



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월23일

(11) 등록번호 10-1718972

(24) 등록일자 2017년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 25/45 (2006.01) C01B 25/455 (2006.01)  
H01B 1/24 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/1315 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)  
H01M 4/583 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-7001823

(22) 출원일자(국제) 2010년06월23일

심사청구일자 2015년06월22일

(85) 번역문제출일자 2012년01월20일

(65) 공개번호 10-2012-0089799

(43) 공개일자 2012년08월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/058868

(87) 국제공개번호 WO 2010/149681

국제공개일자 2010년12월29일

(30) 우선권주장

61/219,802 2009년06월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2009043730 A2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
67056)

(72) 발명자

슈뢰들 지몬

독일 67059 루트비히스하펜 베게엠-그윈츠바이히-슈  
트라쎄 65

힉스트 하르트무트

독일 69198 슈리샤임 브라니히슈트라쎄 23  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 L i F e P O<sub>4</sub>-탄소 복합체의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은, (A) M<sup>1</sup>을 포함하는 1 이상의 화합물, 적어도 부분적으로 +2보다 높은 산화 상태를 갖는 M<sup>2</sup>를 포함하는 1 이상의 화합물, 임의로 M<sup>3</sup>를 포함하는 1 이상의 화합물, 존재할 경우, N을 포함하는 1 이상의 화합물, 및/또는 존재할 경우, F를 포함하는 1 이상의 화합물, 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류 및 1 이상의 환원제를 포함하는 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 단계, (B) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜, 고체 입자를 얻는 단계, 및 (C) 단계 (B)로부터 얻어지는 고체 입자를 300~950℃의 온도에서 하소시키는 단계를 적어도 포함하는, 하기 화학식(I)의 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자의 제조 방법에 관한 것이다:

$$M^1_a M^2_b M^3_c O_o N_n F_f \quad (I)$$
 식 중, M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, O, N, F, a, b, c, o, n 및 f는 이하의 의미를 갖는다: M<sup>1</sup>은 1 이상의 알칼리 금속이고, M<sup>2</sup>는 산화 상태 +2의 1 이상의 전이 금속이며, M<sup>3</sup>는 S, Se, P, As, Si, Ge 및/또는 B로부터 선택되는 1 이상의 비금속이고, O는 산소이며, N은 질소이고, F는 불소이며, a는 0.8 - 4.2이고, b는 0.8 - 1.9이며, c는 0.8 - 2.2이고, o는 1.0 - 8.4이며, n은 0 - 2.0이고, f는 0 - 2.0이며, 여기서, a, b, c, o, n 및 f는 화학식 (I)에 따른 화합물의 전기적 중성을 보장하기 위하여 선택된다.

(72) 발명자

**로버츠 브라이언**

미국 오하이오주 44121 사우스 유클리드 도쉬 로드  
1094

**브람니크 키릴**

미국 뉴저지주 07310 저지 시티 아파트먼트 730 리  
버 드라이브 110

**램퍼트 조던 키스**

독일 67063 루트비흐스하펜 로이쉬너슈트라쎄 42

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) a)  $M^1$ 을 포함하는 1 이상의 화합물, 적어도 부분적으로 +2보다 높은 산화 상태를 갖는  $M^2$ 를 포함하는 1 이상의 화합물, 및  $M^3$ 를 포함하는 1 이상의 화합물, 및

b)  $M^1$ 을 포함하는 1 이상의 화합물, 적어도 부분적으로 +2보다 높은 산화 상태를 갖는  $M^2$ 를 포함하는 1 이상의 화합물,  $M^3$ 를 포함하는 1 이상의 화합물, 및 N을 포함하는 화합물과 F를 포함하는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 화합물

로부터 선택되는 1군의 화합물;

탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류, 1 이상의 단당류 및/또는 이당류, 및 히드라진 또는 이의 유도체, 히드록실 아민 또는 이의 유도체, 환원당, 알콜, 아스코르브산, 및 용이하게 산화 가능한 이중 결합을 포함하는 화합물, 산화 상태 +3의 인 원자를 포함하는 화합물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 환원제를 포함하는 혼합물로서, 상기 혼합물을 제공하기 위해 사용된 용매의 50 중량% 초과량이 물인 혼합물을 제공하는 단계,

(B) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜, 고체 입자를 얻는 단계, 및

(C) 단계 (B)로부터 얻어지는 고체 입자를 300~950℃의 온도에서 하소시키는 단계

를 적어도 포함하는, 하기 화학식(I)의 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자의 제조 방법:



식 중,  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , O, N, F, a, b, c, o, n 및 f는 이하의 의미를 갖는다:

$M^1$ 은 1 이상의 알칼리 금속이고,

$M^2$ 는 산화 상태 +2의 1 이상의 전이 금속이며,

$M^3$ 는 S, Se, P, As, Si, Ge 및/또는 B로부터 선택되는 1 이상의 비금속이고,

O는 산소이며,

N은 질소이고,

F는 불소이며,

a는 0.8 - 4.2이고,

b는 0.8 - 1.9이며,

c는 0.8 - 2.2이고,

o는 1.0 - 8.4이며,

n은 0 - 2.0이고,

f는 0 - 2.0이며,

여기서, a, b, c, o, n 및 f는 화학식 (I)에 따른 화합물의 전기적 중성을 보장하기 위하여 선택된다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 (I)에서  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , O, a, b, c 및, o가 이하의 의미를 갖는 것인 방법:

$M^1$ 은 Li, 및 임의로 1 이상의 추가의 알칼리 금속이고,  
 $M^2$ 는 Fe, Mn, Ni 및/또는 Co, 및 임의로 1 이상의 추가의 전이 금속이며,  
 $M^3$ 는 P, 및 임의로 Si 및/또는 S에서 선택되는 1 이상의 추가의 비금속이고,  
 O는 산소이며,  
 a는 0.8 - 1.9,  
 b는 0.8 - 1.9,  
 c는 0.8 - 1.9,  
 o는 3.0 - 5.0,  
 n, f는 0이다.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 (I)에 따른 화합물이  $LiFePO_4$ 인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 1 이상의 환원제가 수용성인 것인 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류가 아밀로펙틴인 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 1 이상의 다당류가 각각 1 이상의 다당류 및 1 이상의 단당류 및/또는 이당류의 전체 혼합물을 기준으로 하여, 40~85 중량%의 양으로 1 이상의 단당류 및/또는 이당류와의 혼합물 중에 존재하는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서,  $M^2$ 를 포함하는 1 이상의 화합물은  $FeOOH$ 인 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 단계 (B)에서의 건조가 분무 건조에 의해 수행되는 것인 방법.

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

삭제

## 발명의 설명

## 기술분야

[0001] 본 발명은 예컨대 리튬과 같은 제1 금속, 예컨대 철과 같은 제2 금속 및 예컨대 포스페이트 음이온과 같은 1 이상의 음이온을 포함하는 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자의 제조 방법, 이 방법으로 제조될 수 있는 입자 및 리튬 이온 배터리의 캐소드 제조를 위한 이들 입자의 용도에 관한 것이다.

## 배경기술

- [0002]  $\text{LiFePO}_4$  및 임의로 탄소를 포함하는 입자의 제조 방법은 종래 기술로부터 이미 공지이다.
- [0003] US 2003/0082454 A1호는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하는 것에 의한  $\text{LiFePO}_4$ 의 제조 방법을 개시한다.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{CO}_2$ 를 제거하기 위하여 고체 혼합물을  $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 에서 하소한다. 혼합물은 추후  $800^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 동안 아르곤 하에서 더 처리된다. 이 문헌은  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  및  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 밀링 혼합물의 하소에 의한  $\text{LiFePO}_4$ 계 물질의 제조 방법을 더 언급한다.
- [0004] US 6,962,666 B2호는 3 중량%의 폴리프로필렌 분말,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 로 이루어지는 밀링 혼합물을 아르곤 하에서 하소하는 것에 의한 탄소-포함 코팅을 포함하는  $\text{LiFePO}_4$ 의 제조 방법을 개시한다. 상기 혼합물을  $300^\circ\text{C}$ 에서 3 시간 동안 아르곤하에서 하소하여  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 탈수한 다음  $700^\circ\text{C}$ 에서 7 시간 동안 하소한다. 폴리프로필렌 분말은  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 에서  $\text{Fe}(\text{III})$ 를  $\text{LiFePO}_4$ 에서  $\text{Fe}(\text{II})$ 로 환원시키고 동시에 탄소를 생성하는 환원제이다.
- [0005] US 6,702,961 B2호는 또한  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및 탄소로 이루어지는 밀링 혼합물을 펠릿화한 다음 불활성 분위기에서 8 시간 동안  $700^\circ\text{C}$ 에서 하소하는 것에 의한  $\text{LiFePO}_4$ 의 제조 방법을 개시한다.
- [0006] CN 1547273 A호의 요약서는 마이크로파 복사선하에 탄소의 첨가와 더불어 밀링된 후 정제화되는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 혼합물의 하소에 의한  $\text{LiFePO}_4$ 의 제조 방법을 개시한다.
- [0007] DE 10 2005 015613 A1호는  $\text{LiFePO}_4$ 가  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 실질적으로 수성인 혼합물을 질소하에  $160^\circ\text{C}$ 에서 10 시간 동안 열수처리하여 얻어질 수 있다고 개시한다.
- [0008] DE 10 2005 012 640 A1호는  $\text{LiFePO}_4$ 가 침전된  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  및  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 로  $160^\circ\text{C}$ 에서 10 시간 동안 열수 처리함으로써 얻어질 수 있다고 개시한다.
- [0009] WO 2006/057146 A2호는  $\text{LiFePO}_4$ 가  $\text{FeO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  및  $\text{LiOH}$ 를 포함하는 혼합물을  $1100^\circ\text{C}$ 에서 아르곤하에 용융한 다음 밀링함으로써 얻어질 수 있다고 개시한다.
- [0010] US 2004/0013943호는 전극 또는 배터리의 활성 물질의 제조 방법을 개시하며, 여기서는 전이 금속을 포함하는 화합물과 알칼리 금속을 포함하는 혼합물에 탄소 함유 환원제를 첨가한다.
- [0011] 종래 기술에 따른  $\text{LiFePO}_4$  및 탄소를 포함하는 입자의 제조 방법은 하소 단계를 환원 분위기에서 실시하여야 한다는 단점이 있다. 탄소는 높은 반응 온도에서만 환원제로서 작용하므로, 높은 하소 온도가 필요한데 이것은 큰 결정 알갱이 및 넓은 입도 분포를 갖는 물질을 유도한다. 다른 단점은 이들 공지된 방법으로부터 얻어지는 고체 화합물이 여전히 개선될 여지가 있는 전기화학적 특성 및 치밀 벌크 밀도를 보인다는 것이다.

## 발명의 내용

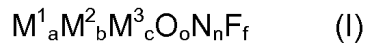
- [0012] 본 발명의 목적은 바람직하게는 리튬, 철 및 포스페이트 음이온을 포함하는 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하고, 높은 탭 밀도와 유리한 전기화학적 특성을 나타내는 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 소수의 반응 단계로 용이하게 실시될 수 있는 상기 언급된 입자의 제조 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.
- [0013] 이들 목적은,
- [0014] (A)  $\text{M}^1$ 을 포함하는 1 이상의 화합물, 적어도 부분적으로 +2보다 높은 산화 상태를 갖는  $\text{M}^2$ 를 포함하는 1 이상의

화합물, 임의로  $M^3$ 를 포함하는 1 이상의 화합물, 존재할 경우, N을 포함하는 1 이상의 화합물, 및/또는 존재할 경우, F를 포함하는 1 이상의 화합물, 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류 및 1 이상의 환원제를 포함하는 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 단계,

(B) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜, 고체 입자를 얻는 단계, 및

(C) 단계 (B)로부터 얻어지는 고체 입자를 300~950℃의 온도에서 하소시키는 단계

를 적어도 포함하는, 하기 화학식(I)의 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자의 제조를 위한 제1 방법에 의하여 달성된다:



식 중,  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , O, N, F, a, b, c, o, n 및 f는 이하의 의미를 갖는다:

$M^1$ 은 1 이상의 알칼리 금속이고,

$M^2$ 는 산화 상태 +2의 1 이상의 전이 금속이며,

$M^3$ 는 S, Se, P, As, Si, Ge 및/또는 B로부터 선택되는 1 이상의 비금속이고,

O는 산소이며,

N은 질소이고,

F는 불소이며,

a는 0.8 - 4.2이고,

b는 0.8 - 1.9이며,

c는 0.8 - 2.2이고,

o는 1.0 - 8.4이며,

n은 0 - 2.0이고,

f는 0 - 2.0이며,

여기서, a, b, c, o, n 및 f는 화학식 (I)에 따른 화합물의 전기적 중성을 보장하기 위하여 선택된다.

이들 목적은,

(D) 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물을, 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류의 수용액과 혼합하는 단계,

(E) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜, 고체 입자를 얻는 단계, 및

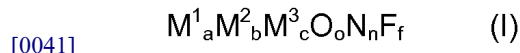
(F) 단계 (E)로부터 얻어지는 고체 입자를 300~950℃의 온도에서 하소하는 단계

를 적어도 포함하는, 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자의 제조를 위한 제2 방법에 의하여 더 달성된다.

본 발명에 따른 제1 방법에서, 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자는 화학식 (I)의  $M^1$ -,  $M^2$ - 및  $M^3$ -포함 전구체 및 특정 다당류로부터 환원에 의하여 제조된다. 본 발명에 따른 제2 방법에서, 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자는 화학식 (I)의 화합물 및 특정 다당류를 혼합함으로써 제조된다.

적어도 단계 (A) 내지 (C)를 포함하는 제1 방법을 이하에서 설명하기로 한다:

[0040] 본 발명에 따른 제1 방법으로 제조되는 입자는 하기 화학식 (I)의 1 이상의 화합물을 포함한다:



[0042] 식 중,  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , O, N, F, a, b, c, o, n 및 f는 이하의 의미를 갖는다:

[0043]  $M^1$ 은 1 이상의 알칼리 금속이고,

[0044]  $M^2$ 는 1 이상의 전이 금속이며,

[0045]  $M^3$ 는 S, Se, P, As, Si, Ge 및/또는 B로부터 선택되는 1 이상의 비금속이고,

[0046] O는 산소이며,

[0047] N은 질소이고,

[0048] F는 불소이며,

[0049] a는 0.8 - 4.2이고,

[0050] b는 0.8 - 1.9이며,

[0051] c는 0.8 - 2.2이고,

[0052] o는 1.0 - 8.4이며,

[0053] n은 0 - 2.0이고,

[0054] f는 0 - 2.0이며,

[0055] 여기서, a, b, c, o, n 및 f는 화학식 (I)에 따른 화합물의 전기적 중성을 보장하기 위하여 선택된다. 화학식 (I)에서  $M^1$  및  $M^2$ 는 금속이고  $M^3$ 는 언급된 군에서 선택되는 비금속이다. 산소(O)의 존재에 기초하여, 화학식 (I)에 따른 화합물은 바람직하게는 설페이트, 포스페이트, 아르세네이트, 실리케이트 게르미네이트 및/또는 보레이트이다.

[0056]  $M^1$ 은 예컨대 Li, Na, K, Rb, Cs 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 Li, Na 및/또는 K로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 알칼리 금속이고, Li이 특히 바람직하다.

[0057]  $M^2$ 는 예컨대 Fe, Mn, Ni, Co 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 Fe, Mn, Ni 및/또는 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 전이 금속이며, Fe가 특히 바람직하다.

[0058]  $M^3$ 은 S, Se, P, As, Si, Ge 및/또는 B에서 선택되는, 바람직하게는 P, Si, S로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 비금속이다. 산소(O)의 존재에 기초하여, 화학식 (I)에 따른 화합물은 매우 바람직하게는 설페이트, 포스페이트, 아르세네이트, 실리케이트 게르미네이트 및/또는 보레이트이다.

[0059] 본 발명 방법의 바람직한 구체예에서, 화학식 (I)에서  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , O, a, b, c, o, n 및 f는 이하의 의미를 가진다:

[0060]  $M^1$ 은 Li, 및 임의로 1 이상의 추가의 알칼리 금속이고,

[0061]  $M^2$ 는 Fe, Mn, Ni 및/또는 Co, 및 임의로 1 이상의 추가의 전이 금속이며,

[0062]  $M^3$ 는 P, 및 임의로 Si 및/또는 S에서 선택되는 1 이상의 추가의 비금속이고,

[0063] O는 산소이며,

[0064] a는 0.8 - 1.9, 특히 바람직하게는 0.9~1.1, 예컨대 1.0,

[0065] b는 0.8 - 1.9, 특히 바람직하게는 0.9~1.1, 예컨대 1.0,

- [0066] c는 0.8 - 1.9, 특히 바람직하게는 0.9~1.1, 예컨대 1.0,
- [0067] o는 3.0 - 5.0, 특히 바람직하게는 3.5~4.5, 예컨대 4.0,
- [0068] n, f는 0이다.
- [0069] 이 바람직한 구체예에서, n 및 f는 0이므로, 화학식 (I)에 따른 화합물에 질소(N)도 불소(F)도 존재하지 않음을 의미한다.
- [0070] 예컨대, 매우 바람직한 구체예에서,  $M^1$ 은 Li이고,  $M^2$ 는 Fe이며,  $M^3$ 는 P이고, 추가의 알칼리 금속도, 추가의 전이 금속도, Si 및/또는 S에서 선택되는 추가의 비금속도 존재하지 않아, 중성 하전 화학식 (I)  $LiFePO_4$ (여기서, Fe는 산화 상태 +2임)의 화합물을 갖는다. 따라서, 매우 바람직한 구체예에서, 화학식 (I)에 따른 화합물은  $LiFePO_4$ 이다.
- [0071] 추가의 바람직한 구체예에서,  $M^1$ 은 Li이고,  $M^2$ 는 Mn이며,  $M^3$ 는 P이고, 추가의 알칼리 금속도, 추가의 전이 금속도, Si 및/또는 S에서 선택되는 추가의 비금속도 존재하지 않아, 중성 하전 화학식 (I)  $LiMnPO_4$ (여기서, Mn는 산화 상태 +2임)의 화합물을 갖는다. 따라서, 더 바람직한 구체예에서, 화학식 (I)에 따른 화합물은  $LiMnPO_4$ 이다.
- [0072] 따라서, 화학식 (I)에 따른 추가의 바람직한 화합물은  $LiNiPO_4$  및  $LiCoPO_4$ 이다.
- [0073] 추가의 바람직한 구체예에서, 예컨대 Li인  $M^1$ 에 더하여, 1 이상의 추가의 알칼리 금속, 예컨대 Na가  $M^1$  및 1 이상의 추가의 알칼리 금속의 합에 대하여 10 몰% 이하의 양으로 존재한다.
- [0074] 다른 바람직한 구체예에서, 예컨대 Fe인  $M^2$ 에 더하여, 1 이상의 추가의 전이 금속, 예컨대 Mn이  $M^2$  및 1 이상의 추가의 전이 금속의 합에 대하여 30몰% 이하의 양으로 존재한다.
- [0075] 다른 바람직한 구체예에서, 예컨대 P인  $M^3$ 에 더하여, Si 및/또는 S에서 선택되는 1 이상의 추가의 비금속이  $M^3$  및 1 이상의 추가의 비금속의 합에 대하여 10 몰% 이하의 양으로 존재한다.
- [0076] 본 발명에 따라 제조되는 입자는 탄소를 더 포함한다. 일반적으로, 탄소는 본 발명에 따른 입자내에 비입자 형태로 존재한다. 바람직한 구체예에서, 탄소는 본 발명에 따른 입자의 표면에 주로 존재하며, 특히 바람직하게는 탄소는 입자 직경의 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하의 두께를 갖는 층으로 표면에 존재한다. 바람직한 구체예에서 입자에 존재하는 탄소의 바람직하게는 80% 이하, 특히 바람직하게는 90% 이하, 예컨대 95% 이하가 입자의 표면에 상기 언급된 층으로 존재한다.
- [0077] 본 발명에 따른 방법으로 제조되는 입자에서, 탄소는 일반적으로 0.5~10 중량%, 바람직하게는 1~6 중량%, 특히 바람직하게는 3~5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0078] 공정 단계 (A), (B) 및 (C)는 이하에서 상세히 설명된다:
- [0079] 단계 (A):
- [0080] 단계(A)는
- [0081] (A)  $M^1$ 을 포함하는 1 이상의 화합물, 적어도 부분적으로 +2보다 높은 산화 상태를 갖는  $M^2$ 를 포함하는 1 이상의 화합물, 임의로  $M^3$ 를 포함하는 1 이상의 화합물, 존재할 경우, N을 포함하는 1 이상의 화합물, 및/또는 존재할 경우, F를 포함하는 1 이상의 화합물, 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류 및 1 이상의 환원제를 포함하는 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0082] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공되는 혼합물은 실질적으로 수성, 예컨대 실질적으로 수성 용액, 분산액 또는 슬러리이다.
- [0083] 일반적으로, 공정의 단계 (A)에서 혼합물에 혼입될 수 있는 당업자에게 공지된 모든  $M^1$ -,  $M^2$ - 및  $M^3$ -포함 화합물이 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있다.



- [0084]  $M^1$ 이 Li인 바람직한 구체예에서, 단계 (A)에서 리튬-포함 화합물은 바람직하게는  $LiH_2PO_4$ ,  $Li_2HPO_4$ ,  $Li_3PO_4$ ,  $LiH_2PO_3$ ,  $Li_2HPO_3$ ,  $Li_3PO_3$ ,  $LiH_2PO_2$ , 및 이들의 혼합물과 같이 수산화리튬 LiOH, 수산화리튬-수화물  $LiOH \cdot H_2O$ , 아세트산리튬 LiOAc, 탄산리튬  $Li_2CO_3$ , 인산리튬으로 이루어지는 군에서 선택된다. 매우 바람직한 구체예에서, 수산화리튬 LiOH 및/또는 수산화리튬-수화물  $LiOH \cdot H_2O$  및/또는 탄산리튬  $Li_2CO_3$ 이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 리튬-포함 화합물로서 사용된다. 특히 바람직한 두 리튬-포함 화합물은 수산화리튬 LiOH 및 수산화리튬-수화물  $LiOH \cdot H_2O$ 이다.
- [0085] 1 이상의  $M^1$ -포함 화합물, 바람직하게는 리튬-포함 화합물은 각 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 일반적으로 0.04~4 mol M1/L, 바람직하게는 0.1~2.0 mol M1/L, 특히 바람직하게는 0.2~1.5 mol M1/L의 농도로 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 혼합물에 첨가된다.
- [0086] 추가의  $M^1$ -포함 화합물은, 존재할 경우, 바람직하게는 수산화나트륨 NaOH, 수산화나트륨-수화물  $NaOH \cdot H_2O$ , 아세트산나트륨 NaOAc, 탄산나트륨  $Na_2CO_3$ , 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 매우 바람직한 구체예에서, 수산화나트륨 NaOH 및/또는 수산화나트륨-수화물  $NaOH \cdot H_2O$  및/또는 탄산나트륨  $Na_2CO_3$ 이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 나트륨-포함 화합물로서 사용된다. 특히 바람직한 두 나트륨-포함 화합물은 수산화나트륨 NaOH 및 수산화나트륨-수화물  $NaOH \cdot H_2O$ 이다.
- [0087]  $M^2$ 가 Fe인 바람직한 구체예에서, 바람직하게는 철-(III)-산화물 수산화물이  $M^2$ -함유 화합물로서 사용된다. FeOOH가 바람직하게는  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 철(III)-산화물 수산화물(FeOOH)의  $\alpha$ - 및  $\gamma$ -변형이 바람직하다.  $\alpha$ -FeOOH가 특히 바람직하다.
- [0088] 바람직한 구체예에서, FeOOH는 특히 바람직하게는 두께에 대한 길이의 비가  $> 1.5$ , 바람직하게는  $> 2$ , 특히 바람직하게는  $> 5$ 인 침상 형태로 존재한다.
- [0089] 바람직하게는 침상 형태인 FeOOH를 사용하는 이점은, 바람직하게는 1 이상의 리튬-포함 화합물 및 1 이상의 인-포함 화합물을 포함하는 혼합물에, 화학식 (I)에 따른 화합물을 매우 균질하게 단일상으로 얻을 수 있게 하는 매우 짧은 확산 경로가 존재하는 것이다. Fe(III)-양이온은 리튬과 인 원자 사이를 용이하게 움직여 결정내 바른 위치에 도달할 수 있는데, 이것은 상이한 Fe-함유 화합물이 사용되는 경우 용이하지 않다.
- [0090]  $M^2$ 가 Mn인 추가의 구체예에서, 바람직하게는  $Mn_3O_4$ ,  $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  또는 2 이상의 이들 화합물의 혼합물이  $M^2$ -함유 화합물로서 사용되며,  $Mn_3O_4$ 가 특히 바람직하다. 또한, Mn-, Ni-, Co-, 및/또는 Fe-염의 혼합 수산화물, 산화물 및 탄산염이  $M^2$ -함유 화합물로서 사용될 수 있다. 이들 혼합 화합물은 바람직하게는 각 염, 바람직하게는 각 황산염의 침전에 의해 얻어진다.
- [0091] 1 이상의  $M^2$ -포함 화합물, 바람직하게는 철-포함 화합물은 각 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 일반적으로 0.04~4 mol  $M^2$ /L, 바람직하게는 0.1~2.0 mol  $M^2$ /L, 특히 바람직하게는 0.2~1.5 mol  $M^2$ /L의 농도로 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 혼합물에 첨가된다.
- [0092] 추가의  $M^2$ -포함 화합물은, 존재할 경우, 바람직하게는 수산화물, 아세트산염, 산화물, 탄산염, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물과 같은 할로젠화물, 질산염 및 이들의 혼합물에서 선택되는 필요한 양이온 및 음이온을 갖는 화합물에서 선택된다. 매우 바람직한 구체예에서, 1 이상의  $M^2$ -포함 화합물의 음이온은 아세트산염, 산화물, 수산화물, 탄산염, 질산염 또는 이들의 혼합물이다.
- [0093]  $M^3$ 가 P인 바람직한 구체예에서, 바람직한 전구체는 산화 상태가 +5인 1 이상의 인 원자를 포함한다. 이들 화합물은 바람직하게는  $H_3PO_4$ ,  $(NH_4)H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_3PO_4$ ,  $Li_3PO_4$ ,  $LiH_2PO_4$ ,  $Li_2HPO_4$  및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.  $H_3PO_4$ 가 특히 바람직하다.
- [0094] 바람직하게는 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자 포함 화합물인 1 이상의  $M^3$ -포함 화합물은 각 경우 전체 반응

혼합물을 기준으로 하여 일반적으로 0.04~4.0 mol M<sup>3</sup>/L, 바람직하게는 0.1~2.0 mol M<sup>3</sup>/L, 특히 바람직하게는 0.2~1.5 mol M<sup>3</sup>/L의 농도로 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 혼합물에 첨가된다.

[0095] 추가의 M<sup>3</sup>-포함 화합물은, 존재할 경우, 바람직하게는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiHSO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 예컨대 졸 형태의 미분된 SiO<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li-규산염, 및 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0096] 일반적으로, M<sup>1</sup>-, M<sup>2</sup>-, 및/또는 M<sup>3</sup>-포함 화합물은 화학식 (I)의 화합물에 존재하는 양으로 실질적으로 수성인 혼합물에 첨가된다. 당업자라면 필요량의 계산 방법을 안다.

[0097] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공되는 실질적으로 수성인 혼합물은 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류를 더 포함한다.

[0098] 일반적으로, 상기 언급한 특징을 만족시키는 모든 적당한 다당류가 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 사용될 수 있다. 바람직하게는 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 다당류는 분자량(M)이 80000 g/mol 이상, 특히 바람직하게는 150000 g/mol 이상이다.

[0099] 매우 바람직한 구체예에서 1 이상의 다당류는 아밀로펙틴이다.

[0100] 아밀로펙틴은 물질량이 일반적으로 200,000~1,000,000 g/mol인데, 이것은 약 1,200~6,200 D-글루코스 단량체에 해당하며, 이들은 알파-1,4-위치에서 서로 글리코시드 결합한다. 약 25개 단량체의 거리에, 알파-1,6-글리코시드 결합이 존재한다.

[0101] 본 발명에 따른 방법에서 탄소 전구체로서 바람직하게 사용되는 아밀로펙틴은 일반적으로 95% 이상, 바람직하게는 96% 이상, 특히 바람직하게는 98% 이상의 순도로 사용된다.

[0102] 아밀로펙틴은 당업자에게 공지된 모든 방법으로, 예컨대 감자, 바람직하게는 amflora® 감자와 같은 채소로부터 추출에 의하여 얻을 수 있다. 바람직한 구체예에서 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 아밀로펙틴은 유전자 변형된 채소, 바람직하게는 감자로부터 얻을 수 있다.

[0103] 본 발명은 또한 1 이상의 단당류 및/또는 이당류가 단계 (A)에서 추가로 첨가되는 본 발명에 따른 방법에 관한 것이다.

[0104] 본 발명에 따른 방법의 추가의 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서, 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류가 탄소 전구체로서 1 이상의 단당류 및/또는 이당류와 함께 첨가된다. 일반적으로 당업자에게 공지된 모든 단당류 및 이당류가 이 구체예에서 사용될 수 있다. 상기 언급된 바와 같은 1 이상의 다당류는 각 경우 1 이상의 다당류 및 1 이상의 단당류 및/또는 이당류의 전체 혼합물을 기준으로 하여 일반적으로 25~95 중량%, 바람직하게는 30~90 중량%, 가장 바람직하게는 40~85 중량%의 양으로 1 이상의 단당류 및/또는 이당류와의 혼합물 중에 존재한다.

[0105] 1 이상의 단당류 및/또는 이당류는 각 경우 1 이상의 다당류 및 1 이상의 단당류 및/또는 이당류의 전체 혼합물을 기준으로 하여 일반적으로 5~75 중량%, 바람직하게는 10~70 중량%, 가장 바람직하게는 15~60 중량%의 양으로 존재한다. 1 이상의 다당류 및 1 이상의 단당류 및/또는 이당류의 양의 합은 각 경우 100 중량%이다.

[0106] 본 발명에 따르면, 1 이상의 단당류 및 1 이상의 단당류 및/또는 이당류의 혼합물을 사용하는 경우, 적당한 탭 밀도를 갖는 입자를 얻기 위하여, 1 이상의 다당류는 전체 혼합물을 기준으로 하여 25 중량% 이상의 양으로 존재하여야 한다.

[0107] 본 발명 방법의 단계 (A)에서 임의로 첨가될 수 있는 적당한 단당류 및/또는 이당류는 바람직하게는 사카로즈, 락토즈 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0108] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공되는 혼합물은 1 이상의 환원제를 더 포함한다. 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 첨가되는 1 이상의 환원제는 수용성이다. 본 발명에 따르면, "수용성"은 실질적으로 수성인 혼합물에 첨가되는 환원제의 50% 이상이 용해됨을 의미한다.

[0109] 본 발명에 따른 방법의 추가의 바람직한 구체예에서, 1 이상의 환원제는 탄소를 포함하지 않는다. 본 발명에 따르면, 탄소 불포함은 산화 상태 0의 탄소 원자가 환원제에 존재하지 않음을 의미한다. 탄소 불포함 환원제의 이 점은 환원이 300 또는 350℃와 같은 저온에서 실시될 수 있다는 것인데, 반면에 환원제로서 원소 형태의 탄소는

600℃ 이상의 온도를 필요로 한다. 이러한 저온으로 나노 결정질 물질을 얻을 수 있다. 나노 결정질 물질은 탄소가 환원제로서 사용되는 경우에 필요한 고온에서는 얻어질 수 없다.

[0110] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예에서, 1 이상의 환원제는 히드라진 또는 이의 유도체, 히드록실 아민 또는 이의 유도체, 환원당, 알콜, 아스코르브산, 및 용이하게 산화 가능한 이중 결합을 포함하는 화합물, 산화 상태 +3의 인 원자를 포함하는 화합물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0111] 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 첨가되는 탄소 불포함의 1 이상의 환원제는 바람직하게는 히드라진 또는 이의 유도체, 히드록실 아민 또는 이의 유도체로 이루어지는 군에서 선택된다. 히드라진 유도체의 예는 히드라진-수화물, 히드라진-황산염, 히드라진-이염산염 등이다. 히드록실 아민의 유도체의 예는 히드록실 아민-염산염이다. 특히 바람직한 탄소 불포함 환원제는 히드라진, 히드라진-수화물, 히드록실 아민 또는 이들의 혼합물이다.

[0112] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 첨가되는 1 이상의 환원제는 본 발명에 따른 공정 동안 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제이다. 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제를 사용하면 이 환원제의 산화 생성물이  $M^3$ 가 P인 경우의 화학식 (I)의  $PO_4^{3-}$ -포함 화합물을 얻기 위해 필요한  $PO_4^{3-}$ -음이온을 발생시킨다는 이점이 있다. 따라서, 본 발명의 매우 바람직한 구체예에서,  $M^3$ 가 P인 경우, 본 발명에 따른 공정 동안 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제가 사용된다. 이 바람직한 구체예에서 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 첨가되는 환원제 및 1 이상의  $M^3$ -포함 화합물은 적어도 부분적으로 동일하다.

[0113] 바람직한 구체예에서, 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제는 탄소를 포함하지 않는다. 본 발명에 따르면, 탄소 불포함이란 인-함유 환원제에 탄소 원자가 존재하지 않음을 의미한다. 탄소 불포함 환원제의 이점은 상기 언급되어 있다.

[0114] 바람직한 구체예에서, 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제는  $H_3PO_3$ ,  $(NH_4)_2H_2PO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_3$ ,  $H_3PO_2$ ,  $(NH_4)_2H_2PO_2$ ,  $LiH_2PO_3$ ,  $Li_2HPO_3$ ,  $LiH_2PO_2$  및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 특히 바람직한 구체예에서,  $H_3PO_3$ ,  $(NH_4)_2H_2PO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_3$ 이 사용되며, 매우 바람직한 환원제는  $H_3PO_3$ 이다.

[0115] 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제는 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 각 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 일반적으로 0.04~2.0 mol P/L, 바람직하게는 0.1~1.3 mol P/L, 특히 바람직하게는 0.15~1.0 mol P/L, 예컨대 0.7 mol P/L의 농도로 혼합물에 첨가된다.

[0116] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 환원제는 바람직하게는  $PO_4^{3-}$ 로 산화된다. 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제가 반응 혼합물에 바람직하게는 동몰량 이상, 특히 바람직하게는 동몰량으로 첨가되는 경우,  $PO_4^{3-}$ 는  $M^3$ 가 P인 경우의 화학식 (I)의 화합물의 인산염-음이온  $PO_4^{3-}$ 의 완전량이기 전에 충분히 높은 양으로 산화 생성물로서 얻어진다. 이 바람직한 경우에, 추가의  $M^3$ -포함 화합물을 첨가할 필요가 없고, 특히 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 갖는 화합물을 첨가할 필요가 없다.

[0117] 본 출원의 다른 바람직한 구체예에서 단계 (A)에서 제공되는 혼합물은 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제에 더하여  $M^3$ -포함 화합물로서 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물을 포함한다. 본 발명의 이 바람직한 구체예에서 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물로 산화되는 1 이상의 환원제 및  $M^3$ -포함 화합물로서 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물의 조합이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 반응 혼합물에 첨가된다. 본 출원에 따른 방법의 이 구체예에서, 산화 생성물로서 얻어지는  $PO_4^{3-}$ 는 화학식 (I)의 화합물의 인산염-음이온의 완전량이기 전에 충분히 높은 양으로 존재할 필요는 없는데, 그 이유는, 이 구체예에서, 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 갖는 1 이상의 화합물이 또한  $M^3$ -포함 화합물로서 첨가되기 때문이다. 산화 상태 +5의 1 이상의

인 원자를 포함하는 이 1 이상의 화합물은 화학식 (I)의 화합물에 혼입되어야 하는  $\text{PO}_4^{3-}$ -음이온의 제2 공급원이 된다.

- [0118]  $\text{M}^3$ -포함 화합물로서 단계 (A)에서 임의로 첨가되는 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 바람직한 화합물은  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$  및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  및 이들의 혼합물이 특히 바람직하고,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 가 매우 바람직하다.
- [0119] 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 각 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 일반적으로 0.04~2.0 mol P/L, 바람직하게는 0.1~1.3 mol P/L, 특히 바람직하게는 0.15~1.0 mol P/L의 농도로 혼합물에 첨가된다.
- [0120] 리튬-양이온 및  $\text{PO}_4^{3-}$  또는  $\text{PO}_3^{3-}$ -음이온을 포함하는 화합물과 같이 본 방법에서 두 작용기를 갖는 화합물을 본 발명에 따른 방법에 사용하는 경우, 반응 혼합물에 도입되는 화합물의 양은 모든 필요한 성분들이 화학식 (I)에 따른 화합물을 얻기에 적당한 양으로 반응 혼합물에 존재하도록 조절된다. 당업자는 이러한 양의 계산 방법을 안다.
- [0121] 1 이상의 환원제, 바람직하게는 Fe가 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 바람직하게는 0.01~1.0 mol/mol  $\text{M}^2$ 의 농도로 혼합물에 첨가된다.
- [0122] 매우 바람직한 구체예에서, 1 이상의 리튬-포함 화합물이  $\text{M}^1$ -포함 화합물로서,  $\text{FeOOH}$ 가  $\text{M}^2$ -포함 화합물로서, 임의로 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물이  $\text{M}^3$ -포함 화합물로서, 산화 상태 +5로 산화되는 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 환원제는 화학식 (I)에 따른 화학량론이 얻어지도록 조절되는 양으로 바람직하게는 실질적으로 수성인 혼합물에 첨가된다. 당업자는 필요량의 계산 방법을 안다. 본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 1 이상의  $\text{M}^1$ -포함 화합물, 바람직하게는 리튬-포함 화합물은 화학식 (I)에 따른 화학량론적 양보다 1 중량% 이상, 바람직하게는 2% 이상 더 높은, 예컨대 2~5% 더 높은 양으로 첨가된다.
- [0123] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공되는 혼합물은 실질적으로 수성이다. 본 출원에서 "실질적으로"란 말은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하기 위해 사용되는 용매의 50 중량% 초과, 바람직하게는 65 중량% 초과, 특히 바람직하게는 80 중량% 초과가 물임을 의미한다.
- [0124] 물에 더하여, 물과 혼화성인 추가의 용매가 존재할 수 있다. 이들 용매의 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 예컨대 n-프로판올 또는 이소-프로판올, 부탄올, 예컨대 n-부탄올, 이소-부탄올과 같은 1~10 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알콜이다. 본 발명에 따르면, 알콜은 수용성 환원제로서 및/또는 추가의 용매로서 첨가될 수 있다.
- [0125] 매우 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 사용되는 용매는 임의의 추가의 용매 없이 물이다. 용매, 바람직하게는 물은, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 얻어지는 혼합물이 슬러리, 분산액 또는 바람직하게는 용액이도록 하는 양으로 첨가된다.
- [0126] 상이한 성분들이 단계 (A)에서 용매 또는 용매 혼합물에 첨가되는 순서는 결정되어 있지 않다. 바람직한 구체예에서,  $\text{M}^1$ -포함 화합물이 가장 먼저 용매에 첨가되고,  $\text{M}^2$ -포함 화합물이 제2 성분으로서 첨가된다. 이어서, 1 이상의 환원제 및 1 이상의  $\text{M}^3$ -포함 화합물이 첨가된 다음 1 이상의 다당류가 첨가된다.
- [0127] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 얻어지는 혼합물은  $\text{M}^1$ -포함 화합물로서 1 이상의 리튬-포함 화합물의 실질적으로 수성인 용액 또는 분산액,  $\text{M}^2$ -포함 화합물로서  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{M}^3$ -포함 화합물로서 산화 상태 +5의 1 이상의 인 원자를 포함하는 1 이상의 화합물, 바람직하게는  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 이상의 수용성 환원제, 바람직하게는  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 및 아밀로펙틴이다.
- [0128] 단계 (A)는 당업자에게 공지된 모든 적당한 반응기에서 수행될 수 있다. 단계 (A)는 연속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다.
- [0129] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)가 수행되는 온도는 10~120°C, 바람직하게는 60~100°C, 특히 바람직하게는 40~95°C. 100°C를 초과하는 온도가 이용되는 경우, 실질적으로 수성인 반응 혼합물은 물의 비등점 때문에 내압



반응기 안에 있어야 한다. 혼합물의 균질성을 증가시키기 위하여, 승온에서 및 임의로 전단력의 인가 하에, 예컨대 울트라타락스(ultrathurax)를 사용하여 수행된다.

[0130] 바람직한 구체예에서 혼합물은 단계 (A)에서 0.05~80 시간, 특히 바람직하게는 0.5~20 시간의 시간 동안 교반된다. 교반 종료까지 혼합물의 pH-값은 일반적으로 pH 11 미만, 바람직하게는 pH 10 미만, 예컨대 pH 2.0~8.0이다.

[0131] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)는 공기 또는 불활성 분위기하에 수행될 수 있다. 불활성 기체의 예는 질소, 헬륨 또는 아르곤과 같은 희가스이다. 바람직한 구체예에서, 단계 (A)는 질소 분위기하에 수행된다.

[0132] 대부분의  $M^{2+}$ -전구체, 바람직하게는  $Fe^{2+}$ 로 환원되는  $Fe^{3+}$ 의 환원은 일반적으로 본 발명에 따른 방법의 단계 (B) 및/또는 단계 (C), 바람직하게는 단계 (C)에서 수행된다. 혼합물에 환원제를 첨가한 후 단계 (A)에서 즉시 환원을 개시하는 것도 가능하다. 실질적으로 수성인 혼합물을 40~100℃, 바람직하게는 60~95℃의 증가된 온도로 가열한 후 환원을 개시하는 것도 가능하다.

[0133] 단계 (B):

[0134] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)는

[0135] (B) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜, 고체 입자를 얻는 단계를 포함한다.

[0136] 단계 (B)에서, 단계 (A)로부터 얻어진 실질적으로 수성인 혼합물은 고체 화합물로 전환된다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공되는 혼합물의 건조는 상기 언급된 바와 같은 실질적으로 수성인 혼합물에서 물을 제거하기에 적당한 당업자에게 공지된 모든 방법으로 수행될 수 있다.

[0137] 단계 (B)에서 단계 (A)로부터의 혼합물을 건조하는 바람직한 방법은 분무 건조, 동결 건조 또는 이의 조합이다. 본 발명에 따르면, 단계 (B)에서 건조는 분무 건조만으로, 동결 건조만으로 또는 어느 순서로든 분무 건조와 동결 건조의 조합에 의하여 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)는 바람직하게는 분무 건조로 수행된다. 단계 (B)에서 분무 건조로 바람직하게는 화학식 (I)의 1 이상의 화합물, 바람직하게는  $LiFePO_4$  및 탄소를 포함하는 입자가 얻어지며, 여기서 탄소는 바람직하게는 입자의 표면에 층으로 존재한다.

[0138] 분무 건조는 일반적으로 단계 (A)에서 얻어진 혼합물을 하나 이상의 좁은 노즐을 통해 통과시킴으로써 수행되며, 여기서 고온의 공기 또는 질소 또는 고온의 공기 혼합물, 질소, 순수한 산소, 아르곤, 헬륨, 수소 바람직하게는 고온의 공기 또는 고온의 질소 또는 공기와 질소 및 임의로 산소의 고온의 혼합물, 특히 바람직하게는 고온의 공기의 스트림에 의하여 건조되는 미세 액적이 얻어진다. 이와는 다르게, 분무는 회전 디스크를 통해 달성될 수 있다. 바람직한 구체예에서는 온도가 100~500℃, 특히 바람직하게는 110~350℃인 고온의 공기 또는 질소의 스트림이 사용된다. 분무 건조는 보통 임의의 중간 단계 없이 단계 (A)의 혼합물로 직접 수행된다.

[0139] 분무 건조는 보통 0.5 mm 미만, 예컨대 15~300  $\mu m$ , 바람직하게는 20~200  $\mu m$ , 특히 바람직하게는 30~150  $\mu m$ 의 평균 직경을 갖는 구형 응집체를 발생시킨다. 단계 (B)의 바람직한 구체예에서 평균 직경이 3~50  $\mu m$ 인 비교적 작은 구형 응집체를 얻기 위하여 희석액을 이용할 수 있고 고압 노즐을 이용하여 이들 희석액의 분무 건조를 수행할 수 있다. 용액의 희석을 증대시키기 위하여, 일반적으로 추가의 물을 첨가한다.

[0140] 제2 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)는 동결 건조에 의하여 수행된다. 따라서, 분무된 혼합물은 예컨대 액체 질소에 분무된다. 구형 입자 및 이로부터 얻어진 응집체는 저온에서 진공 건조될 수 있다.

[0141] 단계 (B)에서 건조를 수행하여 건조 고체를 얻는다. 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)에서 건조를 수행하여 고체내 존재하는 물의 양이 50 중량% 미만, 바람직하게는 35 중량% 미만, 특히 바람직하게는 25 중량% 미만인 고체를 얻는다.

[0142] 단계 (B) 후에 소정 고체는 직경이 3~300  $\mu m$ , 바람직하게는 6~200  $\mu m$ , 매우 바람직하게는 6~150  $\mu m$ , 특히 바람직하게는 8~40  $\mu m$ 인 바람직하게는 구형 입자로 존재한다.

[0143] 단계 (C):

[0144] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는

[0145] (C) 단계 (B)에서 얻어진 고체 입자를 300~950℃의 온도에서 하소하는 단계를 포함한다.

[0146] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는 바람직하게는 480~900℃의 하소 온도에서, 특히 바람직하게는 490~850℃,

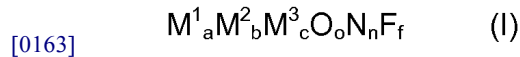
예컨대 650~750℃의 하소 온도에서 수행된다.

- [0147] 850℃ 이상, 예컨대 950℃의 하소 온도가 적용되는 경우, 본 발명에 따른 방법으로 얻어지는 입자의 적어도 일부는 원치 않는 1차 입자로 적어도 부분적으로 분해된다. 따라서, 바람직한 구체예에서 850℃ 이상의 하소 온도는 회피되어야 한다.
- [0148] 하소는 일반적으로 불활성 기체 분위기하에 수행된다. 불활성 기체의 예는 질소, 미량의 산소를 포함하는 테크니컬 질소 또는 헬륨 및/또는 아르곤과 같은 희가스이다. 바람직한 구체예에서, 질소가 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서 사용된다.
- [0149] 본 발명에 따른 방법의 한 이점은 하소가 불활성 분위기하에 수행될 수 있으며 종래 기술에 따른 기체 환원 분위기하에서 단계 (C)를 수행할 필요가 없다는 것이다. 이에 기초하여 본 발명에 따른 방법은 더욱 시간 및 비용 절약적인 방식으로 수행될 수 있다. 환원제, 예컨대 수소가 없으면 폭발성 기체 혼합물의 존재가 회피된다. 하소 단계에서 사용되는 질소가 다량의 산소를 포함하는 경우, 질소를 포함하는 산소에 CO 또는 수소와 같은 환원 기체를 첨가할 수 있다.
- [0150] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는 0.1~8 시간, 바람직하게는 0.5~3 시간의 시간 동안 수행된다. 단계 (C)의 바람직한 구체예에서, 하소 온도는 0.1~ 2 시간, 매우 바람직하게는 0.5~1.5 시간 동안 유지되며, 결국에는 온도가 실온으로 감소된다.
- [0151] 바람직한 구체예에서, 단계 (C)로부터 얻어지는 생성물은 실질적으로 직경이 3~300  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 6~200  $\mu\text{m}$ , 매우 바람직하게는 10~150  $\mu\text{m}$ 인 입자로 이루어진다.
- [0152] 하소 온도는 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자의 특정 표면에 유의적인 영향을 준다. 하소 동안의 저온은 보통 높은 비표면적을 유발한다. 하소 동안의 고온은 보통 낮은 비표면적을 유발한다.
- [0153] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서 얻어지는 입자는 BET 비표면적이 일반적으로 0.01~50  $\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 0.1~40  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법으로 얻을 수 있는 상기 언급된 바와 같은 입자에 관한 것이다. 이들 입자는 상기 언급된 바와 같은 특징을 가진다.
- [0154] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는 연속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다. 바람직한 구체예에서 본 발명에 따른 방법은 연속적으로 수행된다. 단계 (C)에 대한 적당한 장치는 당업자에게 공지이다. 불연속 또는 연속 하소에 대한 한 예는 회전로이다. 연속 하소의 경우 회전로에서 체류 시간은 노의 회전 속도 및 경사에 기초한다. 당업자는 회전로에서 적당한 체류 시간을 조절하는 방법을 안다. 바람직한 구체예에서 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서 하소되는 고체는 하소 동안 예컨대 유동상 반응기에서 또는 회전로에서 이동한다. 고체는 또한 하소 동안 교반될 수 있다. 회전로는 상이한 온도 구역을 포함할 수 있다. 예컨대, 제1 구역에서는 분무 건조된 분말을 빼내기 위하여 온도가 저온으로 조절되고, 반면에 다른 구역에서는 더 높은 하소 온도가 존재한다. 분말의 가열 속도는 상이한 구역에서 온도 및 분말이 노에서 움직이는 속도에 의존한다.
- [0155] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는 바람직하게는 소정 생성물로의 완전한 전환이 얻어지도록 일반적으로 적당한 압력하에 수행된다. 바람직한 구체예에서 단계 (C)는 산소가 외부로부터 반응기에 침투하는 것을 방지하기 위하여 대기압보다 다소 높은 압력하에 수행된다. 이 약간 증가된 대기압은 바람직하게는 이 단계에서 하소되는 고체 화합물 위에서 흐르는 1 이상의 불활성 기체에 의하여 유발된다.
- [0156] 본 발명에 따른 제2 방법은 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자의 제조를 위해 수행되며, 적어도 이하의 단계를 포함한다:
- [0157] (D) 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물을, 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류의 수용액과 혼합하는 단계,
- [0158] (E) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜, 고체 입자를 얻는 단계, 및
- [0159] (F) 단계 (E)로부터 얻어지는 고체 입자를 300~950℃의 온도에서 하소하는 단계.
- [0160] 본 발명에 따른 제2 방법은 상기 언급된 바와 같은 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자를 발생시킨다. 일반적으로 탄소는 본 발명에 따른 제2 방법에 따라 입자내에 비입자 형태로 존재한다. 바람직한 구체예에서, 탄소는 주로 입자의 표면에 존재한다. 본 발명에 따르면, 특히 바람직한 탄소는 두께가 입자

직경의 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하인 층으로 표면에 존재한다. 바람직한 구체예에서 표면에 존재하는 탄소의 80% 이하, 특히 바람직하게는 90% 이하, 예컨대 95% 이하가 입자의 표면에 언급된 층으로 존재한다.

[0161] 본 발명에 따른 제2 방법에 의하여 제조되는 입자에서, 탄소는 0.5~10 중량%, 바람직하게는 1~6 중량%, 특히 바람직하게는 3~5 중량%의 양으로 존재한다.

[0162] 구체적으로, 본 발명에 따른 제2 방법으로 제조되는 입자는 하기 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함한다:



[0164] 식 중,  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , O, N, F, a, b, c, o, n 및 f는 이하의 의미를 갖는다:

[0165]  $M^1$ 은 1 이상의 알칼리 금속이고,

[0166]  $M^2$ 는 1 이상의 전이 금속이며,

[0167]  $M^3$ 는 S, Se, P, As, Si, Ge 및/또는 B로부터 선택되는 1 이상의 비금속이고,

[0168] O는 산소이며,

[0169] N은 질소이고,

[0170] F는 불소이며,

[0171] a는 0.8 - 4.2이고,

[0172] b는 0.1 - 1.9이며,

[0173] c는 0.8 - 2.2이고,

[0174] o는 1.0 - 8.4이며,

[0175] n은 0 - 2.0이고,

[0176] f는 0 - 2.0이며,

[0177] 여기서, a, b, c, o, n 및 f는 화학식 (I)에 따른 화합물의 전기적 중성을 보장하기 위하여 선택된다.

[0178] 화학식 (I)에서  $M^1$  및  $M^2$ 는 금속이고  $M^3$ 는 언급된 군에서 선택되는 비금속이다. 산소(O)의 존재에 더하여, 화학식 (I)에 따른 화합물은 바람직하게는 셀레이트, 포스페이트, 아르세네이트, 실리케이트, 게르미네이트 및/또는 보레이트이다.

[0179]  $M^1$ 은 예컨대 Li, Na, K, Rb, Cs 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 Li, Na 및/또는 K로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 알칼리 금속이다.

[0180]  $M^2$ 는 예컨대 Fe, Mn, Ni, Co 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 Fe, Mn, Ni 및/또는 Co로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 전이 금속이다.

[0181]  $M^3$ 는 S, Se, P, As, Si, Ge 및/또는 B에서 선택된, 바람직하게는 P, Si, S로 이루어지는 군에서 선택된 1 이상의 비금속이다.

[0182] 본 발명의 바람직한 구체예에서 화학식 (I)에서  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , O, a, b, c, o, n 및 f는 이하의 의미를 갖는다:

[0183]  $M^1$ 은 Li, 및 임의로 1 이상의 추가의 알칼리 금속이고,

[0184]  $M^2$ 는 Fe, Mn, Ni 및/또는 Co, 및 임의로 1 이상의 추가의 전이 금속이며,

[0185]  $M^3$ 는 P, 및 임의로 Si 및/또는 S에서 선택되는 1 이상의 추가의 비금속이고,

- [0186] 0는 산소이며,
- [0187] a는 0.8 - 1.9, 특히 바람직하게는 0.9~1.1, 예컨대 1.0,
- [0188] b는 0.8 - 1.9, 특히 바람직하게는 0.9~1.1, 예컨대 1.0,
- [0189] c는 0.8 - 1.9, 특히 바람직하게는 0.9~1.1, 예컨대 1.0,
- [0190] o는 3.0 - 5.0, 특히 바람직하게는 3.5~4.5, 예컨대 4.0,
- [0191] n, f는 0이다.
- [0192] 이 바람직한 구체예에서, n 및 f는 0이므로, 화학식 (I)에 따른 화합물에 질소(N)도 불소(F)도 존재하지 않음을 의미한다.
- [0193] 예컨대, 매우 바람직한 구체예에서,  $M^1$ 은 Li이고,  $M^2$ 는 Fe, Mn, Ni 및/또는 Co이며,  $M^3$ 는 P이고, 1 이상의 추가의 알칼리 금속도, 1 이상의 추가의 전이 금속도, Si 및/또는 S에서 선택되는 1 이상의 추가의 비금속도 존재하지 않아, 중성으로 하전된 화학식 (I), 예컨대  $LiFePO_4$ (여기서, Fe는 산화 상태 +2임)의 화합물을 갖는다. 따라서, 매우 바람직한 구체예에서, 화학식 (I)에 따른 화합물은  $LiFePO_4$ 이다.
- [0194] 추가의 바람직한 구체예에서, 예컨대 Li인  $M^1$ 에 더하여, 1 이상의 추가의 알칼리 금속, 예컨대 Na가  $M^1$  및 1 이상의 추가의 알칼리 금속의 합에 대하여 10 몰% 이하의 양으로 존재한다. 다른 바람직한 구체예에서, 예컨대 Fe인  $M^2$ 에 더하여, 1 이상의 추가의 전이 금속, 예컨대 Mn이  $M^2$  및 1 이상의 추가의 전이 금속의 합에 대하여 30몰% 이하의 양으로 존재한다. 다른 바람직한 구체예에서, 예컨대 P인  $M^3$ 에 더하여, Si 및/또는 S에서 선택되는 1 이상의 추가의 비금속이  $M^3$  및 1 이상의 추가의 비금속의 합에 대하여 10 몰% 이하의 양으로 존재한다.
- [0195] 매우 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따른 제2 방법에서, 화학식 (I)에 따른 화합물은  $LiFePO_4$  또는  $LiMnPO_4$ 이다.
- [0196] 단계 (D):
- [0197] 본 발명에 따른 제2 방법의 단계 (D)는
- [0198] (D) 상기 정의된 바와 같은 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물을, 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류의 수용액과 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0199] 본 발명에 따른 이 방법의 단계 (D)에서 사용되는 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물은 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 얻어질 수 있다. 특히 단계 (D)에서 사용되는 고체 입자는 임의로 1 이상의 환원제의 존재하에 각 양이온 및  $PO_4^{3-}$  음이온 또는 이의 전구체를 포함하는 반응에 의하여 얻어진다.
- [0200] 단계 (D)에서 혼합은 당업자에게 공지된 임의의 적당한 방법으로, 예컨대 교반 탱크 반응기에서 수행될 수 있으며, 바람직한 구체예에서, 단계 (D)는 상기 언급된 바와 같은 단계 (A)에 따라 수행된다.
- [0201] 바람직한 구체예에서, 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물의 실질적으로 수성인 용액, 분산액 또는 슬러리가 제조되고, 탄소 전구체로서 분자량(M)이 50000 g/mol 이상인 글루코스를 포함하는 1 이상의 다당류의 수용액과 혼합된다.
- [0202] 단계 (E):
- [0203] 본 발명에 따른 제2 방법의 단계 (E)는
- [0204] (E) 단계 (D)에서 얻어진 혼합물을 건조시켜, 고체 입자를 얻는 단계를 포함한다.
- [0205] 단계 (E)는 당업자에게 공지된 임의의 적당한 방법으로, 예컨대 분무 건조에 의하여 수행될 수 있으며, 바람직한 구체예에서, 단계 (E)는 상기 언급된 바와 같은 단계 (B)에 따라 수행된다.
- [0206] 단계 (F):
- [0207] 본 발명에 따른 제2 방법의 단계 (F)는



- [0208] (F) 단계 (E)로부터 얻어지는 고체 입자를 300~950℃의 온도에서 하소하는 단계를 포함한다.
- [0209] 단계 (F)는 당업자에게 공지된 임의의 적당한 방법으로 수행될 수 있으며, 바람직한 구체예에서, 바람직한 구체예에서, 단계 (F)는 상기 언급된 바와 같은 단계 (C)에 따라 수행된다.
- [0210] 본 발명에 따라 제조되는 입자로부터 제조될 수 있는 전극의 조성 및 생성되는 리튬-이온 배터리의 소정 전기화학적 특성에 따라, 본 발명에 따르면, 응집체를 소정 입도를 갖는 더 작고 더 치밀한 입자로 또는 1차 입자로 파괴하기 위하여, 단계 (B) 또는 (E)에서 얻어지는 입자가 단계 (D) 또는 (F) 전에 기계적으로 처리되는 경우 및/또는 단계 (C) 또는 (F)에서 얻어지는 고체 화합물이 단계 (D) 또는 (F) 후에 기계적으로 처리되는 경우가 유리할 수 있다. 당업자에게 적당한 밀이 공지이다. 예는 바람직하게는 질소 및/또는 공기의 사용하에 마모가 매우 낮은 제트 밀이다. 하소 생성물의 밀링을 위하여 예컨대 비드 밀의 이용에 의한 습식 밀링 공정도 유리할 수 있다. 추가의 적당한 장치는 압밀기 및/또는 롤링이다.
- [0211] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법으로 제조될 수 있는 바람직하게는 구형 모폴로지를 갖는 입자에 관한 것이다.
- [0212] 바람직하게는 구형 모폴로지를 갖는 이들 입자는 상기 언급된 바와 같은 직경 및 다공도와 같은 특징적인 특징을 갖는다. 이들 입자는 바람직하게는 바람직하게는 실질적으로  $\text{LiFePO}_4$  및 탄소의 결정 구조를 나타내는 결정질 1차 입자를 포함한다. 예컨대 XRD와 같이 결정도를 검출하기 위한 분석 방법은 당업자에게 공지이다. 본 발명에 따른 물질의 일반적인 이용가능 용량은 일반적으로 각 경우 34 A/kg에서 120~160 Ah/kg, 바람직하게는 130~158 Ah/kg, 매우 바람직하게는 132~155 Ah/kg이다.
- [0213] 본 발명에 따른 물질의 일반적인 탭 밀도는  $0.81\sim 1.30 \text{ g/cm}^3$ , 바람직하게는  $0.82\sim 1.10 \text{ g/cm}^3$ , 가장 바람직하게는  $0.83\sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ 이다.
- [0214] 본 발명에 따른 방법으로 얻을 수 있는 화학식 (I)에 따른 조성을 갖는 이들 입자는 종래 기술에 따른 방법으로 제조되는 화합물에 비하여 개선된 결정도를 보인다. 또한 얻어지는 입자의 크기 분포는 종래 기술에 비하여 좁다. 얻어지는 입자의 결정도가 개선되고 얻어지는 고체는 성분들의 분산이 개선된다. 또한, 본 발명은 바람직하게는 입자의 표면 근처에 존재하는 층으로 존재하는 탄소를 포함한 화학식 (I)의 단일상 화합물, 예컨대 리튬-철-포스페이트를 제조하기 위하여 통상적으로 적용되는 800℃ 이상의 높은 하소 온도를 유의적으로 감소시킬 수 있다. 하소 온도의 감소는 일반적으로 매우 좁은 미세결정 크기 분포를 갖는 더 미분된 물질을 유도하여, Li-이온 배터리의 충전 및 방전에서 Li-이온 확산성을 개선시킨다. Li-이온 확산을 개선함으로써 Li-이온 배터리의 파워 특성 및 추가로 용량이 증가될 수 있다.
- [0215] 본 발명은 또한 상기 개시된 바와 같은 화학식 (I)에 따른 1 이상의 화합물 및 탄소를 포함하는 입자에 관한 것으로, 여기서 탄소는 입자내에 비입자 형태로 및 입자의 표면에 존재한다.
- [0216] 바람직하게는, 탄소는 입자의 직경의 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하의 두께를 갖는 층으로 표면에 존재한다. 바람직한 구체예에서 입자내 존재하는 탄소의 80% 이하, 특히 바람직하게는 90% 이하, 예컨대 95% 이하가 입자의 표면에 언급된 층으로 존재한다.
- [0217] 본 발명에 따른 입자는 리튬-이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조에 사용하기에 특히 적당하다. 따라서, 본 발명은 또한 리튬-이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조를 위한 본 발명에 따른 방법으로 제조될 수 있는/얻을 수 있는 입자의 용도에 관한 것이다.
- [0218] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법으로 제조될 수 있는/얻을 수 있는 1 이상의 입자를 포함하는 리튬-이온 배터리용 캐소드에 관한 것이다. 상기 언급된 바와 같은 캐소드를 얻기 위하여 본 발명에 따른 입자는 예컨대 WO 2004/082047호에 개시된 1 이상의 전기 전도성 물질과 혼합된다.
- [0219] 본 발명은 또한 상기 언급된 바와 같은 입자를 포함하는 리튬-이온 배터리용 캐소드에 관한 것이다.
- [0220] 본 발명에 따른 입자 및 상기 언급된 바와 같은 1 이상의 전기 전도성 물질을 사용하여 캐소드를 제조하기 위해, 바람직한 구체예에서 이하의 결합제가 사용된다:
- [0221] 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔-공중합체, 테트라플루오로-에틸렌-헥사플루오로프로필렌-공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-공중합체(PVdF-HFP), 퍼플루오로알킬-비닐에테르-공중합체, 비닐

리텐플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌-공중합체, 에틸렌-클로로플루오로에틸렌-공중합체, 에틸렌-아크릴산-공중합체 (나트륨 이온 포함 및 불포함), 에틸렌-메타크릴산 (나트륨 이온 포함 및 불포함), 폴리이미드 및 폴리이소부텐.

[0222] 결합제는 보통 각 경우 전체 캐소드 물질을 기준으로 하여 1~10 중량%, 바람직하게는 2~8 중량%, 특히 바람직하게는 3~7 중량%의 양으로 첨가된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0223] 본 발명은 이하의 실시예에 의하여 더 예시된다:

[0224] 실시예:

[0225] **비교예 1:** 탄소 전구체로서 사카로즈

[0226]  $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{사카로즈로부터 LiFePO}_4$

[0227] 외부에서 가열할 수 있는 10 L-유리-반응기에, 흐르는  $\text{N}_2$  하에 90℃에서 6000 mL의 물을 넣는다. 흐르는  $\text{N}_2$ -커버를 추가의 공정 동안 유지한다. 교반하에 174.97 g의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (57.49% LiOH, 4.2 mol Li, Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)를 첨가하고 용해한다. 363.23 g의  $\alpha\text{-FeOOH}$  (61.5% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)를 첨가하며, 여기서 황색 현탁액이 얻어진다. 이어서, 167.34 g (2 Mol)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 및 230.58 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)를 서서히 첨가한다. 이 황색 현탁액에 115.41 g의 사카로즈를 첨가한다. 이어서, 얻어진 현탁액을 2 시간 동안 90℃에서 교반한다. 현탁액의 pH는 5.7이다.

[0228] 이어서 현탁액을 분무 건조기에서 질소하에 분무 건조한다(Minor MM형, Niro, Danmark) (입구에서의 온도 = 330℃, 출구에서의 온도 = 103~108℃).

[0229] 이어서 분무 건조로부터 얻어지는 분말을 실험실 회전로(BASF SE)에서 흐르는 질소하에(15 NL/h) 연속 회전하는 (7 rpm) 1L-석영 유리 버블에 첨가하고, 1 시간에 300~750℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지한다. 하소된 분말을 이후 흐르는  $\text{N}_2$  하에 실온으로 냉각한다.

[0230] **비교예 2:** 탄소 전구체로서 사카로즈

[0231]  $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{사카로즈로부터 LiFePO}_4$

[0232] 외부에서 가열할 수 있는 10 L-유리-반응기에, 흐르는  $\text{N}_2$  하에 90℃에서 6000 mL의 물을 넣는다. 흐르는  $\text{N}_2$ -커버를 추가의 공정 동안 유지한다. 교반하에 174.97 g의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (57.49% LiOH, 4.2 mol Li, Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)를 첨가하고 용해한다. 363.23 g의  $\alpha\text{-FeOOH}$  (61.5% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)를 첨가하며, 여기서 황색 현탁액이 얻어진다. 이어서, 167.34 g (2 Mol)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 및 230.58 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)를 서서히 첨가한다. 이 황색 현탁액에 180.33 g의 사카로즈를 첨가한다. 이어서, 얻어진 현탁액을 2 시간 동안 90℃에서 교반한다. 현탁액의 pH는 5.7이다.

[0233] 이어서 현탁액을 분무 건조기에서 질소하에 분무 건조한다(Minor MM형, Niro, Danmark) (입구에서의 온도 = 330℃, 출구에서의 온도 = 103~108℃).

[0234] 이어서 분무 건조로부터 얻어지는 분말을 실험실 회전로(BASF SE)에서 흐르는 질소하에(15 NL/h) 연속 회전하는 (7 rpm) 1L-석영 유리 버블에 첨가하고, 1 시간에 300~750℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지한다. 하소된 분말을 이후 흐르는  $\text{N}_2$  하에 실온으로 냉각한다.

[0235] **비교예 3:** 탄소 전구체로서 락토즈

[0236]  $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{락토즈로부터 LiFePO}_4$

[0237] 외부에서 가열할 수 있는 10 L-유리-반응기에, 흐르는  $\text{N}_2$  하에 90℃에서 6000 mL의 물을 넣는다. 흐르는  $\text{N}_2$ -커버를 추가의 공정 동안 유지한다. 교반하에 177.72 g의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (56.6% LiOH, 4.2 mol Li, Chemetall GmbH,

36679 Langenheim)를 첨가하고 용해한다. 354.58 g의  $\alpha$ -FeOOH (63% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)를 첨가하며, 여기서 황색 현탁액이 얻어진다. 이어서, 165.49 g (2 Mol)  $H_3PO_3$  (99.1%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 및 230.58 g  $H_3PO_4$  (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)를 서서히 첨가한다. 이 황색 현탁액에 136.85 g의 락토즈를 첨가한다. 이어서, 얻어진 현탁액을 2 시간 동안 90℃에서 교반한다. 현탁액의 pH는 5.4이다.

[0238] 이어서 현탁액을 분무 건조기에서 질소하에 분무 건조한다(Minor MM형, Niro, Danmark) (입구에서의 온도 = 330℃, 출구에서의 온도 = 103~108℃).

[0239] 이어서 분무 건조로부터 얻어지는 분말을 실험실 회전로(BASF SE)에서 흐르는 질소하에(15 NL/h) 연속 회전하는 (7 rpm) 1L-석영 유리 버블에 첨가하고, 1 시간에 700~850℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지한다. 하소된 분말을 이후 흐르는  $N_2$  하에 실온으로 냉각한다.

[0240] **실시예 1** : 30 중량% 아밀로펙틴 및 70 중량% 사카로즈

[0241]  $LiOH + FeOOH + H_3PO_3 + H_3PO_4 + \text{아밀로펙틴} + \text{사카로즈}$ 로부터  $LiFePO_4$

[0242] 외부에서 가열할 수 있는 10 L-유리-반응기에, 흐르는  $N_2$  하에 90℃에서 6000 mL의 물을 넣는다. 흐르는  $N_2$ -커버를 추가의 공정 동안 유지한다. 교반하에 177.72 g의  $LiOH \cdot H_2O$  (56.6% LiOH, 4.2 mol Li, Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)를 첨가하고 용해한다. 354.58 g의  $\alpha$ -FeOOH (63% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)를 첨가하며, 여기서 황색 현탁액이 얻어진다. 이어서, 165.49 g (2 Mol)  $H_3PO_3$  (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 및 230.58 g  $H_3PO_4$  (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)를 서서히 첨가한다. 이 황색 현탁액에 230.58 g의 아밀로펙틴 (Prevalent EH 92-527-1, BASF SE) 및 106.80 g의 사카로즈를 첨가한다. 이어서, 얻어진 현탁액을 2 시간 동안 90℃에서 교반한다. 현탁액의 pH는 5.4이다.

[0243] 이어서 현탁액을 분무 건조기에서 질소하에 분무 건조한다(Minor MM형, Niro, Danmark) (입구에서의 온도 = 330℃, 출구에서의 온도 = 103~108℃).

[0244] 이어서 분무 건조로부터 얻어지는 분말을 실험실 회전로(BASF SE)에서 흐르는 질소하에(15 NL/h) 연속 회전하는 (7 rpm) 1L-석영 유리 버블에 첨가하고, 1 시간에 700~850℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지한다. 하소된 분말을 이후 흐르는  $N_2$  하에 실온으로 냉각한다.

[0245] **실시예 2**: 50 중량% 아밀로펙틴 및 50 중량% 사카로즈

[0246] 외부에서 가열할 수 있는 10 L-유리-반응기에, 흐르는  $N_2$  하에 90℃에서 6000 mL의 물을 넣는다. 흐르는  $N_2$ -커버를 추가의 공정 동안 유지한다. 교반하에 168.18 g의  $LiOH \cdot H_2O$  (58.1% LiOH, 4.08 mol Li, Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)를 첨가하고 용해한다. 354.58 g의  $\alpha$ -FeOOH (63% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)를 첨가하며, 여기서 황색 현탁액이 얻어진다. 이어서, 165.49 g (2 Mol)  $H_3PO_3$  (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 및 230.58 g  $H_3PO_4$  (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)를 서서히 첨가한다. 이 황색 현탁액에 70.00 g의 아밀로펙틴 (Prevalent EH 92-527-1, BASF SE) 및 65.00 g의 사카로즈를 첨가한다. 이어서, 얻어진 현탁액을 2 시간 동안 90℃에서 교반한다. 현탁액의 pH는 5.4이다.

[0247] 이어서 현탁액을 분무 건조기에서 질소하에 분무 건조한다(Minor MM형, Niro, Danmark) (입구에서의 온도 = 330℃, 출구에서의 온도 = 103~108℃).

[0248] 이어서 분무 건조로부터 얻어지는 분말을 실험실 회전로(BASF SE)에서 흐르는 질소하에(15 NL/h) 연속 회전하는 (7 rpm) 1L-석영 유리 버블에 첨가하고, 1 시간에 700~850℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지한다. 하소된 분말을 이후 흐르는  $N_2$  하에 실온으로 냉각한다.

[0249] **실시예 3**: 80 중량% 아밀로펙틴 및 20 중량% 사카로즈

[0250] 외부에서 가열할 수 있는 10 L-유리-반응기에, 흐르는  $N_2$  하에 90℃에서 6000 mL의 물을 넣는다. 흐르는  $N_2$ -커버를 추가의 공정 동안 유지한다. 교반하에 168.18 g의  $LiOH \cdot H_2O$  (58.1% LiOH, 4.08 mol Li, Chemetall GmbH,

36679 Langenheim)를 첨가하고 용해한다. 354.58 g의  $\alpha$ -FeOOH (63% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)를 첨가하며, 여기서 황색 현탁액이 얻어진다. 이어서, 165.49 g (2 Mol)  $H_3PO_3$  (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 및 230.58 g  $H_3PO_4$  (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)를 서서히 첨가한다. 이 황색 현탁액에 112.00 g의 아밀로펙틴 (Prevalent EH 92-527-1, BASF SE) 및 51.20 g의 사카로스를 첨가한다. 이어서, 얻어진 현탁액을 2 시간 동안 90℃에서 교반한다. 현탁액의 pH는 5.4이다.

[0251] 이어서 현탁액을 분무 건조기에서 질소하에 분무 건조한다(Minor MM형, Niro, Danmark) (입구에서의 온도 = 330℃, 출구에서의 온도 = 103~108℃).

[0252] 이어서 분무 건조로부터 얻어지는 분말을 실험실 회전로(BASF SE)에서 흐르는 질소하에(15 NL/h) 연속 회전하는 (7 rpm) 1L-석영 유리 버블에 첨가하고, 1 시간에 700~850℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지한다. 하소된 분말을 이후 흐르는  $N_2$  하에 실온으로 냉각한다.

[0253] **실시예 4:** 100% 아밀로펙틴

[0254] 외부에서 가열할 수 있는 10 L-유리-반응기에, 흐르는  $N_2$  하에 90℃에서 6000 mL의 물을 넣는다. 흐르는  $N_2$ -커버를 추가의 공정 동안 유지한다. 교반하에 174.97 g의  $LiOH \cdot H_2O$  (57.49% LiOH, 4.2 mol Li, Chemetall GmbH, 36679 Langenheim)를 첨가하고 용해한다. 363.23 g의  $\alpha$ -FeOOH (61.5% Fe, 4.0 mol Fe, CATHAY PIGMENTS (USA) Inc., 4901 Evans Ave., Valparaiso, IN 46383, USA)를 첨가하며, 여기서 황색 현탁액이 얻어진다. 이어서, 167.34 g (2 Mol)  $H_3PO_3$  (98%, Fa. Acros Organics, 2440 Geel/Belgium) 및 230.58 g  $H_3PO_4$  (85%, 2 Mol P, Fa. Bernd Krafft, 47167 Duisburg)를 서서히 첨가한다. 이 황색 현탁액에 180.33 g의 아밀로펙틴 (Prevalent EH 92-527-1, BASF SE)을 첨가한다. 이어서, 얻어진 현탁액을 2 시간 동안 90℃에서 교반한다. 현탁액의 pH는 5.6이다.

[0255] 이어서 현탁액을 분무 건조기에서 질소하에 분무 건조한다(Minor MM형, Niro, Danmark) (입구에서의 온도 = 330℃, 출구에서의 온도 = 103~108℃).

[0256] 이어서 분무 건조로부터 얻어지는 분말을 실험실 회전로(BASF SE)에서 흐르는 질소하에(15 NL/h) 연속 회전하는 (7 rpm) 1L-석영 유리 버블에 첨가하고, 1 시간에 700~850℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지한다. 하소된 분말을 이후 흐르는  $N_2$  하에 실온으로 냉각한다.

[0257] 언급된 실시예 및 비교예에서 얻어지는 물질을, 존재하는 탄소량, 탭 밀도 및 용량에 대하여 분석하였다. 탄소량, 탭 밀도 및 용량은 당업자에게 공지된 방법으로 획득되었다. 결과는 표 1에 도시된다.

표 1: 분석 데이터

	하소 온도 [°C]	탄소 전구체	탄소의 양 [%]	탭 밀도 [g/cm <sup>3</sup> ]	이용가능한 용량 [34 A/kg에서 Ah/kg]
비교예1	700	사카로즈	3.7	0.77	149
	750	사카로즈	3.4	0.78	139
비교예2	700	사카로즈	5.6	0.73	144
	750	사카로즈	5.1	0.73	143
비교예3	700	락토즈	4.1	0.77	-
	750	락토즈	3.8	0.80	
실시예 1	700	30% 아밀로펙틴/ 70% 사카로즈	4.4	0.78	139
	750	30% 아밀로펙틴/ 70% 사카로즈	3.9	0.78	140
실시예 2	700	50% 아밀로펙틴/ 50% 사카로즈	4.2	1.01	154
	750	50% 아밀로펙틴/ 50% 사카로즈	3.9	0.98	151
실시예 3	750	80% 아밀로펙틴/ 20% 사카로즈	4.6	0.97	135
실시예 4	700	아밀로펙틴	3.8	0.83	-
	750	아밀로펙틴	3.4	0.86	-
실시예 5	700	아밀로펙틴	5.4	1.00	142
	750	아밀로펙틴	5.4	1.04	143

[0258]