

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0114783
(43) 공개일자 2024년07월24일

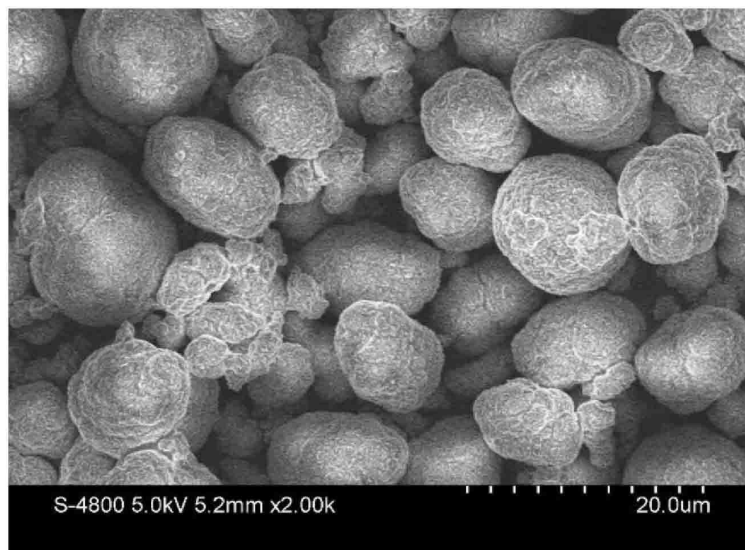
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
C01G 53/42 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7023630(분할)
(22) 출원일자(국제) 2019년04월03일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2020-7027667
원출원일자(국제) 2019년04월03일
심사청구일자 2022년02월25일
(85) 번역문제출일자 2024년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2019/050403
(87) 국제공개번호 WO 2019/191837
국제공개일자 2019년10월10일
(30) 우선권주장
62/652,516 2018년04월04일 미국(US)
- (71) 출원인
테슬라, 인크.
미국 텍사스 78725 오스틴 테슬라 로드 1
- (72) 발명자
저우 평
캐나다 엘5에이치 2제트8 온타리오 미시소거 클로
버브레 크레센트 1172
- 리우 양**
캐나다 엘5알 4이8 온타리오 미시소거 페이스 드
라이브 471 유닛 18
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리용 캐소드 물질의 제조 방법**(57) 요약**

본 발명은 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 고용량 캐소드 물질의 환경 친화적인 제조 방법을 제공한다. 리튬 혼합 금속 산화물 캐소드 물질을 제조하는 전통적인 방법은 일반적으로 많은 양의 폐수를 발생시키고, 이 폐수는 배출 이전에 처리되어야 한다. 본 공정은 산화제와의 습식 화학 반응에서 혼합 금속을 원재료로 사용하여, 리튬화 이후 고품질 캐소드 물질을 제조하는데 사용할 수 있는 고품질 금속 수산화물 전구체를 만든다.

핵심 특징으로, 전구체 제조 공정에서, 습식 화학 반응에 사용되는 수용액의 벌크를 반응기로 다시 재순환시킬 수 있으므로, 전체 공정에서 캐소드 전구체 물질 생산 중에 발생하는 폐수가 거의 또는 전혀 발생하지 않는다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2004/03 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 혼합 금속 수산화물 입자:

니켈, 망간, 코발트, 알루미늄, 마그네슘, 지르코늄, 이트륨, 티타늄, 바나듐 및 몰리브덴으로 구성된 군에서 선택되는 2 이상의 금속 원소; 및

금속 수산화물 씨드 성분.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

추가적으로, 혼합 금속 수산화물 입자에서 균일한 원소 분포를 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

금속 수산화물 씨드 성분이 혼합 금속 수산화물 입자의 나머지 조성과 실질적으로 동일한 조성을 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

추가적으로, 혼합 금속 수산화물 입자에서 불균일한 원소 분포를 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

추가적으로, 다중 층을 포함하고, 각각의 층은 이웃 층과 다른 조성을 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

추가적으로, 코어 및 외부 층을 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

코어가 금속 수산화물 씨드 성분을 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

코어가 외부 층에 비해 높은 용량을 제공하도록 구성되는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

입자의 외부 층은 코어에 비해 전해질과의 더 높은 안정성의 인터페이스를 제공하도록 구성되는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 10

제 6 항에 있어서,
코어로부터 외부 층까지 금속 원소의 조성적 구배가 존재하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 11

제 6 항에 있어서,
코어는 외부 층에 비해 더 많은 양의 니켈을 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 12

제 6 항에 있어서,
외부 층은 코어에 비해 더 많은 양의 망간, 마그네슘 또는 알루미늄을 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
입자는 니켈 및 코발트를 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
니켈 대 코발트의 몰비는 0.9:0.1 인, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
입자는 니켈, 코발트 및 알루미늄을 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 16

제 1 항에 있어서,
금속 수산화물 씨드 성분은 니켈 대 코발트의 몰비가 적어도 95:5 이상이 되도록 니켈과 코발트를 포함하는, 혼합 금속 수산화물 입자.

청구항 17

리튬화된 제 2 항에 기재된 혼합 금속 수산화물 입자를 포함하는, 리튬 혼합 금속 산화물 생성물.

청구항 18

제 17 항에 기재된 리튬 혼합 금속 산화물 생성물을 포함하는 캐소드.

청구항 19

제 18 항에 기재된 캐소드를 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서,
적어도 192 mAh/g 의 제 1 충전 용량을 갖는, 에너지 저장 장치.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

적어도 88%의 쿨롱 효율을 갖는, 에너지 저장 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 배터리용 캐소드 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 제공된 방법은 기존 산업 방법과 비교할 때 이러한 캐소드 물질의 상대적으로 유출이 없는 생산에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충전식 리튬 이온 배터리는 다양한 유형의 디바이스에서 에너지 저장 컴포넌트로 사용되었다. 이러한 디바이스에는 휴대폰, 휴대용 컴퓨터, 무선 전동 공구, 하이브리드 및 순수 전기 자동차 등이 포함된다. 최근 몇 년간, 특히 전기 자동차의 급속한 시장 성장과 함께 고출력 리튬 이온 배터리에 대한 수요가 급격히 증가했다. 리튬 이온 배터리의 주요 컴포넌트에는 애노드, 캐소드 및 전해질이 포함된다. 충전 및 방전 사이클 동안, 리튬 이온은 전해질을 통해 애노드 활물질과 캐소드 활물질 사이를 왕복한다. 제한된 특정 용량과 높은 생산 및 원자재 비용으로 인해 캐소드 활물질은 일반적으로 리튬 이온 배터리에서 가장 비싼 컴포넌트이다. 따라서, 캐소드 활물질의 선택은 리튬 이온 배터리의 성능을 향상시키고 비용을 낮추는데 중요하다. 이는 향후 20년 동안 이 분야에서 예상되는 경이적인 성장을 고려할 때 자동차 애플리케이션에서 특히 그렇다.

[0003] 현재, 주로 니켈, 코발트, 망간 및/또는 알루미늄을 기타 필요한 도펀트와 함께 포함하는 리튬 혼합 금속 산화물은 고성능 캐소드 활물질 생산에 사용되는 주요 컴포넌트이다. 이러한 물질의 수요와 생산은 계속해서 크게 증가하고 있다.

[0004] 리튬 혼합 금속 산화물과 같은 이러한 고성능 캐소드 물질을 생산하는 기존 산업 방법에는 두 가지 주요 단계, 즉 전구체 생산 단계와 리튬화 단계가 포함된다. 현재 공정에서, 전구체 단계는 물에 용해되어 수용액을 형성하는 혼합 금속 황산염을 사용하는 것으로 시작된다. 이 용액은 일반적으로 대부분 수산화 나트륨 용액으로 구성된 알칼리 용액과 교반 반응기에서 혼합되어 공침 반응을 수행한다. 그 반응은 다음의 화학식에 의해 기술될 수 있다:



[0006] 여기서 $\text{Me}(\text{OH})_{2+x}$ 는 반응 시스템에서 고체 형태의 원하는 전구체이고, Me는 다양한 원자수를 가진 혼합 금속 이온을 나타내고, x는 음이온과 양이온 사이의 전하 균형을 제공하는 팩터이다.

[0007] 여과 작업은 일반적으로 액체에서 고체를 분리하기 위해 수행된다. 그 후, 여과 후 얻은 고체 전구체를 리튬 함유 화합물과 혼합하고 생성된 혼합물을 노에서 하소하여 캐소드 활물질로 사용될 최종 리튬 혼합 금속 산화물 물질을 생성한다.

[0008] 그러나, $\text{Me}(\text{SO}_4)_{1+x/2}$ 및 NaOH의 제한된 용해도 때문에, 이러한 공동 침전 과정은 일반적으로 여과 공정으로 고체 부분을 제거한 후 상당한 양의 Na_2SO_4 -함유 용액을 생성한다. Na_2SO_4 를 포함하고 있기 때문에, 수집된 용액은 반응 시스템에서 재사용할 수 없으므로 폐수로 처리되어야 한다.

[0009] 또한, 암모니아는 일반적으로 전구체 물질의 정확한 물리적 특성을 제공하는 것을 보조하기 위해 킬레이트제로서 반응 시스템에 첨가된다. 따라서, 염(예컨대, 대부분의 경우 황산 나트륨) 외에도, 폐수에는 또한 암모니아, 암모늄, 용해된 중금속, 작은 고체 입자 등이 포함될 수 있다. 이 폐수는 일반적으로 환경으로 배출되거나 반응 시스템으로 재순환되기 이전에 암모니아와 황산 나트륨을 제거하기 위해 처리되어야 한다. 이 폐수 처리는 상당한 양의 에너지 소비와 함께 비용이 많이 든다. 더욱이, 제한된 산업적 응용과 수요로 인해, 황산 나트륨은 일반적으로 폐수 처리 후 고형 폐기물로 간주되어 부가 가치를 거의 제공하지 않거나 전혀 제공하지 않는다.

[0010] 현재, 폐수 발생을 피하기 위해 제안된 몇 가지 방법이 있다. 예를 들어, 2016년에 허가된 중국 특허 CN104409723B에는 리튬 이온 배터리의 캐소드 활물질 제조를 위해 리튬 혼합 금속 산화물을 이용한 전기화학적 제조 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 따르면, 순수 니켈, 코발트 및 망간 금속을 원재료로 사용하고, (상

압 및 상온에서의) 전기분해를 이용하여 니켈, 코발트 및 망간 염 화합물을 합성하기 위해 녹색 전기화학 합성법을 사용한다. 3원 애노드 물질 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, 여기서 x 는 0 보다 크고 1 보다 작고, y 는 0 보다 크고 0.8 보다 작고, z 는 0 보다 크고 1 보다 작고, $x + y + z$ 는 1 과 같다) 은 리튬 첨가 반응, 혼합물 분무 건조 및 고온 처리 수행 이후 얻을 수 있다. 특히 설명에 따르면, 개시된 전기화학적 제조 방법은 기존 공정과 비교할 때 원재료 비용 및 에너지 소비를 줄이고, 공정을 단순화하며, 환경 오염을 줄이고, 생성물 성능을 향상 시키는데 사용할 수 있다.

[0011] 이처럼, 이 방법에 의해 채택된 전기화학적 합성 기술은 순수 금속을 애노드 물질로 사용 (불순물 도입 없음) 하는 친환경 화학 공정을 제공하여, 니켈 이온, 코발트 이온 및 망간 이온의 농도 제어성 및 고순도가 본질적으로 보장될 수 있게 한다는 취지이다. 또한, 폐수를 환경으로 배출하지 않는다고 주장하고 있으며, 폐수가 적은 연속적인 대규모 생산 방법을 실현할 수 있다. 그러나, 아세트산 및 구연산과 같은 유기산이 공정에 사용되기 때문에, 하소 작업 중에 상당한 양의 이산화탄소 가스가 생성되고 최종 생성물의 품질 (예를 들어, 생성물 밀도) 이 문제가 될 수 있다. 또한, 시스템에 존재하는 물을 증발시키기 위해 분무 건조 작업 중에 상당한 에너지 소비가 필요할 것으로 예상된다.

[0012] 유사한 방법을 중국 특허 CN102219265A (2011) 에서 찾을 수 있는데, 여기서 유기산 대신 질산염을 사용하고 열분해는 제어 가능한 분위기에서 고온에서 수행된다.

[0013] 상당한 폐수 발생없이 리튬 이온 배터리용 리튬 혼합 금속 산화물을 만드는 또 다른 방법은 Ching-Hsiang Chen et al. 에 의한, Journal of Power Sources 146; 626-629 (2005) 에서의 그들 논문에 기재된 "졸-겔" 방법이다. 이러한 접근법에서는, 킬레이트제로서 구연산을 사용하는 졸-겔 방법에 의해 레이어드 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 분말을 합성하였다. 리튬 아세테이트, 망간 아세테이트, 및 니켈 아세테이트 및 질산 코발트의 화학양론적 양은 전구체를 제조하는데 사용되는 출발 물질로 선택된다. 모든 염을 적절한 양의 증류수에 용해시키고 구연산을 연속 교반하면서 적가하였다. 모든 염을 용해시킨 후, 용액의 온도를 80 ~ 90 °C 로 올리고 투명한 점성 겔이 형성될 때까지 계속 교반하였다. 겔을 120 °C 에서 2 시간 동안 진공 건조하여 전구체 분말을 얻었다. 전구체 분말은 산소 흐름에서 450 °C 에서 4 시간 동안 분해되고 미세 분말로 연마되고 산소 흐름 조건하에서 900 °C 에서 12 시간 동안 하소되었다. 가열 및 냉각 속도는 분당 2 °C 로 유지되었다.

[0014] 다시, 이 방법은 상당한 양의 물이 증발해야 할 필요가 있을 뿐만 아니라, 또한 유기산 및/또는 질산염이 하소에 포함되고 하소 동안 분해되어야 하기 때문에 최종 물질의 높은 에너지 소비와 낮은 밀도를 가질 것으로 예상된다.

[0015] Huaquan Lu et al. 에 의해 Solid State Ionics; 249-250, (2013), 105-111 로 출판된 추가 논문은 또한, 유기염과 질산염의 혼합물 대신 질산염만 사용하는 졸-겔 방법을 사용하여 리튬 혼합 금속 산화물을 만드는 방법을 설명한다. 그러나, 이전의 졸-겔 방법과 본질적으로 동일한 문제가 있다.

[0016] 이러한 문제를 해결하기 위해, 리튬 혼합 금속 산화물을 제조하기 위한 현재 알려진 공정에서 위에서 설명한 유출 문제를 개선 및/또는 해결할 수 있는, 배터리용 캐소드 물질의 제조 방법, 특히 리튬 이온 배터리를 제공하는 것이 이룰 수 있으며, 이것이 본 발명의 목적일 수 있다. 따라서, 폐수 생성이 거의 없거나 또는 전혀 없는 적합한 공정을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 즉, 원하는 공정은 본질적으로 반응으로부터의 전체 액체 부분이 어떠한 중요한 처리없이 반응 시스템으로 완전히 재순환되거나 완전히 재순환될 수 있는 시스템을 제공할 것이다. 또한, 원하는 공정에서, 최종 고온 처리/하소 공정 동안 물을 증발시키거나 및/또는 유기물 또는 질산염을 분해할 필요가 거의 없거나 전혀 없을 수 있다.

발명의 내용

[0017] 본 발명의 요약

[0018] 상기에 제시된 이점 뿐만 아니라 그에 내재된 다른 목적 및 목표는 아래에 제시된 바와 같이 본 발명의 방법에 의해 적어도 부분적으로 또는 전체적으로 제공된다.

[0019] 따라서, 제 1 양태에서, 본 발명은 리튬 이온 이차 배터리에 사용하기 위한 캐소드 활물질로서 리튬 혼합 금속 산화물을 제조하는 화학적 공정을 제공한다. 이 공정은 두 가지 주요 단계, 즉 전구체 제조를 위한 습식 화학 공정과 최종 캐소드 물질을 만들기 위한 "리튬화"라고 하는 고체 반응을 포함한다.

[0020] 본 발명의 공정에서, 바람직하게는 대부분 금속 형태인 원재료가 수성 반응 시스템에 도입된다. 산소, 질산

염, 질산 등과 같은 적어도 하나의 산화제는 금속과 반응하여 금속 수산화물을 형성하기 위해 수성 반응 시스템에 도입된다.

[0021] 작동시, 반응 시스템은 전형적으로 적어도 하나의 교반 혼합 탱크 및/또는 반응기를 포함하며, 여기서 반응물 및 결과 생성물의 수성 슬러리가 혼합된다. 슬러리의 일부가 제거되고, 어느 미반응 원재료 금속은 바람직하게는 슬러리에서 제거되어 반응기로 재순환된다. 이와 관련하여, 탱크 또는 반응기는 산화된 금속 수산화물로부터 미반응 금속 원재료를 제거하고 재순환시키기 위해 필요한 경우 자기 분리 디바이스와 같은 분리 디바이스를 장착할 수 있다. 미반응 금속을 재순환시킨 후, 남은 슬러리에 대해 고액 분리 작업이 수행된다. 이 여과로부터의 액체 여과액 부분은 바람직하게는 추가 반응을 위해 반응 시스템으로 재순환된다. 고체 부분은 수집되어 전구체 물질로 제거된다. 수집된 전구체 물질은 그후 리튬화 단계를 거친다.

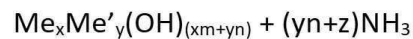
[0022] 반응 시스템을 개시하기 위해, 바람직하게는 수집된 전구체 물질과 본질적으로 동일하거나 유사한 원하는 금속 수산화물 조성물을 갖는 인공 "씨드" 부분을 제조하여 반응의 시작에 사용할 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0023] 또한, 원하는 여과물과 동일하거나 유사한 조성물을 갖는 인공 용액이 또한 준비되어 여과 시스템에서 적절한 여과물이 생성될 때까지 반응의 시작을 위해 사용될 수 있다.

[0024] 리튬화 단계에서, 최종 캐소드 활물질은 상기에서 생성된 고체 부분 전구체 물질과 리튬 함유 화합물 및 임의의 다른 도펀트를 혼합한 후 하소 처리를 수행함으로써 수득된다. 필요한 경우 추가 표면 처리 및 선택적인 추가 하소 처리 (원하는 경우) 가 이어질 수 있다.

[0025] 따라서, 바람직한 형태에서, 본 발명은 두 가지 주요 단계, 즉 전구체 제조 단계 및 리튬화 단계를 포함하는 리튬 이온 배터리의 제조에 사용하기 위한 캐소드 활물질로서 리튬 혼합 금속 산화물을 제조하는 방법을 제공하며, 여기서:

[0026] A) 상기 전구체 제조 단계에서는, 고체 금속 형태의 선택된 금속을, 상기한 고체 금속 입자 및 임의의 씨드 혼합 금속 수산화물 입자의 수용액에서의 혼합물을 적어도 하나의 산화제와 함께 함유하는 교반 반응 시스템에 첨가하며, 상기 산화제는 바람직하게는 산소, 금속 질산염 및 질산, 또는 이들의 조합물에서 선택되며, 이 산화제가 반응기에 도입되어 알칼리 조건 하에서 금속 입자의 산화를 수행하며, 전반적인 산화 반응은 다음 등식으로 표현되고,



[0027] 식에서 Me 는 니켈, 망간, 코발트, 알루미늄 및 마그네슘으로 구성된 군에서 선택된 금속 형태의 적어도 하나의 금속을 나타내고; Me' 는 니켈, 망간, 코발트, 알루미늄, 마그네슘, 지르코늄, 이트륨, 티타늄, 바나듐 및 몰리브덴으로 구성된 군에서 선택된 이온 형태의 적어도 하나의 금속을 나타내고; $Me_xMe'_y(OH)_{(xm+yn)}$ 는 생성된 전구체 생성물을 나타내고; x 및 y 는 각각 금속 Me 및 Me' 의 몰 분율이고, m 은 전구체 생성물에서 혼합 금속 Me 의 몰 가중 평균 화학적 원자가이고, n 은 반응물 중에서 이온 형태인 혼합 금속 Me' 의 몰 가중 평균 화학적 원자가이고, z 는 반응 시스템에 도입된 HNO_3 의 몰 분율이고; $xm \geq 8yn + 8z$, $x + y = 1$, $1 \geq x > 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$ 이고, 그리고 여기서 산화 반응으로부터 발생하는 슬러리를 반응기에서 취하고, 미반응 금속은 상기 슬러리에서 제거하여 상기 반응 시스템으로 재순환시키고, 나중에 고액 분리를 수행하며, 이 때 수집된 고체 물질을 수집된 전구체 생성물로 사용하고, 액체 물질은 바람직하게는 어떠한 처리도 없이 상기 반응 시스템으로 직접 재순환시키며; 그리고

[0029] B) 상기 수집된 전구체 생성물이 리튬 함유 화합물 및 임의의 다른 도펀트와 혼합되어 최종 혼합물을 생성하는 리튬화 단계는 상기 캐소드 활물질을 얻기 위해 최종 혼합물을 하소하는 단계로 이어진다.

[0030] 그 결과, 본 발명은 유출물이 거의 발생하지 않거나 또는 전혀 발생하지 않는 상태에서 리튬 혼합 금속 산화물을 제조하는 방법을 제공한다. 즉, 본 발명은 본질적으로 반응으로부터의 전체 액체 부분이 어떠한 폐수 처리도 없이 반응 시스템으로 완전히 재순환되거나 완전히 재순환될 수 있는 시스템을 제공한다.

[0031] 추가로, 최종 고온 처리 동안 및/또는 하소 과정에서 물을 증발시키고/거나 유기산 또는 질산염을 분해할 필요가 거의 없거나 전혀 없다.

[0032] 부가적인 특징에서, 본 발명의 공정은 배치 공정으로 수행될 수 있지만, 공정은 본질적으로 연속적인 공정으로

수행하기에 특히 적합하다는 것을 알 수 있다.

[0033] 제 2 양태에서, 본 발명은 또한 캐소드 물질 전구체 생성물을 제공하며, 여기서 본 발명의 적합한 캐소드 물질 전구체는 상기 공정에 의해 제조되고, 그리고 특히 이들 입자는 바람직하게는 연속 공정으로, 바람직하게는 본 발명과 관련하여 본원에 기술된 방식의 단일 단계 반응 시스템으로 제조된다. 본 발명은 또한 본 발명과 관련하여 본원에 기재된 공정에 의해 제조될 때 최종 캐소드 활물질 및 그로부터 제조된 캐소드를 제공한다.

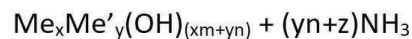
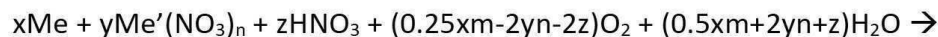
[0034] 제 3 양태에서, 본 발명은 또한 배터리를 제공하는데, 여기서 배터리의 캐소드는 본 발명과 관련하여 전술한 화학적 공정에 의해 제조된다.

[0035] 즉, 본 발명은, 예를 들어, 이하의 각 발명에 관한 것이다.

[0036] (1) 리튬 이온 배터리의 제조에 사용하기 위한 캐소드 활물질로서 리튬 혼합 금속 산화물을 제조하는 캐소드 물질의 제조 방법으로서,

[0037] 이 방법은 두 가지 주요 단계, 즉 전구체 제조 단계 및 리튬화 단계를 포함하며,

[0038] A) 상기 전구체 제조 단계에서는, 고체 금속 형태의 선택된 금속을, 상기한 고체 금속 입자 및 임의의 씨드 혼합 (seed mixed) 금속 수산화물 입자의 수용액에서의 혼합물을 적어도 하나의 산화제와 함께 함유하는 교반 반응 시스템에 첨가하며, 상기 산화제는 바람직하게는 산소, 금속 질산염 및 질산, 또는 이들의 조합물에서 선택되며, 이 산화제가 반응기에 도입되어 알칼리 조건 하에서 금속 입자의 산화를 수행하며, 전반적인 산화 반응은 다음 등식으로 표현되고,



[0039]

[0040] 식에서 Me 는 니켈, 망간, 코발트, 알루미늄 및 마그네슘으로 구성된 군에서 선택된 금속 형태의 적어도 하나의 금속을 나타내고; Me' 는 니켈, 망간, 코발트, 알루미늄, 마그네슘, 지르코늄, 이트륨, 티타늄, 바나듐 및 몰리브덴으로 구성된 군에서 선택된 이온 형태의 적어도 하나의 금속을 나타내고; $Me_xMe'_y(OH)_{(xm+yn)}$ 는 생성된 전구체 생성물을 나타내고; x 및 y 는 각각 금속 Me 및 Me' 의 몰 분율이고, m 은 전구체 생성물에서 혼합 금속 Me 의 몰 가중 평균 화학적 원자이고, n 은 반응물 중에서 이온 형태인 혼합 금속 Me' 의 몰 가중 평균 화학적 원자이고, z 는 반응 시스템에 도입된 HNO_3 의 몰 분율이고; $xm \geq 8yn+8z$, $x+y=1$, $1 \geq x > 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$ 이고, 그리고 여기서 산화 반응으로부터 발생하는 슬러리를 반응기에서 취하고, 미반응 금속은 상기 슬러리에서 제거하여 상기 반응 시스템으로 재순환시키고, 나중에 고액 분리를 수행하는데, 이때 수집된 고체 물질을 수집된 전구체 생성물로 사용하고, 액체 물질은 바람직하게는 어떠한 처리도 없이 상기 반응 시스템으로 직접 재순환시키며; 그리고

[0041] B) 상기 수집된 전구체 생성물이 리튬 함유 화합물 및 임의의 다른 도펀트와 혼합되어 최종 혼합물을 생성하는 리튬화 단계는 상기 캐소드 활물질을 수득하기 위해 최종 혼합물을 하소하는 단계로 이어지는, 캐소드 물질의 제조 방법.

[0042] (2) (1) 에 있어서, 상기 전구체 제조 단계에서의 반응 조건은 반응 슬러리의 pH가 7.5 내지 13 범위이고, 온도가 20℃ 내지 상기 슬러리의 비등점 범위인 것을 포함하는, 캐소드 물질의 제조 방법.

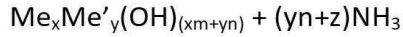
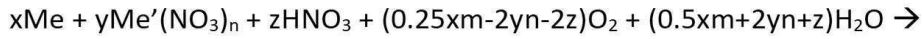
[0043] (3) (2) 에 있어서, 상기 용액의 pH는 황산, 질산 또는 아세트산에서 선택된 산을 첨가하고/하거나 리튬 수산화물 또는 산화물, 나트륨 수산화물 또는 산화물, 칼륨 수산화물 또는 산화물, 및 암모니아에서 선택된 알칼리성 물질을 첨가함으로써 조절되는, 캐소드 물질의 제조 방법.

[0044] (4) (1) 에 있어서, 상기 수용액은 또한 전도도를 증가시키기 위해 용해된 염을 포함하는, 캐소드 물질의 제조 방법.

[0045] (5) (4) 에 있어서, 상기 용해된 염은 나트륨, 리튬, 칼륨 및 암모늄으로부터 선택된 양이온을 갖는 황산 염, 아세테이트 염, 질산 염 및 염소 염으로부터 선택되는, 캐소드 물질의 제조 방법.

[0046] (6) (1) 에 있어서, 상기 수용액은 또한 상기 수용액에서 금속 이온과 킬레이트화하는 착화제를 포함하는, 캐소드 물질의 제조 방법.

- [0047] (7) (6) 에 있어서, 상기 착화제는 암모니아와 암모늄의 혼합물을 포함하는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0048] (8) (1) 에 있어서, 상기 산화제는 공기, 산소, 금속 질산염 또는 질산, 또는 동시에 사용되는 둘 이상의 산화제의 조합물인, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0049] (9) (1) 에 있어서, 상기 산화제는 산소인, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0050] (10) (9) 에 있어서, 상기 산소는 다른 가스에 함유되어 있는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0051] (11) (1) 에 있어서, 전구체 단계의 반응 시스템은 적어도 하나의 교반 탱크를 포함하는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0052] (12) (1) 에 있어서, 상기 미반응 금속은 고액 분리 단계로부터의 액체로 밀링 및/또는 세척함으로써 재활성화되는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0053] (13) (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, 전구체 단계의 반응은 연속 작동 모드로 정상 상태 조건 하에서 작동되는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0054] (14) (13) 에 있어서, 상기 금속을 항상 동일한 비율로 연속적으로 첨가하여 각 입자에서 균일한 원소 분포를 갖는 전구체를 제조하거나, 또는 상기 금속을 시간에 따라 상이한 비율로 연속적으로 첨가하여 각 입자에서 불균일한 원소 분포를 갖는 전구체를 제조하는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0055] (15) (1) 에 있어서, 상기 고액 분리 후에 수집된 상기 액체의 적어도 90% 를 상기 반응 시스템으로 직접 재순환시키는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0056] (16) (1) 에 있어서, 전구체 생성물과 동일하거나 유사한 조성을 갖지만 상기 전구체 생성물보다 입자 크기가 작은 고체 입자를 반응 초기에 및/또는 반응 도중에 반응 시스템에 도입하는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0057] (17) (1) 에 있어서, 상기 액체와 동일하거나 유사한 조성을 갖는 인공 용액을 제조하고, 여과 시스템으로부터 적합한 여과액이 생성될 때까지 반응의 개시에 사용한 다음, 반응 시스템으로 재순환시키는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0058] (18) (1) 에 있어서, 고체를 건조하여 전구체 생성물을 수득하고, 상기 전구체 생성물을 리튬 함유 화합물과 혼합하고, 이 혼합물을 하소시키고, 그리고 이로써 캐소드 활물질을 수득하는 단계를 추가로 포함하는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0059] (19) (18) 에 있어서, 수득된 캐소드 활물질은 크기 감소 작업을 거치는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0060] (20) (1) 에 있어서, 상기 리튬 함유 화합물은 결정화된 물 (crystallized water) 을 포함하거나 포함하지 않는 리튬 수산화물, 그리고 탄산 리튬인, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0061] (21) (1) 에 있어서, 상기 최종 혼합물은 600 °C ~ 1100 °C 의 온도에서 하소되는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0062] (22) (1) 에 있어서, 캐소드 물질은 소성 후 추가 처리되고, 그리고 이 추가 처리는 여분의 리튬 및 불순물 제거를 위한 세척, 및 배터리 제조 및/또는 배터리 적용 도중에서의 상기 캐소드 물질의 더 나은 성능을 위한 상기 캐소드 물질의 코팅을 포함하는, 캐소드 물질의 제조 방법.
- [0063] (23) 리튬 이온 이차 배터리를 캐소드 활물질로서 사용하기 위한 리튬 혼합 금속 산화물 생성물로서, 이 혼합 금속 산화물 생성물은 (1) 내지 (22) 중 어느 하나에 기재된 방법에 따라 제조되는, 리튬 혼합 금속 산화물 생성물.
- [0064] (24) 캐소드 물질로서 리튬 금속 산화물을 포함하는 이차 리튬 배터리로서, 상기 캐소드 물질은 (1) 내지 (22) 중 어느 하나에 기재된 방법에 따라 제조되는 혼합 금속 산화물 생성물인, 이차 리튬 배터리.
- [0065] 본 발명의 상세한 설명
- [0066] 금속 산화물 또는 수산화물이 예를 들어 수용액에서 또는 습기 조건 하에서 금속 산화와 같은 부식 과정으로부터 형성될 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 이 원리는 금속 부식/산화 반응과 공침 반응이 동시에 일어나는 순수한 금속으로부터 전구체 수산화물 물질을 생산하기 위해 본 발명의 첫 번째 단계에서, 바람직하게는 동일한 반응기 내에서 바람직하게 사용된다. 전체 반응은 다음 등식으로 표시된다:



[0067]

[0068]

식에서 Me 는 니켈, 망간, 코발트, 알루미늄 및 마그네슘으로 구성된 군에서 선택된, 바람직하게는 고체 금속 형태의 적어도 하나의 금속을 나타내고; Me' 는 니켈, 망간, 코발트, 알루미늄, 마그네슘, 지르코늄, 이트륨, 티타늄, 바나듐 및 몰리브덴으로 구성된 군에서 선택된, 바람직하게는 이온 형태의 적어도 하나의 금속을 나타내고; $\text{Me}_x\text{Me}'_y(\text{OH})_{(xm+yn)}$ 는 생성된 전구체 생성물을 나타내고; x 및 y 는 각각 금속 Me 및 Me' 의 몰 분율이고, m 은 전구체 생성물에서 혼합 금속 Me의 몰 가중 평균 화학적 원자가이고, n 은 반응물 중에서 이온 형태인 혼합 금속 Me' 의 몰 가중 평균 화학적 원자가이고, z 는 반응 시스템에 도입된 HNO_3 의 몰 분율이고; 그리고 $xm \geq 8yn + 8z$, $x+y=1$, $1 \geq x > 0$, $y \geq 0$, 및 $z \geq 0$ 이다.

[0069]

산소는 산화제로 사용하는 것이 바람직하며, 사용하는 경우 일반적으로 반응 중에 임의의 중요한 부산물을 생성하지 않기 때문이다. 산소는 순수한 산소 공급원 및/또는 다른 가스에 포함된 산소 (예를 들어, 공기 중의 산소) 로 제공될 수 있다.

[0070]

일부 금속 질산염은 산소와 쉽게 반응하지 않는 금속 원소와 함께 사용하기 위한 산화제 또는 균일한 혼합을 위한 교반 또는 금속 형태의 자기 분리와 같은 공정 작업 중에 쉽게 처리할 수 없는 금속 원소에 대한 산화제로 포함될 수 있다.

[0071]

질산은 금속 질산염의 공침 반응을 제어하기 위해 추가 산화제로 사용할 수 있다. 암모니아는 질산염과 질산이 사용될 때 유일한 부산물이다. 그러나, 반응에서 생성된 암모니아는 기체 형태이므로 작동 중에 반응 시스템에 머무르지 않을 것이다. 따라서, 전구체를 만들기 위한 상술한 습식 화학 공정에서는 고액 분리가 발생한 후 액체에 추가되는 추가 화학물질 또는 새로운 화학물질이 없다. 이와 같이, 액체는 전체 반응에 대한 어떠한 악영향없이 반응 시스템으로 최대 적어도 75%, 보다 바람직하게는 최대 적어도 90%, 더욱 더 바람직하게는 최대 100% 까지 직접 재순환될 수 있다.

[0072]

생성된 암모니아 가스는 예를 들어 비료 산업과 같은 다른 산업에 유용한 화학 또는 화학 전구체로 수집될 수 있다.

[0073]

반응기 조건에 따라 다른 산화제가 사용될 수도 있다.

[0074]

일관된 특성을 가진 고품질 생성물을 수득하려면, 현재 설명된 반응을 연속 모드로 작동하는 것이 바람직하며, 여기서 반응은 정상 상태 조건에 도달할 것이다. 이것은 생성되는 화학 조성물의 더 나은 제어를 제공한다. 하나의 바람직한 접근법에서, 반응 시스템의 액체와 동일하거나 유사한 조성물을 가진 인공 용액이 제조되어 반응의 시작에 사용되며, 이 인공 용액은 고액 분리 작업에서 생성된 액체가 인공 용액과 유사해질 될 때까지 사용된다.

[0075]

반응 슬러리의 pH 는 바람직하게는 7.5 내지 13 의 범위 및 더욱 바람직하게는 8 내지 12 의 범위이다. 용액의 pH는 바람직하게는 황산, 질산 또는 아세트산으로부터 선택된 산을 첨가함으로써 및/또는 수산화 리튬 또는 산화 리튬, 수산화 나트륨 또는 산화 나트륨, 수산화 칼륨 또는 산화 칼륨, 및 암모니아로부터 선택된 알칼리성 물질을 첨가함으로써 조정될 수 있다. 바람직하게는, pH 조정은 반응 혼합물에 황산 또는 질산과 같은 산을 첨가함으로써, 및/또는 수산화 리튬 또는 수산화 나트륨과 같은 알칼리성 물질을 첨가함으로써 수행된다. 일반적으로, pH 값이 낮으면 공침 생성물의 품질이 낮아질 수 있고 pH 값이 높으면 부식 반응 중에 금속의 부동태화가 발생할 수 있음에 유의해야 한다.

[0076]

바람직한 반응 온도는 20°C 내지 반응 슬러리의 비등점, 또는 더 바람직하게는 20°C 내지 100°C 범위이다. 더 바람직하게는, 반응 온도는 30°C 내지 80°C 범위이다.

[0077]

반응 시스템의 허용 가능한 전기 전도도를 유지하는 것도 또한 부식/산화 반응을 제어하는데 중요할 수 있다. 따라서, 반응 슬러리는 바람직하게는 또한 용해된 염을 포함하여 전도성을 위한 전해질을 형성해야 한다. 이들 염은 나트륨, 리튬, 칼륨 및 암모늄으로부터 선택된 양이온과 함께 황산염, 아세테이트 염, 질산염, 염소 염 등과 같은 염을 포함할 수 있다. 염은 전형적으로 그리고 바람직하게는 고액 분리 후에 수집된 재순환 액체 내에서 재사용 가능하다.

[0078]

반응 슬러리는 또한 수용액에서 금속 이온과 킬레이트화할 수 있는 암모니아와 암모늄의 혼합물과 같은 용해된

착화제를 포함할 수 있다. 이들 착화제 또는 킬레이트제의 전반적인 기능은 바람직하게는 공침 생성물의 특성을 제어하고/하거나 부식 반응에 대해 금속을 보다 활성화시키는 것이다.

[0079] 캐소드 물질의 제조 방법은 또한 예를 들어 자기 분리 단계에 의해 슬러리로부터 수집된 미반응 원재료 금속이 "재활성화"될 수 있는 단계를 포함할 수 있다. 여기에는 고액 분리 단계에서 얻은 일반적으로 낮은 pH 액체로 이러한 물질을 밀링 및/또는 세척하는 것이 포함될 수 있다.

[0080] 추가로, 이 방법은 또한 전구체 생성물과 동일하거나 유사한 조성을 갖지만 전구체 생성물보다 작은 입자 크기를 갖는 고체 입자가 반응 시작시에 및/또는 반응하는 동안 반응 시스템에 도입되는 단계를 포함할 수 있다.

[0081] 따라서 본 발명의 공정은 바람직하게는, 단일 단계 반응 시스템에서 금속이 안정적인 연속적인 공정으로 첨가되는, 각 입자 내부에 균일한 원소 분포를 갖는 종래 기술의 것과 조성적으로 유사한 캐소드 물질 전구체 입자를 생성하는데 사용될 수 있다. 그러나, 이 공정은 또한 각 입자 내부에 불균일한 원소 분포를 갖는 입자, 예를 들어, 다단계의 반응 시스템에서 서로 다른 시간에 다른 금속을 첨가함으로써 조성적으로 구배가 있거나 또는 적층된 입자의 캐소드 물질 전구체를 생산하는데 적용될 수도 있다. 이러한 다단계 시스템에서, 각 단계는 다른 기능을 위해 다양한 조성물의 물질 층을 침착할 수 있다. 예를 들어, 캐소드 물질 입자의 코어 영역은 더 높은 용량을 위해 니켈이 풍부할 수 있는 반면, 표면적은 리튬 이온 배터리에서 발견되는 전해질과의 안정적인 인터페이스를 위해 망간, 마그네슘 또는 알루미늄이 풍부할 수 있다.

[0082] 따라서, 공정은 각 입자에서 균일한 원소 분포를 갖는 전구체를 제조하기 위해 항상 동일한 비율로 금속이 연속적으로 첨가되는 시스템, 또는 각 입자에서 불균일한 원소 분포를 갖는 전구체를 제조하기 위해 시간에 따라 상이한 비율로 금속이 연속적으로 첨가되는 시스템을 제공한다.

[0083] 본 발명에서 제조되는 최종 캐소드 활물질은 그 후 전구체 화합물과 리튬 함유 화합물을 혼합하고 소성 반응을 수행하여 최종적으로 얻어지며, 선택적으로 필요에 따라 표면 처리로 이어질 수 있다. 이 공정을 일반적으로 리튬화라고 하며, 이 리튬화 공정은 최종 물질의 화학 조성에 따라 일반적으로 바람직하게는 600°C 내지 1100°C 의 온도에서 고체 상태 반응으로 수행된다. 리튬화 반응 단계에서, 산화 조건도 또한 공정의 일부로 필요할 수 있다. 산화제로는 공기, 산소 및 질산염이 바람직하게 사용된다.

[0084] 대부분의 응용 분야에서, 리튬 공급원으로서 수산화 리튬 (결정화된 물 (crystallized water) 의 유무에 관계 없음) 및 탄산 리튬이 바람직하게 사용된다.

[0085] 리튬화 이후, 리튬화 단계 중에 형성된 느슨한 응집체를 깨기 위해, 크기 축소 작업에서 약간의 분쇄/밀링이 요구될 수도 있다. 그런 다음, 여분의 수산화 리튬/탄산염 및 기타 불순물을 제거하기 위한 세척, 그리고 코팅과 같은 선택적인 표면 처리가, 물질의 표면을 안정화하기 위해 필요하거나 바람직한 경우가 있다. 이로써, 캐소드 물질은 하소 후에 추가 처리될 수 있으며, 여기서 이러한 추가 처리는 여분의 리튬 및 기타 불필요한 불순물을 제거하기 위한 세척, 및 배터리 생산 및/또는 배터리 적용 동안 캐소드 물질의 더 나은 성능을 위한 상기 캐소드 물질의 코팅을 포함한다. 필요하거나 바람직한 경우, 추가의 선택적 하소 단계도 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0086] 이제, 본 발명의 공정은 첨부 도면과 관련하여 오직 예로서 설명될 것이다.

도 1은 본 발명의 공정을 사용하여 생산된 전구체 물질에 대한 SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명의 공정을 사용하여 생산된 전구체 물질의 XRD 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 공정을 이용하여 생산된 최종 캐소드 활물질에 대한 하프셀 테스트에서의 충방전 곡선 그래프이다.

도 4는 본 발명의 공정의 바람직한 일 실시형태를 보여주는 공정 블록도이다.

도면에서, 동일한 참조 부호는 동일한 엘리먼트를 도시한다.

본 발명의 구조, 구성, 사용 및 작동 방법과 관련하여 본 발명의 특징으로 여겨지는 새로운 특징은 하기 예로부터 더 잘 이해될 것이며, 여기서 본 발명의 현재 바람직한 실시형태는 이제 단지 예로서 설명될 것이다.

하지만, 실시예 및 도면은 오직 예시 및 설명의 목적으로만 제공되고 본 개시의 한계의 정의로서 의도되지 않음 이 명시적으로 이해되어야 한다. 또한, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 여기에 설명된 모든 특징은 임

의의 조합으로 상기 양태 중 임의의 것과 조합될 수 있음을 이해해야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

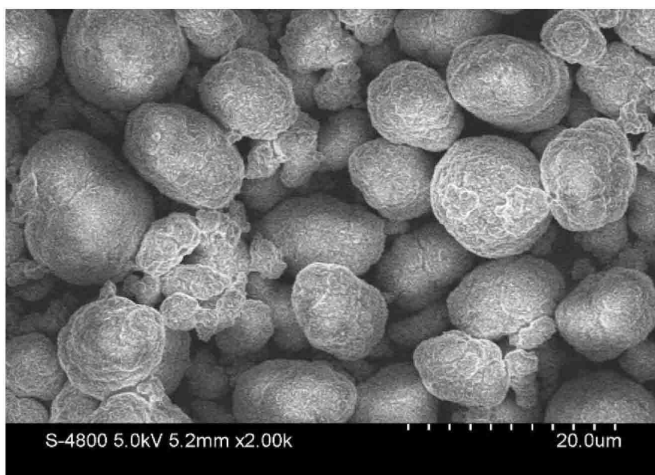
- [0087] 실시예
- [0088] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 본 발명의 방법 및 생성된 물질의 특성은 하기 실시예에서 설명된다.
- [0089] 실시예 1
- [0090] 도 4에서, 일반적으로 10으로 표시된 생산 공정에 따라, 1.1 L 수용액의 수용액을 준비하고 교반 및 가열 시스템을 사용하여 2 L 반응 용기로 옮겼다. 수용액은 전해질로 황산나트륨 1 몰과 착화제로 28% 암모니아 용액 50 mL 를 함유하였다. 용액을 60 °C 의 온도로 가열하면서, 용액을 약 750 rpm 의 교반 속도로 교반하였다. 약 150 g 의 혼합 금속 수산화물 분말을 씨드 성분으로 반응 용기에 첨가했으며, 여기서 금속 수산화물 분말은 대부분 수산화 니켈과 매우 적은 양의 수산화 코발트 (금속 몰 중량비에서 5% 미만의 코발트) 를 함유했다.
- [0091] 반응 용기에 암모니아와 수산화 나트륨을 첨가하여 수용액의 pH를 10.5로 조정하였다. 추가 량의 87 g 의 니켈 금속 분말 및 13 g 의 코발트 금속 분말도 반응 용기에 또한 첨가하였다. 약 60 분 후, 추가량의 약 7.2 g 의 니켈 분말 및 1.08 g 의 코발트 분말을 60 분마다 반응 용기에 첨가하였다. 이것은 이 반응의 원재료를 형성하다.
- [0092] 또한, 산화제인 산소 가스는 분당 약 26.5 mL 의 유속으로 반응 용기에 지속적으로 주입되었다.
- [0093] 매 시간마다, 반응 용기에 생성된 슬러리 약 50 mL 를 수집하고, 이 수집된 슬러리를 자기 분리 공정을 거쳐 금속 수산화물에서 자성 미반응 원재료 금속을 분리했다. 이 분리에서 나온 자기, 미반응 원재료 금속을 반응 용기로 반환하였다. 그후 비자성 고체 부분을 나머지 슬러리로부터 여과하고 물로 세척하였다. 세척수와 함께, 남아있는 모든 액체 여과물을 반응 용기로 되돌렸다.
- [0094] 여과 단계에서 생성된 고체 부분은 본 발명에서 사용하기 위한 화학 전구체로서 약 100 °C에서 약 5 시간 동안 건조되었다.
- [0095] 위에서 설명한 작업은 100 시간 동안 계속 반복되었다. 정상 상태 조건에 도달한 후, 최종 24 시간 작업에서 건조된 고체 물질을 좋은 전구체 물질의 샘플로 수집했다. 수집된 전구체 물질의 입자 크기 D50은 약 10 마이크로미터였다. 수집된 전구체 물질의 탭 밀도는 약 2.1 g/cm³ 였고, 도 1에 도시된 바와 같이 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지는 미세 1 차 입자를 가진 구형 입자를 나타냈다.
- [0096] 화학 분석 결과는, 생성물의 화학 조성이 결국 Ni:Co = 0.87:0.13의 목표 원소 몰비로 정상 상태에 도달했음을 나타냈다.
- [0097] 수집된 물질의 SEM/EDX (에너지 분산형 X 선을 이용한 주사 전자 현미경) 단면 검사는 모든 타겟의 금속 원소가 각 전구체 입자 내부에 균일하게 분포되어 있음을 나타냈다. 도 2에 도시된 바와 같이, X-선 회절 (XRD) 스펙트럼 결과는 또한 수득된 생성물의 단일 상을 나타냈다.
- [0098] 실시예 2
- [0099] 실시예 1과 유사하게, 약 1.2 L 의 수용액을 제조하고 2 L 반응 용기로 옮겼다. 수용액은 약 1M 질산 암모늄과 0.5M 질산 나트륨을 포함하였다. 용액을 약 60 °C 의 온도로 가열하면서 약 700 rpm 의 교반 속도로 교반했다. 온도 조절기와 J 형 열전대가 통합된 가열 맨틀로 온도를 유지했다. 다음, 반응 용기에 암모니아를 첨가하여, 수용액의 pH를 60 °C에서 약 10.0으로 조정하였다.
- [0100] 약 135 g 의 니켈 금속 분말 및 15 g 의 금속 코발트 분말을 반응 용기에 첨가하였다. 또한, 수산화 니켈 및 수산화 코발트로서 약 150 g 의 혼합 금속 수산화물 분말을 반응 용기에 첨가하였고, 여기서 혼합된 금속 수산화물 분말은 원자 비가 대략 0.9:0.1 인 니켈 및 코발트를 함유하였다.
- [0101] 약 60 분 후, 7.2 g 의 니켈 금속 분말 및 0.8 g 의 코발트 금속 분말을 매시간 반응 용기에 첨가하였다. 또한, 수산화 알루미늄을 68% 질산에 용해시켜 질산 알루미늄을 제조한 질산 알루미늄 형태로 약 2% 알루미늄을 첨가하였다. 질산과 산소도 각각 0.04 ml/min 및 18 ml/min 의 유속으로 반응 용기에 동시에 도입하였다.
- [0102] 100 ml 슬러리 샘플을 수집하여 3 시간마다 샘플링을 수행했다. 자기 분리를 수행하고 자기 부분을 반응 용기로 되돌렸다. 비자성 부분을 여과하고 증류수로 세척한 후, 모든 여과물을 세척수와 함께 반응 용기로 되

돌렸다.

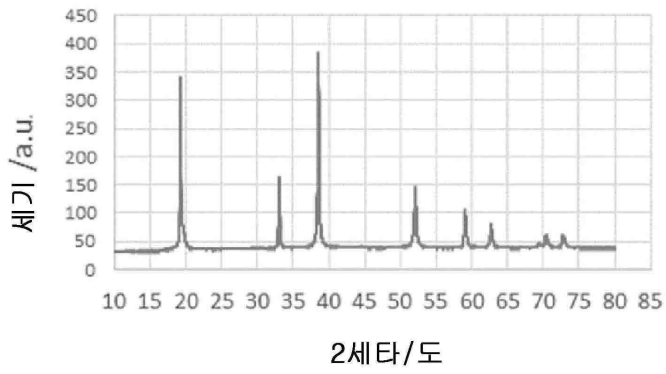
- [0103] 여과 작업에서 나온 고체 케이크는 전구체로서 약 100 °C에서 약 6 시간 동안 건조되었다.
- [0104] 위의 샘플링 작업은 100 시간 동안 연속적으로 반복되었으며, 지난 24 시간 작업에서 수집된 건조된 고체는 전구체 물질의 좋은 샘플로 사용되었다. 화학적 분석 결과는 생성물의 화학적 조성물이 Ni:Co:Al = 0.865:0.097:0.038의 타겟 원자 비율로 정상 상태에 도달했음을 나타낸다.
- [0105] 실시예 3
- [0106] 약 6 g의 수산화 리튬 일수화물을 선택하였고, 그리고 모르타르를 사용하여 수동으로 입자를 분쇄하여 입자 크기를 줄였다. 이러한 약 1 g의 분쇄된 수산화 리튬 일수화물을 실시예 1에서 수집한 2 g의 전구체 물질과 혼합하고, 혼합물을 알루미늄 도가니로 옮겼다. 혼합물을 관로 (tubing furnace) 에서 하소시켰다. 분당 약 220 mL의 유속을 가진 산소 가스는 하소 동안 항상 관로를 통과했다.
- [0107] 온도는 분당 10 °C의 속도로 800 °C까지 증가했다. 온도는 800 °C에서 10 시간 동안 유지된 후 분당 약 5 °C의 속도로 감소했다. 하소 처리 후 수집된 고체는 응집을 깨기 위해 수동으로 입자를 분쇄한 다음, 이 물질을 약 5 °C의 온도를 갖는 약 30 mL 냉수가 들어 있는 비커에 넣었다. 약 2 분 동안 교반한 후, 혼합물을 신속하게 여과하고, 수집된 고체를 알루미늄 도가니에 넣고 다시 약 710 °C의 온도에서 5 시간 동안 관로에서 소성시켰다. 생성된 하소된 고체 조성물은 최종 캐소드 활성 생성물로서 수집되었다.
- [0108] 실시예 4
- [0109] 실시예 3에서 수집한 최종 캐소드 활물질을 캐소드 활물질로 사용하고 리튬 금속박을 애노드 활물질로 사용하여 코인형 배터리 하프셀 테스트를 수행하였다. 캐소드 전극은 90% 최종 캐소드 활성 생성물, 6% 카본 블랙 및 4% PVDF (폴리비닐리덴 플루오라이드)의 성분으로 제조되었다. 테스트에 사용된 전해질은 EC/DEC/EMC 부피 비율이 1:1:1인 EC (에틸렌 카보네이트), DEC (디에틸 카보네이트) 및 EMC (에틸 메틸 카보네이트)에서의 1 M LiPF₆였다. 제 1 충전 및 제 1 방전 전압은 0.05 C (1 C = 150 mAh/g)의 속도로 3 V 내지 4.3 V였다.
- [0110] 도 3은 테스트의 제 1 사이클에 대한 충전 및 방전 곡선의 결과를 보여준다. 제 1 방전 용량은 약 192 mAh/g였으며 쿨롱 효율은 약 88%였다.
- [0111] 따라서, 본 발명에 따라 전술한 목표, 목적 및 이점을 완전히 만족하는 공정, 생성물 및 배터리가 제공되었음이 명백하다. 따라서, 본 발명의 특정 실시형태를 설명하였으므로, 이의 대안, 수정 및 변형이 당업자에게 제안될 수 있으며, 본 명세서는 첨부된 청구항의 범위에 속하는 다음과 같은 모든 대안, 수정 및 변형을 포함하는 것으로 의도됨을 이해할 것이다.

도면

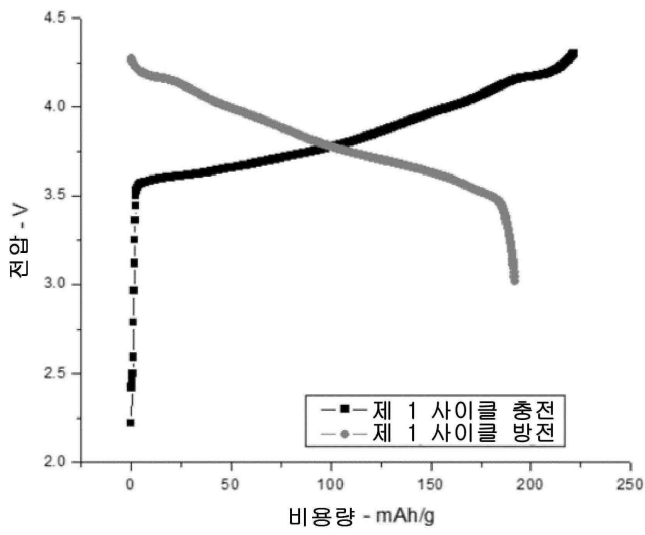
도면1



도면2



도면3



도면4

