



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117907
(43) 공개일자 2022년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/42 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7024515
(22) 출원일자(국제) 2020년12월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2020/053212
(87) 국제공개번호 WO 2021/123747
국제공개일자 2021년06월24일
(30) 우선권주장
1918699.8 2019년12월18일 영국(GB)

(71) 출원인
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링턴 스트리트 25
5티에이치 플로어
(72) 발명자
힐 제시카
영국 티에스23 1엘비 빌링햄 클리브랜드 벨라시스
애비뉴 피오 박스 1 존슨 맛셰이 내
존슨 스튜어트
영국 티에스23 1엘비 빌링햄 클리브랜드 벨라시스
애비뉴 피오 박스 1 존슨 맛셰이 내
웨일 올리비아 로즈
영국 알지4 9엔에이치 리딩 버크셔 소닝 커먼 블
라운즈 코트 로드 존슨 맛셰이 테크놀로지 센터
내
(74) 대리인
양영준, 류현경

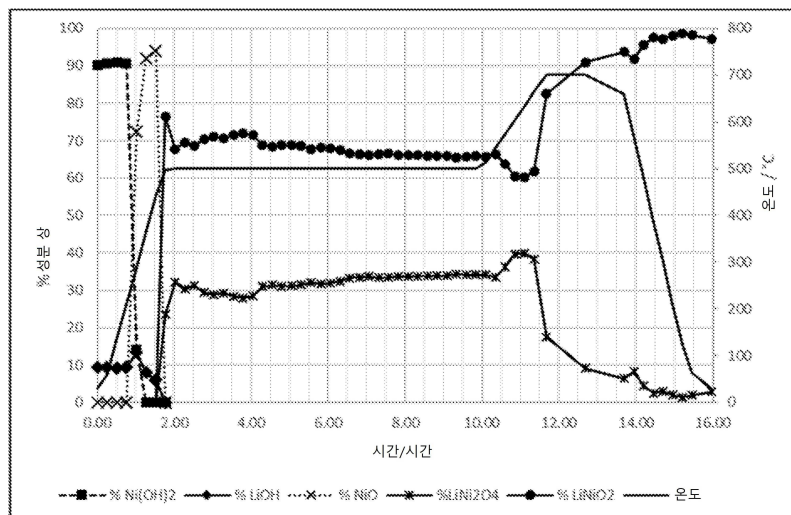
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 캐소드 재료 및 방법

(57) 요약

리튬 니켈 금속 산화물 재료의 제조 방법이 한정된 결정자 크기를 갖는 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료와 함께 제공된다. 이러한 재료는 이차 리튬 이온 전지의 캐소드 재료로 유용하다. 상기 방법은 3시간과 10시간 사이의 기간 동안 약 460℃와 약 540℃ 사이의 온도에서 가열하는 것을 포함하는 제1 하소 단계, 및 30분과 4시간 사이의 기간 동안 약 600℃ 초과의 온도로 가열하는 것을 포함하는 후속 제2 하소 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/60 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1에 따른 조성을 갖는 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 제조 방법으로서,

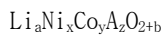
상기 방법은

(i) 니켈 금속 수산화물 전구체를 리튬 함유 화합물과 혼합하는 단계; 및

(ii) 상기 혼합물을 하소하여 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 형성하는 단계를 포함하고;

상기 하소는 3시간과 10시간 사이의 기간 동안 약 460℃와 약 540℃ 사이의 온도에서 가열하는 것을 포함하는 제1 하소 단계, 및 30분과 4시간 사이의 기간 동안 약 600℃ 초과 온도에서 가열하는 것을 포함하는 후속 제2 하소 단계를 포함하는 방법.

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Mg, Sr, Mn, 및 Ca 중의 하나 이상이고;

$$0.8 \leq a \leq 1.2$$

$$0.7 \leq x < 1$$

$$0 < y \leq 0.3$$

$$0 \leq z \leq 0.2$$

$$-0.2 \leq b \leq 0.2$$

$$x + y + z = 1 \text{ 이다.}$$

청구항 2

제1항 또는 제2항에 있어서, A가 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Mg, Sr, 및 Ca 중의 하나 이상인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, A가 Al 및/또는 Mg인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, $0.8 \leq x < 0.95$ 및 $0 < y \leq 0.2$ 인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 함유 화합물이 수산화리튬인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 하소 단계의 온도가 약 650℃ 초과 온도인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 하소 단계의 온도가 600℃와 800℃ 사이의 온도인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 하소 단계가 1 내지 4시간의 기간 동안 수행되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 표면을 개질시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 밀링하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 포함하는 전극을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 12

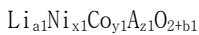
제11항에 있어서, 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 포함하는 전극을 포함하는 전지 또는 전기 화학 셀을 구축하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 13

하기 화학식 2에 따른 조성을 갖는 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료로서,

미립자 리튬 니켈 금속 산화물이 90 내지 200 nm를 포함하는 범위의 결정자 크기를 갖는 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료.

[화학식 2]



상기 식에서,

A는 V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Ga, Si, Mg, Sr 및 Ca 중의 하나 이상이고;

$$0.8 \leq a1 \leq 1.2$$

$$0.7 \leq x1 < 1$$

$$0 < y1 \leq 0.3$$

$$0 < z1 \leq 0.2$$

$$-0.2 \leq b1 \leq 0.2$$

$$x1 + y1 + z1 = 1 \text{ 이다.}$$

청구항 14

제13항에 있어서, A가 Mg이고, 임의로는 V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Ga, Si, Sr 및 Ca 중의 하나 이상인 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료.

청구항 15

제13항에 있어서, A가 Mg인 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료.

청구항 16

제13항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, $0.8 \leq x1 < 1$, $0 < y1 < 0.2$, 및 $0 < z1 < 0.2$ 인 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, $0.85 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 < 0.15$, 및 $0 < z_1 < 0.15$ 인 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 결정자 크기가 90 내지 160 nm, 또는 90 내지 120 nm인 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 미립자 리튬 니켈 금속 산화물, 또는 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득 가능한 미립자 리튬 니켈 금속 산화물을 포함하는 전극.

청구항 20

제19항에 따른 전극을 포함하는 전기 화학 셀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 발명의 분야

[0002] 본 발명은 이차 리튬 이온 전지 중의 캐소드 재료로서의 유용성을 갖는, 리튬 니켈 금속 산화물 재료, 및 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 개선된 제조 방법에 관한 것이다.

[0003] 발명의 배경

[0004] 층상 구조를 갖는 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 이차 리튬 이온 전지 중의 캐소드 재료로서의 유용성을 갖는다. 이러한 재료 중의 높은 니켈 함량(예: 70 mol% 초과)은 높은 방전 용량으로 이어질 수 있지만, 이러한 재료는 예를 들어 반복적인 충전-방전 사이클 후에 열악한 전기 화학적 안정성을 겪을 수 있다. 다양한 양의 다른 금속을 포함하면 전기 화학적 안정성을 향상시킬 수 있다. 그러나, 니켈이 아닌 원소를 포함하면 방전 용량의 감소로 이어질 수 있다.

[0005] 전형적으로, 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 니켈 금속 수산화물 전구체를 리튬 공급원과 혼합한 다음, 혼합물을 하소하여 원하는 층상 결정질 구조를 형성함으로써 제조된다. 하소 과정 동안, 니켈 금속 수산화물은 리튬과 반응하고, 중간 상을 통해 결정 구조의 변형을 거쳐 원하는 층상 LiNiO_2 구조를 형성하게 된다. 동시에 1차 결정이 함께 소결되어 결정자 크기를 성장시키게 된다. 원하는 결정질 상의 형성은 전형적으로 완전한 상 변형을 보장하기 위해 장기간 동안 고온(700°C 이상)에서 재료를 유지함으로써 수행된다. 이러한 고온 유지는 제조 규모에서 높은 에너지 소비를 필요로 한다.

[0006] 예를 들어, W02013/025328A2는 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 제조하는 방법을 기재하고 있다. 실시예 1에는 $\text{Li}_{1.05}\text{Mg}_{0.025}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2.05}$ 의 제조가 기재되어 있다. 전구체 물질($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}(\text{OH})_2$)을 $\text{Li}(\text{OH})_2$, LiNO_3 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 혼합한다. 이어서, 혼합물을 분당 5°C의 속도로 약 450°C까지 가열하고, 약 2시간 동안 약 450°C에서 유지한다. 그 다음, 온도를 분당 약 2°C로 약 700°C까지 상승시키고 약 6시간 동안 유지한다.

[0007] W02017/189887A1은 전기 화학적 활성 입자를 제조하는 방법을 기재하고 있으며, 이 방법은 수산화리튬 또는 그 수화물 및 니켈을 포함하는 전구체 수산화물을 포함하는 제1 혼합물을 제조하고, 제1 혼합물을 최고 온도 700°C로 하소하는 것을 포함한다. 실시예 1에는 다결정질 2D $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형의 층상 구조 입자의 2개 샘플의 제조가 기재되어 있다. 전구체 수산화물을 LiOH와 혼합한 다음, 2시간의 담금 시간으로 분당 5°C로 25°C로부터 450°C까지 가열하고, 그 후 6시간의 담금 시간 동안 분당 2°C로 최고 온도 700°C(또는 680°C)까지의 두번째 경사(ramp)가 이어진다.

[0008] 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 제조하기 위한 개선된 방법, 및 개선된 전기 화학 특성을 갖는 리튬 니켈 금속

산화물 재료에 대한 필요성이 남아 있다.

발명의 내용

발명의 요약

본 발명자들은 상기 목적하는 리튬 니켈 산화물 결정질 상의 형성이 약 460℃와 약 540℃ 사이의 온도에서의 하소 단계와, 이어서 600℃를 초과하는 온도에서의 후속 하소 단계를 포함하는 하소 방법에 의해 달성될 수 있다는 것을 밝혀내었다. 본 명세서에 기재된 방법은 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 형성 동안 고온에서 요구되는 시간의 감소 및 그에 따른 에너지 소비의 감소를 제공한다. 본 명세서에 기재된 방법은 또한 감소된 내부 저항 및 더 높은 방전 용량과 같은 개선된 전기 화학 특성을 갖는 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 형성도 이끌어낼 수 있다.

따라서, 본 발명의 제1 양태에서,

하기 화학식 1에 따른 조성을 갖는 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 제조 방법으로서,

상기 방법은

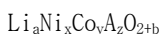
(i) 니켈 금속 수산화물 전구체를 리튬 함유 화합물과 혼합하는 단계; 및

(ii) 상기 혼합물을 하소하여 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 형성하는 단계를 포함하고;

상기 하소는 3시간과 10시간 사이의 기간 동안 약 460℃와 약 540℃ 사이의 온도에서 가열하는 것을 포함하는 제1 하소 단계, 및 30분과 4시간 사이의 기간 동안 약 600℃ 초과의 온도로 가열하는 것을 포함하는 후속 제2 하소 단계를 포함하는,

리튬 니켈 금속 산화물 재료의 제조 방법이 제공된다.

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Mg, Sr, Mn, 및 Ca 중의 하나 이상이고;

$$0.8 \leq a \leq 1.2$$

$$0.7 \leq x < 1$$

$$0 < y \leq 0.3$$

$$0 \leq z \leq 0.2$$

$$-0.2 \leq b \leq 0.2$$

$$x + y + z = 1 \text{ 이다.}$$

본 발명의 제2 양태에서, 본 명세서에 기재된 방법에 의해 수득되는 또는 수득 가능한 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료가 제공된다.

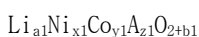
본 명세서에 기재된 방법에 의해 제조된 재료의 분석 및 시험에 의하여, 상이한 하소 프로파일 동안 생성된 결정자 크기의 변화를 확인하였고, 특정의 결정자 크기 범위 내의 재료가 감소된 내부 저항 및 개선된 방전 용량을 제공한다는 것을 확인하였다.

따라서, 본 발명의 제3 양태에서,

미립자 리튬 니켈 금속 산화물이 90 내지 200 nm의 결정자 크기를 갖는,

하기 화학식 2에 따른 조성을 갖는 재료가 제공된다.

[화학식 2]



- [0035] 상기 식에서,
- [0036] A는 V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Ga, Si, Mg, Sr 및 Ca 중의 하나 이상이고;
- [0037] $0.8 \leq a_1 \leq 1.2$
- [0038] $0.7 \leq x_1 < 1$
- [0039] $0 < y_1 < 0.3$
- [0040] $0 < z_1 \leq 0.2$
- [0041] $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$
- [0042] $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 이다.
- [0043] 본 명세서에 기재된 재료는 이차 리튬 이온 전지 중의 캐소드 재료로서의 유용성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 제4 양태에서, 제3 양태에 따른 재료, 또는 제1 양태에 따른 방법에 의해 수득되거나 수득가능한 재료를 포함하는 전극이 제공된다. 본 발명의 제5 양태에서, 제4 양태에 따른 전극을 포함하는 전기 화학 셀이 제공된다.
- [0044] **도면의 간단한 설명**
- [0045] 도 1은 500℃ 유지를 포함하는 하소 동안 존재하는 상 변화를 보여주는 현장(*in situ*) XRD 실험으로부터의 결과를 나타낸다.
- [0046] 도 2는 실시예 1 내지 7의 전기 화학 충방전율(C-rate) 시험의 결과를 나타낸다.
- [0047] 도 3은 실시예 1 내지 7의 전기 화학 용량 유지 시험의 결과를 나타낸다.
- [0048] **상세한 설명**
- [0049] 본 발명의 바람직한 특징 및/또는 선택적인 특징이 이제 설명될 것이다. 본 발명의 임의의 양태는 문맥에서 달리 요구하지 않는 한 본 발명의 임의의 다른 양태와 조합될 수 있다. 임의의 양태의 임의의 바람직한 특징 및/또는 선택적인 특징은 문맥에서 달리 요구하지 않는 한 단독으로 또는 조합하여 본 발명의 임의의 양태와 조합될 수 있다.
- [0050] 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 화학식 1에 따른 조성을 갖는 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 제조 방법을 제공한다.
- [0051] 화학식 1에서, $0.8 \leq a \leq 1.2$ 이다. a는 0.9 이상, 또는 0.95 이상인 것이 바람직할 수 있다. a는 1.1 이하, 또는 1.05 이하인 것이 바람직할 수 있다. $0.90 \leq a \leq 1.10$, 예를 들어 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 인 것이 바람직할 수 있다. a = 1인 것이 바람직할 수 있다.
- [0052] 화학식 1에서, $0.7 \leq x < 1$ 이다. $0.75 \leq x < 1$, $0.8 \leq x < 1$, $0.85 \leq x < 1$ 또는 $0.9 \leq x < 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. x는 0.99 이하, 0.98 이하, 0.97 이하, 0.96 이하 또는 0.95 이하인 것이 바람직할 수 있다. $0.75 \leq x \leq 1$, 예를 들어 $0.75 \leq x \leq 0.99$, $0.75 \leq x \leq 0.98$, $0.75 \leq x \leq 0.97$, $0.75 \leq x \leq 0.96$ 또는 $0.75 \leq x \leq 0.95$ 인 것이 바람직할 수 있다. $0.8 \leq x < 1$, 예를 들어 $0.8 \leq x \leq 0.99$, $0.8 \leq x \leq 0.98$, $0.8 \leq x \leq 0.97$, $0.8 \leq x \leq 0.96$ 또는 $0.8 \leq x \leq 0.95$ 인 것이 더 바람직할 수 있다. 또한, $0.85 \leq x < 1$, 예를 들어 $0.85 \leq x \leq 0.99$, $0.85 \leq x \leq 0.98$, $0.85 \leq x \leq 0.97$, $0.85 \leq x \leq 0.96$ 또는 $0.85 \leq x \leq 0.95$ 인 것이 바람직할 수 있다.
- [0053] 화학식 1에서, $0 < y \leq 0.3$ 이다. y는 0.01 이상, 0.02 이상 또는 0.03 이상인 것이 바람직할 수 있다. y는 0.2 이하, 0.15 이하, 0.1 이하 또는 0.05 이하인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.01 \leq y \leq 0.3$, $0.02 \leq y \leq 0.3$, $0.03 \leq y \leq 0.3$, $0.01 \leq y \leq 0.25$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.15$, $0.01 \leq y \leq 0.1$ 또는 $0.03 \leq y \leq 0.1$ 인 것이 바람직할 수 있다.
- [0054] A는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Mg, Sr, Mn, 및 Ca 중의 하나 이상이다. A는 Mn이 아니고, 따라서 A는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Mg, Sr, 및 Ca 중의 하나 이상인 것이 바람직할 수 있다. A는 V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Ga, Si, Mg, Sr 및 Ca 중의 하나 이상인 것이 더 바람직할 수 있다. 바람직하게는, A는 적어도 Mg 및/또는 Al이거나, 또는 A는 Al 및/또는 Mg이다. 보다 바람직하게는, A는 Mg이다. A가 둘 이상의 원소를 포함하는 경우, z는 A를 구성하는 각 원소들의 총량이다.

- [0055] 화학식 1에서, $0 \leq z \leq 0.2$ 이다. $0 \leq z \leq 0.15$, $0 \leq z \leq 0.10$, $0 \leq z \leq 0.05$, $0 \leq z \leq 0.04$, $0 \leq z \leq 0.03$, 또는 $0 \leq z \leq 0.02$ 이거나, 또는 z 가 0인 것이 바람직할 수 있다.
- [0056] 화학식 1에서 $-0.2 \leq b \leq 0.2$ 이다. b 는 -0.1 이상인 것이 바람직할 수 있다. 또한, b 는 0.1 이하인 것이 바람직할 수 있다. $-0.1 \leq b \leq 0.1$ 이거나, 또는 b 가 0 또는 약 0인 것이 더 바람직할 수 있다.
- [0057] $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.75 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.2$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$ 및 $x + y + z = 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.75 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.2$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$, $x + y + z = 1$, $M = \text{Co}$, 및 $A = \text{Mg}$ 단독 또는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Sr, Mn 및 Ca 중의 하나 이상과의 조합인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.75 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.25$, $0 \leq z \leq 0.2$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$, $x + y + z = 1$, $M = \text{Co}$, 및 $A = \text{Mg}$ 단독 또는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Sr, 및 Ca 중의 하나 이상과의 조합인 것이 바람직할 수 있다.
- [0058] $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$ 및 $x + y + z = 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$, $x + y + z = 1$, $M = \text{Co}$, 및 $A = \text{Mg}$ 단독 또는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Sr, Mn 및 Ca 중의 하나 이상과의 조합인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$, $x + y + z = 1$, $M = \text{Co}$, 및 $A = \text{Mg}$ 단독 또는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Sr, 및 Ca 중의 하나 이상과의 조합인 것이 바람직할 수 있다.
- [0059] $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.85 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.15$, $0 \leq z \leq 0.15$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$ 및 $x + y + z = 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.85 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.15$, $0 \leq z \leq 0.15$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$, $x + y + z = 1$, $M = \text{Co}$, 및 $A = \text{Mg}$ 단독 또는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Sr, Mn 및 Ca 중의 하나 이상과의 조합인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.85 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.15$, $0 \leq z \leq 0.15$, $-0.2 \leq b \leq 0.2$, $x + y + z = 1$, $M = \text{Co}$, 및 $A = \text{Mg}$ 단독 또는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Sr 및 Ca 중의 하나 이상과의 조합인 것이 바람직할 수 있다.
- [0060] 리튬 니켈 금속 산화물이 하기 화학식 2에 따른 화학식을 갖는 것이 더 바람직할 수 있다.
- [0061] [화학식 2]
- [0062] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{A}_{z1}\text{O}_{2+b1}$
- [0063] 상기 식에서,
- [0064] A는 V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Ga, Si, Mg, Sr 및 Ca 중의 하나 이상이고;
- [0065] $0.8 \leq a1 \leq 1.2$
- [0066] $0.7 \leq x1 < 1$
- [0067] $0 < y1 < 0.3$
- [0068] $0 < z1 \leq 0.2$
- [0069] $-0.2 \leq b1 \leq 0.2$
- [0070] $x1 + y1 + z1 = 1$ 이다.
- [0071] 화학식 2에서, A는 V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Ga, Si, Mg, Sr 및 Ca 중의 하나 이상이다. A는 Mg이고, 임의로 V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Ga, Si, Sr 및 Ca 중의 하나 이상인 것이 바람직할 수 있다. A = Mg인 것이 더 바람직하다.
- [0072] 화학식 2에서, $0.8 \leq a1 \leq 1.2$ 이다. $a1$ 은 0.9 이상, 또는 0.95 이상인 것이 바람직할 수 있다. $a1$ 은 1.1 이하, 또는 1.05 이하인 것이 바람직할 수 있다. $0.90 \leq a1 \leq 1.10$, 예를 들어 $0.95 \leq a1 \leq 1.05$ 이거나, 또는 $a1 = 1$ 인 것이 바람직할 수 있다.
- [0073] 화학식 2에서, $0.7 \leq x1 < 1$ 이다. $0.75 \leq x1 < 1$, $0.8 \leq x1 < 1$, $0.85 \leq x1 < 1$ 또는 $0.9 \leq x1 < 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. $x1$ 은 0.99 이하, 0.98 이하, 0.97 이하, 0.96 이하 또는 0.95 이하인 것이 바람직할 수 있다. $0.75 \leq x1 < 1$, 예를 들어 $0.75 \leq x1 \leq 0.99$, $0.75 \leq x1 \leq 0.98$, $0.75 \leq x1 \leq 0.97$, $0.75 \leq x1 \leq 0.96$ 또는 $0.75 \leq x1 \leq 0.95$ 인 것이 바람직할 수 있다. $0.8 \leq x1 < 1$, 예를 들어 $0.8 \leq x1 \leq$

0.99, $0.8 \leq x_1 \leq 0.98$, $0.8 \leq x_1 \leq 0.97$, $0.8 \leq x_1 \leq 0.96$ 또는 $0.8 \leq x_1 \leq 0.95$ 인 것이 더 바람직할 수 있다. 또한, $0.85 \leq x_1 < 1$, 예를 들어 $0.85 \leq x_1 \leq 0.99$, $0.85 \leq x_1 \leq 0.98$, $0.85 \leq x_1 \leq 0.97$, $0.85 \leq x_1 \leq 0.96$ 또는 $0.85 \leq x_1 \leq 0.95$ 인 것이 바람직할 수 있다.

[0074] 화학식 2에서, $0 < y_1 < 0.3$ 이다. y_1 은 0.01 이상, 0.02 이상 또는 0.03 이상인 것이 바람직할 수 있다. y_1 은 0.2 미만, 0.15 미만, 0.1 미만 또는 0.05 미만인 것이 바람직할 수 있다. 또한, $0.01 \leq y_1 < 0.3$, $0.02 \leq y_1 < 0.3$, $0.03 \leq y_1 < 0.3$, $0.01 \leq y_1 \leq 0.25$, $0.01 \leq y_1 \leq 0.2$, $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$, $0.01 \leq y_1 \leq 0.1$ 또는 $0.03 \leq y_1 \leq 0.1$ 인 것이 바람직할 수 있다.

[0075] 화학식 2에서, $0 < z_1 \leq 0.2$ 이다. $0 < z_1 \leq 0.15$, $0 < z_1 \leq 0.10$, $0 < z_1 \leq 0.05$, $0 < z_1 \leq 0.04$, $0 < z_1 \leq 0.03$, 또는 $0 < z_1 \leq 0.02$ 인 것이 바람직할 수 있다.

[0076] 화학식 2에서, $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$ 이다. b_1 은 -0.1 이상인 것이 바람직할 수 있다. 또한, b_1 은 0.1 이하인 것이 바람직할 수 있다. $-0.1 \leq b_1 \leq 0.1$ 이거나, 또는 b_1 이 0, 또는 약 0인 것이 더 바람직할 수 있다.

[0077] $0.8 \leq a_1 \leq 1.2$, $0.75 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 < 0.25$, $0 < z_1 \leq 0.2$, $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$ 및 $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. $0.8 \leq a_1 \leq 1.2$, $0.75 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 < 0.25$, $0 < z_1 \leq 0.1$, $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$ 및 $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 인 것이 더 바람직할 수 있다.

[0078] $0.8 \leq a_1 \leq 1.2$, $0.8 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 < 0.2$, $0 < z_1 < 0.2$, $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$ 및 $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. $0.8 \leq a_1 \leq 1.2$, $0.8 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 < 0.2$, $0 < z_1 \leq 0.1$, $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$ 및 $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 인 것이 더 바람직할 수 있다.

[0079] $0.8 \leq a_1 \leq 1.2$, $0.85 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 < 0.15$, $0 < z_1 < 0.15$, $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$ 및 $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 인 것이 바람직할 수 있다. $0.8 \leq a_1 \leq 1.2$, $0.85 \leq x_1 < 1$, $0 < y_1 < 0.15$, $0 < z_1 \leq 0.1$, $-0.2 \leq b_1 \leq 0.2$ 및 $x_1 + y_1 + z_1 = 1$ 인 것이 더 바람직할 수 있다.

[0080] 바람직하게는, 상기 정의된 바와 같은 화학식 2에 따른 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 90 내지 200 nm의 범위 및 이를 포함하는 범위의 결정자 크기를 갖는다. 이러한 재료는 결정자 크기 < 90 nm인 재료와 비교하여 감소된 내부 저항을 제공할 수 있다. 결정자 크기가 200 nm 초과로 증가하면 리튬 이온 확산 속도의 감소 및 초기 용량의 감소로 이어질 수 있다. 상기 정의된 바와 같은 화학식 2에 따른 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 90 내지 190 nm, 90 내지 180 nm, 90 내지 170 nm, 90 내지 160 nm, 90 내지 150 nm, 90 내지 140 nm, 90 내지 130 nm의 결정자 크기를 갖는 것이 더 바람직할 수 있다. 상기 정의된 바와 같은 화학식 2에 따른 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 90 내지 120 nm의 결정자 크기를 갖는 것이 더 바람직할 수 있다. 이러한 재료는 특히 높은 방전 용량을 제공한다.

[0081] 또한, 상기 정의된 바와 같은 화학식 2에 따른 미립자 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 110 내지 200 nm, 110 내지 190 nm, 또는 110 내지 180 nm의 결정자 크기를 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0082] 결정자 크기는 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 분말 x-선 회절 패턴의 리트벨트(Rietveld) 분석을 사용하여 결정된다.

[0083] 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 결정질 또는 실질적으로 결정질 재료이다. 그는 α -NaFeO₂ 유형의 구조를 가질 수 있다.

[0084] 전형적으로, 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 복수의 1차 입자(하나 이상의 결정자로 구성됨)를 포함하는 2차 입자의 형태이다. 이러한 2차 입자는 전형적으로 D50 입자 크기가 1 μm 이상, 예를 들어 2 μm 이상, 4 μm 이상 또는 5 μm 이상이다. 리튬 니켈 금속 산화물의 입자는 전형적으로 30 μm 이하, 예를 들어 20 μm 이하, 또는 15 μm 이하의 D50 입자 크기를 갖는다. 표면 개질된 리튬 니켈 금속 산화물의 입자는 1 μm 내지 30 μm , 예를 들어 2 μm 와 20 μm 사이, 또는 5 μm 와 15 μm 사이의 D50을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 D50은 부피 가중 분포의 중앙 입자 직경을 지칭한다. D50은 레이저 회절 방법을 사용하여(예를 들어, 입자를 물에 현탁시키고 맬번 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 2000을 사용하여 분석함으로써) 결정할 수 있다.

[0085] 본 명세서에 기재된 방법은 니켈 금속 수산화물 전구체를 리튬 함유 화합물과 혼합하는 제1 단계를 포함한다.

[0086] 니켈 금속 수산화물 전구체는 하기 화학식 3에 따른 화합물을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[화학식 3]

- [0088] $[\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{A}_{z2}][\text{O}_p(\text{OH})_q]_a$
- [0089] 상기 식에서,
- [0090] A는 Al, V, Ti, B, Zr, Cu, Sn, Cr, Fe, Ga, Si, Zn, Mn, Mg, Sr, 및 Ca 중의 하나 이상이고;
- [0091] $0.7 \leq x2 \leq 1$
- [0092] $0 \leq y2 \leq 0.3$
- [0093] $0 \leq z2 \leq 0.2$ 이고
- [0094] 여기서 p는 $0 \leq p < 1$ 의 범위에 있고; q는 $0 < q \leq 2$ 의 범위에 있고; $x2 + y2 + z2 = 1$ 이고; a는 전체 전하 균형이 0이 되도록 선택된다.
- [0095] 바람직하게는, p는 0이고, q는 2이다. 달리 말하면, 바람직하게는 니켈 금속 수산화물 전구체는 화학식 $[\text{Ni}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{A}_{z1}][(\text{OH})_2]_a$ 를 갖는 순수 금속 수산화물이다.
- [0096] 상기 논의된 바와 같이, a는 전체 전하 균형이 0이 되도록 선택된다. 따라서, a는 $0.5 \leq a \leq 1.5$ 를 만족할 수 있다. 예를 들어, a는 1일 수 있다. A가 +2 원자가 상태를 갖지 않거나 +2 원자가 상태로 존재하지 않는 하나 이상의 금속을 포함하는 경우, a는 1이 아닐 수 있다.
- [0097] 당업자는 x2, y2, 및 z2 값, 및 원소(들) A가 본 명세서에 기재된 바와 같은 공정 후에 화학식 1에서 원하는 조성을 달성하도록 선택된다는 것을 이해할 것이다.
- [0098] 예를 들어, 니켈 금속 수산화물 전구체는 화학식 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.06}\text{Mg}_{0.04}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.04}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$, 또는 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.06}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$ 의 화합물일 수 있다.
- [0099] 니켈 금속 수산화물 전구체는 미립자 형태일 수 있다. 니켈 금속 수산화물 전구체는 당업계에 공지된 공정에 의해, 예를 들어 염기성 조건 하에 금속 염과 수산화나트륨과의 반응에 의한 니켈 금속 수산화물의 (공-)침전에 의해 제조될 수 있다.
- [0100] 전형적으로, 니켈 금속 수산화물 전구체는 분말 형태이고, 상기 분말은 2 내지 50 μm , 적합하게는 2 내지 30 μm , 적합하게는 5 내지 20 μm , 적합하게는 8 내지 15 μm 의 부피 평균 입자 크기 D50을 갖는 전구체 입자를 포함한다.
- [0101] 리튬 함유 화합물은 리튬 이온 및 적합한 무기 또는 유기 반대 이온을 포함한다. 적합하게는 리튬 공급원은 탄산리튬, 산화리튬, 수산화리튬, 염화리튬, 질산리튬, 황산리튬, 탄산수소리튬, 아세트산리튬, 불화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬 및 과산화리튬으로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 포함한다. 리튬 공급원은 탄산리튬 및 수산화리튬 중의 하나 이상으로부터 선택되는 것이 바람직할 수 있다. 리튬 공급원은 수산화리튬인 것이 더 바람직할 수 있다. 본 발명은 리튬 공급원이 수산화리튬인 경우 특정의 장점을 제공할 수 있다. 리튬 전이 금속 산화물 재료가 낮은 수준(예를 들어, 리튬 니켈 금속 산화물 재료 중의 전이 금속의 몰에 대하여, 10 mol% 미만, 5 mol% 미만, 또는 1 mol% 미만)의 망간을 포함하는 경우 및/또는 망간을 전혀 포함하지 않는 경우, 수산화리튬이 특히 적합한 리튬 공급원이다.
- [0102] 이어서, 니켈 금속 수산화물 전구체와 리튬-함유 화합물과의 혼합물은, 3시간과 10시간 사이의 기간 동안 약 460°C와 약 540°C 사이의 온도에서 가열하는 것을 포함하는 제1 하소 단계를 포함하는 하소에 적용된다.
- [0103] 제1 하소 단계는 전형적으로 온도가 상승하는 가열 단계와 승온된 수준에서 온도가 유지되는 유지 단계를 포함한다. 제1 하소 단계의 유지 단계는 460 내지 540°C, 470 내지 530°C, 480 내지 520°C, 490 내지 510°C, 또는 약 500°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0104] 제1 하소 단계의 유지 단계는 3시간과 10시간 사이, 예를 들어 3시간과 9시간 사이, 3시간과 8시간 사이, 4시간과 8시간 사이, 또는 5시간과 7시간 사이의 기간 동안 수행된다.
- [0105] 제1 하소 단계의 가열 단계 동안, 온도는 1°C/min 내지 20°C/min, 예를 들어 2°C/min 내지 10°C/min, 예를 들어 3°C/min 내지 8°C/min의 속도로 상승될 수 있다.
- [0106] 하소는 약 600°C 초과 온도에서 가열하는 것을 포함하는 제2 하소 단계를 포함한다. 제2 하소 단계는 전형적

으로 온도가 상승하는 가열 단계와 승온된 수준에서 온도가 유지되는 유지 단계를 포함한다. 제2 하소 단계의 유지 단계는 600℃ 이상, 625℃ 이상, 650℃ 이상, 670℃ 이상 또는 680℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 제2 하소 단계의 유지 단계는 전형적으로 1000℃ 이하, 900℃ 이하, 850℃ 이하, 800℃ 이하 또는 750℃ 이하의 온도에서 수행된다. 예를 들어, 제2 하소 단계의 유지 단계는 600 내지 1000℃, 600 내지 800℃, 650 내지 800℃, 650 내지 750℃, 또는 670 내지 750℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0107] 제2 하소 단계의 유지 단계는 30분 이상, 예를 들어 1시간 이상, 또는 1.5시간 이상의 기간 동안 수행된다. 제2 하소 단계의 유지 단계는 4시간 이하, 예를 들어 3시간 이하의 기간 동안 수행된다. 예를 들어, 제2 하소 단계의 유지 단계는 30분과 4시간 사이, 예를 들어 1시간과 4시간 사이, 또는 1.5시간과 3시간 사이의 기간 동안 수행될 수 있다.

[0108] 예를 들어, 제2 하소 단계는 600 내지 800℃ 범위의 온도에서 30분과 4시간 사이, 예를 들어 1시간과 4시간 사이의 기간 동안 수행될 수 있다.

[0109] 제2 하소 단계의 가열 단계 동안, 온도는 1℃/min 내지 20℃/min, 예를 들어 1℃/min 내지 10℃/min, 예를 들어 1℃/min 내지 5℃/min의 속도로 상승될 수 있다.

[0110] 하소는 3시간과 10시간 사이의 기간 동안 약 460℃와 약 540℃ 사이의 온도로 가열하는 것을 포함하는 제1 하소 단계, 및 30분과 4시간 사이, 예를 들어 1시간과 4시간 사이의 기간 동안 약 600℃와 약 800℃ 사이의 온도로 가열하는 것을 포함하는 제2 하소 단계를 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[0111] 하소는 (i) 1℃/min 내지 20℃/min의 속도로 약 460℃와 약 540℃ 사이의 온도로 가열하는 단계; (ii) 3시간과 10시간 사이의 기간 동안 약 460℃와 약 540℃ 사이의 온도에서 유지하는 단계; (iii) 1℃/min 내지 20℃/min의 속도로 온도를 600℃ 이상으로 상승시키는 단계; (iv) 30분 내지 4시간의 기간 동안 600 내지 800℃ 범위의 온도에서 유지하는 단계를 포함하는 것이 더 바람직할 수 있다.

[0112] 하소는 당업자에게 공지된 임의의 적합한 노, 예를 들어 정적 가마(예를 들어, 관로 또는 머플로), 터널로(재료의 정적 베드가 롤러 노상 가마(roller hearth kiln) 또는 압입로(push-through furnace)와 같은 로를 통해 이동함), 또는 회전로(스크류 공급 또는 오거 공급 회전로를 포함함)에서 수행될 수 있다. 하소에 사용되는 노는 전형적으로 제어된 가스 분위기 하에서 작동될 수 있다. 정적으로 또는 터널로(예: 롤러 노상 가마 또는 압입로)와 같이, 재료의 정적 베드가 있는 노에서 하소 단계를 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 하소는 단일 노에서 수행되는 것이 바람직하다. 이는 공정 경제성에 이점을 제공할 수 있다.

[0113] 하소가 재료의 정적 베드가 있는 노에서 수행되는 경우, 니켈 금속 수산화물 전구체와 리튬 함유 화합물과의 혼합물은 전형적으로 고온 하소 전에 하소 용기(예: 내화갑(saggar) 또는 기타 적합한 도가니) 중에 적재된다.

[0114] 하소 단계는 CO₂-무함유 분위기 하에서 수행될 수 있다. CO₂-무함유 공기는 예를 들어 산소와 질소의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 상기 분위기는 산화성 분위기이다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "CO₂-무함유"는 100 ppm 미만의 CO₂, 예를 들어 50 ppm 미만의 CO₂, 20 ppm 미만의 CO₂ 또는 10 ppm 미만의 CO₂를 포함하는 분위기를 포함하는 것으로 의도된다. 이러한 CO₂ 수준은 CO₂ 스크리버를 사용하여 CO₂를 제거함으로써 달성될 수 있다.

[0115] CO₂-무함유 분위기는 O₂와 N₂의 혼합물을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 혼합물이 O₂보다 더 많은 양의 N₂를 포함하는 것, 예를 들어 혼합물이 50:50 내지 90:10, 예를 들어 60:40 내지 90:10, 예를 들어 약 80:20의 비율로 N₂ 및 O₂를 포함하는 것이 더 바람직할 수 있다. 이와는 달리, 이산화탄소 무함유 분위기는 산소(예: 순수한 산소)일 수 있다.

[0116] 하소 도중에, 가열 중 및 임의로는 냉각 중에 재료 위로 CO₂-무함유 공기가 흐를 수 있다. CO₂-무함유 공기의 유량은 2 L/min/kg 이상, 예를 들어 2 L/min/kg과 40 L/min/kg 사이일 수 있다.

[0117] 임의로는, 입자의 표면에서 또는 그 근처에서 하나 이상의 원소의 농도를 증가시키기 위해 하소 후에 리튬 니켈 금속 산화물 재료에 대해 표면 개질 단계가 수행된다. 표면 개질 단계는 리튬 니켈 금속 산화물을 하나 이상의 금속 원소를 포함하는 조성물과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 하나 이상의 금속 원소는 바람직하게는 코발트, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0118] 하나 이상의 금속 원소의 조성물은 수용액으로서 제공될 수 있다. 적합하게는, 하나 이상의 금속 원소는 하나

이상의 금속 원소의 염, 예를 들어 하나 이상의 금속 원소의 질산염 또는 황산염의 수용액으로서 제공될 수 있다. 표면-개질 단계는 전형적으로 수용액에 리튬 니켈 금속 산화물 입자를 침지시키거나 그렇지 않으면 접촉시키는 단계, 고체를 분리하고 임의로는 재료를 건조시키는 단계를 포함한다. 분리는 여과에 의해 적합하게 수행되거나, 또는 이와는 달리 분무-건조에 의해 분리 및 건조가 동시에 수행될 수 있다. 하나 이상의 금속 원소의 조성물은 또한 리튬 니켈 금속 산화물 재료와 건식 혼합되는 고체 분말로서 제공될 수 있다. 리튬 니켈 금속 산화물 입자의 표면 처리 후, 표면-개질된 재료는 후속의 가열 단계를 거칠 수 있다.

[0119] 본 방법은 하소 후에 수행될 수 있는 하나 이상의 밀링 단계를 포함할 수 있다. 밀링 장비의 특성은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 볼 밀, 유성 볼 밀(planetary ball mill) 또는 롤링 베드 밀일 수 있다. 입자가 원하는 크기에 도달할 때까지 밀링을 수행할 수 있다. 예를 들어, 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 입자는, D50 입자 크기가 $5\ \mu\text{m}$ 이상, 예를 들어 $5.5\ \mu\text{m}$ 이상, $6\ \mu\text{m}$ 이상 또는 $6.5\ \mu\text{m}$ 이상이 되도록 하는 부피 입자 크기 분포를 가질 때까지 밀링될 수 있다. 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 입자는, D50 입자 크기가 $15\ \mu\text{m}$ 이하, 예를 들어 $14\ \mu\text{m}$ 이하 또는 $13\ \mu\text{m}$ 이하가 되도록 하는 부피 입자 크기 분포를 가질 때까지 밀링될 수 있다.

[0120] 본 발명의 방법은 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 포함하는 전극(전형적으로 캐소드)을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 전형적으로, 이는 리튬 니켈 금속 산화물 재료의 슬러리를 형성하고, 슬러리를 집전체(예: 알루미늄 집전체)의 표면에 도포하고, 임의로는 전극의 밀도를 증가시키는 처리(예: 캘린더링)를 함으로써 수행된다. 슬러리는 용매, 결합제, 탄소 재료 및 추가의 첨가제 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0121] 전형적으로, 본 발명의 전극은 $2.5\ \text{g/cm}^3$ 이상, $2.8\ \text{g/cm}^3$ 이상 또는 $3\ \text{g/cm}^3$ 이상의 전극 밀도를 가질 것이다. $4.5\ \text{g/cm}^3$ 이하 또는 $4\ \text{g/cm}^3$ 이하의 전극 밀도를 가질 수 있다. 전극 밀도는, 그 위에 전극이 형성되는 집전체는 포함하지 않는 전극의 전극 밀도(질량/부피)이다. 따라서, 여기에는 활성 물질, 임의의 첨가제, 임의의 추가의 탄소 재료 및 임의의 남아 있는 결합제로부터의 기여가 포함된다.

[0122] 본 발명의 방법은 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 포함하는 전극을 포함하는 전지 또는 전기 화학 셀을 구축하는 것을 더 포함할 수 있다. 전지 또는 셀은 전형적으로 애노드 및 전해질을 더 포함한다. 전지 또는 셀은 전형적으로 이차(충전식) 리튬(예: 리튬 이온) 전지일 수 있다.

[0123] 본 발명은, 이제 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공되고, 그의 범위를 제한하도록 의도되지 않은 이하의 실시예를 참조하여 설명될 것이다.

[0124] 실시예

[0125] 실시예 1: 500°C 에서 4시간 동안의 하소 단계를 사용하는 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 의 형성

[0126] 전구체 물질($\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$, 65 g, Brunp)을 공기 중에서 10분 동안 셰이커 믹서를 사용하여 무수 LiOH (17.1 g)와 혼합하였다. 블렌딩된 혼합물을 알루미늄 도가니(베드 로딩 $0.8\ \text{g/cm}^2$)로 옮기고 카블라이트 노 내부에 두었다. 다음의 하소 프로파일, 즉 (i) 5°C/min 의 속도로 500°C 까지 가열하고; (ii) 500°C 에서 4시간 동안 유지하고; (iii) 2°C/min 경사(ramp)로 700°C 까지 가열하고; (iv) 700°C 에서 2시간 동안 유지하는 프로파일을 사용하여 31 L/min/kg의 CO_2 -스크리빙된 공기 가스 유량으로 재료를 가열하였다. 하소가 완료되고 온도가 $< 150^\circ\text{C}$ 로 냉각되면 도가니를 노로부터 꺼냈다.

[0127] 형성된 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 의 조성(유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(ICP-OES)에 의한 분석을 통합)을 갖고, D50 $10.5\ \mu\text{m}$ (레이저 회절 입자 크기 분석에 의함)의 2차 입자로 형성된 것으로 밝혀졌다.

[0128] 실시예 2: 500°C 에서 6시간 동안의 하소 단계를 사용하는 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 의 형성

[0129] 실시예 1의 실험을 500°C 에서의 유지 시간을 6시간으로 증가시켜 반복하였다. 형성된 리튬 니켈 금속 산화물 재료는 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 의 조성(유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(ICP-OES)에 의한 분석을 통합)을 갖고, D50 $10.2\ \mu\text{m}$ (레이저 회절 입자 크기 분석에 의함)의 2차 입자로 형성된 것으로 밝혀졌다.

[0130] 실시예 3 내지 6: 하소 조건의 변경

[0131] 다양한 하소 조건(표 1에 나타난 바와 같음)으로 실시예 1의 실험을 반복하였다:

표 1

[0132] 실시예 3 내지 6에서 사용된 실험 조건의 요약.

실시예 번호	열 프로파일(실시예 1에 대한 가열 속도)	베드 로딩 (g/cm ²)	가스 유량 (L/min/kg)
3	6시간 동안 500℃, 이어서 2시간 동안 700℃	0.8	31
4	8시간 동안 500℃, 이어서 2시간 동안 700℃	0.8	31
5	5시간 동안 500℃, 이어서 2시간 동안 700℃	0.8	31
6	7시간 동안 500℃, 이어서 2시간 동안 700℃	0.8	31

[0133] 실시예 7(비교예)

[0134] 다음의 하소 프로파일. 즉 (i) 5℃/min의 속도로 450℃까지 가열하고; (ii) 450℃에서 2시간 동안 유지하고; (iii) 2℃/min 경사(ramp)로 700℃까지 가열하고; (iv) 700℃에서 6시간 동안 유지하는 프로파일을 사용하여, 화학식 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 의 리튬 니켈 금속 산화물 재료를 실시예 1에 기재된 것과 유사한 경로에 의해 제조하였다. 하소는 1.3 g/cm²의 베드 로딩 및 20 L/min/kg의 CO₂-스크러빙된 공기 가스 유량으로 알루미늄 도가니에서 수행하였다.

[0135] 분말 X선 회절(PXRD)

[0136] 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 재료를 PXRD로 분석한 결과, 각 재료는 α-NaFeO₂-유형의 구조를 갖는 것으로 나타났다.

[0137] 실시예 1 내지 7의 하소 프로파일에 의해 제조된 재료의 결정자 크기를 다음과 같이 결정하였다. Cu Kα 방사선($\lambda = 1.5406 + 1.5444\text{\AA}$)을 사용하는 브루커(Bruker) AXS D8 회절계를 사용하여 반사 기하학에서 PXRD 데이터를 수집하였다. 데이터 세트는 $2\theta = 10 - 130^\circ$ 사이에서 0.02° 단계로 수집되었다. 관찰된 모든 산란이 알려진 결정 구조에 할당될 수 있도록 PDF-4+ 데이터베이스를 참조하여 브루커(Bruker) AXS Diffrac Eva V5(2019)를 사용하여 위상 식별을 수행했다. 리트벨트(Rietveld) 정제는 $2\theta = 17 - 70^\circ$ 사이에서 브루커(Bruker)-AXS 토파스(Topas) 5를 사용하여 수행하였는데, 여기서 NIST660 LaB₆로부터 수집된 참조 데이터를 사용하는 기본 매개변수 접근 방식을 사용하여 기기 매개변수를 결정했다. 부피 가중 컬럼 높이 LVol-IB 방법을 사용하여 할당된 상의 결정자 크기를 계산하였다.

표 2

[0138] 실시예 1, 2 및 4 내지 7에 의해 제조된 재료에 대해 수집된 PXRD 데이터의 리트벨트 정제를 통해 결정된 결정자 크기.

실시예	결정자 크기(nm)
1	154
2	102
4	175
5	125
6	150
7(비교예)	75

[0139] 실시예 8 - 현장 가변 온도 x-선 회절

[0140] Ni_{0.91}Co_{0.08}Mg_{0.01}(OH)₂ 및 LiOH의 혼합물(실시예 1과 동등한 비율)을 80% 질소: 20% 산소의 분위기 하에서 가변 온도 x-선 회절계에서 가열하여, (i) 5℃/min의 속도로 500℃까지 가열하고; (ii) 500℃에서 8시간 동안 유지하고; (iii) 2℃/min 경사(ramp)로 700℃까지 가열하고; (iv) 700℃에서 2시간 동안 유지하고; (v) 30℃로 냉각시키는 하소 프로파일 동안 중간 상의 형성을 연구하였다.

[0141] 도 1은 하소 과정 동안 재료의 상 변화를 나타낸다. 이것은 500℃의 온도로 가열하면 Ni(OH)₂ 및 LiOH 상이 사라지고 중간 리튬 니켈 산화물 유형의 상/들이 형성됨을 보여준다. 500℃에서 8시간 동안의 유지 기간 동안 2

개의 모델링된 중간체의 상대적인 양이 일정하게 유지된다. 500℃에서 8시간의 기간 동안 유지된 후 600℃ 위로 온도가 상승하면 원하는 LiNiO₂ 구조로 빠르게 전환된다.

[0142] 현장 XRD 연구에 따르면 하소 동안 500℃에서 유지하면 600℃보다 높은 온도에서 원하는 LiNiO₂ 구조로 빠르게 변환할 수 있는 것으로 나타났다.

[0143] 전기 화학 시험

[0144] 시험 프로토콜

[0145] 용매인 N-메틸-2-피롤리딘(NMP)에 리튬 니켈 금속 산화물 활성 물질 94 %wt, 전도성 첨가제인 Super-C 3 %wt 및 결합제인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 3 %wt를 블렌딩하여 전극을 제조했다. 슬러리를 저장소 상에 첨가하고 125 μm 닥터 블레이드 코팅(Erichsen)을 알루미늄 호일에 도포했다. 압착 전에 전극을 120℃에서 1시간 동안 건조시켜서 3.0 g/cm³의 밀도를 얻었다. 전형적으로, 활성물의 적재량은 9 mg/cm²이다. 압착된 전극을 14 mm 디스크로 절단하고 120℃에서 12시간 동안 진공 하에 더 건조하였다.

[0146] 전기 화학 시험은 CR2025 코인셀 타입으로 아르곤 충전 글로브박스(MBraun)에 조립하여 수행하였다. 리튬 호일을 애노드로 사용했다. 다공성 폴리프로필렌 멤브레인(Celgard 2400)을 분리막으로 사용하였다. 1%의 비닐 카보네이트(VC)를 포함하는, 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸 카보네이트(DMC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)의 1:1:1 혼합물 중의 1M LiPF₆을 전해질로 사용했다.

[0147] 셀은 3.0V와 4.3V 사이의 전압 범위를 사용하는 충방전을 및 유지 시험을 사용하여 MACCOR 4000 시리즈에서 시험하였다. 충방전 시험은 0.1C 및 5C(0.1C = 200 mAh/g)에서 셀을 충전 및 방전시켰다. 용량 유지 시험은 50 사이클에 걸쳐 충전 및 방전된 샘플을 사용하여 1C에서 수행하였다. DCIR 저항은 각각 매 5사이클마다 3C에서 교대로 10s 및 1s 펄스를 사용하여 완전 충전 상태에서 용량 유지 시험 동안 측정하였다. 두 시험 모두 23℃에서 수행하였다.

[0148] 전기 화학 결과

[0149] 도 1은 실시예 1 내지 7에서 제조된 재료의 충방전 시험 결과를 나타낸다. 표 3은 실시예 1 내지 7에서 제조된 재료의 0.1C 방전 용량을 나타낸다.

[0150] 이 데이터는 650℃보다 높은 온도인 고온에서 훨씬 더 적은 시간에도 불구하고, 비교 실시예 7과 비교하여, 500℃에서의 유지를 포함하는 각각의 실시예에 의해 적어도 동등한 재료 성능이 달성됨을 보여준다. 데이터는 또한 500℃에서의 6시간 유지가 충방전 범위에서 전기 화학 성능의 향상을 제공하고 가장 높은 방전 용량을 제공함을 보여준다.

표 3

[0151] 실시예 1 내지 7에 대한 0.1C 방전 용량 결과

샘플	0.1C 방전 용량
실시예 1	218
실시예 2	224
실시예 3	225
실시예 4	219
실시예 5	206
실시예 6	212
비교 실시예 7	214

[0152] 도 2는 실시예 1 내지 7에서 제조된 재료의 방전 용량 유지 시험 결과를 나타낸다. 표 4는 실시예 1 내지 7의 방전 용량 유지 시험 결과를 나타낸다. 이 데이터는 비교 실시예 7과 비교하여 각각의 실시예에 의해 적어도 동등한 재료 성능이 달성됨을 보여준다. 가장 높은 1회차 사이클 용량은 500℃에서의 6시간 유지를 포함하는 방법에 의해 제조된 재료에서 달성된다. 50 사이클 후의 방전 용량은 비교 실시예 7의 방법에 의해 제조된 것보다 500℃를 포함하는 방법에 의해 제조된 각각의 실시예에서 더 높았다.

표 4

[0153] 실시예 1 내지 7의 용량 유지 시험 결과

샘플	사이클 수명		
	1C 사이클 1(mAh/g)	1C 사이클 50(mAh/g)	유지율(%)
실시예 1	199	191	96
실시예 2	204	193	95
실시예 3	203	192	95
실시예 4	198	187	94
실시예 5	193	181	94
실시예 6	197	185	94
비교 실시예 7	192	178	93

[0154] 표 5는 실시예 1, 2 및 4 내지 7에 대한 초기 직류 내부 저항(DCIR) 매개변수를 나타낸다. 500℃ 유지를 포함하는 하소를 사용하여 제조된 샘플은 비교 실시예 7과 비교하여 감소된 내부 저항을 가졌다. 500℃에서의 6시간 유지는 가장 낮은 DCIR 값을 갖는 재료를 산출하였다. DCIR 값은 90 내지 200 nm 범위의 결정자 크기가 < 90 nm의 결정자 크기를 갖는 샘플(비교 실시예 7)에 대해 관찰된 것보다 더 낮은 내부 저항 값을 산출함을 나타내었다.

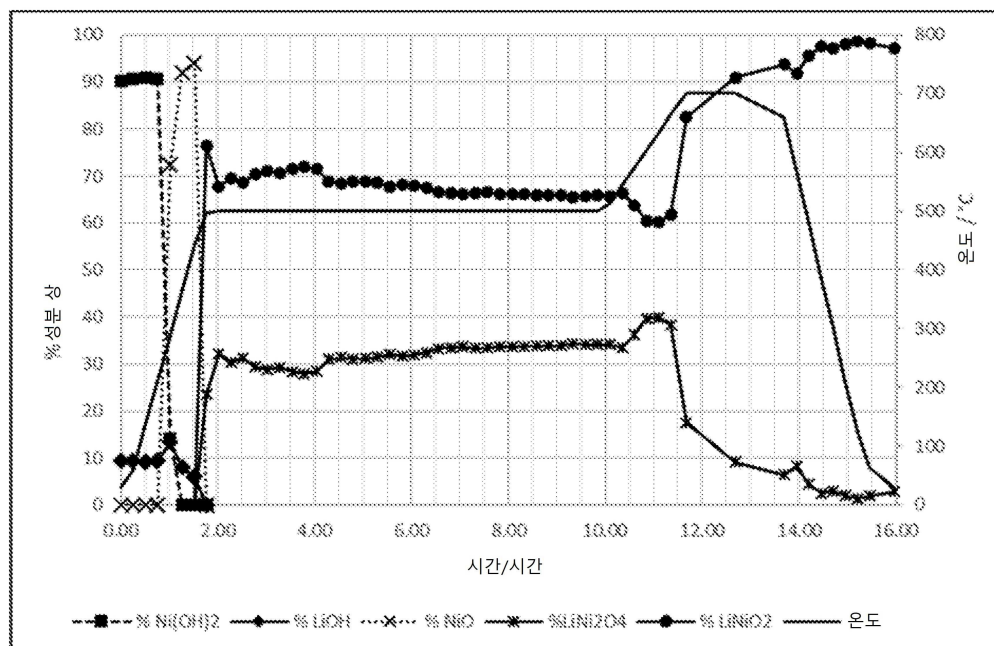
표 5

[0155] DCIR 매개변수(1s 및 10s)

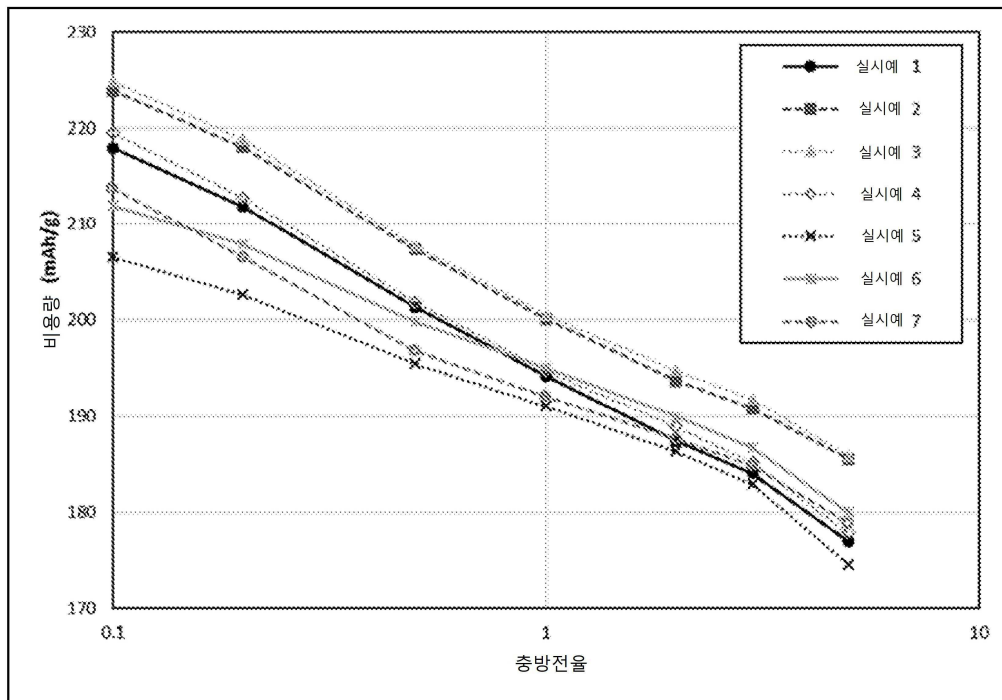
샘플	초기 DCIR 10s(옴)	초기 DCIR 1s(옴)
실시예 1	17.4	14.5
실시예 2	15.3	11.5
실시예 4	18.0	16.1
실시예 5	17.0	13.3
실시예 6	17.0	13.3
비교 실시예 7	20.4	17.9

도면

도면1



도면2



도면3

