스페이트와 함께 또는 산화물의 형성 후에 첨가되지 않는 것이 바람직하다. 인산 망간과 같은 별개의 인산 망간 상(phase)이 표면 상에 별개의 상으로 존재하지 않는 것이 바람직하다. 상기 포스페이트는 금속 산화물의 표면에 결합하는 것이 바람직하다.

[0035] [0073] 상기 산화물 전구체는 비교적 불용성인 염을 형성하는 반대이온의 존재하에 염의 반응에 의해 형성된다. 상기 비교적 불용성인 염은 현탁된 결정을 형성하는 것으로 믿어지며, 이러한 결정은 오스트발트(Ostwald) 숙성에 의해 궁극적으로 규칙 격자(ordered lattice)에 침전하는 것으로 믿어진다. 본 발명의 목적을 위해, 바람직하게는 망간 및 니켈 및 선택적으로 코발트 또는 알루미늄의 염은 결정 성장을 허용하기에 충분한 속도로 상기 망간, 니켈 및 코발트 또는 알루미늄을 침전시키는 반대 이온을 포함하는 용액에서 결합된다. 망간, 니켈, 코발트 또는 알루미늄의 가용성 반대 이온은 아세테이트, 니트레이트, 탄산수소를 비롯하여, 20 ℃에서 용매 100g 당 적어도 0.1g의 염의 용해도를 갖는 것들이다. 상기 금속은 탄산염 및 옥살산염을 비롯하여, 20 ℃에서 용매 100g 당 0.05g 미만의 염의 용해도를 갖는 불용성 염으로 침전된다.

[0036] [0074] 전체 반응은 두 개의 2차 반응을 순차적으로 포함하는데, 첫 번째 반응은 하기 반응 A로 나타낸 바와 같은 과량의 다중 카르복시산의 존재 하에서 탄산염 공급 원료의 분해(digestion)이다:

[0037] $XCO_3(s) + 2H^+(aq) \Rightarrow X^{2+} + CO_2(g) + H_2O(l)$ A

[0038] 상기 식에서 X는 Li_2, Mn, Ni, Co 또는 Al로부터 바람직하게 선택되는 양극 소재에서 사용하기에 적합한 금속을 나타낸다. 반응 A에서, 산은 간결성을 위해 반응 A에 달리 나타내지 않는 다중 카르복시산에 의해 유리된다. 반응 A의 결과물은 금속 염이 반응 B로 나타낸 바와 같은 탈양자화된 다중 카르복시산에 의해 킬레이트화되어 있는 용액 상태의 금속 염이다:

[0039] $X^{2+} + {}^{-}OOCR_1COO^{-} \rightarrow X(OOCR_1COO)$ B

[0040] 상기 식에서 R^1은 다중 카르복시레이트를 포함하는 알킬 사슬을 나타낸다. $X(OOCR_1COO)$으로 나타낸 염은 본원의 다른 곳에서 논의된 바와 같이 규칙 격자에 침전된다.

[0041] [0075] 반응 A의 금속 탄산염은 수용액 또는 고체 물질로서 첨가될 수 있는 $Li(O_2CCH_3)$, $Ni(O_2CCH_3)_2$ 또는 $Mn(O_2CCH_3)_2$와 같은 금속 아세테이트로 치환될 수 있다.

[0042] [0076] pH를 정확하게 제어하는 단순성 및 개선된 능력으로 인해 필요한 경우 수산화 암모늄을 이용하여 pH를 조절할 수 있다. 종래 기술의 공정에서는, 수산화 암모늄의 사용은 NH_3가 하기 반응에 의해 나타낸 바와 같이 수용액에서 니켈과 착화되는 경향 때문에 어려움을 초래하였다:

[0043] $$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + x\ NH_3 \Rightarrow [Ni(NH_3)_x(H_2O)_{6-x}]^{2+} + x\ H_2O$$

[0044] 그 결과는 최종 산화물 전구체의 화학양론을 결정 및 제어를 복잡하게 하는 니켈의 불완전한 침전이다. 다중 카르복시산 및 특히 옥살산은 효과적으로 NH_4^+보다 니켈을 우선적으로 배위시킴으로써 니켈의 침전 속도 및 니켈의 규칙 산화물 전구체로의 혼입을 증가시킨다. 다중 카르복시산에 의한 우선적인 침전은 반응을 니켈 침전으로 유도하고 수산화 암모늄의 사용을 회피한다.

[0045] [0077] 특히 바람직한 구체예는, 바람직하게는 하기의 수성 반응으로 표시되는 산화물 전구체로부터 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 형성으로 표현된다:

[0046] $$0.5\ Li_2CO_3 + 0.5\ NiCO_3 + 1.5\ MnCO_3 + 2.5\ H_2C_2O_4 \Rightarrow$$
$$0.5\ Li_2C_2O_4 + 0.5\ NiC_2O_4 + 1.5\ MnC_2O_4 + 2.5\ CO_2 + 2.5\ H_2O$$

[0047] 상기 반응에서, NiC_2O_4 및 MnC_2O_4는 물의 제거시 $Li_2C_2O_4$가 그 위에 침전된 산화물 전구체로서 규칙 격자에 침전한다. $(Li_2C_2O_4)_{0.5}(NiC_2O_4)_{0.5}(MnC_2O_4)_{1.5}$의 전체 조성을 갖는 상기 산화물 전구체는 소성되어 하기 반응을 결과로 한다:

[0048] $$(Li_2C_2O_4)_{0.5}(NiC_2O_4)_{0.5}(MnC_2O_4)_{1.5} + 2O_2 \Rightarrow LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4 + 5CO_2$$

[0049] [0078] 다중 카르복시산의 존재하에 탄산염 분해 공정은 금속 탄산염 및 옥살산을 물의 존재하에 반응기에 결합한 후 교반하는 것을 포함한다. 이어서, 슬러리를 바람직하게는 분무 건조에 의해 건조시킨 다음, 소성한다. 소성 온도는 상이한 구조적 특성, 예를 들어 스피넬 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$에서 상이한 정도의 Mn/Ni 양이온 규칙(ordering)을 갖는 소재들을 형성하기 위해 400 내지 1000℃까지 다양할 수 있다.

[0050] [0079] 탄산염 분해 과정의 특별한 특징은 전구체 분말을 연마하거나 혼합하거나, 슬러리를 여과하거나, 또는 이들 단계가 필요한 경우 수행될 수 있음에도 상등액을 따라 경사분리할 필요가 없다는 사실이다.

[0051] [0080] 일예로 옥살산염을 사용하는 탄산염 분해 공정 또는 분해(가수분해)-침전 반응은 바람직하게는 물의 존재 하에서 일어나는 하기의 식에 의해 기술될 수 있다:

[0052] $H_2C_2O_{4(aq)} + XCO_{3(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + XC_2O_{4(s,aq)}$ (X = 전이 금속, Li_2)

[0053] [0081] 이론에 국한되지 않고, 옥살산은 탄산염을 가수 분해시켜 $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ 및 금속 이온을 형성한다는 가설이 세워진다. 다음에 전이 금속 이온은 금속 옥살산염으로 침전된다. 옥살산 리튬은 물 함량에 따라 침전되거나 물에 가용성인 상태로 잔류할 수 있다. 가용성 옥살산 리튬은 분무 건조 동안 전이 금속 옥살산염 입자에 코팅되는 것으로 예상된다. 물은 단순히 금속 탄산염을 분해하고 제어된 방식으로 금속 옥살산염을 침전시켜서 핵형성 및 결정 성장을 가능하게 하는 매질이기 때문에 금속 탄산염 또는 옥살산의 완전한 용해를 달성할 필요가 없다. 분해(가수 분해)-침전 반응의 속도는 온도, 수분 함량, pH, 기체 도입, 및 공급원료의 결정 구조 및 형태에 의존한다.

[0054] [0082] 상기 반응은 10 내지 100℃의 온도 범위에서 완료될 수 있는데, 일 구체예에서는 물 환류 온도가 분해 반응 속도의 증가로 인해 바람직하다.

[0055] [0083] 옥살산 1g 당 수분 함량은 약 1 내지 약 400ml에 걸쳐서 변화할 수 있는데 감소된 수분 함량이 증가된 반응 속도로 인해 바람직하고, 적은 수분이 나중에 제거되어야 한다.

[0056] [0084] 상기 용액의 pH는 0에서 12까지 다양할 수 있다. 탄산염 분해 공정의 특별한 장점은 추가 pH 조절이 없이 반응을 수행할 수 있어 공정을 단순화하고 추가 공정 제어 또는 첨가의 필요성을 제거할 수 있다는 것이다.

[0057] [0085] 상기 반응은 처리되지 않은 대기 공기 하에서 수행될 수 있지만, CO_2, N_2, Ar, 다른 불활성 기체 또는 O_2와 같은 다른 기체가 몇몇 구체예에서 사용될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 용액 내로 버블링되는 N_2 및 CO_2가 침전된 금속 옥살산염의 결정성을 약간 증가시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0058] [0086] 무정형 대 결정형 탄산염 공급원료와 같은 전구체의 결정성 및 형태는 용해도 및 입자 크기 및 입자 크기 범위의 차이로 인해 분해 속도에 영향을 줄 수 있다.

[0059] [0087] 탄산염 분해 공정은 고체 탄산염 공급원료에서 고체 옥살산염 전구체 물질로의 계단식 평형(cascading equilibrium)을 통해 진행된다. 본 발명자들은 이러한 공정을 제한없이 논의의 목적으로 하기의 반응들에 따라 여러 별개의 공정들로 분리할 수 있다:

[0060] (1) $H_2C_2O_{4(s)} \rightarrow H_2C_2O_{4(aq)}$ (옥살산의 용해)

[0061] (2) $H_2C_2O_{4(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HC_2O_4^-{}_{(aq)}$ (옥살산 용해 단계 1, pKa = 1.25)

[0062] (3) $HC_2O_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)}$ (옥살산 용해 단계 2, pKa = 4.19)

[0063] (4) $XCO_{3(s,\ aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow X^{2+} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$ (탄산염 가수분해)

[0064] (5) $X^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow XC_2O_{4(s)}$ (금속 옥살산염의 침전)

[0065] [0088] 이러한 반응을 사용하여 고전압 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 물질을 생성하는 경우, 필수적이지는 않지만 바람직하게는 H_2O의 존재 하에서 일어날 것이다:

[0066] (6) $0.25Li_2CO_{3(s)} + 0.25NiCO_{3(s)} + 0.75MnCO_{3(s)} + 1.25H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow$

$0.25Li_2C_2O_{4(aq)} + Ni_{0.25}Mn_{0.75}C_2O_{4(s)} + 1.25CO_{2(g)} + 1.25H_2O_{(l)}$

[0067] [0089] 논의 및 설명의 목적을 위해, 상기 반응들은 조작 반응 조건 하에서 그 반응들이 동시에 일어나고 있음을 이해하면서 단계적으로 기재되어 있다. 수분함량/이온 강도, 과량의 옥살산 함량, 배치(batch) 크기, 온도, 분위기, 반응 혼합물 환류, pH 조절 등과 같은 상이한 반응 파라미터들을 변화시킴으로써, 각 단계의 속도가 제어될 수 있고 고체 함량과 같은 다른 바람직한 파라미터가 최적화될 수 있다.

[0068] [0090] 탄산염 분해 공정은 상기 반응 4에서와 같이 용액으로부터 $CO_{2(g)}$의 발생(evolution) 및 상기 반응 5에서와 같이 아주 불용성인 금속 옥살삼염의 침전(상기 발생 및 침전은 모두 반응을 완료로 이끈다)으로서 계단식 평형 상태로 진행하는 것으로 기재될 수 있다.

[0069] [0091] 탄산염 가수 분해의 속도는 금속 탄산염의 Ksp와 상관 관계가 있는데 편의상 다음과 같이 제공된다:

[0070] 탄산 리튬, Li_2CO_3, 8.15×10^{-4} 매우 빠름 (수초 내지 수분);

[0071] 탄산 니켈(II), $NiCO_3$, 1.42×10^{-7} 빠름 (수분);

[0072] 탄산 망간(II), $MnCO_3$, 2.24×10^{-11} 더욱 느림 (수시간 내지 수일); 및

[0073] 수산화 알루미늄 ($Al(OH)_3$, $3x10^{-34}$ 매우 느림

[0074] [0092] 공 침전(co-precipitation)의 균질성은 탄산염 가수 분해의 속도에 의존할 수 있다. 예를 들어, 탄산 니켈(II)이 탄산 망간(II) 이전에 완전히 가수 분해되는 경우, 이는 나중에 NiC_2O_4 및 MnC_2O_4로서 별도로 침전될 수 있다.

[0075] [0093] 온도는 옥살산 용해, 탄산염 가수 분해 및 금속 옥살산염의 침전의 속도에 영향을 미치기 때문에 조절될 수 있다. 구체적으로, 물 환류 온도에서 반응을 수행하는 것이 유용할 수 있다. 이러한 반응에서 $CO_{2(g)}$가 생성되고, 온도를 높이면 $CO_{2(g)}$의 제거율이 증가한다. 따라서, 고온에서 $CO_{2(g)}$의 용해도가 더욱 낮기 때문에, 온도가 상승하면 탄산염 가수 분해의 속도가 증가할 수 있다.

[0076] [0094] 또한, 기체 버블링(gas bubbling)은 CO_2 발생 속도를 변경하여 반응 속도를 제어하는 효과적인 방법일 수 있다. $N_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$ 및/또는 대기 공기의 버블링은 기체가 $CO_{2(g)}$의 용해를 대체하거나 반응물들의 혼합을 개선시키는 기능을 할 수 있기 때문에 유익할 수 있다.

[0077] [0095] 상기 탄산염은 처음에 준안정 중탄산염의 형태로 존재하는 경우 더욱 빨리 분해될 수 있다. 예를 들어, Li_2CO_3에 대해 하기의 반응이 일어난다:

[0078] $Li_2CO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2\ LiHCO_{3(aq)}$

[0079] [0096] 상기 준안정 중탄산 리튬은 Li_2CO_3보다 아주 더 가용성이고, 이후의 가수 분해는 상기 반응 4의 진행과

다르게 단일 양성자를 이용하여 화학양론적으로 진행될 수 있다:

[0080] $LiHCO_{3(aq)} + H^{+}_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} + Li^{+}_{(aq)}$

[0081] [0097] NiC_2O_4, MnC_2O_4, CoC_2O_4, ZnC_2O_4 등과 같은 2가 금속 옥살산염은 아주 불용성이지만, $Li_2C_2O_4$와 같은 1가 금속 옥살산염은 25 ℃의 물에서 8g/100ml의 용해도로 어느정도 가용성이다. 옥살산 리튬을 용액 상태에 두고 혼합된 금속 옥살산염 침전물 전체에 균일하게 분산시킬 필요가 있는 경우, 수분 부피을 옥살산 리튬의 용해도 한계치 이상으로 유지하는 것이 필요할 수 있다.

[0082] [0098] 탄산염 가수 분해 속도, 금속 옥살산염 침전 속도 및 금속 옥살산염 침전물의 결정 구조 및 입자 크기는 pH 및 수분 함량 또는 이온 강도에 의해 영향을 받는다. 몇몇 구체예에서, 보다 높은 이온 강도 또는 보다 낮은 수분 함량에서 작용하는 것이 유익할 수 있는데, 이는 옥살산의 양성자 활성 및 금속 옥살산염의 침전 속도를 증가시키기 때문이다. 수분 함량은 탄산염 공급원료 함량에 대해 표준화될 수 있는데, 물의 부피(L)에 대한 탄산염의 몰의 바람직한 비는 약 0.05 내지 약 20의 범위이다. 물의 부피(L)에 대한 탄산염의 몰의 비가 1.79인 것을 나타내는 1.25 몰의 탄산염 당 약 1.64 L의 수분 함량은 본 발명의 입증을 위해 적합하다.

[0083] [0099] 탄산염에 대한 화학양론적 양의 옥살산염은 완전한 침전을 달성하기에 충분하다. 그러나, 과량의 옥살산을 첨가하면 옥살산의 두 번째 양성자가 훨씬 덜 산성이고 가수 분해에 관여하기 때문에 반응 속도를 증가시킬 수 있다. 탄산염에 대한 몰비로 약 5% 과량의 옥살산은 탄산염 가수 분해의 완결을 확보하기에 충분하다. ICP 분석 결과, 10% 과량의 옥살산은 반응 완결에 의해 0% 화학양론적 과량과 유사한 수의 Mn/Ni 이온을 용액에 남기는 것으로 확인되었다. 작은 화학양론적으로 과량의 옥살산이 완전한 침전을 달성하는데 효과적이어야 하지만, 낮은 화학양론적으로 과량은 탄산염 가수 분해의 속도에 영향을 미칠 수 있다.

[0084] [00100] 탄산염 분해 공정의 특별한 장점은 완료될 때까지 단일 반응기에서 전체 반응을 수행하는 능력이다. 리튬 공급원(source)은 분무 건조 및 소성 단계 이전에는 용액 상태인 것이 이상적이기 때문에, 전이 금속들을 개별적으로 침전시키고 공침 후 리튬 공급원을 옥살산염과 같은 수성 리튬 염의 용액으로 첨가하는 것이 유용할 수 있고/있거나 가능할 수 있다.

[0085] [00101] 본 발명은 전이 금속 아세트산염 및 혼합된 탄산염 공급 원료와 함께 사용하기에 적합하므로, 금속 착물의 용해도가 보다 근접하게 매치되는 것을 가능하게 한다. $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 물질을 제조하기 위한 $Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO_3$ + Li_2CO_3와 같은 혼합 된 탄산염 공급원료가 고려된다. 공급원료 불순물은 최종 소재의 성능에 중요할 수 있다. 특히, $MnCO_3$의 샘플은 환류 동안에 가수 분해되지 않은 소량의 미지 불순물을 가질 수 있다.

[0086] [00102] 다중 카르복시산은 적어도 2 개의 카르복시기를 포함한다. 특히 바람직한 다중 카르복시산은 소성 동안 제거되어야하는 탄소의 최소화에 부분적으로 기인하여 옥살산이다. 말론산, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산과 같은 다른 저분자량 디카르복시산이 사용될 수 있다. 더욱 높은 분자량의 디카르복시산이 특히 더욱 높은 수준의 용해도를 갖는 짝수 개의 탄소를 가지고서 사용될 수 있지만, 추가적인 탄소를 제거하고 용해도를 감소시킬 필요성은 이들 디카르복시산을 덜 바람직하게 만든다. 시트르산, 락트산, 옥살아세트산, 푸마르산, 말레산 및 다른 폴리카르복시산과 같은 다른 산들은 적어도 적은 화학양론적 과량을 달성하기에 충분한 용해도를 가지며 충분한 킬레이트화 특성을 갖는다는 조건하에 사용될 수 있다. 히드록시기를 갖는 산은 이의 증가된 흡습성(hygroscopic characteristic) 때문에 사용되지 않는 것이 바람직하다.

[0087] [00103] 산화물 전구체를 형성하기 위한 반응을 달성하기 위해, 출발 염의 용액이 제조된다. 바람직하게는 니켈, 망간 및 코발트 또는 알루미늄 용액을 집합적으로, 또는 개별적으로, 또는 일부 조합하여 포함하는 첨가 용액 및 바람직하게는 리튬을 포함하는 벌크 용액(bulk solution)을 제조하는 것이 바람직하다. 이어서, 상기 첨가 용액이 본원의 다른 곳에서 설명한 바와 같이 벌크 용액에 첨가된다. 상기 용액들은 반전될 수 있지만, 전이 금속이 의도된 화학양론으로 첨가되는 것이 바람직하며, 따라서 모든 전이 금속을 포함하는 단일 용액으로서 리튬 함유 벌크 용액에 첨가하는 것이 유리하다.

[0088] [00104] 각각의 용액은 선택된 용매, 바람직하게는 물과 같은 극성 용매에 고체를 용해시킴으로써 제조되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 용매의 선택은 용매 중의 고체 반응물의 용해도 및 용해 온도에 의해 결정된다. 가용화가 에너지 집약적이지 않도록 주변 온도에서 용해시키고 빠른 속도로 용해시키는 것이 바람직하다. 상기 용해는 약간 더 높은 온도, 바람직하게는 100 ℃ 미만에서 수행될 수 있다. 다른 용해 보조제는 산 또는 염기의 첨가일 수 있다.

[0089] [00105] 혼합 동안 기체를 벌크 용액에 버블링하는 것이 바람직하다. 논의의 목적을 위해, 상기 기체는 화학 반응에 기여하지 않는 불활성으로 정의되거나 상기 기체는 화학 반응에 기여하거나 pH를 조절하는 반응성으로 정의된다. 바람직한 기체로는 공기, CO_2, NH_3, SF_6, HF, HCl, N_2, 헬륨, 아르곤, 메탄, 에탄, 프로판 또는 이들의 혼합물이 있다. 특히 바람직한 기체는 반응물 용액이 공기에 민감하지 않으면 주변 공기를 포함한다. 이산화탄소는 환원 분위기가 요구되는 경우에 특히 바람직하고, 또한 이는 용해제로서, pH 조절제로서 또는 탄산염이 형성되는 경우 반응물로서 사용될 수 있다. 또한, 암모니아는 pH 조절을 위한 기체로서 도입될 수 있다. 암모니아는 전이 금속과 암모니아 복합체를 형성할 수 있고 이러한 고체를 용해시키는데 도움을 줄 수 있다. 예로서 아르곤 중 10% O_2와 같은 기체들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0090] [00106] 산화물 전구체의 형성을 위해, pH는 바람직하게는 적어도 약 1 내지 약 9.6 이하이고, 이에 제한되지 않는다. 암모니아 또는 수산화 암모늄은 pH를 증가 시키는데 적합하고, 조절을 위해 특히 바람직한 LiOH를 갖는 임의의 가용성 염기가 필요하다. 산, 특히 포름산은 필요한 경우 pH를 감소시키는데 적합하다. 일 구체예에서, 리튬은 건조 전에 적절한 고체 함량, 대표적으로는 약 20 내지 30 중량%를 달성하기 위해 예를 들어 아세트산 리튬의 첨가를 통해 첨가될 수 있다.

[0091] [00107] 본 발명의 특별한 이점은 산화물의 몸체 전체에 걸쳐 전이 금속 농도의 구배를 형성 할 수 있는 능력이고, 상기 산화물 몸체에서의 영역, 예를 들어 중심은 전이 금속들의 1 개의 비율을 가질 수 있고 그 비율은 산화물 몸체를 통해 연속적으로 또는 단계적으로 변화할 수 있다. 그로 제한되지 않고 논의 및 설명의 목적을 위해 NMC를 고려하면, Ni, Mn 및 Co의 농도는 입자의 코어로부터 표면을 향해 방사상으로 변화할 수 있다. 명확성을 위해 제공되는 예시적인 구체예에서, Ni 함량은 구배로 존재할 수 있으므로 산화물 입자의 표면 또는 그 근처에서 비교적 낮은 니켈 농도 및 산화물 입자의 코어에서 비교적 높은 니켈 농도가 가능하다. 전이 금속에 대한 Li의 비율은 산화물 입자 전체에 걸쳐서 중성 화학양론(neutral stoichiometry)에 기초하여 일정하게 유지될 수 있다. 명확한 예로써, Ni:Mn:Co의 전체 조성은 NMC 622 및 NMC 811의 경우 각각 6:2:2 및 8:1:1 일 수 있는데, 코어는 하나의 전이 금속이 비교적 풍부하고 쉘은 동일한 전이 금속이 비교적 열등하다. 보다 더 구체적으로, 코어는 하나의 전이 금속, 예를 들어 니켈이 풍부할 수 있는데, 그 전이 금속은 다른 것에 비해 방사상으로 감소하는 비율을 가질 수 있다. 예를 들어 NMC 8:1:1 코어는 그의 외부에서 NMC 6:2:2 쉘을 가질 수 있고 비제한적인 단계별 예로서 NMC 1:1:1 쉘을 외부에서 가질 수 있다. 이러한 반응들은 단계적으로 추가하는 방식으로 또는 전이 금속의 펌프 속도를 변경함으로써 연속적인 구배로 수행될 수 있다. 각각의 첨가에서의 전이 금속의 비율 및 첨가의 수는 원하는 구배 분포를 얻기 위해 변경될 수 있다.

[0092] [00108] 본 발명의 특별한 특징은 도펀트 및 다른 물질을 산화물의 내부에 우선적으로 혼입하거나 또는 표면을 향해 또는 심지어는 표면에 혼입시키는 능력이다. 종래 기술 기법의 경우, 예를 들어 도펀트가 산화물 내에 균일하게 분산된다. 또한, 예를 들어 알루미늄을 이용한 임의의 표면 처리는 반드시 산화물 격자에 혼입된 원자가 아니라 표면 반응물로서 형성된 산화물에 대한 것이다. 본 발명은 코어에서는 도펀트가 초기 전이 금속 슬러리에 혼입되는 경우와 같이, 또는 방사상 밴드에서는 도펀트가 나중의 전이 금속 슬러리에 혼입되는 경우와 같이, 또는 외부 쉘에서는 도펀트가 최종 전이 금속 슬러리에 혼입되는 경우와 같이 체계적으로 분산되도록 한다.

[0093] [00109] 본 발명의 목적을 위해, 산화물 입자의 각각의 방사상 부분은 그 부분을 형성하는데 사용되는 전이 금속의 백분율에 기초하여 정의될 것이다. 예로서, 초기 슬러리가 전이 금속의 제1 비율를 갖고, 그 초기 슬러리가 산화물을 형성하는데 사용된 전체 전이 금속의 10 몰%를 포함하는 경우, 코어는 산화물의 부피의 10%로 간주되고, 코어의 조성은 전이 금속의 제1 비율과 동일한 비율을 갖는 것으로 정의된다. 마찬가지로, 코어를 둘러싸는 각각의 쉘은 그 내부의 전이 금속의 비율에 의해 정의될 것이다. 비제한적인 예로서, 각각 동일 몰의 전이 금속을 갖는 3 개의 슬러리, 즉 8:1:1의 Ni:Mn:Co 비를 갖는 제1 슬러리, 6:2:2의 Ni:Mn:Co 비를 갖는 제2 슬러리, 및 1:1:1의 Ni:Mn:Co 비를 갖는 제3 슬러리를 이용하여 형성된 산화물에 대한 전구체는 전구체가 산화물로 소결되는 동안 발생할 수 있는 전이 금속의 이동에 관계없이, 8:1:1의 비로 전이 금속들을 갖는 코어인 산화물 입자의 부피의 1/3을 나타내는 산화물, 6:2:2의 전이 금속 비를 갖는 산화물 입자의 부피의 1/3을 나타내는 코어 상의 제1 쉘, 및 1:1:1의 전이 금속 비를 갖는 산화물 입자의 부피의 1/3을 나타내는 제1 쉘 상의 외부 쉘을 형성하는 것으로 판단될 수 있다.

[0094] [00110] 특히 바람직한 구체예에서, 도펀트는 특정 도펀트가 알루미늄인 외부 쉘에 혼입된다. 더욱 바람직하게는, 도펀트를 포함하는 외부 쉘은 산화물 입자의 부피의 10% 미만, 더욱 바람직하게는 산화물 입자의 부피의 5% 미만, 가장 바람직하게는 산화물 입자의 부피의 1% 이하를 나타낸다. 본 발명의 목적을 위해, 도펀트는 Ni, Mn, Co, Al 및 Fe로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속과 함께 산화물에 대한 전구체의 형성 동안에 침전된 물질

로서 정의된다. 더욱 바람직하게는, 상기 산화물에 대한 전구체는 Ni 및 Mn을 포함하고, Co 또는 Al을 선택적으로 포함한다. 적어도 하나의 전이 금속의 침전이 완료된 후에 첨가되는 물질은 본원에서는 표면 처리제로서 정의된다.

[0095] [00111] 산화물 전구체를 형성하기 위한 반응이 완료되면, 얻어지는 슬러리 혼합물은 건조되어 용매를 제거하고 건조된 전구체 분말을 얻는다. 바람직한 최종 제품에 따라 선택되는 스프레이 건조기, 트레이 건조기, 동결 건조기 등을 포함하는 임의의 유형의 건조 방법 및 장비가 사용될 수 있다. 건조 온도는 사용된 장비에 의해 정의 및 제한되고, 이러한 건조는 바람직하게는 350 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 200 내지 325℃에서 수행된다. 건조는 슬러리 혼합물이 트레이에 위치되고 용매가 온도 증가함에 따라 방출되도록 증발기를 사용하여 수행될 수 있다. 산업용의 임의의 증발기가 사용될 수 있다. 특히 바람직한 건조 방법은 유동 노즐(fluidized nozzle) 또는 회전 분무기(rotary atomizer)를 갖는 분무 건조기이다. 이들 노즐은 바람직하게는 슬러리 혼합물 중의 산화물 전구체의 크기에 적합한 최소 크기의 직경이다. 건조 매체는 비용 고려 사항 때문에 공기인 것이 바람직하다.

[0096] [00112] 산화물 전구체의 입자 크기는 나노 크기의 1차 및 2차 입자의 크기이고, 더욱 작은 크기로 용이하게 분쇄되는 50미크론 미만의 응집체에 이르는 작은 미크론 크기의 2차 입자의 크기이다. 최종 분말의 조성이 형태에도 영향을 미친다는 것을 알아야 한다. 산화물 전구체는 약 1 내지 5㎛의 바람직한 입자 크기를 갖는다. 분무 건조기, 동결 건조기 등이 사용되는 경우, 얻어지는 혼합물은 분무 건조기 헤드로 펌핑됨에 따라 연속적으로 교반된다. 트레이 건조기의 경우, 용액 표면으로부터 액체가 증발한다.

[0097] [00113] 건조된 분말은 일괄적으로 또는 컨베이어 벨트에 의해 소성 시스템 내로 이송된다. 대규모 생산에서, 이러한 이송은 연속식 또는 회분식일 수 있다. 소성 시스템은 용기로서의 세라믹 트레이 또는 새거(sagger)를 이용하는 박스 로(box furnace), 회전 소성기, 병류 또는 역류일 수 있는 유동층, 회전식 튜브 로(rotary tube furnace) 및 다른 유사한 장비일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0098] [00114] 소성 동안의 가열 속도 및 냉각 속도는 원하는 최종 제품의 유형에 의존한다. 일반적으로, 분당 약 5℃의 가열 속도가 바람직하지만, 통상의 산업적 가열 속도도 적용될 수 있다.

[0099] [00115] 소성 단계 후에 얻은 최종 분말은 통상의 가공에서 현재 수행되고 있는 추가의 파쇄, 분쇄 또는 밀링을 필요로 하지 않을 수 있는 미세 분말, 초미세 분말 또는 나노 크기 분말이다. 입자는 비교적 부드럽고 통상의 공정에서와 같이 소결되지 않는다.

[0100] [00116] 최종 소성된 산화물 분말은 바람직하게는 표면적, 전자 현미경 검사에 의한 입자 크기, 다공성, 원소의 화학적 분석 및 바람직한 특수 용도에 의해 요구되는 성능 시험에 대하여 특성 규명된다.

[0101] [00117] 상기 분무 건조된 산화물 전구체는 매우 미세하고 나노 크기인 것이 바람직하다.

[0102] [00118] 분무 건조 분말이 소성기로 이송될 때 출구 밸브가 개폐되도록 분무 건조기 콜렉터의 변형이 실시될 수 있다. 일괄적으로, 컬렉터 내의 분무 건조 분말은 트레이 또는 새거(sagger)내로 이송되고 소성기(calciner)내로 이동될 수 있다. 회전식 소성기 또는 유동층 소성기가 본 발명을 입증하기 위해 사용될 수 있다. 소성 온도는 분말의 조성 및 원하는 최종 상 순도에 의해 결정된다. 대부분의 산화물 타입 분말의 경우, 소성 온도는 400℃로 낮은 온도 내지 1000℃ 보다 약간 높은 온도의 범위이다. 소성 후, 분말은 부드럽고 소결되지 않기 때문에 체질(sieve)된다. 소성된 산화물은 긴 밀링(milling) 시간을 필요로 하지 않고 좁은 입자 크기 분포를 얻기 위한 분급(classifying)을 필요로 하지도 않는다.

[0103] [00119] LiM_2O_4 스피넬 산화물은 1 내지 5㎛의 바람직한 결정자 크기(crystallite size)를 갖는다. $LiMO_2$ 암염 산화물은 약 50 내지 250㎚, 더욱 바람직하게는 약 150 내지 200㎚의 바람직한 결정자 크기를 갖는다.

[0104] [00120] 본 발명의 특별한 이점은 아세트산염이 아니라 다중 카르복시산의 금속 킬레이트의 형성이다. 아세트산염은 산화물 전구체의 후속 소성 동안 연소 연료로서 기능하고 충분한 연소를 위해 추가의 산소가 필요하다. 더욱 낮은 분자량의 다중 카르복시산, 특히 더욱 낮은 분자량의 디카르복시산, 더욱 특히 옥살산은 추가적인 산소의 도입없이 더욱 낮은 온도에서 분해된다. 예를 들어, 옥살산염은 추가의 산소 없이 약 300℃에서 분해되므로 소성 온도를 보다 정확하게 제어하는 것을 가능하게 한다. 이는 소성 온도를 감소시킴으로써, 고온에서 볼 때 발생하는 불순물 상이 최소화된 무질서한 *Fd3m* 스피넬 결정 구조의 형성을 촉진할 수 있다.

[0105] [00121] 산화물 전구체를 형성하기 위한 이러한 방법은 특수한 용도를 위한 성능 규격을 만족시키는데 필수적인 정의된 특유의 화학적 및 물리적 특성을 필요로 하는 고성능의 미세, 초미세 및 나노크기 분말의 대규모 산업적 생산에 적합한 착물형성 전구체 제제화(complexometric precursor formulation(CPF)) 방법으로서 본원에서 지

칭된다. 상기 CPF 방법은 금속이 규칙 격자(ordered lattice) 내에 염으로서 침전되어 있는 산화물 전구체를 제공한다. 그 다음, 산화물 전구체는 소성되어 산화물을 형성한다. 이론에 국한되지는 않지만, 무정형 고체가 아닌 규칙 격자의 형성은 소성 동안 산화물 형성을 촉진시킨다는 가설이 세워진다.

[0106] [00122] 상기 CPF 방법은 성능 규격을 만족시키도록 맞추어진 입자 크기, 표면적, 다공성, 상 순도, 화학적 순도 및 다른 필수 특성을 가진 특수한 마이크로구조 또는 나노구조 및 최종 생성물의 제어된 형성을 제공한다. 상기 CPF 방법에 의해 제조된 분말은 현재 사용되는 기술에 비해 감소된 수의 처리 단계를 이용하여 얻어지고 현재 입수가능한 산업용 장비를 이용할 수 있다.

[0107] [00123] 상기 CPF 방법은 친전자성 또는 친핵성 리간드를 갖는 임의의 무기 분말 및 유기금속 분말에 적용될 수 있다. 상기 CPF 방법은 출발 원료로서 저비용 원료를 사용할 수 있고, 필요하다면 추가의 정제 또는 분리가 원위치(in-situ)에서 수행될 수 있다. 분말 합성에 필요한 불활성 또는 산화성 분위기 조건은 이러한 방법을 위한 장비를 이용하여 쉽게 달성된다. 반응 온도는 상온 또는 약간 따뜻한 온도일 수 있지만 바람직하게는 100℃ 이하일 수 있다.

[0108] [00124] 상기 CPF 방법은 결정화, 용해도, 전이 착물 형성, 상 화학, 산도 및 염기도, 수성 화학, 열역학 및 표면 화학의 화학적 원리를 통합함으로써 간단하고 효율적인 방식으로 전구체 산화물의 미세, 초미세 및 나노크기 분말을 생산한다.

[0109] [00125] 결정화가 시작되는 시기, 특히 핵형성 단계가 시작되는 시기는 나노 크기 분말의 형성의 가장 중요한 단계이다. CPF에 의해 제공되는 특별한 이점은 핵형성 단계가 시작될 때 나노크기 입자를 제조하는 능력이다. 출발 반응물로부터의 용질 분자는 소정의 용매에 분산되고 용액 상태에 있다. 이 경우, 클러스터(cluster)들은 온도, 과포화 및 다른 조건의 올바른 조건 하에서 나노미터 규모로 형성되기 시작하는 것으로 믿어진다. 이러한 클러스터는 결정 미세구조를 정의하는 정의되고 주기적인 방식으로 원자들이 그 자체로 배열되기 시작하는 핵을 구성한다. 결정 크기 및 형태는 내부 결정 격자 구조에 기인한 결정의 거시적 특성이다.

[0110] [00126] 핵 형성이 시작된 후에, 결정 성장이 또한 시작되고 과포화가 존재하는 한 핵 형성과 결정 성장이 모두 동시에 일어날 수 있다. 핵 형성 및 성장의 속도는 용액 내 존재하는 과포화에 의해 결정되고 과포화 상태에 따라 핵 형성 또는 성장이 다른 것 이상으로 발생한다. 결정 크기와 모양을 맞추기 위해 필요한 반응물의 농도를 정의하는 것이 중요하다. 핵 형성이 성장 이상으로 우세한 경우, 더욱 미세한 결정 크기가 얻어진다. 핵 형성 단계는 매우 중요한 단계이고, 이러한 초기 단계에서의 반응 조건은 얻어지는 결정을 정의한다. 정의에 따르면, 핵 형성은 액체 용액으로부터 형성되는 결정과 같은 작은 영역에서의 초기 상 변화이다. 이것은 준평형 상태에 있는 균질 상에서 분자 규모의 급격한 국소적인 변동의 결과이다. 전체 핵 형성은 1차 및 2차 핵 형성의 두 범주의 합계 효과이다. 1차 핵형성에서, 결정이 개시제로서 존재하지 않는 경우 결정이 형성된다. 2차 핵형성은 핵형성 과정을 시작하기 위해 결정이 존재하는 경우에 발생한다. 이는 CPF 방법의 기초를 형성하는 초기 핵형성 단계의 중요성을 고려한 것이다.

[0111] [00127] CPF 방법에서, 반응물은 바람직하게는 주위 온도 또는 필요에 따라 약간 상승된 온도, 바람직하게는 100℃ 이하의 온도에서 용액에 용해된다. 저렴한 원료 및 적절한 용매의 선택은 본 발명의 중요한 측면이다. 출발 물질의 순도도 중요한데, 이는 그의 성능 규격에 요구된 특정 순도 수준을 필요로 하는 최종 생성물의 순도에 영향을 미치기 때문이다. 따라서, 가공처리 비용을 크게 증가시키지 않고 제조 공정 동안에 정제될 수 있는 저비용 출발 물질이 고려되어야 한다.

[0112] [00128] CPF는 통상적인 장치를 사용하여 반응물을 긴밀하게 혼합하고, 특히 반응물 기체가 유리한 경우, 바람직하게는 기체의 버블링을 갖는 고도로 교반된 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0113] [00129] 상기 기체는 도입 방법에 제한이 없이 용액에 직접 도입되는 것이 바람직하다. 상기 기체는 반응기의 측면에 위치한 튜브와 같은 몇 개의 기체 확산기를 가짐으로써 반응기 내의 용액에 도입될 수 있으며, 상기 튜브는 기체의 배출을 위한 구멍을 갖는다. 또 다른 구성은 기체가 반응기의 내부 벽을 통과하도록 이중벽 반응기를 갖는 것이다. 또한, 상기 반응기의 바닥은 기체 유입공(entry port)을 가질 수도 있다. 또한, 상기 기체는 교반기 샤프트를 통해 도입되어, 배출시 기포를 생성할 수 있다. 몇몇의 다른 구성이 가능하며, 본원에 주어진 이러한 구성의 설명은 이들에 한정되지 않는다.

[0114] [00130] 일 구체예에서, 폭기장치(aerator)가 기체 확산기로 사용될 수 있다. 기체 확산 폭기장치는 반응기에 통합될 수 있다. 튜브형 또는 돔형 중 어느 하나인 세라믹 확산 폭기장치가 본 발명의 입증을 위해 특히 적합하다. 세라믹 버블 확산기의 공극 구조는 비교적 미세한 작은 버블을 생성할 수 있어 공급되는 기체의 분당 입방

피트(cfm) 당 매우 높은 기체 대 액체 계면(gas to liquid interface)을 생성한다. 미세 기포의 더욱 느린 속도로 인해 접촉 시간이 증가하는 것과 결합된 높은 기체 대 액체 계면의 비율은 더욱 높은 전달 속도를 제공할 수 있다. 세라믹의 다공성은 버블 형성의 핵심 요소이고 핵형성 과정에 크게 기여한다. 대부분의 구성의 경우, 분당 용액 1리터 당 적어도 1리터의 기체 유량이 본 발명의 입증을 위해 적합하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0115] [00131] 반응기 벽의 측면 상의 세라믹 튜브 기체 확산기는 본 발명의 입증을 위해 특히 적합하다. 이들 튜브들 중 몇몇은 상이한 위치에 배치될 수 있으며, 바람직하게는 서로 등거리에 위치하여 반응기 전체에 걸쳐서 기체를 더욱 균일하게 분배할 수 있다. 상기 기체는 바람직하게는 튜브의 챔버를 약간 가압하는 헤더 조립체에 연결된 피팅(fitting)을 통해 반응기 내의 확산기 내로 도입된다. 상기 기체가 세라믹 확산기 본체를 통해 침투함에 따라, 재료의 다공성 구조 및 세라믹 튜브 외부에서의 액체의 표면 장력에 의해 미세 기포가 형성되기 시작할 수 있다. 표면 장력이 극복되면, 미세한 기포가 형성된다. 다음에, 이러한 작은 기포는 액체를 통해 상승하여, 액체 레벨의 표면에 도달하기 전에 기체와 액체 사이의 전달을 위한 계면을 형성한다.

[0116] [00132] 돔형 확산기는 반응기의 바닥 또는 반응기의 측면에 배치될 수 있다. 돔형의 확산기를 사용하면 기포의 기둥(plume)이 일반적으로 생성되어 바닥에서 표면으로 계속 상승하여 커다란 반응성 표면을 제공한다.

[0117] [00133] 기체 흐름이 표면 장력을 극복하기에 충분하지 않는 경우에 폐쇄되는 막 확산기(membrane diffuser)가 본 발명의 입증을 위해 적합하다. 이는 임의의 생성물 분말이 확산기 내로 손실되는 것을 방지하는데 유용하다.

[0118] [00134] 보다 높은 기체 효율 및 이용률을 가지기 위해서는 기체 흐름 및 압력을 감소시키고 펌핑 에너지를 적게 소비하는 것이 바람직하다. 확산기는 동일한 기체 체적의 경우 더욱 적은 수의 기포가 형성되는 경우보다 더욱 큰 표면적을 갖는 더욱 작은 기포들이 형성되도록 구성될 수 있다. 더욱 큰 표면적은 기체가 액체에서 더욱 빨리 용해된다는 것을 의미한다. 이는 기체가 용액 내의 그의 용해도를 증가시킴으로써 반응물을 가용화시키는데 또한 사용되는 용액에서 유리하다.

[0119] [00135] 노즐, 바람직하게는 일방(one way) 노즐을 사용하여 기체를 용액 반응기에 도입할 수 있다. 상기 기체는 펌프를 사용하여 전달될 수 있고 유속은 원하는 기포 및 기포율이 달성되도록 제어되어야 한다. 바람직하게는 반응기의 측면 또는 바닥 중 적어도 하나에 배치된 제트 노즐 확산기가 본 발명의 입증을 위해 적합하다.

[0120] [00136] 기체 도입 속도는 바람직하게는 교반기의 작용을 제외하고 용액의 부피를 적어도 5% 만큼 증가시키기에 충분하다. 대부분의 경우, 분당 용액 1리터당 적어도 약 1리터의 기체가 본 발명을 입증하기에 충분하다. 기체를 다시 반응기로 재순환시키는 것이 바람직하다.

[0121] [00137] 첨가된 용액의 벌크 용액으로의 이동은 반응기로 이송될 용액을 연결하는 펌프에 부착된 튜브를 사용하여 수행되는 것이 바람직하다. 반응기 내로의 튜브는 직경 크기가 소정의 속도로 첨가 용액의 스트림을 전달할 수 있도록 선택된 예정 내부 직경의 단일 오리피스 또는 수 개의 오리피스를 갖는 튜브인 것이 바람직하다. 미세 노즐을 갖는 분무기(atomizer)는 첨가된 용액을 반응기에 전달하는 데 적합하다. 이러한 전달 튜브의 팁(tip)은 샤워 헤드를 포함함으로써 첨가된 용액의 여러 스트림들을 동시에 제공할 수 있다. 대규모 생산에서, 전달 속도는 시간적 요인이므로 전달 속도는 원하는 올바른 크기를 생성하기에 충분히 빨라야 한다.

[0122] [00138] 교반기는 서로 다른 구성의 여러 프로펠러를 구비할 수 있으며, 각각의 세트는 서로 각도를 두거나 또는 동일한 평면 상에 배치된 하나 이상의 프로펠러를 포함한다. 또한, 혼합기는 이러한 프로펠러의 하나 이상의 세트를 가질 수 있다. 그 목적은 적절한 용액 회전율(turnover)에 대해 충분한 난류를 생성하는 것이다. 직선형 패들 또는 각진 패들이 적합하다. 이러한 패들의 치수 및 디자인은 용액의 흐름 유형과 흐름의 방향을 결정한다. 분당 적어도 약 100 회전수(rpm)의 속도가 본 발명의 입증을 위해 적합하다.

[0123] [00139] 벌크 용액에의 첨가 용액의 전달 속도는 핵형성 속도에 운동 효과(kinetic effect)를 갖는다. 바람직한 방법은 핵형성에 영향을 미치는 반응물의 국소 농도 및 결정 성장 속도에 대한 핵형성 속도를 제어하기 위한 미세 전달 스트림을 갖는 것이다. 더욱 작은 크기의 분말의 경우, 더욱 느린 전달 속도는 더욱 미세한 분말을 산출할 것이다. 경쟁하는 핵형성 및 성장의 올바른 조건은 원하는 최종 분말 특성에 의해 결정되어야 한다. 반응 온도는 필요하다면 상온 또는 온화한 온도인 것이 바람직하다.

[0124] [00140] 특별한 나노구조체가 형성되어 최종 제품으로 이월되어 원하는 용도에서 그 재료의 성능을 향상시킨다. 본 발명의 목적을 위해, 나노구조체는 100 내지 300nm의 평균 입자 크기를 갖는 구조체로 정의된다.

[0125] [00141] 계면 활성제도 에멀션화제도 필요하지 않다. 실제로, 계면활성제 및 에멀션화제는 건조를 억제할 수 있으므로 사용되지 않는 것이 바람직하다.

[0126] [00142] 크기 조절은 용액의 농도, 기체의 유속 또는 벌크 용액에의 첨가 용액의 전달 속도에 의해 수행될 수 있다.

[0127] [00143] 반복적이고 번거로운 밀링(milling) 및 분류 단계가 사용되지 않는다.

[0128] [00144] 감소된 소성 시간이 달성될 수 있고 반복적인 소성이 일반적으로 요구되지 않는다.

[0129] [00145] 반응 온도는 상온이다. 가용화의 필요성이 있는 경우, 온도는 증가되지만 바람직하게는 100℃ 이하이다.

[0130] [00146] 표면적, 다공성, 탭(tap) 밀도 및 입자 크기와 같은 분말의 맞추어진 물리적 특성은 반응 조건 및 출발 물질을 선택함으로써 조심스럽게 조절될 수 있다.

[0131] [00147] 상기 공정은 현재 입수가능 장비 및/또는 현재 산업용 장비의 혁신을 사용하여 대규모 제조를 위해 쉽게 확장 가능하다.

[0132] 실시예

[0133] 전극 제조:

[0134] [00148] 복합 전극은 활물질을 N-메틸-2-피롤리디논(NMP) 용매에 용해된 전도성 첨가제인 전도성 카본 블랙 10 중량%, 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 5중량%와 혼합하여 제조하였다. 그 슬러리를 흑연-코팅된 알루미늄 호일 상에 캐스팅하고 진공하에 60℃에서 밤새 건조시켰다. 1.54cm^2의 면적을 갖는 전극 디스크를 절단하여 4 $mg.cm^{-2}$의 대표적인 로딩을 갖는 전극 시트를 형성했다.

[0135] 코인 전지 조립체:

[0136] [00149] 코인 전지는 아르곤으로 채워진 글러브 박스(glovebox)에서 조립했다. 리튬 호일(340㎛)을 하프 전지(half-cell)에서 상대 전극 및 기준 전극으로 사용했고, 상업적인 $Li_4Ti_5Oi_2$ (LTO) 복합 전극을 풀 전지(full-cell)에서 상대 전극 및 기준 전극으로 사용했다. 7:3 (vol %) 에틸렌 카보네이트(EC): 디에틸렌 카보네이트(DEC) 중의 1M $LiPF_6$를 전해질로 사용하였다. 전극들은 하프 전지에서는 Celgard® 멤브레인의 하나 또는 두 개의 25㎛ 두께 시트에 의해 분리되었고, 풀 전지에서는 Celgard 멤브레인의 하나의 시트에 의해 분리되었다.

[0137] 사이클링 프로토콜(cycling protocol:

[0138] [00150] 스피넬 양극 전지는 Arbin Instrument 배터리 테스터기(모델 번호 BT 2000)를 사용하여 25℃에서 다양한 C-레이트(1C 레이트는 146mAg^{-1}에 해당)에서 3.5V 내지 4.9V의 전압 범위에서 정전류로 사이클링하였다. 4.9V에서 10분 동안의 정전압 충전 단계를 1C 이상의 레이트의 정전류 충전(galvanostatic charging) 단계의 종료시 전지에 적용했다. 암염 NMC 전지는 25℃에서 다양한 C-레이트(1C 레이트는 200mAg^{-1}에 해당)에서 2.7V 내지 4.35V의 전압 범위에서 정전류로 사이클링하였다. 4.35V에서 10분 동안의 정전압 충전 단계를 1C 이상의 레이트의 정전류 충전 단계의 종료시 전지에 적용했다.

[0139] 실시예 1:

[0140] [00151] SEM 분석 결과, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 양극 재료의 제조로부터의 분무 건조된 혼합된 옥살산염 전구체 및 소성된 물질은 모두 결정형이고, 전이 금속 아세트산염 및 탄산염 공급 원료의 사용은 도 1에 예시된 것과 유사한 물질 형태를 제공한다.

[0141] 실시예 2:

[0142] [00152] 도 2는 (a) 공기 중에서 실온 (b) 질소 버블링과 함께 실온 (c) 이산화탄소 버블링과 함께 실온 (d) 공기중에서 물 환류 온도 및 (e) 실험(a 내지 d)의 것들의 10배의 수분 함량을 갖는 공기 중에서 실온에서 6시간 동안 물에서 탄산 망간과 옥살산(몰비로 5% 과량)의 반응으로부터 침전된 옥살산 망간 수화물의 XRD 패턴을 도시한다. 실험(a 내지 c)에서 침전된 물질의 XRD 패턴은 공간 그룹 *C2/c*를 가진 옥살산 망간 이수화물의 패턴과 일치한다. N_2 및 CO_2 기체 버블링은 물질의 결정성에 약간 영향을 미쳤다. 물 환류 온도(b)에서의 반응은 2가지 상이한 옥살산 망간 이수화물 상들을 생성했다: 하나는 *C2/c* 공간 그룹이고 다른 하나는 $P2_12_12_1$ 공간 그룹이다. 반응물 농도를 실험(a 내지 d)에서 것의 1/10로 감소시킨 결과, 공간 그룹 *Pcca*를 갖는 일차원 사슬 구조를 갖

는 카테나-폴리[[[디아쿠아망간(II)-μ-옥살레이토]모노히드레이트]가 형성되었다. 이러한 실험은 물에서 탄산망간과 옥살산의 반응의 침전된 생성물에 미치는 온도, 농도 및 분위기와 같은 반응 조건의 유의한 영향을 입증한다.

[0143] 실시예 3:

[0144] [00153] $LiNi_{0.5}MN_{1.5}O_4$ 스피넬의 특별한 문제는 도 3에서 예시된 바와 같이 방전의 종료시 전압이 4.7V에서 4.0V로 떨어지는 4V 플래토(plateau)라고 불리우는 현상이다. 상기 플래토는 공기 중에서 소성하는 동안 산소 손실로 인해 형성되는 Mn^{3+}의 결과인 것으로 생각된다. 도 3에 예시된 종래 기술의 공정을 사용한 결과에서, 화학양론적 아세트산 리튬과 함께 탄산 니켈 및 탄산 망간을 포함하는 침전물로서 산화물에 대한 규칙 전구체가 형성되었고, 상기 산화물에 대한 전구체는 소성되어, 스피넬 Mn:Ni 비가 3.70인 $LiNi_{0.43}Mn_{1.57}O_4$의 스피넬을 제공하였다. 전압의 함수로서의 충전 용량이 측정되어도 도 3에 도시된 중요한 4 볼트 고원이 얻어진다.

[0145] [00154] 본 발명의 A에서 옥살산염은 전이 금속 아세트산염으로부터 형성되어 도 3에 예시된 바와 같이 4볼트 플래토의 상당한 감소를 초래했다. 본 발명의 A에서는, 산화물에 대한 규칙 전구체가 도 3에 언급된 공정에서 옥살산 분해에 의해 탄산 리튬, 아세트산 니켈 및 아세트산 망간으로부터 형성되었다. 이어서, 상기 산화물에 대한 전구체를 소성시켜, Mn:Ni 비가 3.13 인 $LiNi_{0.48}Mn_{1.52}O_4$의 스피넬을 제공했다. 전압에 따른 방전 용량을 측정한 결과, 도 3에 예시된 바와 같이 4볼트 플래토가 유의하게 감소되었다.

[0146] [00155] 본 발명의 B에서, 금속 탄산염이 공급 원료로서 사용되며, 탄산염의 옥살산염 분해는 4볼트 플래토가 특히 약간 과량의 니켈의 사용을 통해 본질적으로 제거되는데, 이때 Ni에 대한 Mn의 비는 3 이하, 바람직하게는 적어도 2.33 내지 3 미만, 가장 바람직하게는 2.64 내지 3 미만이다. 최적화된 공정으로서 도 3에서 언급된 공정에서 옥살산 분해에 의해 탄산 리튬, 탄산 니켈 및 탄산 망간으로부터 산화물에 대한 규칙 전구체가 형성되었다. 상기 산화물에 대한 전구체를 소성시켜서, Mn:Ni 비가 2.90인 $LiNi_{0.51}Mn_{1.49}O_4$의 스피넬을 제공하였다. 전압에 따른 방전 용량을 측정한 결과, 도 3에 도시된 바와 같이 4볼트 플래토가 거의 완전히 제거되었다.

[0147] 실시예 4:

[0148] [00156] 탄산 리튬, 탄산 니켈, 탄산 망간, 및 옥살산을 사용하여 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 식을 갖는 고전압 스피넬용 전구체를 합성하였다. 820.0g의 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$를 약 40℃의 온도에서 화학 반응 용기에서 2.0 L의 물에 첨가하였다. 제2 용기에서, 1.2 L의 탈이온수에서 Li_2CO_3(96.1g), $NiCO_3$(148.4g), $MnCO_3$(431.1g)을 포함하는 탄산염 혼합물 슬러리를 제조하였다. 그 탄산염 혼합물 슬러리를 약 0.2 내지 0.3L/h의 속도로 화학 반응기 용기 내로 펌핑하였다. 그 반응기 내의 혼합물을 대기 분위기(ambient atmopshere)에서 40℃에서 격렬하게 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 그 슬러리를 분무 건조기를 사용하여 건조시켜서, 고전압 스피넬 전구체 물질을 제조하였다. X선 회절(XRD) 패턴은 도 4에 제공되고, 건조된 분말의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 도 5에 제공되어 있다. 그 XRD 회절은 고도로 규칙적인 결정 격자를 나타내고, SEM은 나노구조의 결정형 물질을 입증한다.

[0149] 실시예 5:

[0150] [00157] 실시예 4의 전구체로부터 화학식 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 고전압 스피넬을 제조하였다. 실시예 4의 전구체를 알루미나 도가니에 넣고 대기 분위기에서 900℃ 공기 중에서 박스 로(furnace)에서 15시간 동안 소성시켰다. 얻어지는 분말을 분말 X 선 회절 분석으로 분석한 결과, 6에 제공된 회절 패턴을 얻었다. 도 7에 제공된 SEM은 전구체의 나노 구조가 대부분 유지되었음을 보여준다. 그 스피넬 구조의 격자 파라미터는 8.174(1)Å으로 계산되었다. 합성된 물질의 전기화학적 성능을 하프 전지에서의 양극(cathode) 대 리튬 금속 음극(anode) 및 풀 전지에서의 양극 대 $Li_4Ti_5Oi_2$(LTO) 음극으로 평가하였다. 0.1C에서 하프 전지에서의 방전 용량에 따른 전압은 도 8에 도시되어 있다. 하프 전지에서 25℃에서의 1C 레이트에서의 사이클에 따른 비용량은 도 9에 도시되어 있다. 하프 전지에서 25℃에서의 다양한 방전 속도에서의 비용량은 도 10에 도시되어 있다. LTO 음극을 갖는 풀 전지에서 25 ℃에서 1C에서의 비용량은 도 11에 도시되어 있다.

[0151] 실시예 6:

[0152] [00158] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 화학식을 갖는 고전압 스피넬을 실시예 4의 전구체로부터 제조하였다. 전구체 물질을 알루미나 보트에 넣고 50cm^3/min의 산소 유량하에 튜브 로(tube furnace)에서 소성시켰다. 도 12에 도시된 소성

과정은 350℃에서의 예비 소성 단계, 900℃에서의 소성 및 650℃에서 느린 냉각 및 어닐링을 포함했다. 느린 냉각뿐만 아니라 산소에서의 연소는 산소 결핍을 유발하고 이들 물질에서 일반적으로 관찰되는 4V 플래토의 감소를 유도한다. 얻어진 분말의 X선 회절은 도 13에 제공되어 있고, 이를 기초하여, 스피넬 구조의 격자 파라미터는 8.168(1)Å로 계산되었다. 합성된 물질의 전기화학적 성능은 하프 전지에서의 양극 대 리튬 금속 음극으로서 평가하였다. 하프 전지에서 25 ℃에서 0.1C의 방전 레이트로 얻은 전압 프로파일은 도 14에 도시되어 있다. 특별한 특징은 이러한 물질에서 일반적으로 관찰되는 4V 전압 플래토가 없다는 것이다. 하프 전지에서 25 ℃에서 1C 사이클 레이트로 얻은 비용량이 도 15에 도시되어 있다. 하프 전지에서 25℃에서 다양한 방전레이트에서 얻어진 비용량은 도 16에 도시되어 있다.

[0153] 실시예 7:

[0154] [00159] 실시예 4의 전구체 물질을 알루미나 도가니에 넣고, 도 12에 도시된 소성 과정을 사용하여 대기 분위기에서 박스 로에서 소성하였다. 얻어지는 분말의 X선 회절 패턴은 도 17에 제공되어 있고, 그 스피넬 구조의 격자 파라미터는 8.169(1)Å로 계산되었다. 그 합성된 물질의 전기화학적 성능은 하프 전지내의 양극 대 리튬 금속 음극으로서 평가하였다. 하프 전지에서의 25 ℃에서 0.1C의 방전레이트에서 방전 용량에 따른 전압이 도 18에 도시되어 있다. 하프 전지에서 25℃에서의 1C 방전 레이트에서 얻어진 비용량이 도 19에 도시되어 있다.

[0155] 실시예 8:

[0156] [00160] 화학식 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 고전압 스피넬 전구체를, 8.62g의 $MnCO_3$ (Alfa; 입자 크기: 1 내지 3㎛), 2.97g의 $NiCO_3$ (Alfa; 무수물) 및 1.92g의 탄산리튬을 출발 물질로 사용하여 합성했다. 킬레이트제로서 16.4g의 옥살산 이수화물($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)을 사용하였다. 금속 탄산염을 하나의 비이커에서 20mL의 탈이온수와 혼합하여 슬러리를 형성하고, 산을 별도의 비이커 내에서 40mL의 탈이온수에 첨가하였다. 이어서, 그 옥살산 슬러리를 40℃로 가열하고, 탄산염 슬러리를 8.9mL/hr의 속도로 산 용액에 첨가하여 전구체를 형성하였다. 그 전구체는 분무 건조기를 사용하여 건조시켰다. 그 건조된 전구체를 대기 분위기에서 15시간 동안 900℃에서 알루미나 도가니에서 소성하였다. 하프 전지에서 25℃에서 0.1C의 방전 레이트로 측정된 방전에 따른 전압이 도 20에 도시되어 있다.

[0157] 실시예 9:

[0158] [00161] 화학식 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 고전압 스피넬에 대한 전구체를, 큰 입자 크기를 갖는 $MnCO_3$(Sigma; 입자 크기:≤74㎛)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 8과 유사하게 합성하였다. 그 전구체는 실시예 8과 유사하게 건조 및 소성하였다. 하프 전지에서 25℃에서 0.1C의 방전 레이트로 측정된 방전에 따른 전압이 도 21에 도시되어 있다.

[0159] 실시예 10:

[0160] [00162] 8.62g의 $MnCO_3$(Sigma; 입자 크기: ≤7m), 2.97g의 $NiCO_3$(Alfa; 무수) 및 1.92g의 탄산 리튬을 출발 물질로 사용하여 고전압 스피넬 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$에 대한 전구체를 합성하였다. 킬레이트제로서 16.4g의 옥살산 이수화물($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)을 사용하였다. 상기 금속 탄산염을 하나의 비이커에서 80mL의 탈이온수와 혼합하여 슬러리를 형성하고, 상기 산을 별도의 비이커 내에서 120mL의 탈이온수에 용해시켰다. 그 탄산염 슬러리를 약 25℃의 주위 온도에서 옥살산 용액에 16mL/hr의 속도로 첨가하여 전구체를 형성하였다. 이어서, 그 전구체를 분무 건조기를 사용하여 건조시켰다. 그 건조된 전구체를 대기 분위기에서 15시간 동안 900℃에서 알루미나 도가니에서 소성하였다. 하프 전지에서 25℃에서 0.1C의 방전 레이트로 측정된 방전에 따른 전압이 도 22에 도시되어 있다.

[0161] 실시예 11:

[0162] [00163] 화학식 $LiN_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 고전압 스피넬에 대한 전구체를, 적은 물이 반응에서 사용되었다는 것을 실시예 10과 유사하게 합성하였다: 동일한 양의 금속 탄산염들을 12 mL의 탈이온수와 혼합하고, 동일한 양의 옥살산을 28mL의 물에 첨가하였다. 그 탄산염 슬러리를 3mL/hr의 속도로 옥살산 슬러리에 첨가하였다. 이어서, 그 전구체를 실시예 7과 유사하게 건조 및 소성시켰다. 하프 전지에서 25℃에서 0.1C의 방전 레이트로 측정된 방전에 따른 전압이 도 23에 도시되어 있다. 실시예 11은 매우 적은 양의 물을 이용하여 전구체를 형성하는 능력을 입증하고, 몇몇의 구체예에서는 물이 첨가되지 않는데, 물이 분해에 의해 제공되고 출발 물질들의 수화의 물이 반응을 개시하고 완료하기에 충분할 수 있기 때문이다.

[0163] 실시예 12:

[0164] [00164] 화학식 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 고전압 스피넬에 대한 전구체를, 염기성 탄산니켈(Sigma; $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot xH_2O$) 공급원을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 11과 유사하게 합성하였다. 이어서, 그 전구체를 실시예 11과 동일하게 건조 및 소성하였다. 하프 전지에서 25℃에서 0.1C의 방전 레이트로 측정된 방전에 따른 전압이 도 24에 도시되어 있다.

[0165] 실시예 13:

[0166] [00165] 화학식 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 고전압 스피넬에 대한 전구체는, 8.62g의 $MnCO_3$(Sigma; 입자 크기:≤74 ㎛), 2.97g의 $NiCO_3$(Alfa; 무수) 및 1.92g의 탄산 리튬을 출발 물질로서 사용하여 합성하였다. 킬레이트제로서 16.4g의 옥살산 이수화물($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)를 사용하였다. 상기 금속 탄산염을 하나의 비이커에서 80mL의 탈이온수와 혼합하여 슬러리를 형성하고, 상기 산을 별도의 비이커 내에서 160mL의 탈이온수에 용해시켰다. 이어서, 용해된 옥살산을 갖는 비이커를 얼음 중탕 내부에 위치시켜서 약 5℃의 온도를 유지하였다. 그 탄산염 슬러리를 23mL/hr의 속도로 옥살산 용액에 첨가하였다. 건조된 전구체의 XRD 패턴이 도 25에 제공되어 있다.

[0167] 실시예 14:

[0168] [00166] 화학식 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 고전압 스피넬에 대한 전구체를, 물의 끓는점(100℃)에서 합성을 수행한 것을 제외하고는, 실시예 13과 유사하게 합성하였다. 환류 응축기를 사용하여 반응의 수위(water level)를 유지시켰다. 건조된 전구체의 XRD 패턴이 도 26에 제공되어 있다.

[0169] 실시예 15:

[0170] [00167] 탄산 리튬, 탄산 망간 및 옥살산을 출발 물질로 사용하여 화학식 $LiMn_2O_4$를 갖는 스피넬에 대한 전구체를 합성하였다. 16.39g의 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$를 비이커에서 40ml의 물에 첨가하였다. 제2 비이커에서, Li_2CO_3(1.85g) 및 $MnCO_3$(11.49g)를 24ml의 탈이온수에 혼합하였다. 그 탄산염 혼합물 슬러리를 0.01L/Hr의 속도로 옥살산 슬러리에 펌핑하였다. 반응기 내의 혼합물을 상온에서 혼합하였다. 얻어지는 슬러리를 증발에 의해 건조시켜서, $LiMn_2O_4$에 대한 전구체를 제조하였다. XRD 패턴은 도 27에 제공되어 있다.

[0171] [00168] 그 전구체 물질을 350℃에서 1 시간 동안 공기 중에서 박스 로에서 소성시킨 다음 850℃에서 5시간 동안 소성시켰다. 그 소성된 물질의 X선 회절 패턴 및 주사 전자 현미경 이미지가 도 28 및 도 29에 각각 도시되어 있다.

[0172] 실시예 16:

[0173] [00169] 화학식 $LiMn_2M_{0.1}O_4$(M: Mn, Al, Ni)의 스피넬 전구체는 하기 표 1에 나타낸 양으로 금속 탄산염 및 옥살산을 사용하여 합성하였다.

[0174] [00170] 각각의 조성의 출발 물질들을 상온에서 6시간 동안 32ml의 탈이온수에서 혼합하였다. 얻어지는 슬러리를 증발에 의해 건조시켰다. 도 30에 도시된 X선 회절 패턴은 $LiMn_2O_4$의 전구체인 옥살산 망간 이수화물(샘플 A) 및 $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$의 전구체(샘플 B)가 사방정계 공간 그룹($P2_12_12_1$)에서 결정화된 것을 보여주고 있다. $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$에 대한 전구체(샘플 C)는 단사정계 공간 그룹($C2/c$)에서 결정화되었다.

표 1

[0175]

샘플	Li_2CO_3	$MnCO_3$	$Al(OH)_3$	$NiCO_3$	$H_2C_2O_4.2H_2O$
A	0.961 g	5.745 g	0	0	8.195 g
B	0.961 g	5.465 g	0.195 g	0	8.195 g
C	0.961 g	5.465 g	0	0.297 g	8.195 g

[0176] 실시예 17:

[0177] [00171] $LiNi_{0.333}Mn_{0.333}Co_{0.333}O_2$의 화학식을 갖는 NMC 111에 대한 전구체를 둥근 바닥 플라스크에서 240mL의 탈이

온수에 분산된 3.88g의 Li_2CO_3, 3.79g의 $NiCO_3$, 3.92g의 $MnCO_3$, 3.93g의 $CoCO_3$ 및 19.23g의 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$로부터 제조하였다. 그 혼합물을 환류하에 6.5시간 동안 가열하고 냉각시켰다. 최종 혼합물은 약 13%의 고체 함량을 가졌다. 그 분말을 분무 건조시켜 화학식 $LiNi_{0.333}Mn_{0.333}Co_{0.333}(C_2O_4)_{1.5}$를 갖는 전구체를 얻었다. 그 전구체를 110℃에서 1시간 동안 가열한 후 박스 로에서 공기 하에서 7.5시간 동안 800℃에서 소성하여 NMC 111을 얻었다. 그 전구체의 SEM이 도 32에 제공되어 있다. 소성된 분말의 XRD 패턴이 도 31에 제공되어 있고 소성 분말의 SEM이 도 33에 제공되어 있는데 여기서는 전구체의 나노구조가 대부분 유지되어 있는 것이 확인된다. 사이클에 따른 방전 용량이 도 34에 도시되어 있다.

[0178] 실시예 18:

[0179] [00172] $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$의 화학식을 갖는 NMC 622의 전구체를, 비이커 내의 200mL의 탈이온수에 분산된 39g의 Li_2CO_3, 71g의 $NiCO_3$, 23g의 $MnCO_3$ 및 24g의 $CoCO_3$으로부터 제조하였다. 탄산염들의 혼합물을 400mL의 탈이온수에서 201g의 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$를 함유하는 별도의 비커에 시간당 0.38몰의 탄산염의 비율로 펌핑하였다. 이어서, 그 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 약 20%의 고체 함량을 갖는 최종 혼합물을 분무 건조시켜서 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(C_2O_4)_{1.5}$의 화학식을 갖는 전구체를 얻었다. 그 전구체의 XRD 패턴이 도 35에 제공되어 있고, SEM이 도 37에 제공되어 있다. 그 전구체를 1시간 동안 110℃에서 가열하고, 박스 로(furnace)에서 공기 하에서 7.5시간 동안 800℃에서 소성하여, 도 36에 도시된 XRD 패턴 및 도 38의 SEM을 갖는 NMC 622를 얻었다. 상기 SEM은 전구체의 규칙적인 나노구조 격자가 소성된 분말에서 실질적으로 유지된다는 것을 입증한다. 사이클 수에 따른 1C에서의 25℃에서 하프 전지의 방전 용량이 도 39에 도시되어 있다. 도 40은 0.1C에서 용량에 따른 초기 충전 및 방전 전압 프로파일을 도시한다.

[0180] 실시예 19:

[0181] [00173] $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$의 화학식을 갖는 NMC 811의 전구체를 비이커 내 200mL의 탈이온수에 분산된 39g의 Li_2CO_3, 95g의 $NiCO_3$, 12g의 $MnCO_3$ 및 12g의 $CoCO_3$로부터 제조하였다. 그 혼합물을 400mL의 탈이온수에 용해된 201g의 $H_2C_2O_4.2H_2O$를 함유하는 별도의 비커에 시간당 탄산염 0.38몰의 속도로 펌핑하였다. 이어서, 그 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 약 20%의 고체 함량을 갖는 최종 혼합물을 분무 건조시켜 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}(C_2O_4)_{1.5}$의 화학식을 갖는 전구체를 얻었다. 그 전구체를 박스 로(furnace)에서 공기하에서 600℃에서 5시간 동안 가열하고, 산소 흐름 하에서 125℃에서 1시간 동안 가열하고, 튜브 로에서 산소 흐름 하에서 830℃에서 15시간 동안 소성하여 NMC 811을 얻었다. 그 NMC 811 산화물의 XRD 패턴이 도 41에 제공되어 있다. 사이클에 따른 방전 용량은 도 42에 제공되어 있고, 용량에 따른 전압 프로파일은 도 43에 도시되어 있다. NMC 811을 125℃에서 1시간 동안 가열하고, 튜브 로에서 산소 흐름 하에서 830℃에서 15시간 동안 소성하여 재소성된 NMC 811을 형성했다. 상기 재소성된 XRD의 XRD 패턴은 도 44에 제공되어 있고 SEM은 도 45에 제공되어 있다. 방전 용량은 도 46에 제공되어 있고, 도 46에서 입체 곡선은 평균 용량을 나타내고, 오차 막대는 일련의 샘플에 대한 최대 및 최소 용량을 나타낸다.

[0182] 실시예 20:

[0183] [00174] 비이커에서 40 mL의 탈이온수에 분산된 8g의 Li_2CO_3, 19g의 $NiCO_3$, 2g의 $Al(OH)(CH_3COO)_2$ 및 4g의 $CoCO_3$으로부터 화학식 $LiNi_{0.8}Mn_{0.15}Al_{0.05}O_2$의 NCA에 대한 전구체를 제조하였다. 그 혼합물을 80mL의 탈이온수 중 40g의 $H_2C_2O_4.2H_2O$를 함유하는 별도의 비이커에 시간당 0.08몰의 탄산염의 속도로 펌핑하였다. 이어서, 그 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 약 20%의 고체 함량을 갖는 최종 혼합물을 분무 건조시켜 $LiNi_{0.8}Mn_{0.15}Al_{0.05}(C_2O_4)_{1.5}$의 화학식을 갖는 전구체를 얻었다. 그 전구체를 125℃에서 1시간 동안 가열한 다음 튜브로(tube furnace)에서 산소 흐름 하에서 830℃에서 15시간 동안 소성하여 NCA를 얻었다. XRD 패턴은 도 47에 제공되어 있고, SEM은 도 48에 제공되어 있는데 도 48에서는 전구체에서 기인한 층상 나노구조체(layered nanostructure)가 쉽게 관찰될 수 있다.

[0184] 실시예 21:

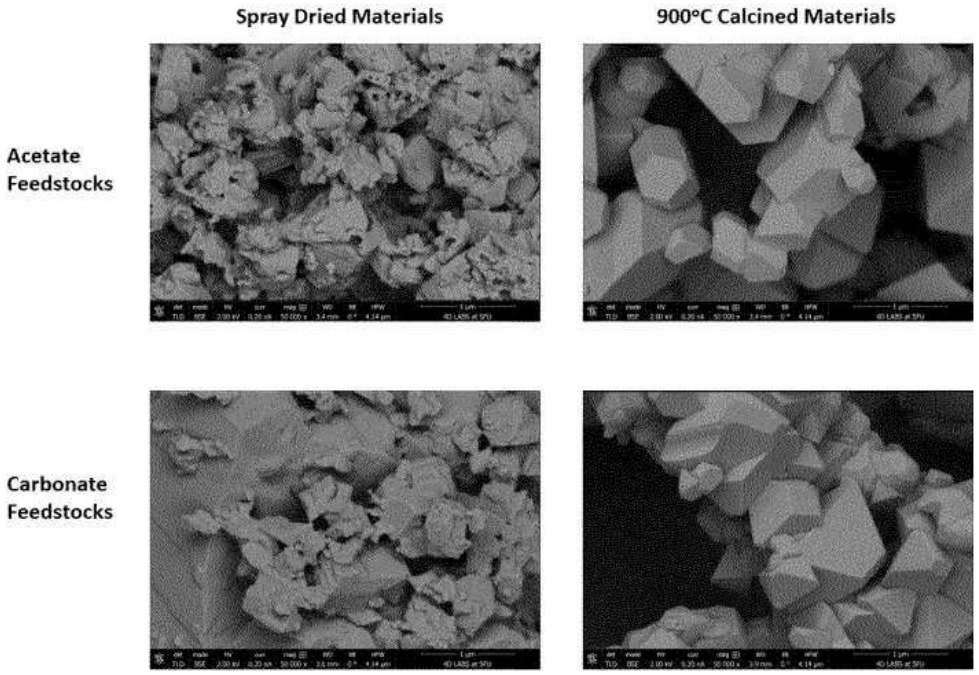
[0185] [00175] 전체 식 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$를 갖는 NMC 622를, 중심부 또는 코어로부터 외부로 전이 금속의 단계적 농도 구배를 갖도록 제조하였다. 전구체는 비이커에서 10mL의 탈이온수에 분산된 3.9g의 Li_2CO_3, 9.5g의 $NiCO_3$, 1.2g

의 $MnCO_3$ 및 1.2g의 $CoCO_3$으로부터 제조하였다. 그 혼합물을 80mL의 탈이온수에서 40.4g의 $H_2C_2O_4.2H_2O$를 함유하는 별도의 비커에 펌핑하여 코어 전구체를 형성하였다. 이어서, 5㎖의 탈이온수에 분산된 1.0g의 Li_2CO_3, 1.8g의 $NiCO_3$, 0.6g의 $MnCO_3$ 및 0.6g의 $CoCO_3$을 포함하는 혼합물을 반응 혼합물 내로 펌핑하여 코어 둘레에 전구체의 제1 쉘을 형성했다. 2.9g의 Li_2CO_3, 3.0g의 $NiCO_3$, 2.9g의 $MnCO_3$ 및 3.0g의 $CoCO_3$을 포함하는 추가의 혼합물을 10mL의 탈이온수에 분산시키고 상기 반응 혼합물 내로 펌핑하여 제1 쉘 주위에 제2 쉘의 제3 비율을 형성했다. 첨가 속도는 각각의 용액마다 시간당 15mL로 일정하게 유지하였다. 이어서, 그 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고 분무 건조시켜 전체 화학식 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(C_2O_4)_{1.5}$를 갖는 전구체를 얻었다. 다음에, 그 전구체를 110℃에서 1시간 동안 가열하고 박스 로(furnace)에서 공기 하에서 7.5시간 동안 800℃에서 소성시켜서, $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$의 화학식을 갖는 니켈 풍부 코어 NMC 811 코어, 대부분의 체적을 나타내는 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$의 화학식을 갖는 NMC 622의 제1 쉘, 및 $LiNi_{0.333}Mn_{0.333}Co_{0.333}O_2$의 화학식을 갖는 외측 NMC 111 쉘을 갖는 그레디언트 NMC 622를 얻었다. 따라서, 본 발명은 표면 특성이 벌크와 상이하게 한다. 단계별 NMC의 XRD 패턴은 도 49에 제공되어 있고 SEM은 도 50에 제공되어 있다. 사이클에 따른 방전 용량은 도 51에 제공되어 있다. NMC 622(실시예 15), NMC 811(실시예 16), 2회 소성된 NMC 811(실시예 16), NCA(실시예 17) 및 NMC 구배(실시예 18)에 대한 방전 용량의 비교 예시가 도 52에 제공되어 있고 도 53에서 정규화되어 있다.

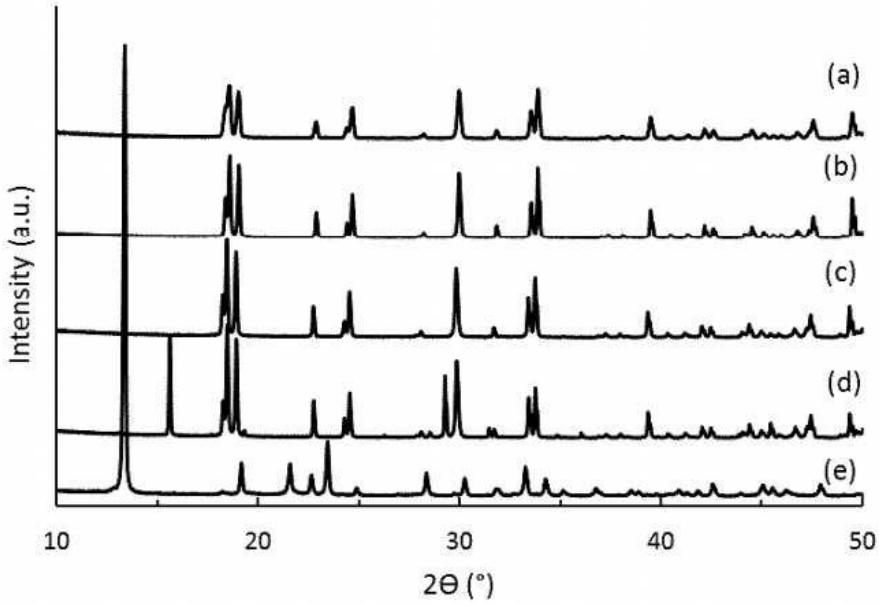
[0186] [00176] 본 발명은 바람직한 구체예들을 참조하여 설명되었지만, 이에 제한되지 않는다. 당업자는, 본원에 구체적으로 기재되지는 않았지만 여기에 첨부된 청구범위에서 보다 구체적으로 기재된 바와 같은 본 발명의 범위 내에 있는 추가적인 구체예 및 개선을 실현할 수 있다.

도면

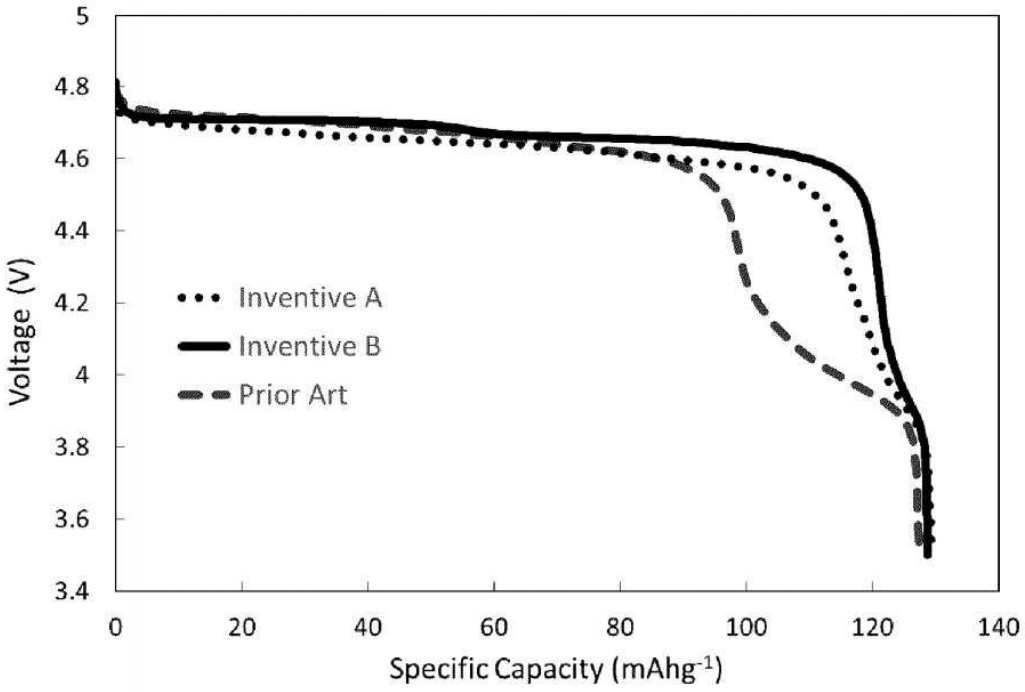
도면1



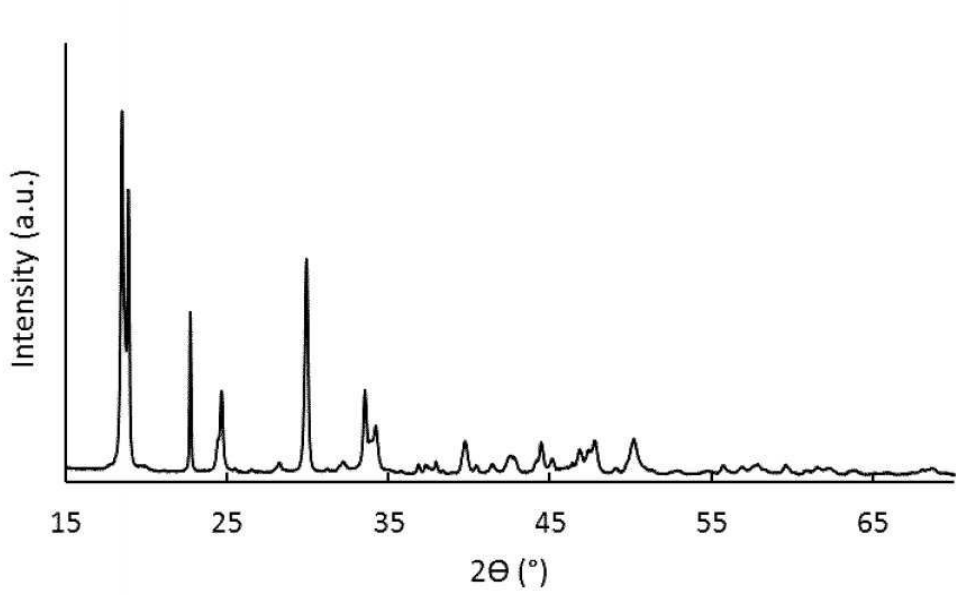
도면2


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2Θ (°)

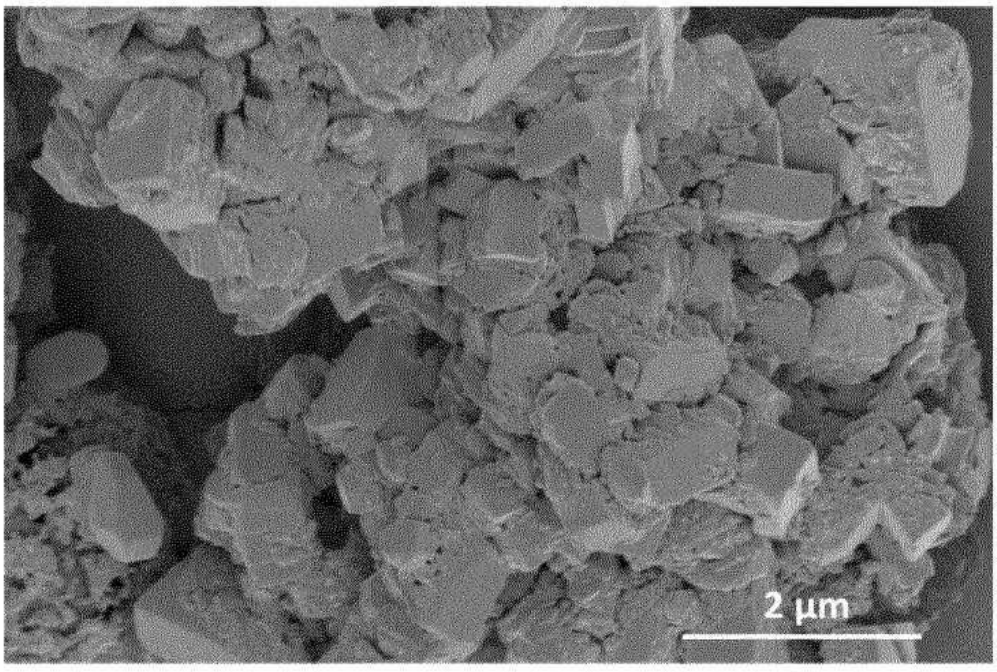
도면3


5
4.8
4.6
4.4
4.2
4
3.8
3.6
3.4
Voltage (V)
Inventive A
Inventive B
Prior Art
0
20
40
60
80
100
120
140
Specific Capacity (mAhg-1)

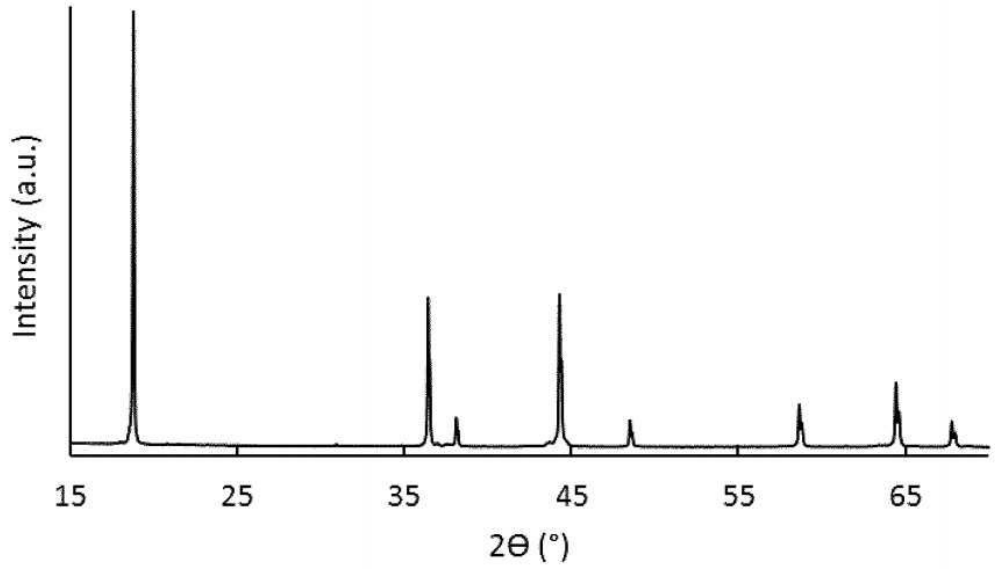
도면4



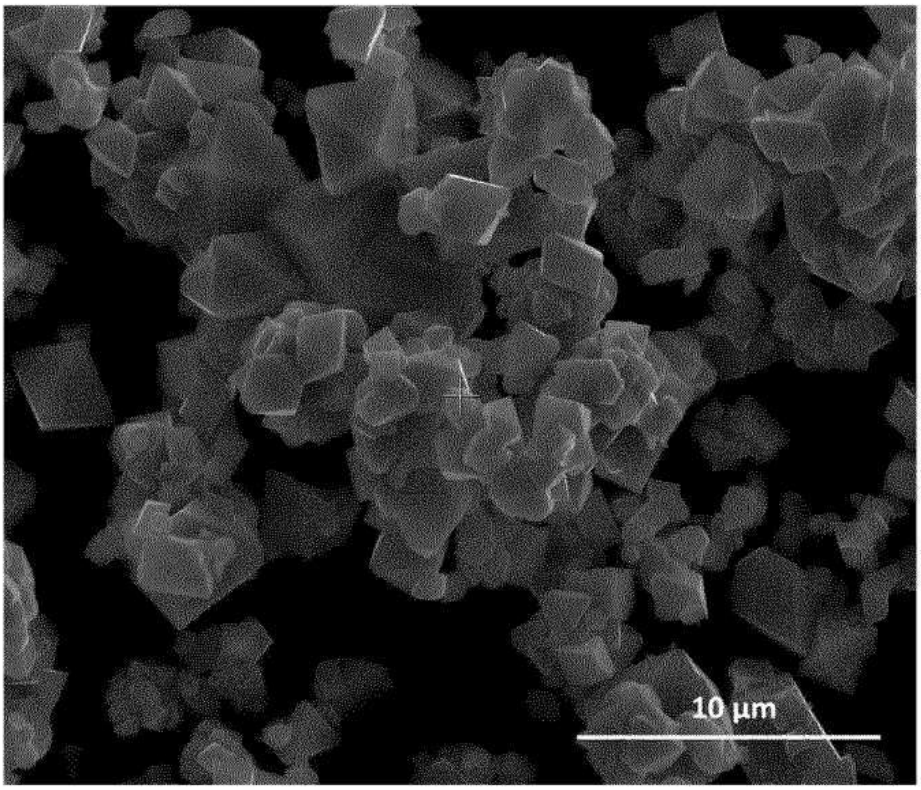
도면5



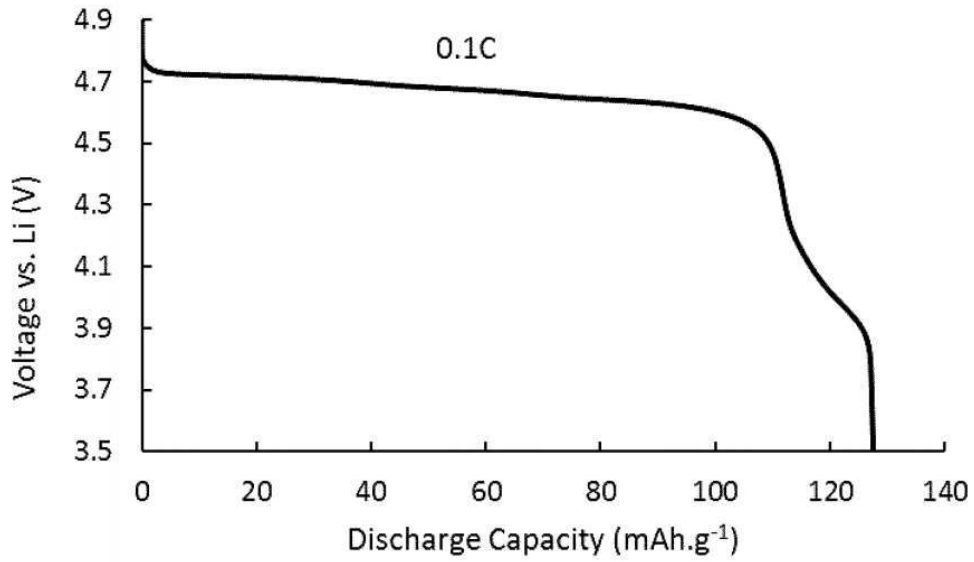
도면6



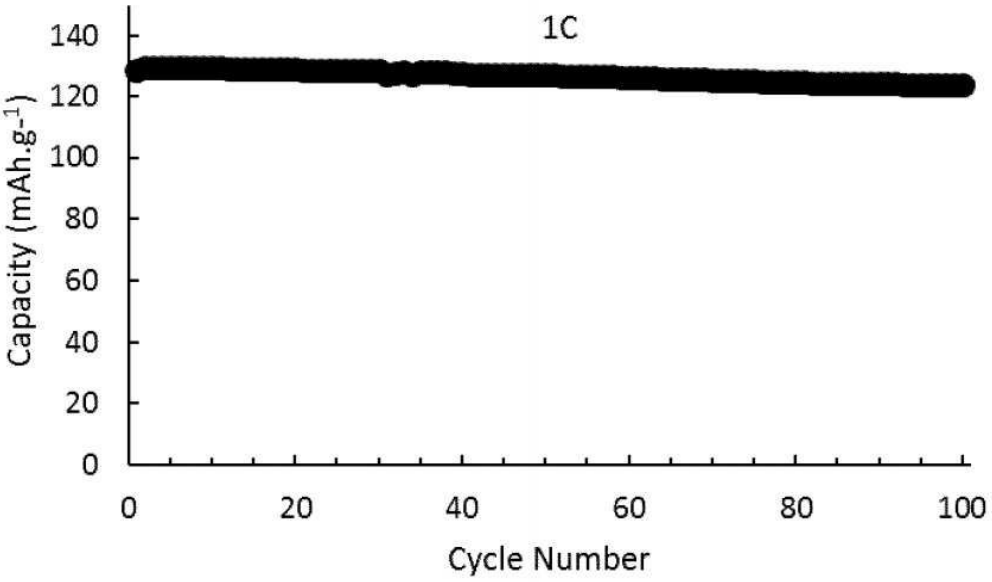
도면7



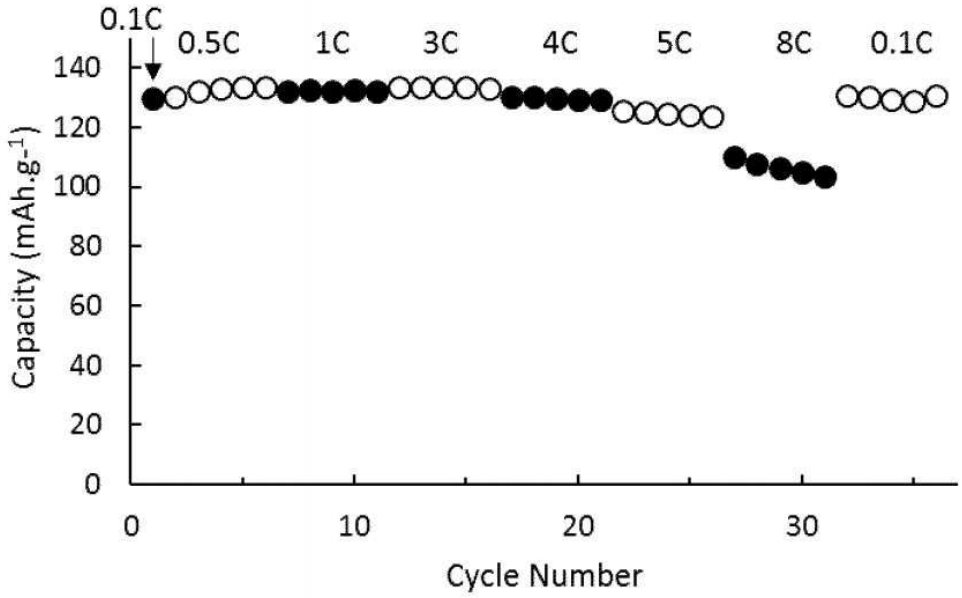
도면8


0.1C
Voltage vs. Li (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

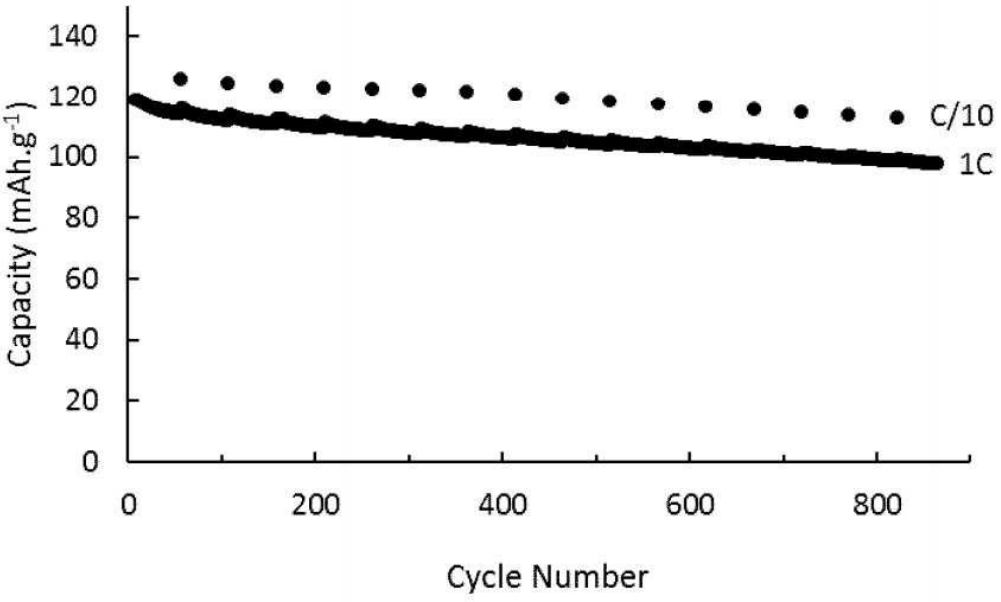
도면9


1C
Capacity (mAh.g-1)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
Cycle Number

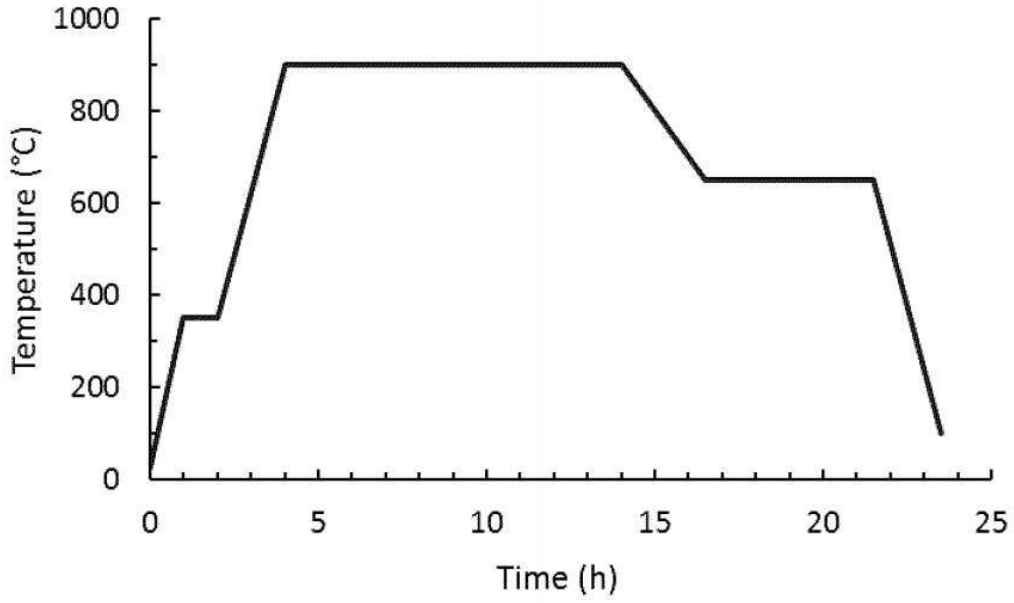
도면10


0.1C
0.5C
1C
3C
4C
5C
8C
0.1C
Capacity (mAh.g-1)
Cycle Number
0
20
40
60
80
100
120
140
0
10
20
30

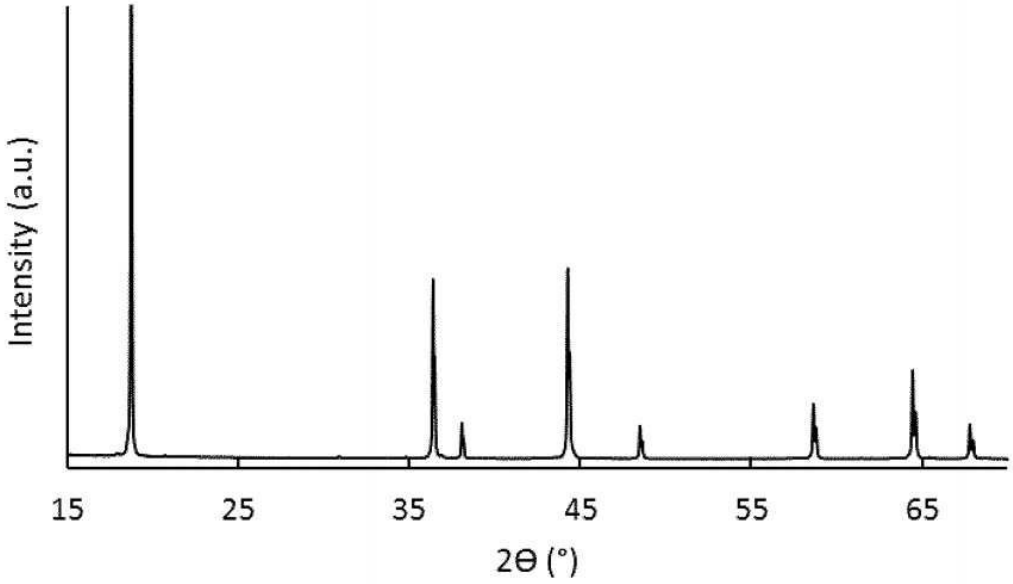
도면11


C/10
1C
Capacity (mAh.g-1)
Cycle Number
0
20
40
60
80
100
120
140
0
200
400
600
800

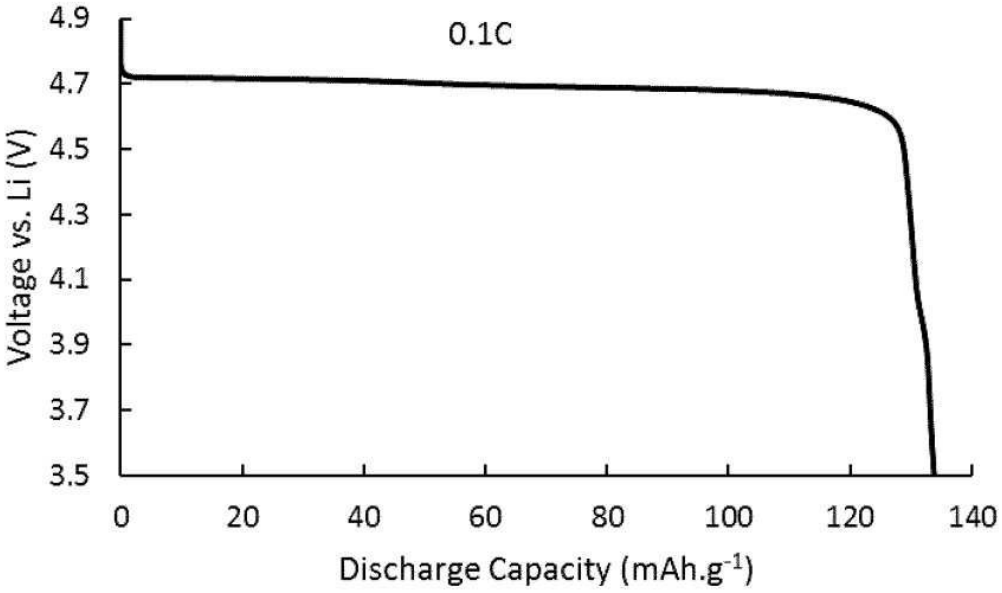
도면12


1000
800
600
400
200
0
Temperature (°C)
0
5
10
15
20
25
Time (h)

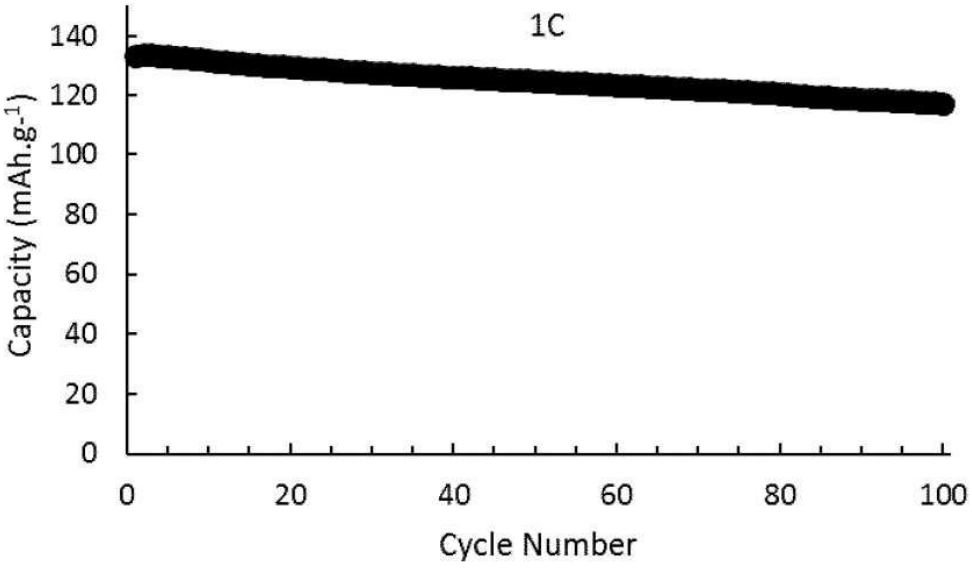
도면13


Intensity (a.u.)
15
25
35
45
55
65
2Θ (°)

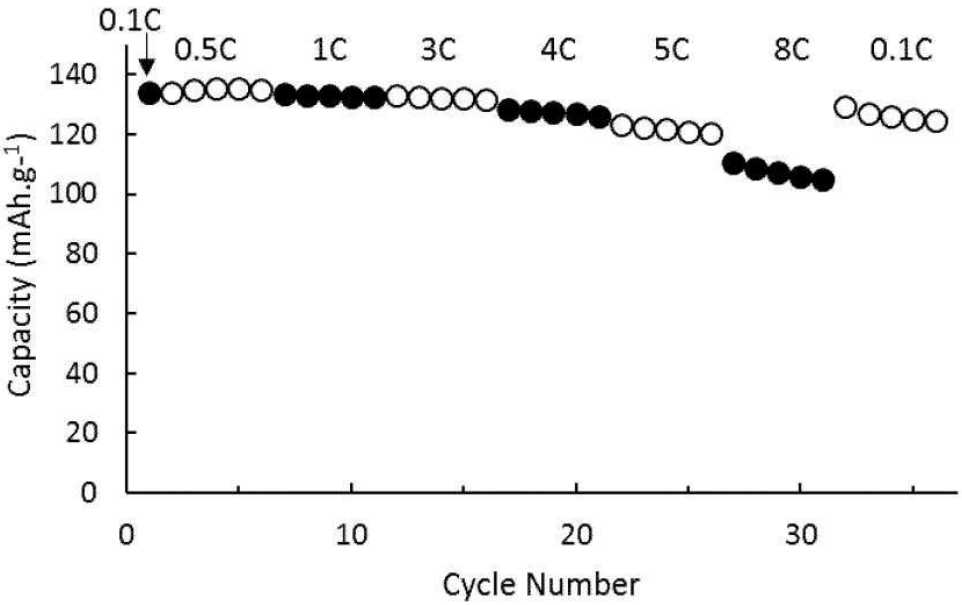
도면14


0.1C
Voltage vs. Li (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

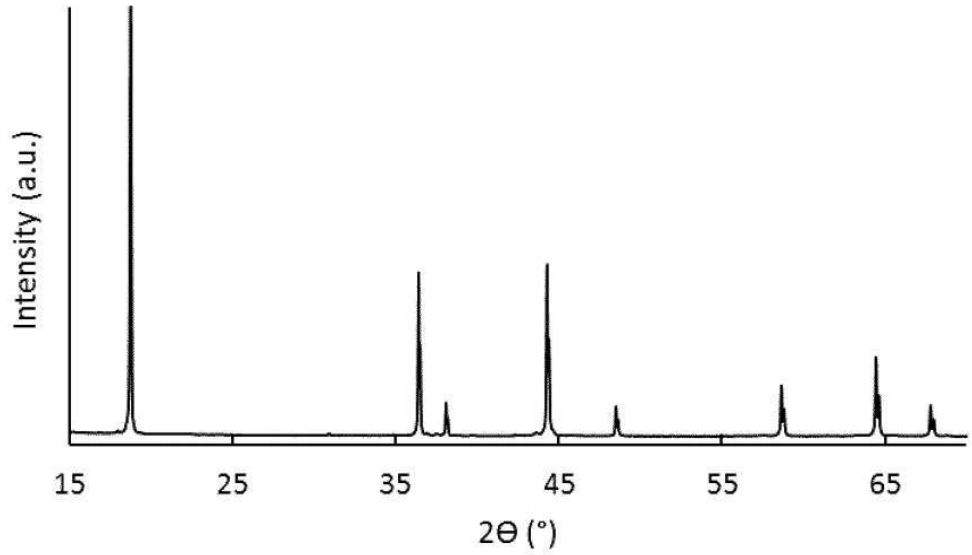
도면15


1C
Capacity (mAh.g-1)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
Cycle Number

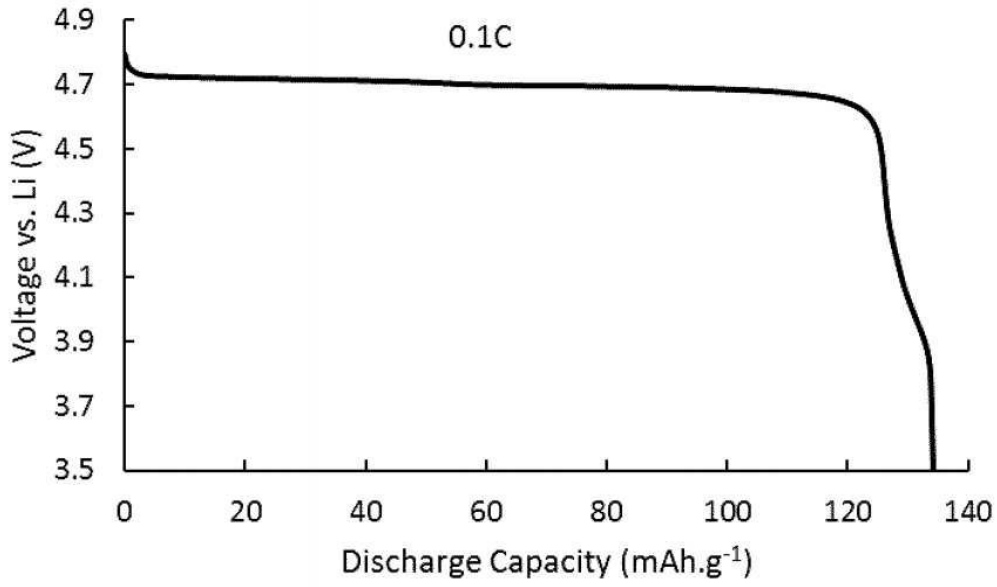
도면16


0.1C
0.5C
1C
3C
4C
5C
8C
0.1C
140
120
100
80
60
40
20
0
Capacity (mAh.g-1)
0
10
20
30
Cycle Number

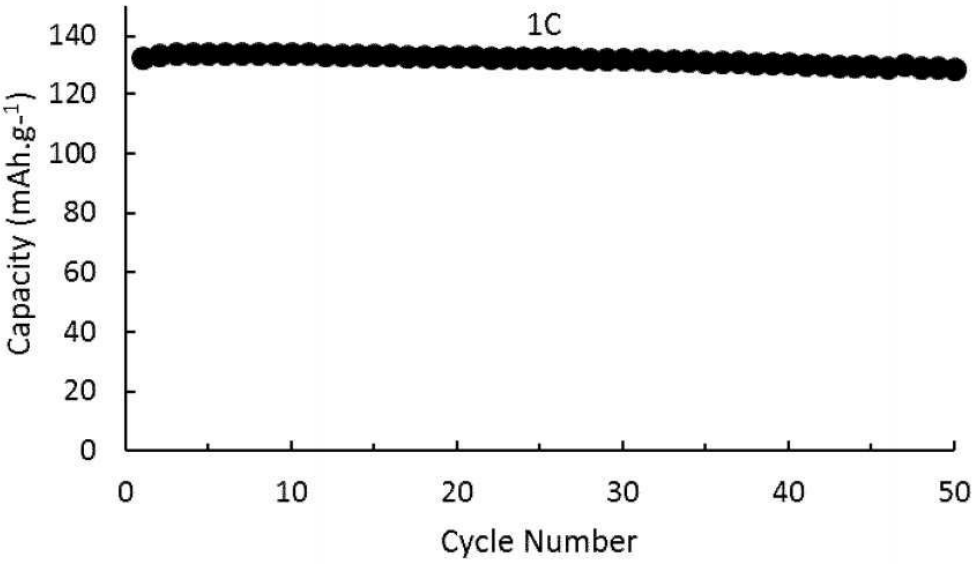
도면17


Intensity (a.u.)
15
25
35
45
55
65
2Θ (°)

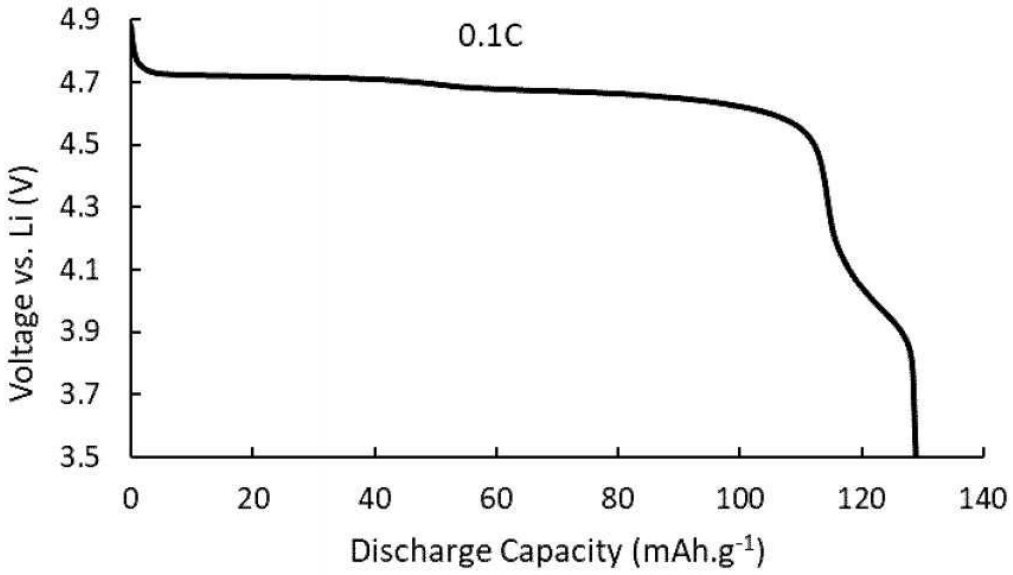
도면18


0.1C
Voltage vs. Li (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

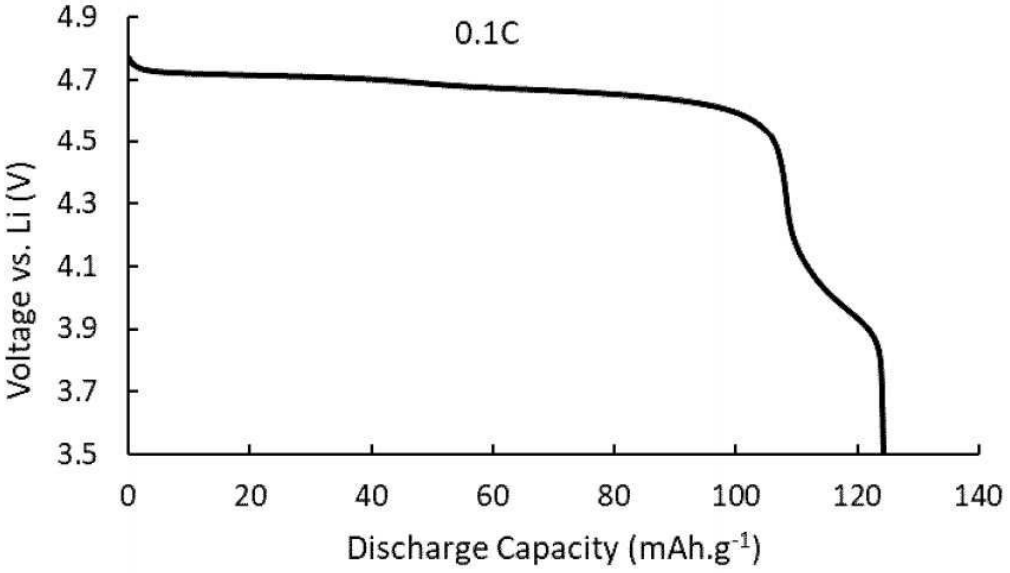
도면19


1C
Capacity (mAh.g-1)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
Cycle Number

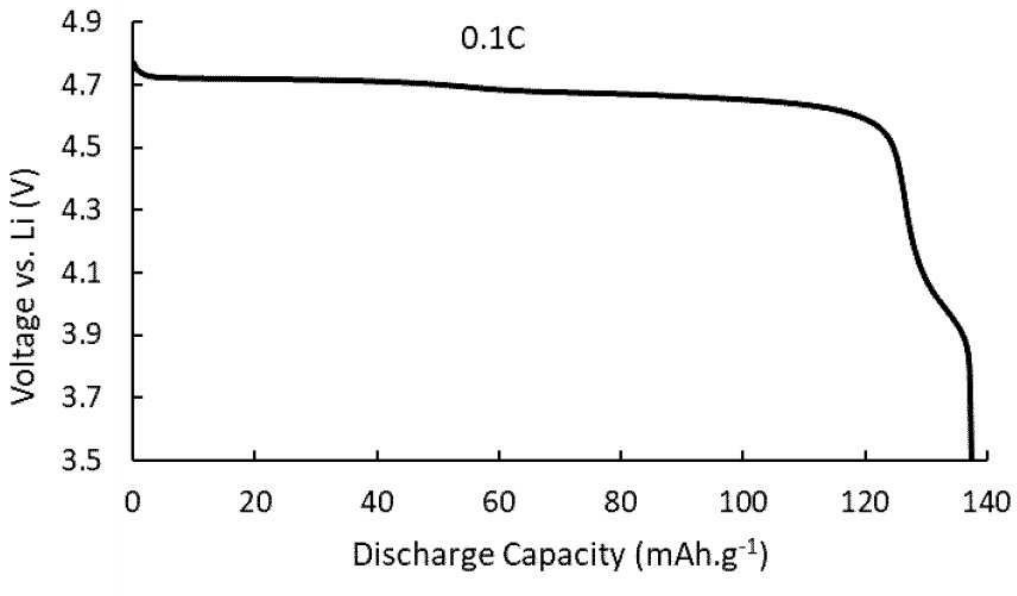
도면20


0.1C
Voltage vs. Li (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

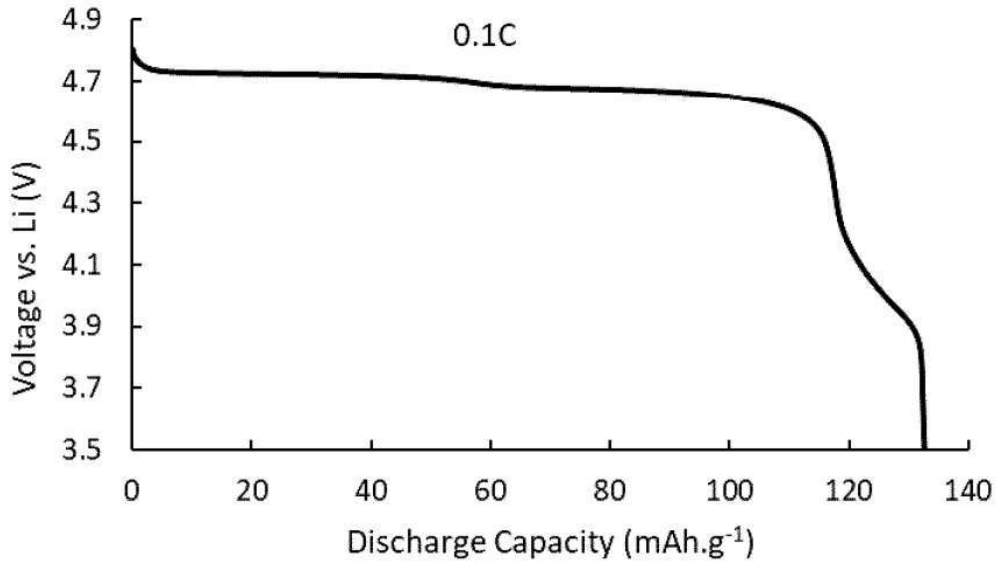
도면21


0.1C
Voltage vs. Li (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

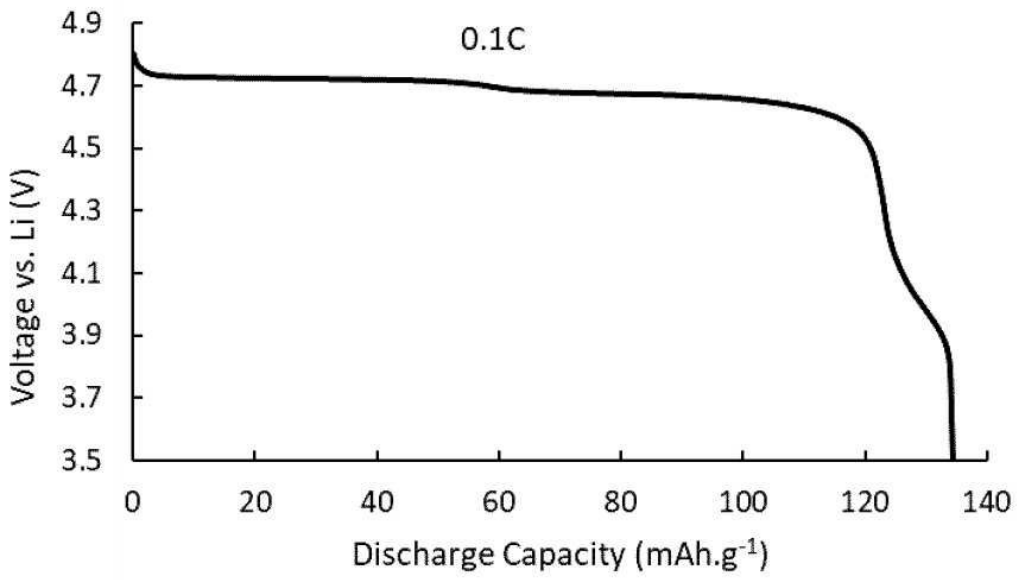
도면22


0.1C
Voltage vs. Li (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

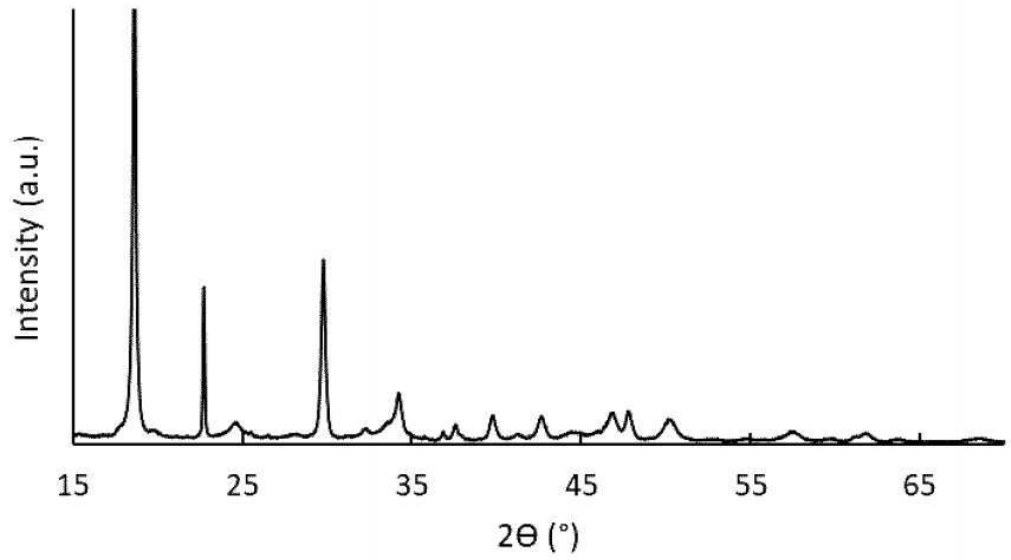
도면23


0.1C
Voltage vs. Li (V)
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

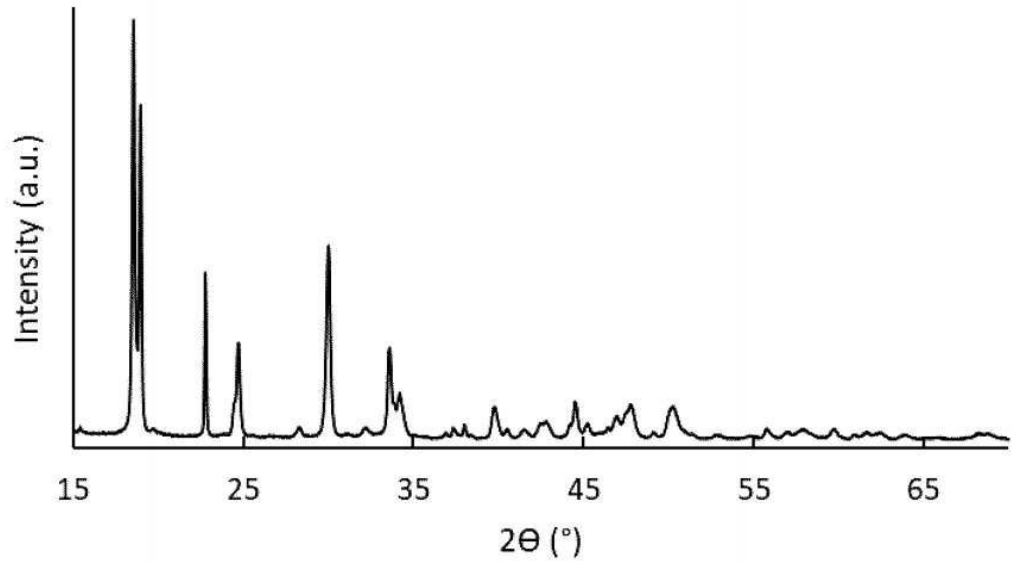
도면24


0.1C
4.9
4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
Voltage vs. Li (V)
0
20
40
60
80
100
120
140
Discharge Capacity (mAh.g-1)

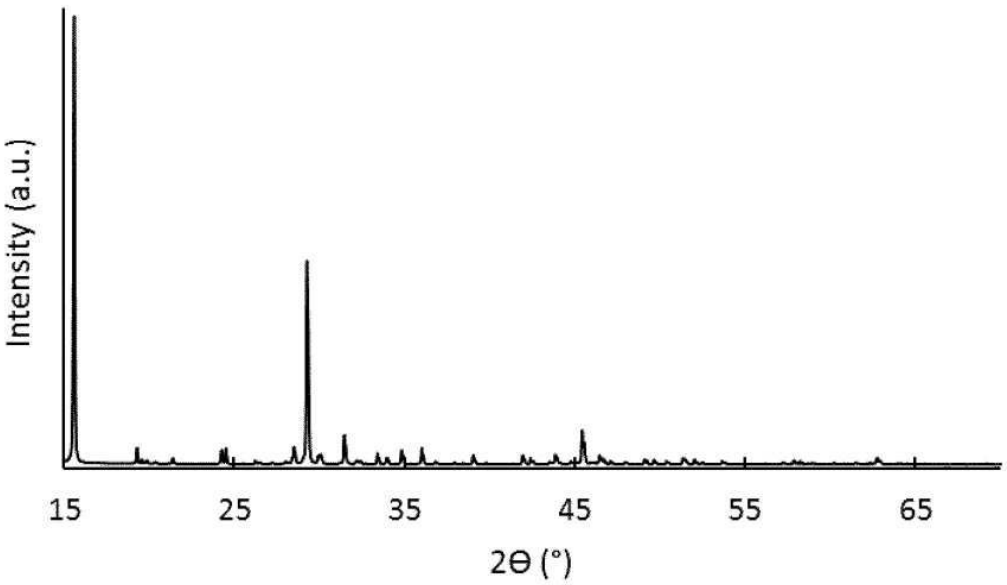
도면25


Intensity (a.u.)
15
25
35
45
55
65
2Θ (°)

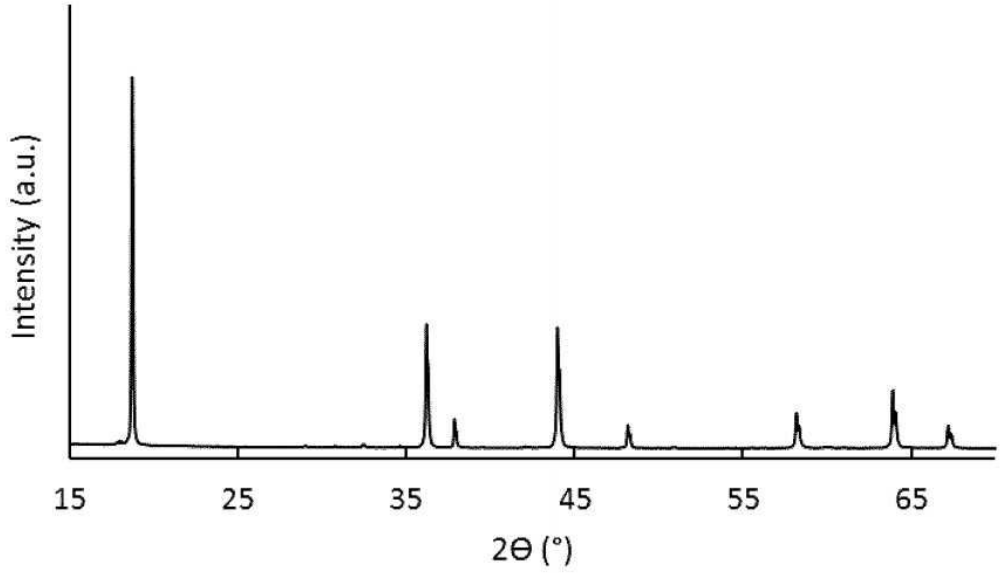
도면26


Intensity (a.u.)
15
25
35
45
55
65
2Θ (°)

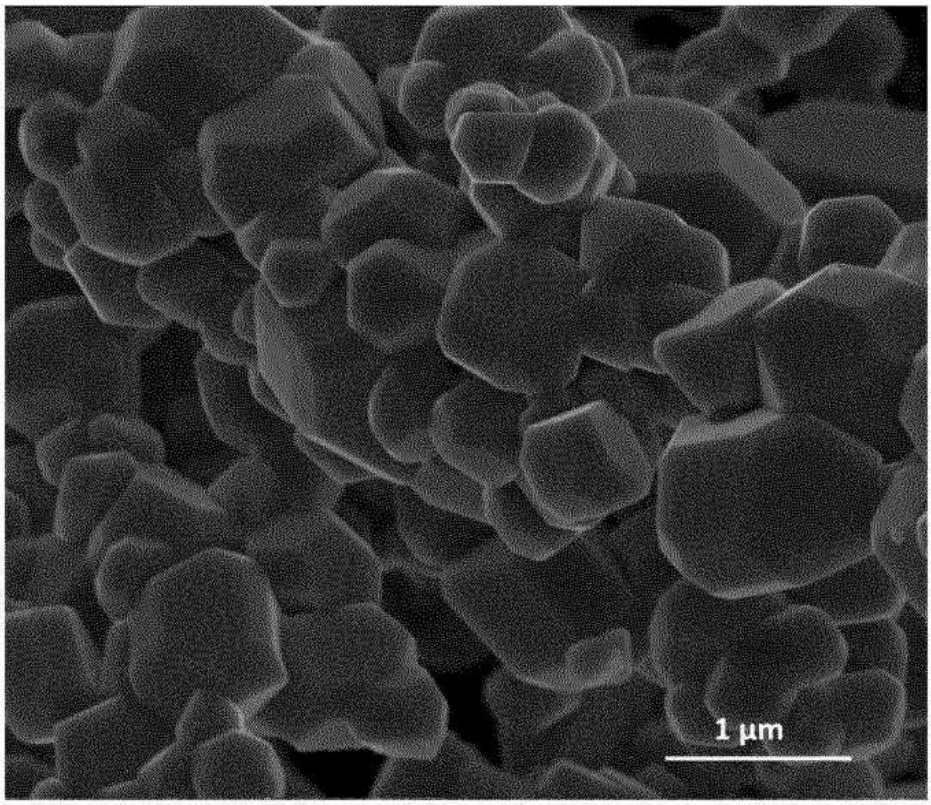
도면27


Intensity (a.u.)
15
25
35
45
55
65
2Θ (°)

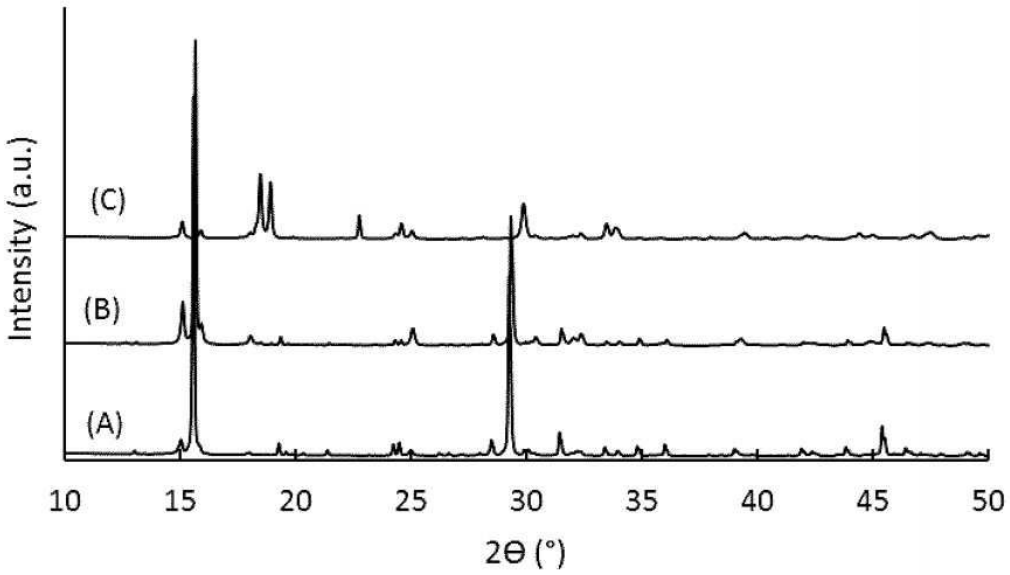
도면28



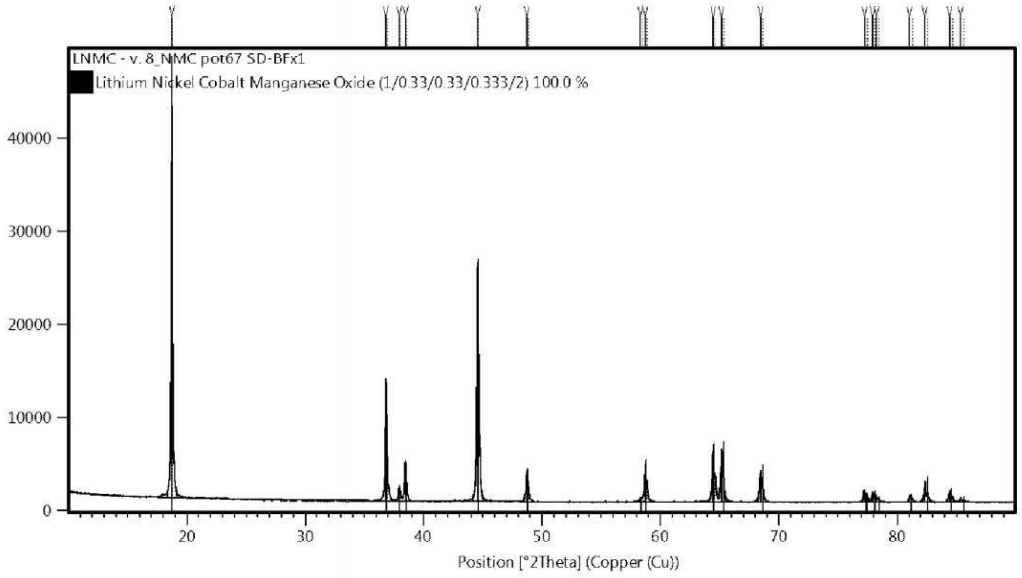
도면29



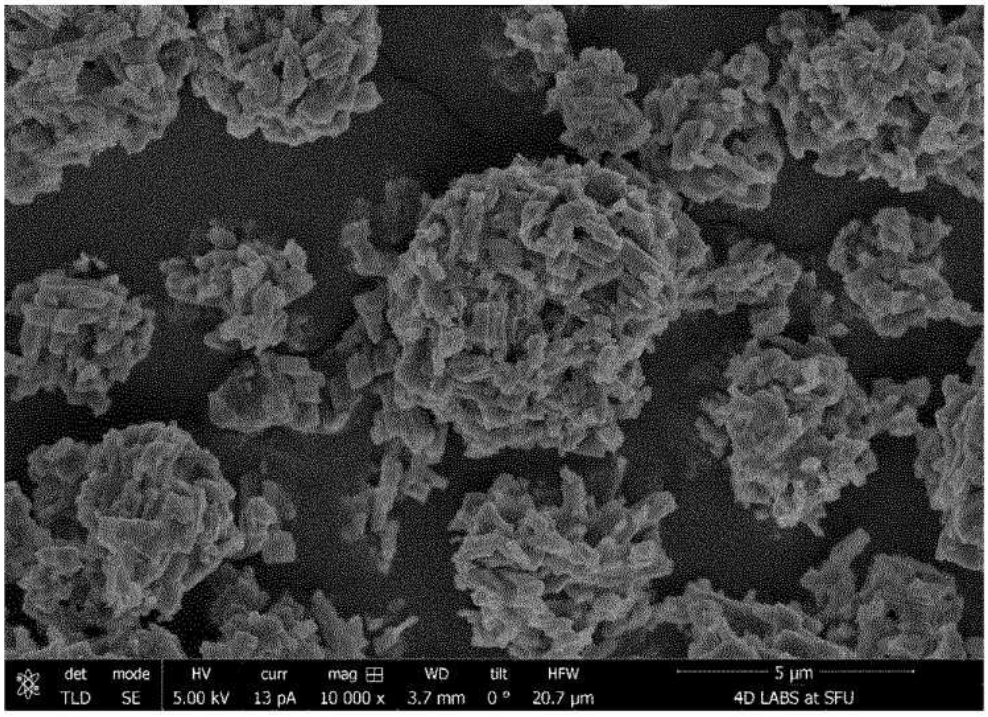
도면30


Intensity (a.u.)
(C)
(B)
(A)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2Θ (°)

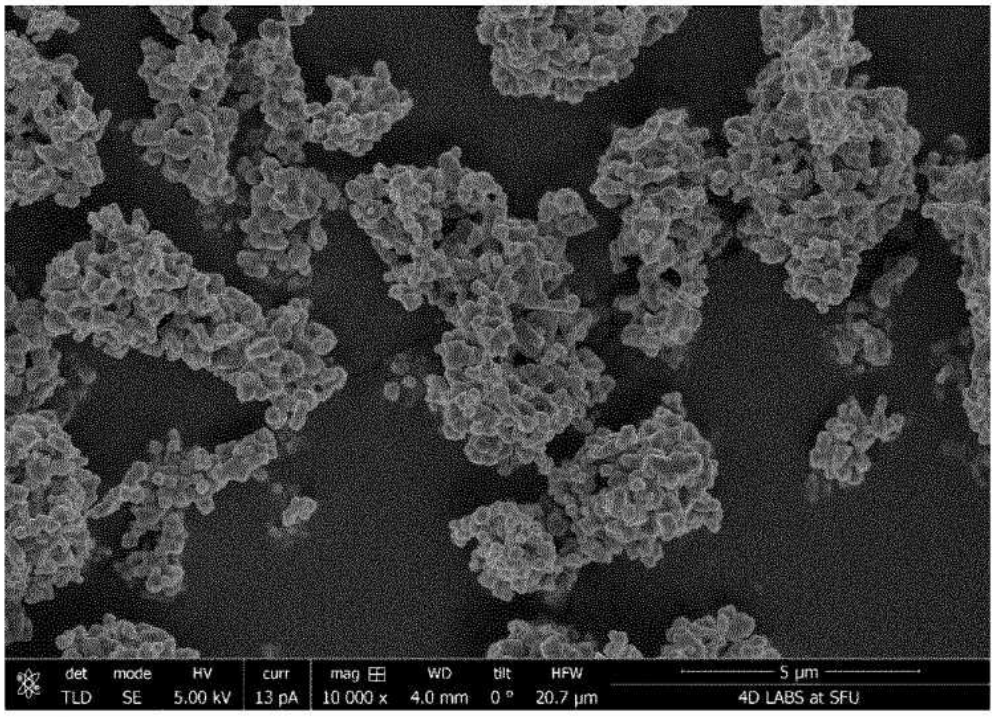
도면31


LNMC - v. 8_NMC pot67 SD-BFx1
Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide (1/0.33/0.33/0.333/2) 100.0 %
40000
30000
20000
10000
0
20
30
40
50
60
70
80
Position [°2Theta] (Copper (Cu))

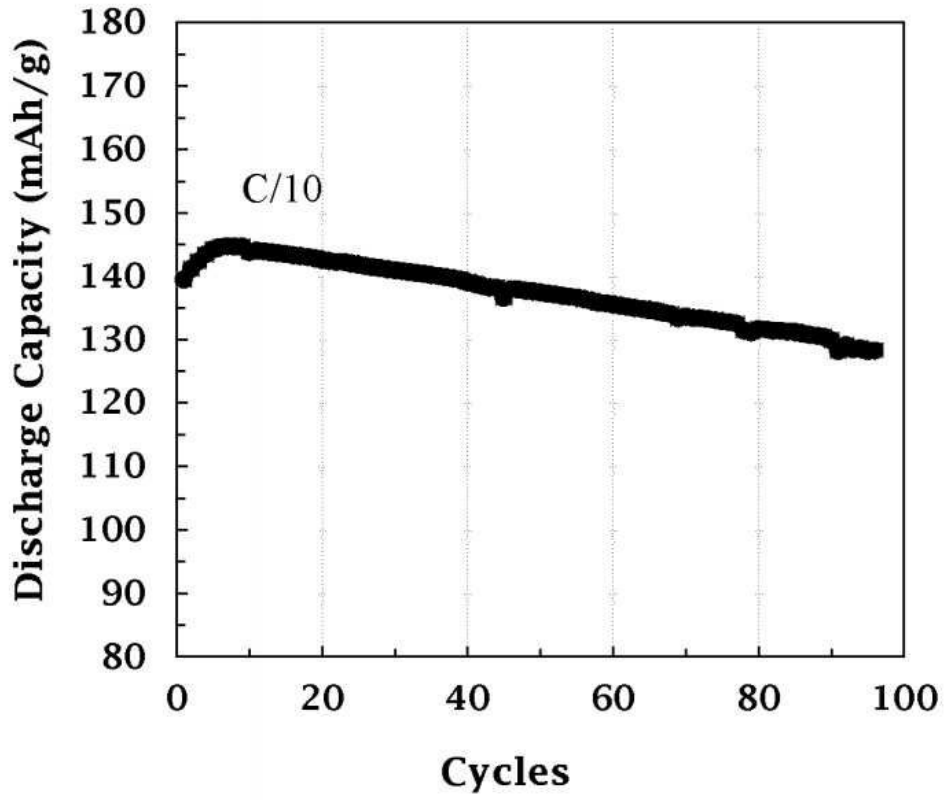
도면32


det mode HV curr mag WD tilt HFW
TLD SE 5.00 kV 13 pA 10 000 x 3.7 mm 0 ° 20.7 µm
5 µm
4D LABS at SFU

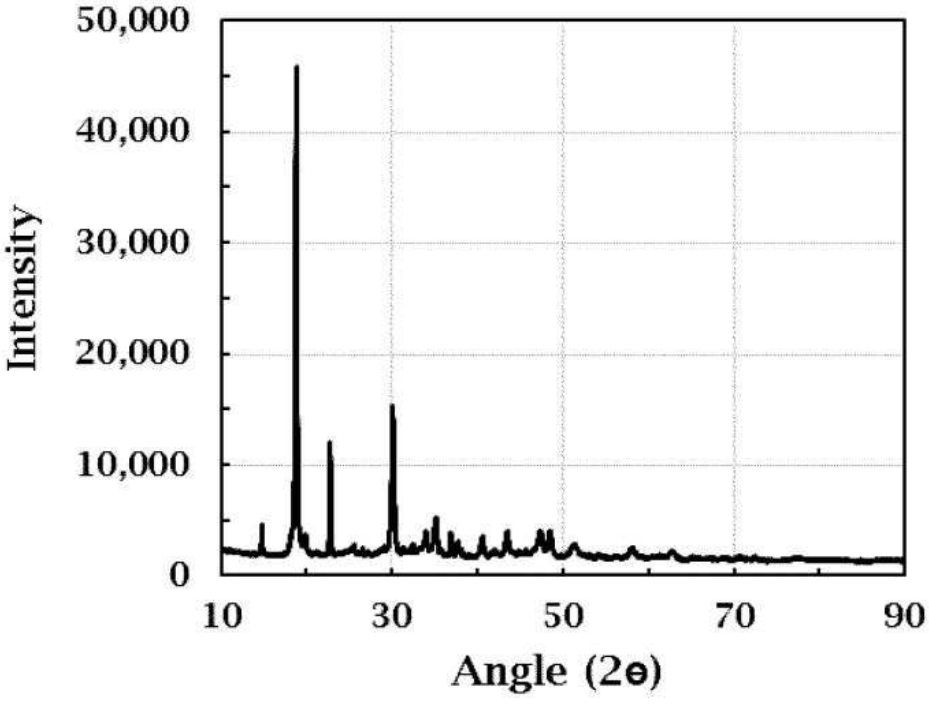
도면33


det mode HV curr mag WD tilt HFW
TLD SE 5.00 kV 13 pA 10 000 x 4.0 mm 0 ° 20.7 µm
5 µm
4D LABS at SFU

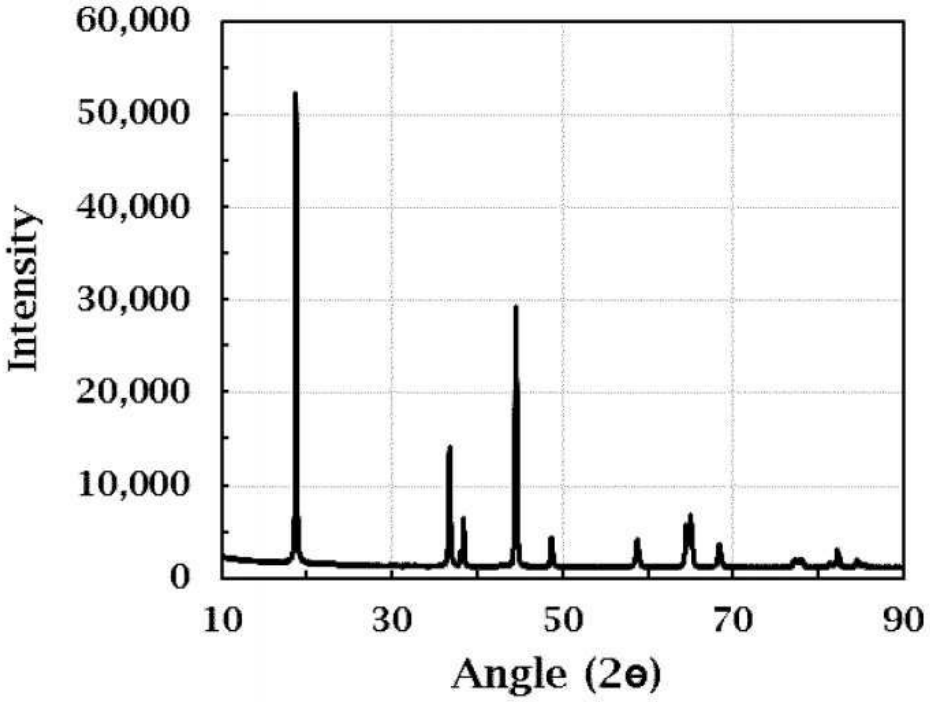
도면34


Discharge Capacity (mAh/g)
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
C/10
0
20
40
60
80
100
Cycles

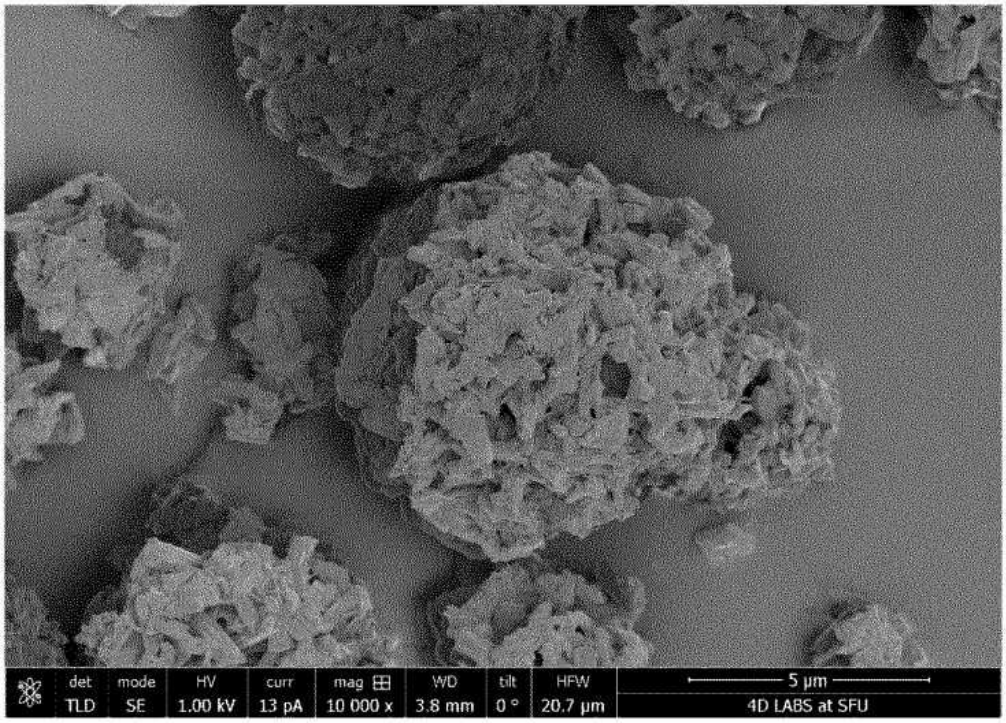
도면35


Intensity
50,000
40,000
30,000
20,000
10,000
0
10
30
50
70
90
Angle (2θ)

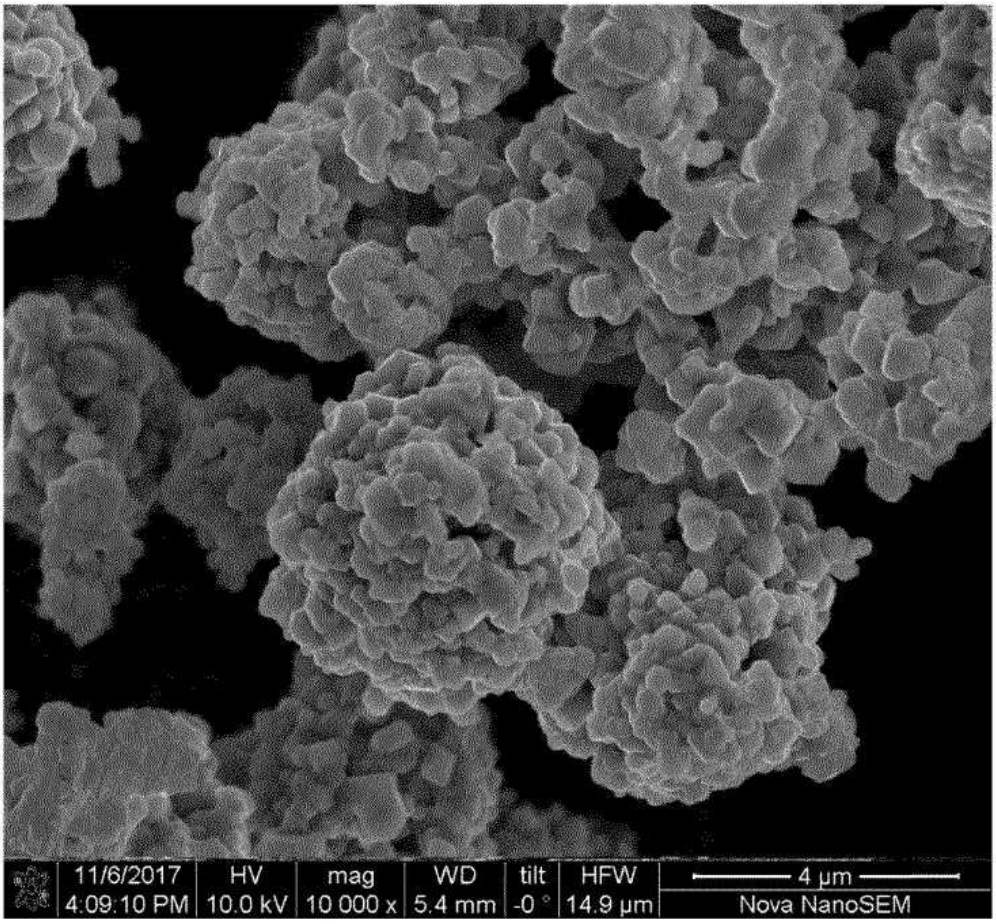
도면36


60,000
50,000
40,000
30,000
20,000
10,000
0
Intensity
10
30
50
70
90
Angle (2θ)

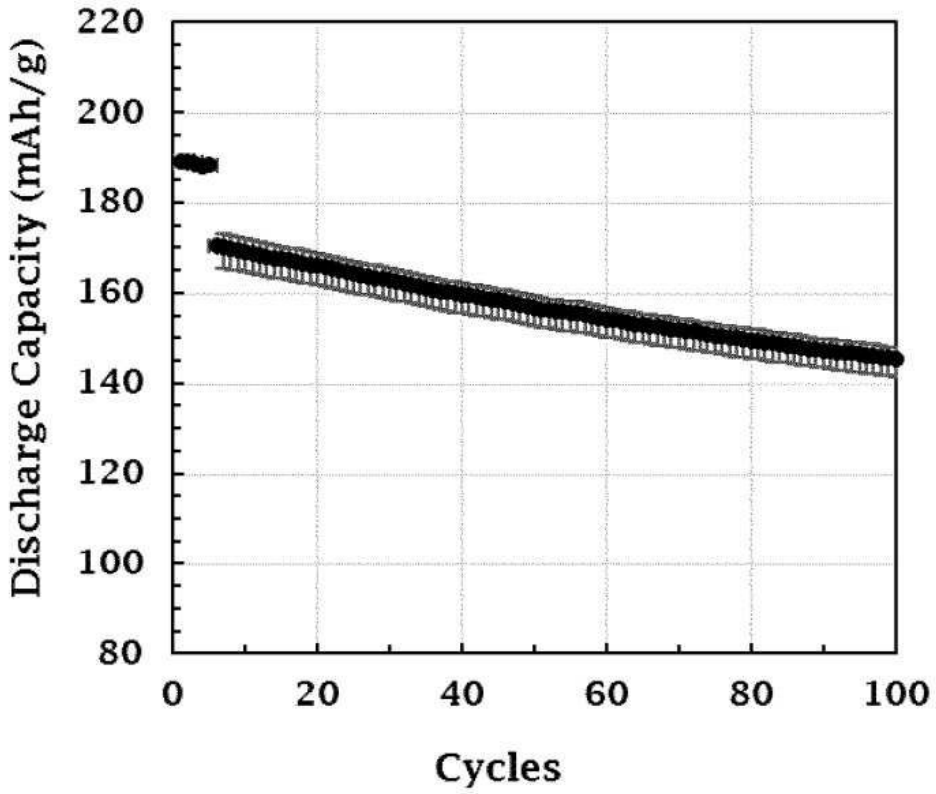
도면37


det
mode
HV
curr
mag
WD
tilt
HFW
5 μm
TLD
SE
1.00 kV
13 pA
10 000 x
3.8 mm
0 °
20.7 μm
4D LABS at SFU

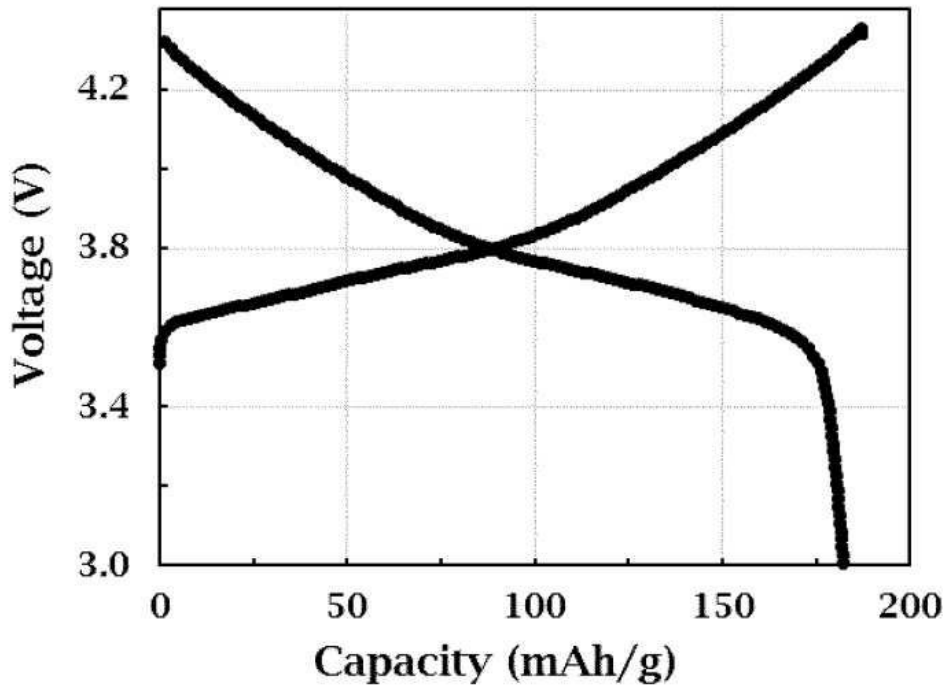
도면38


11/6/2017
4:09:10 PM
HV
10.0 kV
mag
10 000 x
WD
5.4 mm
tilt
-0 °
HFW
14.9 µm
4 µm
Nova NanoSEM

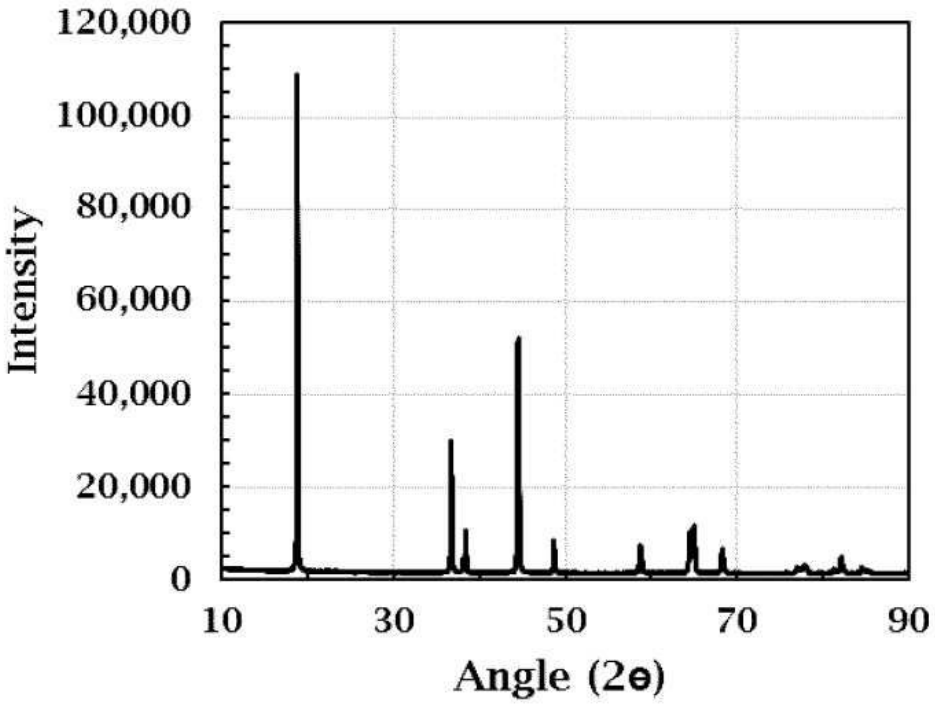
도면39


Discharge Capacity (mAh/g)
220
200
180
160
140
120
100
80
0
20
40
60
80
100
Cycles

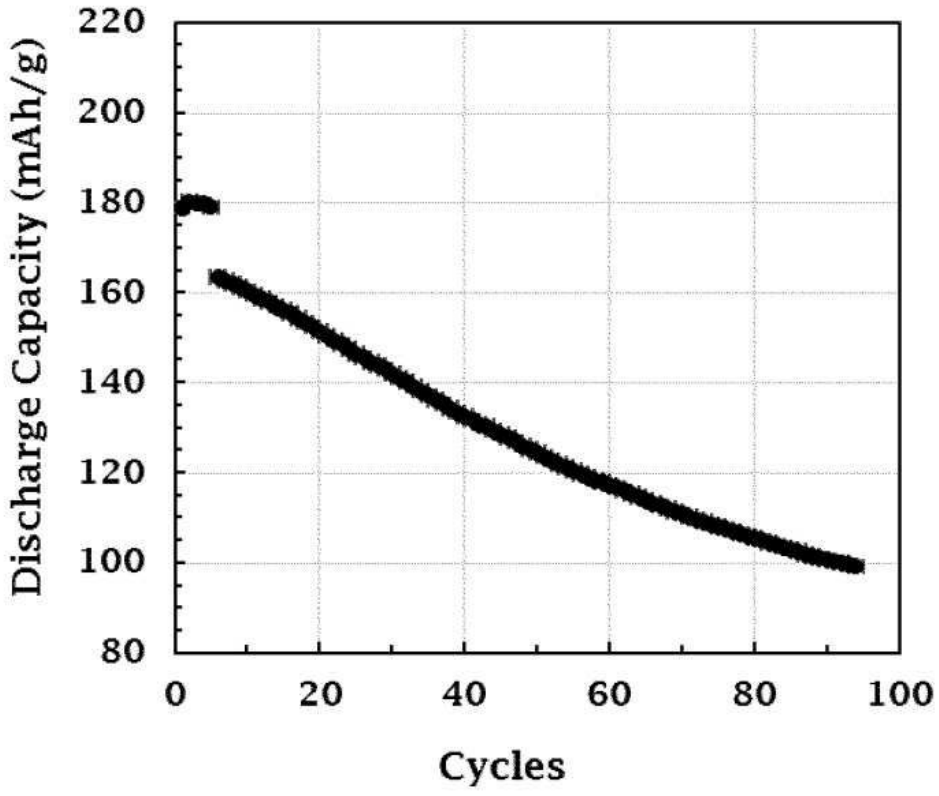
도면40


Voltage (V)
4.2
3.8
3.4
3.0
0
50
100
150
200
Capacity (mAh/g)

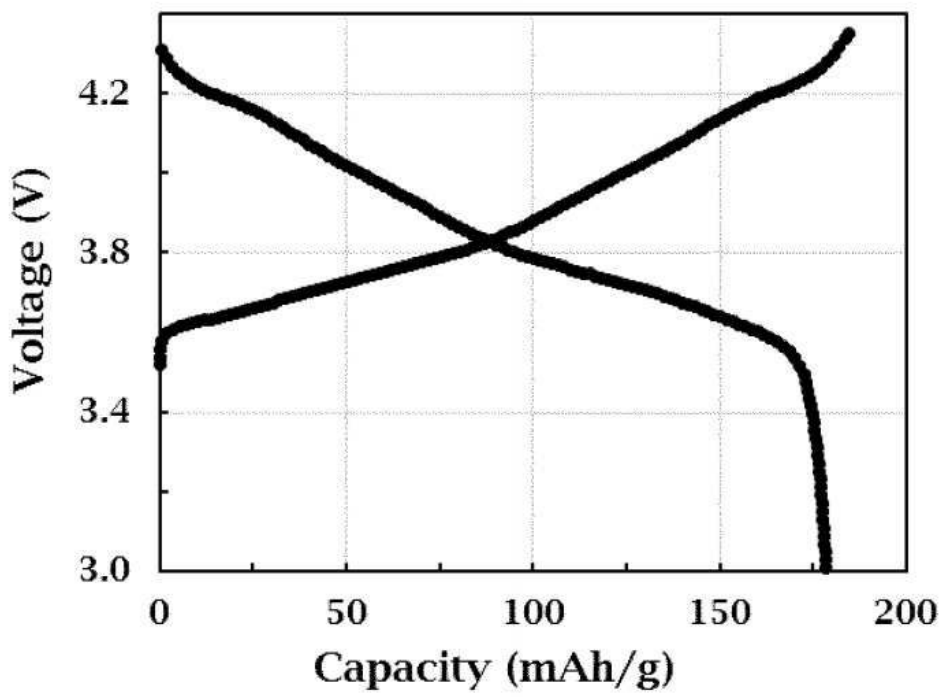
도면41


120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
0
Intensity
10
30
50
70
90
Angle (2θ)

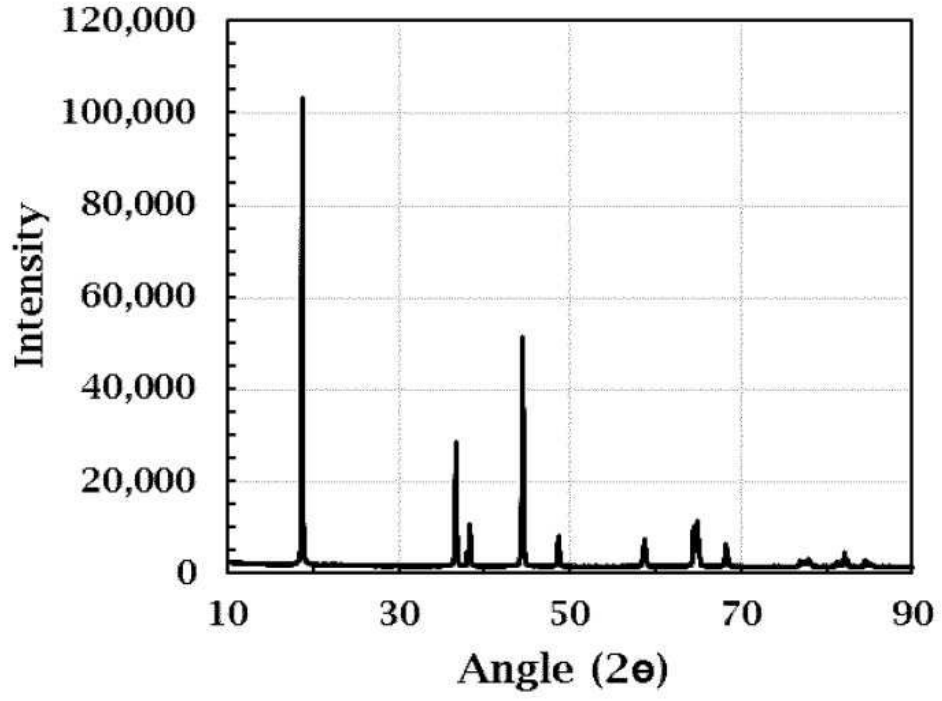
도면42


220
200
180
160
140
120
100
80
Discharge Capacity (mAh/g)
0
20
40
60
80
100
Cycles

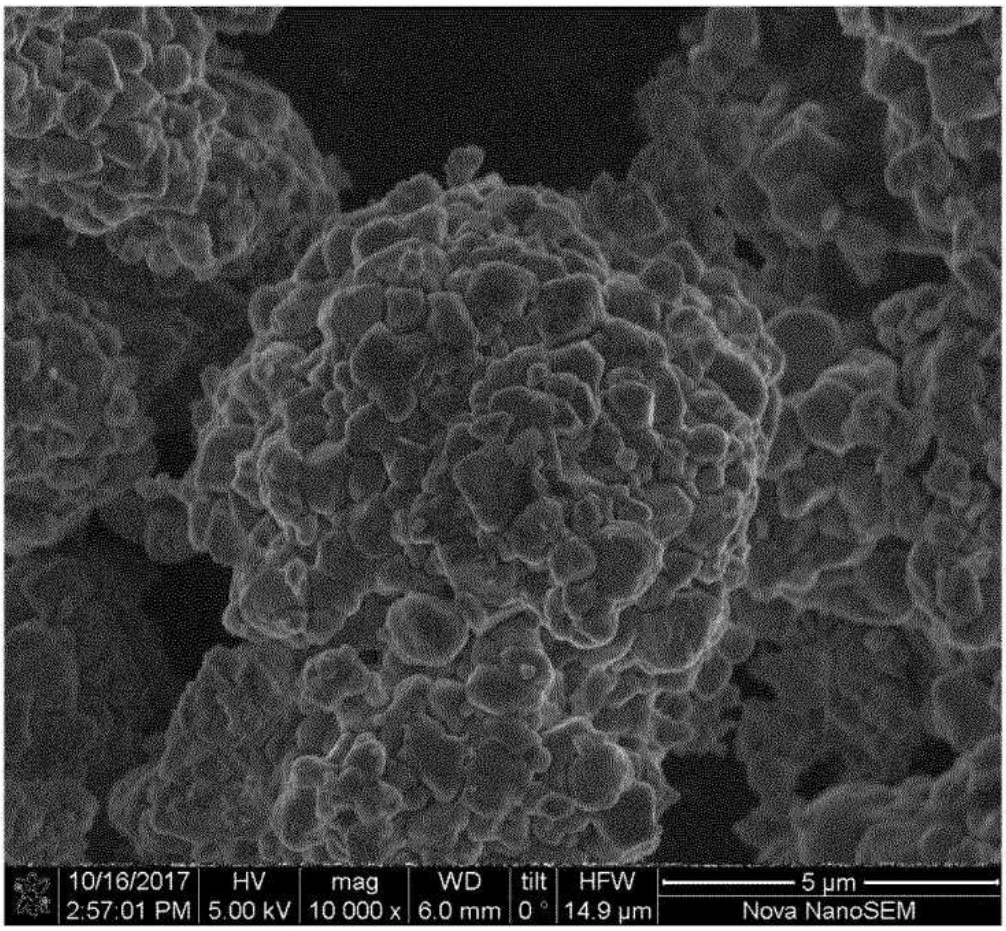
도면43


Voltage (V)
4.2
3.8
3.4
3.0
0
50
100
150
200
Capacity (mAh/g)

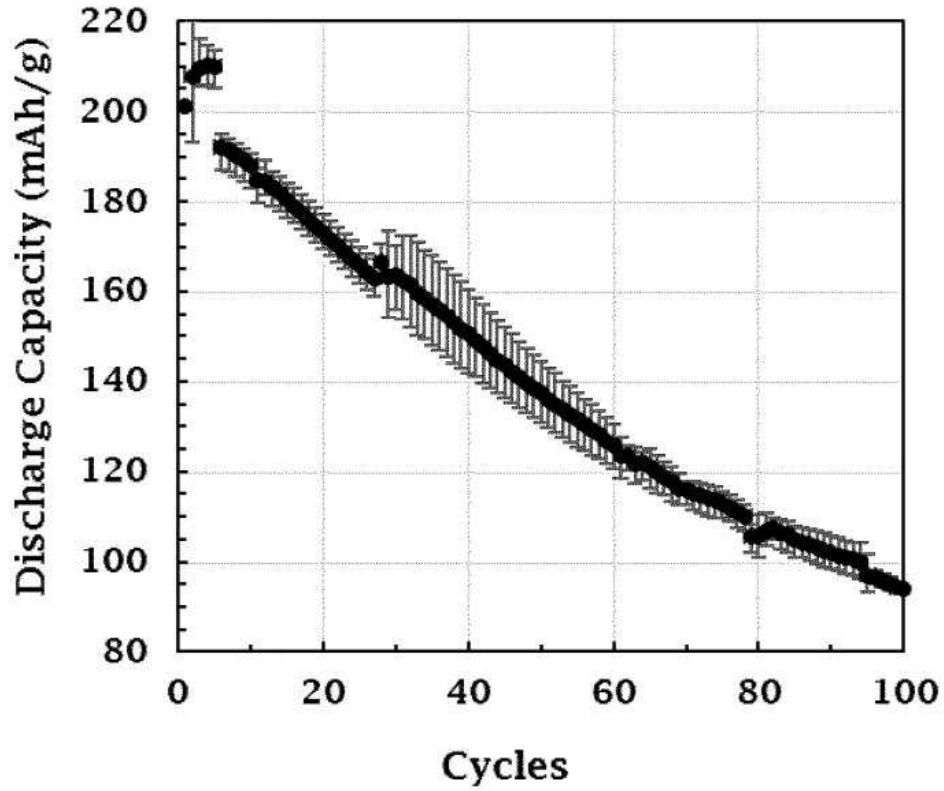
도면44


Intensity
120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
0
10
30
50
70
90
Angle (2θ)

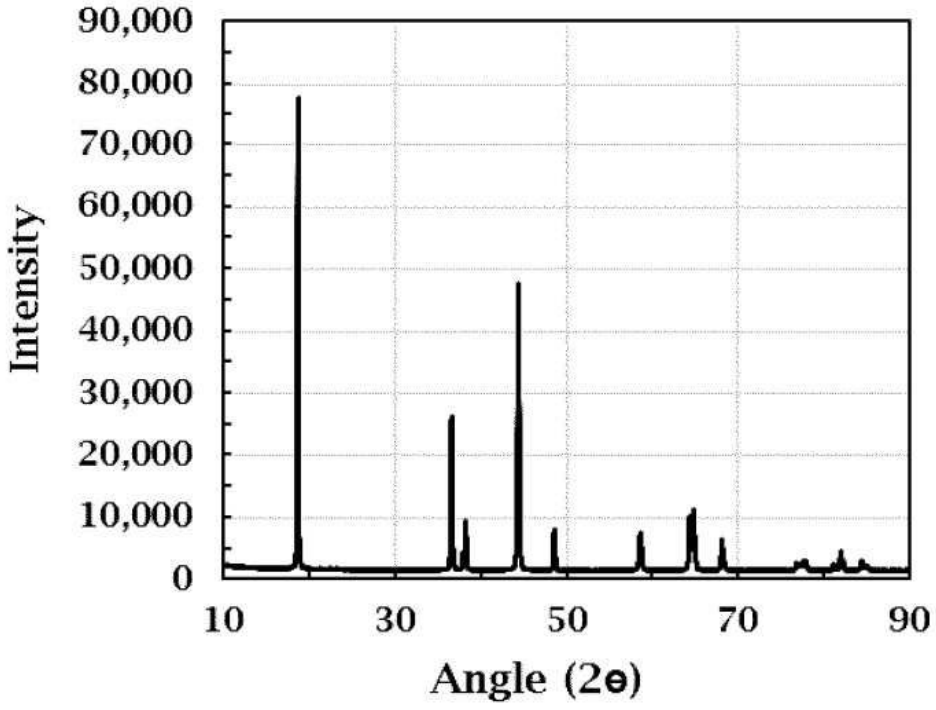
도면45


10/16/2017
2:57:01 PM
HV
5.00 kV
mag
10 000 x
WD
6.0 mm
tilt
0 °
HFW
14.9 µm
5 µm
Nova NanoSEM

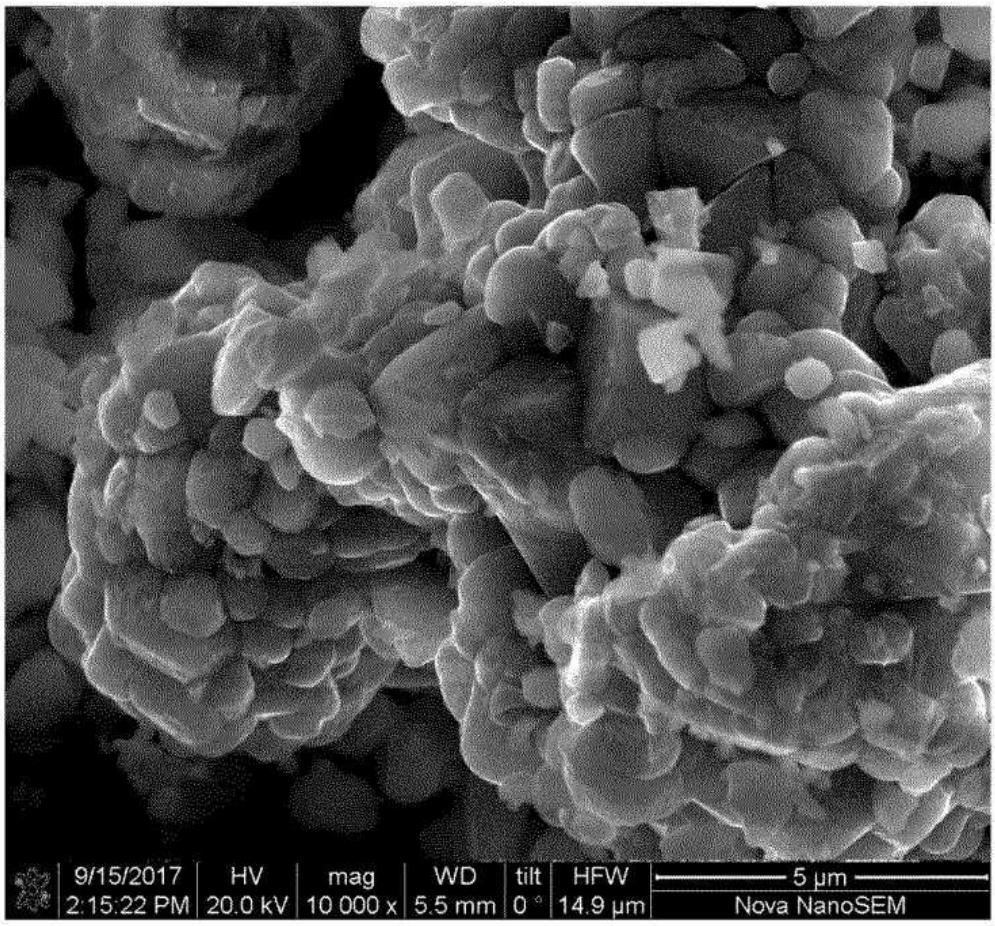
도면46


Discharge Capacity (mAh/g)
220
200
180
160
140
120
100
80
0
20
40
60
80
100
Cycles

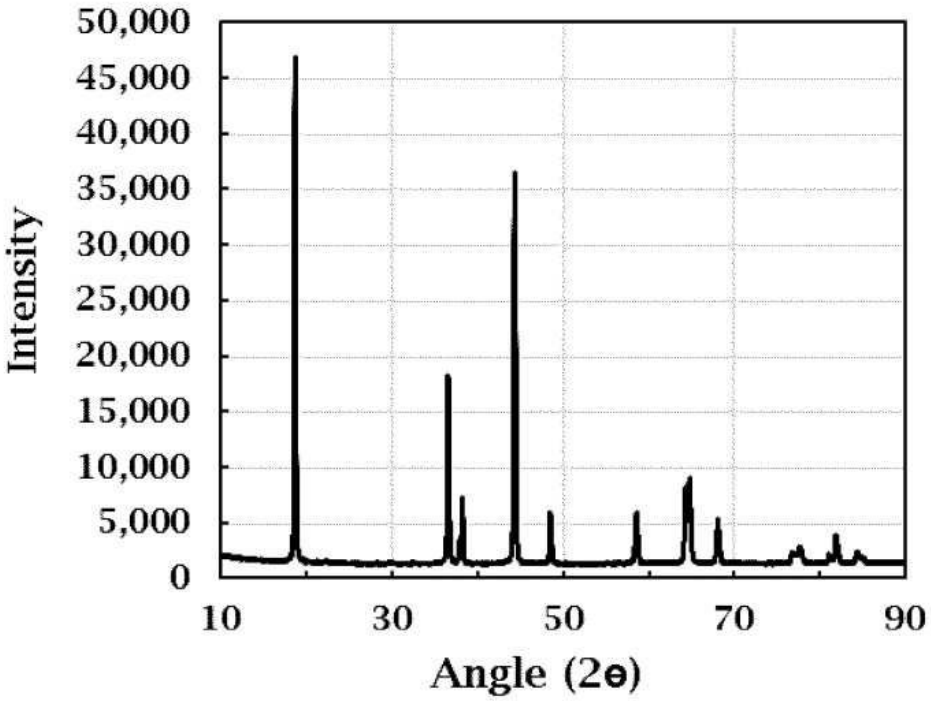
도면47


Intensity
90,000
80,000
70,000
60,000
50,000
40,000
30,000
20,000
10,000
0
10
30
50
70
90
Angle (2θ)

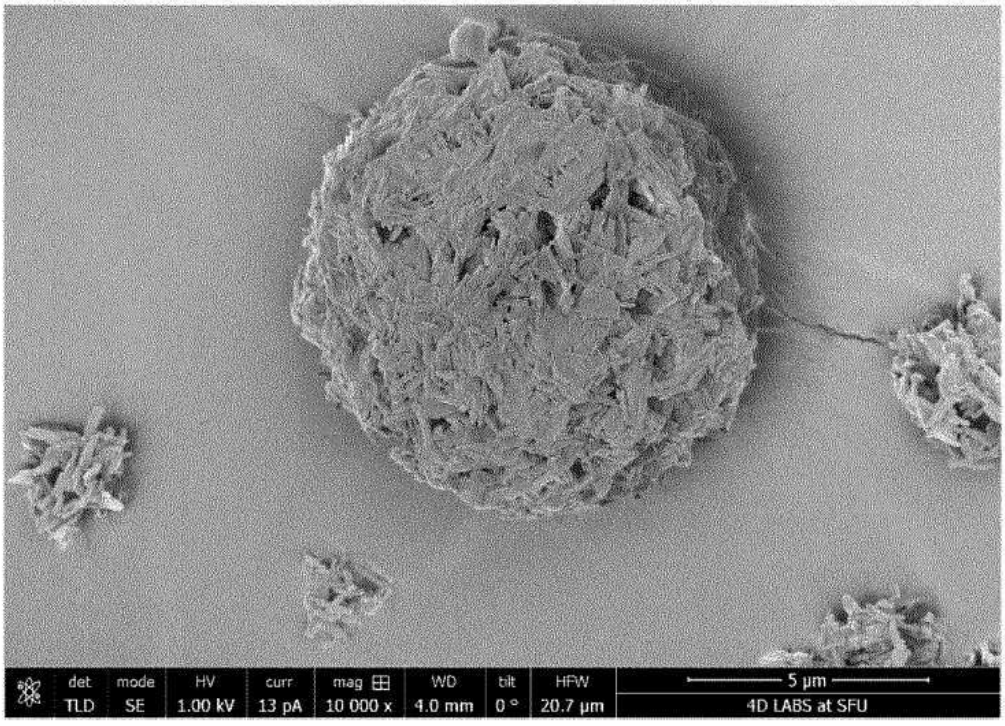
도면48


9/15/2017
2:15:22 PM
HV
20.0 kV
mag
10 000 x
WD
5.5 mm
tilt
0 °
HFW
14.9 µm
5 µm
Nova NanoSEM

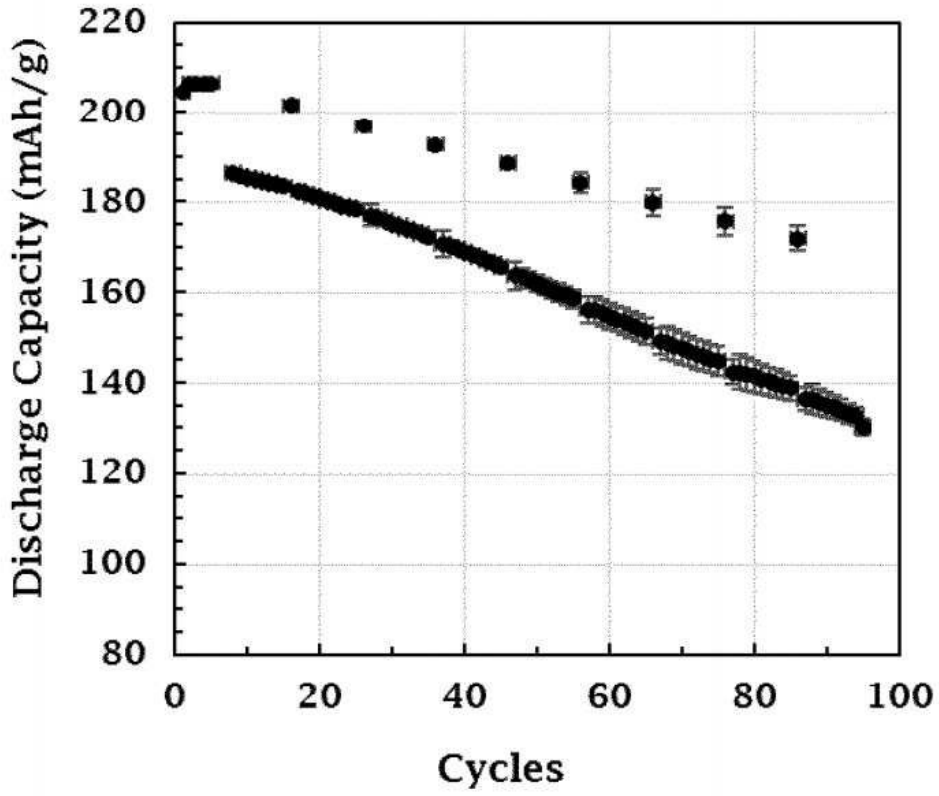
도면49


50,000
45,000
40,000
35,000
30,000
25,000
20,000
15,000
10,000
5,000
0
Intensity
10
30
50
70
90
Angle (2θ)

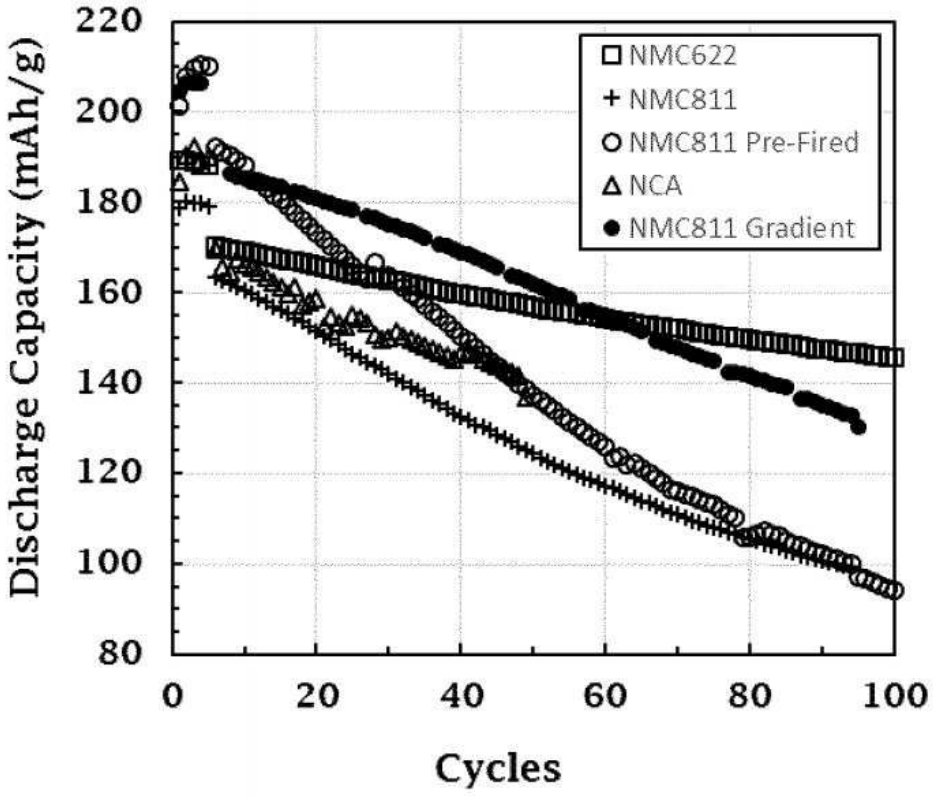
도면50


det
mode
HV
curr
mag
WD
tilt
HFW
TLD
SE
1.00 kV
13 pA
10 000 x
4.0 mm
0 °
20.7 µm
5 µm
4D LABS at SFU

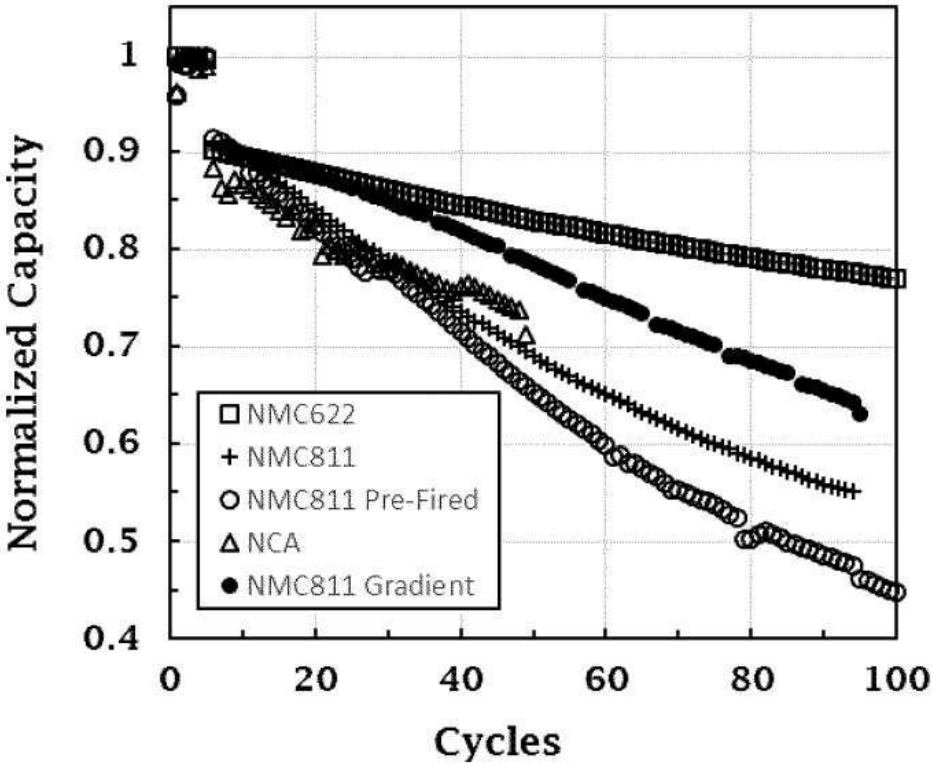
도면51


Discharge Capacity (mAh/g)
220
200
180
160
140
120
100
80
0
20
40
60
80
100
Cycles

도면52


Discharge Capacity (mAh/g)
220
200
180
160
140
120
100
80
0
20
40
60
80
100
Cycles
NMC622
NMC811
NMC811 Pre-Fired
NCA
NMC811 Gradient

도면53


Normalized Capacity
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0
20
40
60
80
100
Cycles
NMC622
NMC811
NMC811 Pre-Fired
NCA
NMC811 Gradient