



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월27일

(11) 등록번호 10-2425305

(24) 등록일자 2022년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)

(52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7035074

(22) 출원일자(국제) 2015년05월14일
 심사청구일자 2020년04월29일

(85) 번역문제출일자 2016년12월14일

(65) 공개번호 10-2017-0013287

(43) 공개일자 2017년02월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/030746

(87) 국제공개번호 WO 2015/183568
 국제공개일자 2015년12월03일

(30) 우선권주장
 62/003,174 2014년05월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
 US20130318780 A1*
 JP2014067694 A*
 KR100653170 B1
 WO2012108513 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 지양수 행트론 나노테크 컴퍼니 리미티드
 중국 지양수 엔칭 (우편번호 224000) 동 후안 난
 로드 넘버 69 블록 1 룸 415

(72) 발명자
 카오, 위-후아
 미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
 데이바나야감, 무랄리 지.
 미합중국 19713 델라웨어주 뉴어크 벨뷰 로드 451
 오피스 630 빌딩 6
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 강민구

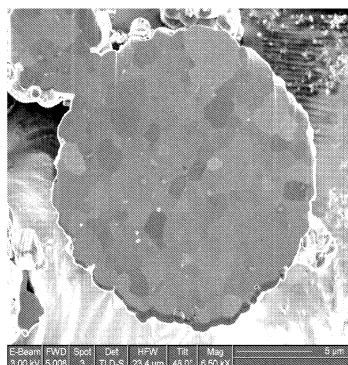
(54) 발명의 명칭 개선된 리튬 금속 산화물 캐소드 물질 및 그의 제조 방법

(57) 요약

리튬 이온 전지를 제조하는데 유용한 Ni, Mn 및 Co로 구성된 리튬 금속 산화물을 형성하는 방법은 개선된 리튬 금속 산화물의 형성을 허용하는 입자 크기인 Ni 및 Co의 전구체 미립자를 제공하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 양호한 용량 및 속도 능력을 유지하면서 개선된 안전성을 갖는 리튬 금속 산화물의 형성을 허용한다. 특히,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



상기 방법은 1차 입자 표면 Mn/Ni비가 벌크 Mn/Ni를 초과하는 리튬 금속 산화물의 형성을 허용한다. 마찬가지로 상기 방법은 양호한 용량 및 속도 성능을 유지하면서 더 높은 캐소드 밀도 및 전지 용량을 허용하는 더 높은 밀도를 갖는 2차 입자들에 의한 리튬 금속 산화물의 형성을 허용한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

C01P 2002/52 (2013.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

린, 주이-칭

미합중국 48667 미시간주 미드랜드 빌딩 1897

마, 지옌신

미합중국 19713 텔라웨어주 뉴어크 넘버 673 빌딩
6 벨뷰 로드 451

첸, 리앙

미합중국 48674 미시간주 미드랜드 워싱턴 스트리트 빌딩 1712

로우, 마이클

미합중국 49667 미시간주 미드랜드 빌딩 1897

마에다, 히데아키

일본 140-8617 도쿄 히가시 시나가와 2쵸메 2-24
텐노즈 센트럴 타워

후, 잉-펑

미합중국 48667 미시간주 미드랜드 빌딩 1897

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 전지 캐소드를 제조하는데 유용한 Li, Ni, Mn, Co 및 산소로 구성된 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법으로서,

(a) Li, Ni, Co 및 산소로 구성된 미립자 전구체 및 Ni와 Co가 없는 Mn 미립자 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 제공하는 단계로서, 상기 Ni와 Co를 포함하는 전구체 미립자는 0.1 내지 0.8 마이크로미터의 D50, 0.05 내지 0.3 마이크로미터의 D10, 0.35 내지 1.5 마이크로미터의 D90의 응집되지 않은 1차 입자 크기를 갖고, 어떠한 입자들도 3 마이크로미터를 초과하지 않는 단계,

(b) 상기 전구체 혼합물을 응집시켜 Li, Ni, Co 및 산소로 구성된 상기 미립자 전구체 및 상기 Mn 미립자 전구체의 1차 입자들로 구성된 2차 입자들을 형성하는 단계,

(c) 상기 2차 입자들을 산소 함유 분위기 하에 리튬 금속 산화물을 형성하는 온도 및 시간으로 가열하는 단계를 포함하는, 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 Mn 미립자 전구체는 Li가 없는, 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 가열은 최대 온도 및 일정 시간 동안 유지되는 적어도 하나의 하위 중간 온도에서 이루어지는, 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 분위기는 산소가 분위기 내에서 적어도 0.01 내지 0.3 산소 분압의 양으로 존재하는 산화 분위기인, 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 산소 분압이 상기 가열하는 동안 감소되는, 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지(LIBs) 및 그의 제조 방법에 사용하기 위한 개선된 리튬 금속 산화물(LMO) 캐소드 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 LMOs에 관한 것으로, 그 중의 금속은 Ni, Mn 및 Co로 구성된 것이고, Ni는 상기 LMO 중의 상기 금속들의 40 몰% 이상인 LMOs에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지는 과거 수십 년에 걸쳐 휴대용 전자 기기에 사용되어 왔으며, 더욱 최근에는 하이브리드 차량이나 전기 차량에 사용되고 있다. 초기에, 리튬 이온 전지는 먼저 리튬 코발트 산화물 캐소드를 사용하였다. 비용, 독성학적 문제 및 제한된 용량으로 인해, 다른 캐소드 물질들이 개발되어 왔거나 또는 개발 중에 있다.

[0003] 개발되어 상업적으로 사용되고 있는 물질들의 한 부류는 니켈, 망간 및 코발트 중의 2개 이상으로 구성되고, 특히 이들 금속의 3가지 모두가 존재할 때의 리튬 금속 산화물들(LMOs)이다. 이들 물질은 일반적으로 단일의 능면체(rhombohedral) 위상과 층상 구조를 표시하고, 여기서 초기의 높은 비전하 용량(specific charge 용량)(일반적으로 155 내지 170 mAh/g)은 약 4.2 볼트 대 Li/Li^+ 의 전압으로 하전되었을 때 달성되었다. 불행하게도, 이들 물질은 화재를 초래하는 특정 상황 하에서 산소 진화(evolution)와 관련된 짧은 사이클 수명 및 안정성 문제를 겪어 왔다.

[0004] Li/Li^+ 는 리튬 기준 전극의 산화 환원 전위를 나타내고, 이는 관례에 의해 0 볼트로 정의된다. 결과적으로, Li 금속 이외의 양극을 사용할 때, 이들 전압은 이러한 다른 양극과 Li 금속 사이의 전위의 차이를 설명하도록 감소될 것이다. 예시적으로, 완전히 하전된 흑연 양극은 약 0.1 V 대 Li/Li^+ 의 전위를 갖는다. 따라서, 전지 내의 캐소드를 흑연 양극으로 4.25 V 대 Li/Li^+ 로 충전할 때, 전지 전압은 대략적으로 4.15 V일 것이다.

[0005] 사이클 수명은 일반적으로 초기 비용량의 80%인 비용량에 도달하기 전의 사이클(충전-방전)의 수로서 취해진다. 이들 물질에 대한 각각의 사이클은 일반적으로 4.2 볼트 내지 2 볼트이다. 이들 전지는 또한 동일한 물질로 제조되었더라도 하나의 전지 또는 셀에서 또 다른 것까지 성능의 불일치를 겪고 있다.

[0006] 이들 LMOs는 사이클 수명 등의 하나 이상의 특성을 개선시키는 도펀트 또는 코팅제를 함유할 수 있다. 이들은 일반적으로 미국 특허 6,964,828; 6,168,887; 5,858,324; 6,368,749; 5,393,622 및 유럽 특허 공고 EP1295851, EP0918041, 및 EP0944125 및 일본 특허 공고 11-307094에 기재된 것들과 같이 화학양론적이거나 또는 본질적으로 화학양론적이다.

[0007] 이들 리튬 금속 산화물은 미립자 전구체들이 혼합되거나 또는 밀링되고, 이어서 LMO를 형성하는 온도까지 가열되는 고체 상 합성에 의해 제조되어 왔다. 이러한 방법의 예들은 미국 특허 6,333,128; 7,211,237 및 7,592,100에 기재되어 있지만, 미국 특허 7,592,100(7열, 38행 내지 8열, 43행)에 기재된 바와 같이 고체 상 합성 방법들은 단일 상의 층상 물질을 제조하는데 있어서의 어려움 및 매우 작은 크기 입자들에 대한 요건 때문에 바람직하지 못하다.

[0008] 리튬 금속 산화물은 또한 LMO를 형성하는 온도까지 리튬 화합물과 함께 순차로 가열되는 복합 전구체 화합물과 함께 연속적으로 교반된 반응기에서 복합 전구체를 침전시킴으로써 형성되어 왔다. 이들 방법의 예는 미국 특허 7,592,100 및 6,964,828 및 일본국 특허 공고 11-307094에 의해 기재되어 있다. 다른 방법들은 또한 복합 산화

물을 형성하는 열수 방법 및 졸 겔 방법 등으로 기재되고 있다. 이들 방법의 예는 미국 특허 7,482,382 및 유럽 특허 EP0813256에 기재되어 있다.

- [0009] 결과적으로, LMOs는 리튬 함유 화합물들과 혼합되고 LMOs를 형성하도록 충분히 가열되는 연속식 교반 반응기로부터 침전되는 복합 금속 화합물인, "LMO 전구체,"로부터 제조되는 경향이 있다. 이들은 일반적으로 화학적 불균일, 1차 그래인/입자 크기 및 2차 입자 크기 등의 전구체들의 단순한 건조 혼합과 직면한 문제들을 피하기 위해 이러한 방식으로 제조되어 왔다.
- [0010] 불행하게도, 연속식 교반 반응기들은 바람직한 2차 입자 크기를 달성하기 위해 긴 반응 체류 시간을 필요로 하고, 이는 그 시간이 연속적으로 사용되는 것을 배치하는(예, 시간 경과에 따른 2차 입자 크기 성장) 반응 조건 및 LMOs를 생산 규모로 제조하는데 필수적인 큰 탱크로 인해 큰 자본 투자를 변화시킨다. 마찬가지로, 침전 과정의 고유의 제약 때문에, 형성되는 LMOs는 매우 유사하고, 이들은 특히 높은 Ni 함량을 갖는 조성물들에 대해 낮은 캐소드 밀도 및 낮은 안정성을 겪는 LMOs를 형성하는 경향이 있다.
- [0011] 따라서, 높은 전압, 더 높은 에너지 용량, 더 큰 주기성(cyclability) 및 개선된 안정성을 갖는 LIB를 제공하는 LMO 및 LMO의 제조 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다.
- [0012] 발명의 요약
- [0013] 본 발명의 출원인들은 LIB가 개선된 안정성, 더 높은 주기성, 더 높은 에너지 밀도 및 더 높은 작동 전압을 갖게 하는 LMO를 실현하는 LMOs의 제조 방법을 발견하였다.
- [0014] 본 발명의 제1 양태는 리튬 이온 전지 캐소드를 제조하는데 유용한 Li, Ni, Mn, Co 및 산소로 구성된 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법으로서,
- [0015] (a) Li, Ni, Co 및 산소로 구성된 미립자 전구체 및 Ni과 Co가 없는 Mn 미립자 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 제공하는 단계(Ni과 Co를 포함하는 전구체 미립자는 0.1 내지 0.8 마이크로미터의 D50, 0.05 내지 0.3 마이크로미터의 D10, 0.35 내지 1.5 마이크로미터의 D90의 응집되지 않은 1차 입자 크기를 갖고, 어떠한 입자들도 본질적으로 3 마이크로미터를 초과하지 않음),
- [0016] (b) 상기 전구체 혼합물을 응집시켜 Li, Ni, Co 및 산소로 구성된 상기 미립자 전구체 및 상기 Mn 미립자 전구체의 1차 입자들로 구성된 2차 입자들을 형성하는 단계,
- [0017] (c) 상기 2차 입자들을 산소 함유 분위기 하에 리튬 금속 산화물을 형성하는 온도 및 시간까지 가열하는 단계를 포함하는, 리튬 금속 산화물 분말의 제조 방법이다
- [0018] 제1 양태의 방법은 놀랍게도 Ni 함량이 높을 때조차 LMO로부터 제조되는 LIBs의 안정성을 개선시키고, 사이클 수명을 증가시키고, 에너지 용량을 증가시키는 LMO를 형성할 수 있다. 본 발명을 어떤 방식으로든지 제한하지 않고, 최종 1차 입자 크기가 0.5 마이크로미터를 초과하는 입자들의 상당량을 갖는 것의 바람직함과 함께 Ni 및 Co 전구체 크기와 상관 관계가 있다는 발견은 이전에는 달성할 수 없던 특정 1차 입자 크기, 1차 입자 화학적 조성(즉, 더 안전한 구배 구조를 허용함), 2차 입자들의 밀도 및 2차 입자 크기 및 분포를 갖는 제형 LMO를 가능하게 해준 것으로 믿어진다. 이들 모두는 큰 정도까지 LIB의 양호한 속도 능력을 손상시킴 없이 달성된다.
- [0019] 본 발명의 제2 양태는 2차 입자들 내로 응집되는 1차 입자들로 구성된 리튬 금속 산화물이고, 상기 리튬 금속 산화물은 Li, Ni, Mn, Co 및 산소로 구성된 것이고, 상기 리튬 금속 산화물은 벌크 Mn/Ni 비율을 가지며 상기 1차 입자들은 상기 표면 Mn/Ni 비율이 상기 벌크 Mn/Ni 비율을 초과하도록 하는 표면 Mn/Ni 비율을 갖는다.
- [0020] 본 발명의 제3 양태는 2차 입자들 내로 응집되는 1차 입자들로 구성된 리튬 금속 산화물이고, 상기 리튬 금속 산화물은 Li, Ni, Mn, Co 및 산소로 구성된 것이고, 상기 2차 입자들은 최대 약 5%의 공극률을 갖는다.
- [0021] 본 발명의 제4 양태는 2차 입자들 내로 응집되는 1차 입자들로 구성된 리튬 금속 산화물이고, 상기 리튬 금속 산화물은 Li, Ni, Mn, Co 및 산소로 구성된 것이고, 상기 2차 입자들은 10 내지 35 마이크로미터의 D50, 6 내지 10 마이크로미터의 D10, 20 내지 45 마이크로미터의 D90을 가지며, 어떠한 입자들도 본질적으로 100 마이크로미터를 초과하지 않는다. 본 발명의 LMOs는 분무 건조에 의해 형성되는 것과 같이, 가열 시에 그들의 구조를 유지하는 구형 2차 입자들을 제조할 수 있고, 가열 후에 상기 2차 입자들을 분리하기 위해 완만하게 분쇄되는 것으로 밝혀지고 있다. 바람직한 구현예에서, 본질적으로 구형 직경과 등가인 약 5 마이크로미터 미만의 어떠한 2차 입자들도 없는 것이 바람직하다. 예를 들면, 이는 파열된 2차 입자들의 형성 및 개별적인 1차 입자들의 존재를 피하고, 이들은, 예를 들면, 사이클 수명을 감소시키는 것으로 믿어진다.

- [0022] 본 발명의 제5 양태는 이전의 양태들 중의 어느 하나의 리튬 금속 산화물의 리튬 금속 산화물 층 및 금속 호일에 부착된 리튬 금속 산화물 이외의 다른 리튬 금속 캐소드 물질을 포함하는 캐소드이다. 놀랍게도 본 발명의 LMO를 사용할 때, 특히 본 발명의 제3 및 제4 양태의 특성들을 나타내는 것들인 고도로 치밀한 캐소드들은 속도 성능 등의 다른 바람직한 전기 특성들에 해로운 영향을 미치지 않고 전기 용량의 실질적인 증가를 허용하도록 제조될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 특정 구현예에서, 본 발명의 제4 양태의 LMO는 응집되지 않은 LMO(즉, 개별적인 1차 입자들)의 더 적은 양과 혼합된다. 또 다른 구현예에서, 상기 LMO는 리튬 금속 인산염과 같은 리튬 금속 캐소드 물질과 혼합되고, 이는 놀랍게도 양호한 전기 화학적 성능 및 심지어 추가의 개선된 안정성 성능을 실현시킨다.
- [0023] 도면의 간단한 설명
- [0024] 도 1은 본 발명의 리튬 금속 산화물의 2차 입자의 단면의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0025] 도 2는 본 발명의 리튬 금속 산화물의 2차 입자의 단면의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0026] 발명의 상세한 설명
- [0027] 예시적으로, 리튬 금속 산화물 벌크 화학은 화학식으로 나타낸다:
- [0028] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$
- [0029] 식에서 $0.8 < x < 1.15$, y 는 1이고 상기 금속은 Ni, Co 및 Mn으로 구성되어 있다. 바람직하게는, x 는 $0.85 < x < 1.1$ 또는 $0.9 < x < 1.05$ 이다. 놀랍게도, Li의 약간의 결핍은 특히 높은 Ni 농도가 존재할 때(예, Ni이 0.55 또는 그 이상일 때) 바람직할 수 있음이 밝혀졌다. Li는 전기 내에서 사용 시에(즉, 충전 시에) Li의 양은 단지 주어진 Li 으로부터 감소되고, 충전 시에 Li은 상기 화학식의 양 가까이 증가되는 것이 이해된다.
- [0030] 바람직한 구현예에서, Ni, Mn 및 Co의 양은: $\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b$ 로 표현되고, 식에서 $0.1 \leq a \leq 0.9$ 및 $0 \leq b \leq 0.8$. 바람직한 구현예에서 a 및 b 는 $0.1 \leq a \leq 0.4$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 이고, 심지어 더욱 바람직하게는 $0.1 \leq a \leq 0.25$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.25$. 바람직한 구현예에서, Ni/(Co+Mn)의 비율은 0.5 내지 9이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이다.
- [0031] LMOs는 또한 하나 이상의 특성을 개선시키는 소량의 도펀트를 함유하고, 단 일 예는 불소 또는 다른 금속들인 것이 이해된다. 예시적인 도펀트 금속들은 Al, Ti, Mg, Ca, In, Ga, Ge, Si, 또는 이들의 조합물을 포함하지만, 이들로만 제한되지 않는다. 마찬가지로, 리튬 금속 산화물들은 또한 상기 도펀트 금속의 산화물 등과 같이 도핑된 후 하나 이상의 특성을 개선시키기 위해 다양한 코팅제로 코팅될 수 있다. 그러한 도펀트들은 일반적으로 상기 도펀트 금속들의 10%의 양으로 존재하고 Ni, Mn 및 Co는 LMO 중에 존재한다.
- [0032] LMOs는 일반적으로 3 내지 4.3V 또는 4.5V 볼트에서 0.1의 C 속도에서 방전되었을 때 적어도 약 150 내지 210 mAh/g의 일반적인 형성 방법에 의해 4.3V 또는 4.5V 볼트로 초기에 충전된 후의 비 용량을 나타낸다. 1의 C 속도는 상기 전압들 사이에서 1시간 후에 충전되거나 또는 방전되는 것을 의미하고, C/10은 충전 또는 방전이 10 시간과 동일한 경우의 속도이고, 10C 속도는 6분과 동일하다.
- [0033] X-선 회절에 의해 분석된 LMOs의 벌크 결정질 구조는 본질적으로 Delmas, C. 등, Solid State Ionic 34(1981) 165-169 및 Jarvis, K.A. 등, Chem. Mater. 2011, 23, 3614-3621 respectively에 기재된 바와 같이 단일 O3 상(즉, R-3m 스페이스 그룹)을 나타낸다.
- [0034] 반복하기 위해 출원인들은 심지어 높은 농도의 Ni를 갖는 LMOs에 대해 우수한 용량, 사이클 수명, 안정성을 갖는 LMOs를 형성하는 방법을 발견하였다. 특히, Ni, Co 및 Mn으로 구성된 LMOs의 1차 입자의 형성은 적어도 부분적으로 Ni 및 Co 전구체들의 전구체 크기 및 가열 시에 초기의 Ni 및 Co 함유 화합물 내로 Mn의 흡수에 의해 조절되는 것으로 믿어진다. 이는 LMOs가 침전 공정들과 같은 다른 공정들로부터 제조될 때 일반적인 과장된 입자 성장 및 LMO 1차 입자들의 힘든 소결 및 2차 입자들 사이의 힘든 소결 및 더 큰 2차 입자들의 파쇄의 회피를 허용하고 있다. 이러한 발견은 이제 상기 바람직한 특성들을 갖는 LMOs의 형성을 가능하게 하고 있다.
- [0035] LMO를 형성하기 위해, 전구체 미립자 혼합물은 가열되어 LMO를 형성한다. 상기 전구체 혼합물은 Ni와 Co가 없는 Mn 미립자 전구체 및 Li, Ni, Co 및 산소로 구성된 미립자 전구체로 구성되어 있다. Mn 미립자 전구체는 벌크 조성에 바람직한 Ni 및 Co의 양의 흔적량 또는 최대 약 5 몰% 등과 같이 Ni 및 Co의 소량을 함유할 수 있지만, 바람직하게는 본질적으로 어떠한 Ni 또는 Co도 Mn 미립자 전구체 내에 존재하지 않는 것이 이해된다. 마찬가지로, 상기 Mn 미립자 전구체는 또한 Li이 없는 것이 바람직하다. 상기 Mn 미립자 전구체는 바람직하게는

산소를 함유한다.

- [0036] 예시적인 Mn 미립자 전구체들은 수산화물, 산화물, 탄산염, 상기한 것들의 수화된 형태 또는 이들의 둘 이상의 조합물을 포함한다. 바람직하게는, Mn 특정 전구체는 망간(II) 산화물, 망간(III) 산화물, 망간(II, III) 산화물, 망간 탄산염 또는 이들의 조합물이다. 더욱 바람직하게는, Mn 특정 전구체는 망간(III) 산화물 또는 망간 탄산염이다.
- [0037] 전구체 미립자 혼합물은 또한 Li, Ni, Co 및 산소로 구성된 미립자 전구체를 함유한다. Li를 갖는 미립자 전구체는 혼적량 이외의 임의의 다른 금속이 없는 것이 바람직하다. Ni 및 Co를 갖는 임의의 전구체는 상기 Mn 미립자 전구체에 대해 기재된 바의 방식으로 Mn 및 Li의 혼적량을 함유할 수 있다.
- [0038] 바람직한 구현예에서, 상기 전구체 미립자 혼합물은 Ni 미립자 전구체, Co 미립자 전구체 및 Li 미립자 전구체로 구성되어 있고, 상기 Mn 미립자 전구체는 이들 미립자 전구체들 각각이 임의의 다른 미립자 전구체들 내에 금속을 함유하는데 실패한 경우이다. 또 다른 바람직한 구현예에서, 상기 전구체 혼합물은 Ni 및 Co 함유 미립자 전구체, 및 Li 미립자 전구체로 구성되어 있고, 상기 Mn 미립자 전구체는 이들 미립자 전구체들 각각이 임의의 다른 미립자 전구체들 내에 금속을 함유하는데 실패한 경우이다.
- [0039] Li, Ni, Co 및 산소로 구성된 전구체는 수산화물, 산화물, 탄산염, 상기한 것들의 수화된 형태 또는 이들의 둘 이상의 조합물을 포함할 수 있다. 예시적인 적절한 전구체는 예를 들면 리튬 탄산염, 니켈 수산화물, 니켈 탄산염 수산화물 사산화물, 코발트 수산화물, 및 니켈 코발트 수산화물[NiCo(OH)₂]을 포함한다.
- [0040] Ni 및 Co로 구성된 미립자 전구체는 1차 입자 크기 및 치수 분포를 가져야 하고, 이는 중간 크기(D50), D10, D90 및 최대크기 제한으로 주어진다. 그 크기는 마이크로그래픽 기술로 측정될 수 있는 부피 단위의 등가의 구형 직경이지만, 바람직하게는 낮은 고체 부하에서 액체 중의 고체의 분산액을 사용하는 레이저 광 산란 방법에 의해 측정된다. D10은 입자들의 10%가 부피 단위로 더 작은 크기를 갖는 경우의 크기이고, D50은 입자들의 50%가 더 작은 크기를 갖는 경우의 크기이며, D90은 입자들의 90%가 더 작은 크기를 갖는 경우의 크기이다.
- [0041] 여전히 다른 바람직한 결과를 실현하면서 고도로 충전된 2차 입자들(낮은 공극률을 갖는 응집된 1차 입자들)을 갖는 LMOs를 형성하기 위해 Ni 및 Co를 함유하는 미립자 전구체들을 갖는 것이 필수적인 것으로 밝혀졌다.
- [0042] Ni 및 Co를 갖는 전구체 미립자의 D50은 일반적으로 약 0.1 내지 0.8 마이크로미터이고, D10은 0.05 내지 0.3이며, D90은 0.35 내지 1.5 마이크로미터이고, 단, 본질적으로 어떠한 입자들도 약 3, 약 2.5 또는 심지어 약 2 마이크로미터(또한 D100으로서 지칭됨)를 초과하지 않는다. 제한 없이, 예를 들면, 2차 입자들의 상기 개선된 충전을 실현하고 입자 표면에 더 큰 Mn을 갖는 구배 구조를 실현하도록 크기로 0.5 마이크로미터를 초과하는 입자들의 유효량을 갖는 것이 중요한 것으로 믿어진다. 바람직하게는 D90은 0.45, 0.5 또는 0.55 내지 1.4, 1.2 또는 1 마이크로미터이다. 그러나, 너무 많은 입자들이 약 2 마이크로미터를 초과하는 경우, 전기 화학적 성능이 저하되는 것으로 보이거나 또는 가공의 용이성이 저하되는 것으로 보인다.
- [0043] 상기 Mn 미립자 전구체는 최종 LMO 1차 입자 크기에 대해 실질적인 영향을 미치지 않는 것으로 보이더라도, 그것은 일반적으로 너무 크지 않은 크기여야 하며, LMO를 형성하기 위해 요구되는 가열 온도 및 시간은 너무 커서 비실용적일 수 없거나 또는 바람직한 LMO를 형성하는데 실패하지 않아야 한다. 일반적으로, D50은 약 0.2 내지 약 1.5 마이크로미터이고, D10은 약 0.05 내지 약 1 마이크로미터이며, D90은 약 0.4 내지 약 5 마이크로미터이고, D100은 약 1 내지 약 10 마이크로미터이다. 바람직하게는, D10은 0.01 내지 0.8, 0.5, 0.2 또는 0.1이고, D50은 0.2 내지 1.3, 1.1, 1, 0.8, 0.5 또는 0.4이며, D90은 0.45, 0.5 또는 0.55 내지 4, 3 또는 1이고, D100은 9, 7, 5, 3 또는 2이다. 바람직한 구현예에서 전구체 혼합물의 모든 미립자들은 Ni 및 Co를 갖는 전구체 미립자들에 대해 주어진 상기 1차 입자 크기 및 크기 분포를 갖는다.
- [0044] 미립자 전구체들의 입자 크기 및 크기 분포는 임의의 적절한 방법에 의해 형성될 수 있지만, 일반적으로 공지된 밀링(milling) 기술과 같은 적어도 일부 분쇄를 필요로 한다. 밀링은 예를 들면 건식 밀링, 습식 밀링, 제트 밀링 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 밀링은 각각의 전구체 미립자에 대해 별도로 수행될 수 있고, 이후로 공지된 블렌딩 방법에 의해 적절한 비율로 블렌딩될 수 있다. 볼 밀, 수평 및 수직 매질 밀, 진동 밀 및 아트라이터(attritor) 밀 등의 밀링 장치가 사용될 수 있다. 밀링은 바람직한 입자 크기 및 크기 분포를 실현하기 위해 연속 밀링 단계로 수행될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 전구체 미립자 물질 모두는 동시에 밀링된다.
- [0045] 밀링은 바람직하게는 액체 중에서 수행된다. 액체는 낮은 점도(예, 약 100 센티푸아즈 미만)를 갖는 임의의 것일 수 있고, 분무 건조 등의 기술에 의해 용이하게 제거될 수 있다. 상기 액체는 케톤, 알칸, 에테르, 알콜, 에

스테르, 등의 유기 액체일 수 있다. 바람직하게는, 상기 액체는 알콜(예, 에탄올, 부탄올, 프로판올 및 메탄올) 또는 물 등의 극성 용매이다. 바람직하게는, 상기 액체는 물이다.

[0046] 액체 중에서 밀링될 때, Ni과 Co로 구성된 미립자 전구체들은 일반적으로 액체 중에서 가장 부분적으로 가용성이다. 바람직하게는 용해도의 양은 액체 중에서 최대 약 5%, 더욱 바람직하게는 최대 약 2% 및 가장 바람직하게는 최대 약 1 중량% 가용성이다. 또한, 용해도는 액체 중에서 밀링될 때 임의의 다른 전구체 물질에 대해서와 동일한 것이 바람직할 수 있다.

[0047] 바람직한 구현예에서, 밀링은 존재하고 있는 각각의 미립자 전구체와 함께 물 속에서 수행된다. 이러한 특정 구현예에서 미립자 전구체들 모두가 물 속에서 동시에 밀링될 때, 복수개의 산성 기들을 갖는 유기 분자를 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 이들의 사용은 놀랍게도 예를 들면 물 속에서 중량 단위로 최대 50% 고체 부하를 갖는 슬러리의 밀링을 허용한다. 유기 분자 또는 분산제는 예를 들면 다가 산일 수 있다. 예시적인 다가 산은 폴리 아크릴산(2000 내지 100,000의 일반적인 분자량), 폴리 메타크릴산, 폴리스티렌 술폰산 등을 포함한다.

[0048] 분산제의 양은 일반적으로 여전히 낮은 점도를 가지면서 높은 고체 부하(예, 중량 단위로 약 40% 또는 45% 고체 부하를 초과함)에서 작은 입자 크기까지 밀링을 허용하는데 유용한 임의의 양이고, 겔화되지 않는다(즉, 약 10,000 센티푸아즈 미만이지만, 바람직하게는 약 5000 또는 심지어 2000 센티푸아즈 미만임). 일반적으로, 분산제의 양은 가능한 한 적고 일반적으로 슬러리의 총량의 최대 약 5%, 3%, 2% 또는 1% 내지 적어도 약 0.01%이다.

[0049] 밀링을 사용할 때 특정 밀, 매질, 시간 및 특정 파라미터들은 세라믹 분야에 용이하게 공지된 것들과 같이 임의의 적절한 것일 수 있다. 일반적으로, 상기 매질은 예를 들면, 카바이드 매질(SiC, Co의 존재 또는 부재 하의 WC, Co의 존재 또는 부재 하의 혼합 금속 카바이드), ZrO_2 , Al_2O_3 및 이들의 조합물을 포함하여 상업적으로 입수할 수 있는 것들 중의 임의의 것일 수 있다. 바람직한 매질은 이트리아 안정화된 지르코니아이다.

[0050] 일단 전구체 혼합물이 제공되면, 미립자들은 응집되어 2차 입자들을 형성한다. 상술한 바와 같이, 상기 전구체 혼합물은 블렌딩되어 혼합물을 형성할 수 있거나 또는 건조 상태로 또는 액체 중에서 별도로 밀링되고 이어서, 동시에 조합될 수 있다. 상기 전구체 혼합물이 건식으로 제공되는 경우, 2차 입자들로의 응집은 예를 들면 Hosokawa Micron Ltd에서 시판중인 메카노퓨전(mechanofusion) 등의 방법에 의해 건식으로 수행될 수 있다. 바람직하게는, 미립자 전구체들 각각은 액체 내로 분산되어 슬러리를 형성하고, 이어서 분무 건조, 동결 건조, 초임계(super critical) 건조 등의 기술에 의해 건조된다. 바람직하게는, 응집은 전구체 혼합물의 수성 슬러리의 분무 건조에 의해 수행된다.

[0051] 액체로부터 분무 건조될 때, 고체 부하는 중량 단위로 적어도 10%, 더욱 바람직하게는 적어도 20%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 30%, 및 가장 바람직하게는 적어도 40% 고체 부하이고 겔화 없이 또는 액체가 너무 점성이어서 분무 건조기 내로 용이하게 펌프될 수 없는(예, 500,000 센티푸아즈를 초과) 경우에 임의의 달성할 수 있는 양인 것이 바람직하다.

[0052] 2차 입자들을, 특히 분무 건조에 의해 형성할 때, 상기 전구체 입자들이 상기 크기를 가질 때, 가열 시에 LMO 내로 형성될 때의 2차 입자들이 본질적으로 어떠한 유리 1차 입자들도 갖지 않는다는 것을 누구나 깨달을 수 있는 것으로 밝혀지고 있다. 다시 말하자면, 가열될 때의 2차 입자들이 파쇄에 실패하고, 그에 따라, 여전히 양호한 충전 및 방전 속도 능력을 유지하면서 낮은 표면적, 넓은 크기 분포를 갖는 LMO의 형성을 허용하는 것으로 밝혀지고 있다.

[0053] 바람직한 2차 입자 크기 및 크기 분포들(마이크로미터의 부피 등가 구면 직경)은 2차 입자들이 10 내지 35 마이크로미터의 D50, 6 내지 10 마이크로미터의 D10, 20 내지 45 마이크로미터의 D90을 갖고 어떠한 입자들도 본질적으로 약 5 마이크로미터 미만이 아닐 때이다. 바람직하게는, D50은 12 또는 15 내지 약 30 마이크로미터이고, D90은 약 25 내지 약 40 마이크로미터이다. 상기 입자 크기 및 크기 분포는 현미경, 체질, 또는 광 산란 기술 등의 공지된 기술에 의해 결정될 수 있다.

[0054] 상기 2차 입자들이 형성된 후, 그 입자들은 산소 함유 분위기에서 일정 온도까지 가열된다. 특정 최종 또는 최대 온도는 바람직한 화학적 조성(즉, Ni, Mn 및 Co의 양)에 따라 변화할 수 있다. 일반적으로, 상기 최대 온도는 약 890°C 내지 약 970°C이다. 바람직하게는, 상기 온도는 930°C 내지 960°C이다.

[0055] 입자들이 최대 온도에서 유지되는 시간은 일반적으로 적어도 약 5 분 내지 약 10 시간이지만, 그 시간은 15 분 또는 30 분 내지 7.5 시간 또는 5 시간인 것이 바람직하다. 훨씬 더 긴 시간은 더 큰 1차 입자들 및 때때로 과

장된 입자 성장을 유발하는 경향이 있는 반면에, 더 낮은 온도는 바람직한 2차 입자 마이크로구조(예, 낮은 공극률 2차 입자들)를 형성하는데 실패하는 것으로 밝혀지고 있다.

- [0056] 상기 가열은 가열하는 동안 더 낮은 온도를 유지할 수 있다(즉, 더 낮은 중간 온도가 유지된다). 이들은 예를 들면 혼합물 전반의 온도의 불균일성, 바람직하지 못한 성분들(예, 유기 물질 또는 전구체의 산화물로의 분해)의 제거 또는 최종 리튬 금속 산화물을 제조하는데 유용한 바람직한 중간 상들의 형성을 보장하도록 수행될 수 있다. 일반적으로, 그러한 중간 온도는 약 250℃ 내지 850℃로 발생한다. 상기 중간 온도들 중의 적어도 하나는 바람직하게는 적어도 400℃, 500℃ 또는 600℃ 내지 최대 약 800℃, 750℃ 또는 700℃이다. 이들 온도에서 시간은 상기 최대 또는 최종 온도에 대해 기재된 것들과 유사하다.
- [0057] 상기 가열은 바람직한 리튬 금속 산화물을 달성하면서 실질적인 어떠한 가열 또는 냉각 속도를 가질 수 있다. 일반적으로 가열 속도는 적어도 0.1℃/분 내지 250℃/분이다. 더욱 일반적인 속도는 1℃/분 또는 5℃/분 내지 50℃/분 또는 20℃/분의 순서이다.
- [0058] 상기 가열은 산소 함유 분위기에서 발생하지만, 놀랍게도 주로 산소 또는 순수한 산소로 구성된 분위기는 바람직하지 않고, 원하는 것보다 적은 리튬 금속 산화물을 형성하는 경향이 있는 것으로 밝혀지고 있다. 산소 함유 분위기는 바람직하게는 적어도 약 0.1 내지 0.3 또는 0.25 분위기(atm)의 산소 분압을 갖는다. 그 분위기는 동적일 수 있더라도(예, 유동), 그 분위기는 바람직하게는 정적이다. 바람직한 구현예에서, 그 분위기는 더 낮은 중간 온도에 이르기까지 흐를 수 있고, 이어서 최대 온도에 이르기까지 정적일 수 있다. 마찬가지로, 상기 산소 분압은 가열 시에 감소될 수 있다.
- [0059] 상기 방법은 훨씬 더 증진된 안정성 성능과 더불어 높은 농도의 Ni를 함유하는 리튬 금속 산화물의 형성을 가능케 하고 있고, 이는 구배 구조를 갖는 1차 입자들과 함께 그러한 리튬 금속 산화물을 형성하는 새롭게 발견된 능력으로 인한 것으로 믿어진다. 특히, 본 발명자들은 2차 입자들 내로 응집되는 1차 입자들로 구성된 리튬 금속 산화물을 발견하였고, 상기 리튬 금속 산화물은 Li, Ni, Mn, Co 및 산소로 구성된 것이고, 상기 리튬 금속 산화물은 벌크 Mn/Ni 비율을 갖고 상기 1차 입자들은 표면 Mn/Ni 비율이 상기 벌크 Mn/Ni 비율을 초과하도록 하는 표면 Mn/Ni 비율을 갖는다.
- [0060] 상기 벌크 Mn/Ni 비율은 LiMO_2 의 바람직한 조성이고, 원소 조성을 결정하기 위한 벌크 분석 기술에 의해 결정될 수 있다. 1차 입자들의 표면 Mn/Ni 비율은 X-선 광전자 분광학(XPS)에 의해 결정된다. 즉, 상기 표면 Mn/Ni 비율은 분말 샘플의 표면 비율의 평균이고, 이후에 평균화되는 개별적인 1차 입자의 구배 조성의 측정은 아니다. 상기 XPS 기술은 이하에 추가로 기재된다.
- [0061] 상기 표면 Mn/Ni 비율은 적어도 1%, 2% 또는 심지어 5% 이상 내지 상기 벌크 Mn/Ni 비율을 초과하는 최대 약 20%인 것이 바람직하다. 언급된 바와 같이, 상기 표면 Mn/Ni 비율은 상기 리튬 금속 산화물의 Ni 농도가 클 때, 안정성의 놀라운 개선 때문에 더 큰 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 $\text{Ni}/(\text{Mn}+\text{Co})$ 몰비가 0.5 내지 3(리튬 금속 산화물을 제조할 때 벌크 화학 또는 바람직한 화학)일 때 그러한 Mn/Ni 비율을 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 그러한 $\text{Ni}/(\text{Mn}+\text{Co})$ 몰비는 0.75 내지 2이다.
- [0062] 상기 리튬 금속 산화물의 1차 입자 크기는 Ni 및 Co 함유 전구체 미립자 크기와 상관 관계인 것으로 밝혀지고 있다. 이와 같이, 상기 표면 Mn/Ni 비율을 나타내는 리튬 금속 산화물은 가열하는 동안 약간의 입자 성장을 허용하는 이들 전구체에 대해 상기 크기와 유사한 크기를 갖는다. 일반적으로, 상기 1차 입자 크기는 상기 Ni 및 Co 미립자 전구체 크기 또는 본질적으로 동일한 크기의 20%, 10% 또는 5% 이내이다.
- [0063] 그러한 크기, 특히 상기 표면 Mn/Ni 비율로 결합된 더 큰 1차 입자들의 크기는 제한 없이 실질적으로 다른 바람직한 성능 특성들을 감소시키지 않으면서 심지어 높은 Ni 농도를 갖는 그러한 리튬 금속 산화물의 개선된 안정성에 기여하는 것으로 믿어진다. 상기 구배는 다시 제한 없이 Ni 및 Co 산화물 미립자 상의 초기 형성으로 인한 것이고, 이는 이어서 상기 구배로 이어지는 더 큰 입자들 내로 Mn 확산이 있어야 하는 것으로 믿어진다.
- [0064] 또한 리튬 금속 산화물은 2차 입자들 내로 응집되는 1차 입자들을 갖는 본 발명의 방법에 의해 형성될 수 있는 것이 밝혀지고 있으며, 상기 리튬 금속 산화물은 Li, Ni, Mn, Co 및 산소로 구성된 것이고, 상기 2차 입자들은 최대 약 5%의 공극률을 갖는다. 바람직하게는, 상기 공극률은 최대 약 4, 3 또는 심지어 2%이다.
- [0065] 상기 방법은 상기한 바와 같이 가열될 때 결과의 리튬 금속 산화물 크기가 서로 상관 관계에 있다는 발견과 결합하여 Ni 및 Co 미립자 전구체의 입자 크기를 사용하기 때문에, 과장된 입자 성장 없이 낮은 공극률을 갖는 2차 입자들이 형성될 수 있다. 2차 입자들이 낮은 공극률을 갖더라도, 상기 리튬 금속 산화물은 여전히 양호한

비 용량 및 양호한 속도 능력을 나타낼 수 있다.

- [0066] 낮은 공극률 2차 입자들을 갖는 리튬 금속 산화물은 반드시 그럴 필요는 없지만 상기한 표면 Mn/Ni 비율을 가질 수 있다. 그러나, 그러한 입자들은 상기 Mn/Ni 비율을 갖는 리튬 금속 산화물에 대해 기재된 비율 및 다른 속성들 각각을 갖는 것이 바람직하다.
- [0067] 바람직한 구현예에서, 리튬 금속 산화물은 상기 방법을 사용할 때 가열 시에 파쇄되지 않는 2차 입자들 내로 형성될 수 있는 것으로 밝혀지고 있다. 상기 리튬 금속 산화물이 그러한 2차 입자 크기를 가질 때, 개선된 사이클 수명을 갖는 리튬 금속 산화물이 형성될 수 있다. 그러한 2차 크기 및 형상은 본질적으로 상기한 분무 건조된 2차 입자들에 대해 주어진 것과 동일하다. 놀랍게도, 상기 방법은 상기 리튬 금속 산화물 2차 입자들 자체가 양호한 기계적 무결성을 갖기 때문에 이들의 치밀한 상관 관계를 허용하지만, 실질적으로 함께 소결되지 않고, 따라서 그렇게 소결될 때 2차 입자들 자체를 파쇄하지 않고 용이하게 깨져 있다(리튬 금속 산화물의 최종 분쇄).
- [0068] 일반적으로 상기 2차 입자 크기를 갖는 리튬 금속 산화물은 약 $0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 바람직하게는 최대 약 0.6, 0.5 또는 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 적어도 약 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 표면적을 갖는다. 마찬가지로, 상기 리튬 금속 산화물은 상기 리튬 금속 산화물의 이론적 밀도의 적어도 약 40%의 탭 밀도를 나타내고, 이는 이후에 추가로 기재되는 금속 호일 상에 캐소드 층을 형성할 때 매우 바람직하다. 일반적으로, 상기 탭 밀도는 바람직하게는 적어도 약 1.15이다. 바람직하게는 상기 탭 밀도는 적어도 약 1.5, 1.75, 2 또는 심지어 2.1 g/cc이다.
- [0069] 표면 Mn/Ni 비율 또는 낮은 공극률 2차 입자들을 갖는 상기 리튬 금속 산화물은 바람직하게는 마찬가지로 방금 기재된 2차 입자 크기를 갖는다.
- [0070] 본 발명의 방법에 의해 제조된 LMO 또는 본 발명의 임의의 LMO는 종래의 바인더 및 공정들을 사용하여 LMO를 금속 호일에 접착시킴으로써 캐소드 내로 형성될 수 있다.
- [0071] 예시적으로, 본 발명의 상기 리튬 금속 산화물은 단독으로 또는 당업계에 공지된 것들(예, 리튬 금속 인산염, 니켈 코발트 알루미늄 산화물 또는 니켈 및 망간으로 구성된 다른 산화물)과 같은 또 다른 전지 캐소드 물질과 함께 사용될 수 있다. 특정 구현예에서, 본 발명의 리튬 금속 산화물들 중의 임의의 것, 특히 상기 2차 입자 크기를 갖는 것은 본질적으로 유리 1차 입자들로 구성되고 어떠한 2차 입자들도 없는 리튬 금속 산화물과 혼합되고, 상기 1차 입자 크기 및 크기 분포는 본질적으로 본원에 기재된 상기 1차 입자들에 대해 기재된 것과 동일하다.
- [0072] 또 다른 구현예에서, 본 발명의 LMOs는 당업계에 공지된 것들 및 특히 리튬 알루미늄 코발트 산화물 또는 리튬 금속 인산염과 같은 또 다른 리튬 금속 캐소드 물질과 혼합된다. 놀랍게도 높은 Ni 함량을 갖는 LMOs를 갖는 리튬 이온 전지(예, Ni이 리튬 이외에 LMO 내의 금속들의 50 몰%의 양으로 존재한다)는 심지어 안정성에서 추가의 개선과 더불어 전기 화학적 성능의 현저한 감소 없이 리튬 금속 인산염과 혼합될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 상기 리튬 금속 인산염은 바람직하게는 상기 금속이 전이 금속으로 구성되고, 추가로 알칼리 금속으로 구성될 수 있는 경우의 것이다. 바람직하게는 상기 금속은 Mn, Co, Fe일 수 있고, 단 이들은 Mg과 같이 소량의 알칼리 금속으로 도핑되는 것이다. 바람직하게는, 상기 전이 금속은 주로 Mn(예, Li 이외의 금속들의 50 몰%를 초과함)이다. 이들 바람직한 리튬 금속 인산염들의 예는 발명자 Shrikant Khot를 갖는 동시 계류중인 출원, 즉 참고 문헌으로 본원에 인용된 PCT/US13/029597에 의해 기재되어 있다.
- [0073] LMOs는 균일한 혼합물이 형성되도록 허용하기 위해 용매 속에 혼합된다. 상기 용매는 당업계에 공지된 것들과 같이 임의의 적절한 용매일 수 있고, 일반적으로 낮은 물 함량(예, 500 ppm 이하 및 바람직하게는 100, 50, 10 미만 또는 심지어 1 ppm)을 갖는 극성 및 무극성 유기 용매들이다. 유용한 용매들의 예는 n-메틸 피롤리돈(NMP) 및 아세톤 등의 유기 용매 및 물 등의 극성 용매 및 Jin Chong, 등, *Journal of Power Sources* 196(2011) pp. 7707 - 7714에 기재된 것들을 포함한다.
- [0074] 고체(예, 리튬 금속 산화물)의 양은 임의의 유용한 양일 수 있다. 일반적으로 그 양은 용매의 부피의 10% 내지 90%이고, 적어도 20% 또는 30% 내지 최대 80% 또는 70%일 수 있다.
- [0075] 일반적으로, 상기 혼합은 배플의 존재 또는 부재 하에 단순한 패들 믹서 등의 임의의 전단하에 이루어지거나 또는 고 전단 믹서(예, 콜로이드 밀)가 사용될 수 있다. 일반적으로, 상기 전단 속도는 최대 약 5000 sec^{-1} 이고, 일반적으로 약 1 sec^{-1} 내지 약 1000 sec^{-1} 이다. 다른 호일 상으로 슬러리를 주조하는데 유용한 공지된

첨가제들, 예컨대 적절한 분산제, 윤활제, 바인더 및 물 소거제가 이용될 수 있다.

- [0076] 상기 혼합은 바람직한 결과가 달성될 수 있도록 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염을 충분히 분산시키는 시간 동안 수행된다. 일반적으로 상기 시간은 몇 분 내지 며칠이나 또는 몇 시간과 같이 예측 가능한 임의의 시간일 수 있다.
- [0077] 이어서, 상기 혼합물은 알루미늄, 탄소 코팅된 알루미늄, 에칭된 알루미늄, 니켈, 구리, 금, 은, 백금, 및 상기한 것들의 합금 또는 이들의 조합물과 같이 전지 내의 전극을 제조하는데 유용한 금속 호일 상으로 코팅되고, Hsien-Chang Wu 등, *Journal of Power Sources* 197(2012) 301 - 304페이지에 기재된 것들을 포함한다.
- [0078] 상기 슬러리의 코팅은 당업계에 공지된 것들과 같이 임의의 유용한 기술에 의해 행해질 수 있다. 일반적으로, 사용된 상기 방법은 원하는 갭으로 주조되는 독터 블레이드(doctor blade)이다.
- [0079] 이어서, 상기 용매는 제거되어 캐소드를 형성한다. 상기 제거는 가열의 존재 또는 부재 하에, 정적인 또는 유동 공기 하에 또는 건조 공기, 불활성 분위기(질소 또는 비활성(noble) 기체와 같은 불활성 기체) 또는 진공과 같은 다른 적절한 분위기 하에 증발과 같은 임의의 적절한 방법일 수 있다. 가열이 이용되는 경우, 그 온도는 사용된 특정 용매에 대해 유용한 임의의 것일 수 있고, 30℃ 내지 500℃일 수 있지만, 바람직하게는 50 내지 150℃이다. 상기 시간은 몇 분 내지 며칠 또는 몇 시간 등의 임의의 적절한 시간일 수 있다. 상기 가열은 저항, 대류, 전자파, 유도 또는 임의의 공지된 가열 방법 등의 임의의 유용한 가열일 수 있다.
- [0080] 일 구현예에서, 용매가 제거된 후, 상기 캐소드는 가압에 추가로 적용된다. 많은 경우에 이러한 가압은 상기 금속 호일 상의 캐소드 코팅의 밀도를 추가로 증가시키기 위한 당업계의 캘린더링이라 지칭된다. 일반적으로, 캘린더링은 균일한 두께를 갖는 캐소드를 실현할 정도로 설정된 갭을 갖는 롤 프레스를 통해 캐소드를 가압함으로써 수행된다. 상기 캐소드는 코팅의 작용에 따라 변화하는 갭 또는 동일한 갭으로 여러 번 롤 프레스를 통해 통과될 수 있다. 일반적으로, 상기 압력은 최대 약 250 MPa이고, 바람직하게는 최대 약 180, 170 또는 160 MPa 내지 적어도 약 10 MPa일 수 있는 일부 낮은 압력이다.
- [0081] 본 발명의 리튬 금속 산화물(2차 입자 크기 및 상기한 바의 방법에 의해 얻을 수 있는 임의의 다른 속성)을 이용하는 바람직한 구현예에서, 금속 호일 상의 코팅은 약 3 또는 3.5 g/cc 내지 약 4 g/cc의 밀도를 갖는다.
- [0082] 본 발명의 LMOs 중의 어느 하나를 갖는 캐소드로 구성된 LIBs는 임의의 적절한 디자인을 가질 수 있다. 그러한 전지는 일반적으로 상기 캐소드 외에, 양극, 상기 양극과 캐소드 사이에 배치된 다공성 분리기, 및 상기 양극 및 캐소드과 접촉 중인 전해질 용액을 포함한다. 상기 전해질 용액은 용매 및 리튬 염을 포함한다.
- [0083] 적절한 양극 물질들은 예를 들면, 천연 또는 인공 흑연, 탄화된 피치, 탄소 섬유들, 흑연화된 메소상 미소구들, 페네이스 블랙, 아세틸렌 블랙, 및 다른 흑연화된 물질과 같은 탄소질 물질을 포함한다. 적절한 탄소질 양극 및 이들을 제조하는 방법들은 예를 들면, 미국 특허 7,169,511에 기재되어 있다. 다른 적절한 양극 물질들은 Si, Sn, 또는 Sb와 같은 물질뿐만 아니라 리튬 금속, 리튬 합금, 리튬 티탄산염과 같은 다른 리튬 화합물들 및 TiO_2 , SnO_2 및 SiO_2 와 같은 금속 산화물을 포함한다. 상기 양극은 하나 이상의 적절한 양극 물질들을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0084] 상기 분리는 일반적으로 비-도전성 물질이다. 그 물질은 작동 조건 하에 전해질 용액 또는 전해질 용액의 성분들 중의 임의의 것과 반응하지 않거나 또는 가용성이 아니어야 하지만, 상기 양극과 캐소드 사이의 리튬 이온성 수송을 허용해야 한다. 중합체성 분리가 일반적으로 적절하다. 상기 분리를 형성하기 위한 적절한 중합체들의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-3-메틸펜텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리에테르술폰 등을 포함한다.
- [0085] 상기 전지 전해질 용액은 적어도 0.1 몰/리터(0.1 M), 바람직하게는 적어도 0.5 몰/리터(0.5 M), 더욱 바람직하게는 적어도 0.75 몰/리터(0.75 M), 바람직하게는 최대 3 몰/리터(3.0 M), 및 더욱 바람직하게는 최대 1.5 몰/리터(1.5 M)의 리튬 염 농도를 갖는다. 상기 리튬 염은 $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiBF_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiBF_2(C_2O_4)$, $LiClO_4$, $LiBrO_4$, $LiIO_4$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiCH_3SO_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, 및 $LiCF_3SO_3$ 등의 리튬 염을 포함하여 전지 사용에 적절한 임의의 것일 수 있다. 상기 전지 전해질 용액 중의 용매는 예를 들면, 에틸렌 탄산염과 같은 시클릭 알킬렌 탄산염; 디에틸 탄산염, 디메틸 탄산염 또는 메틸에틸 탄산염, 다양한 알킬 에테르와 같은 디알킬 탄산염; 다양한 시클릭 에스테르; 다양한 모노니트릴; 글루타로니트릴과 같은 디니트릴; 대칭 또는 비대칭 술폰, 뿐만 아니라 이들의 유도체; 다양한 술폰, 다양한 유기 에스테르 및 최대 12개의 탄소 원자들을 갖는 에테르 에스테르, 등일 수 있거나 또는 이들을 포함할 수 있다.

- [0086] 분석 기술
- [0087] 상기 LMOs의 탭 밀도는 상기 LMO 약 20 그램을 눈금 실린더에 배치하고 Logan Instruments Corporation, Somerset, NJ로부터 입수할 수 있는 TAP-2s 탭 밀도 테스터를 사용하여 2000 회 동안 태핑함으로써 측정되었다.
- [0088] 상기 입자 크기 및 크기 분포(부피로 등가 구면 직경)는 측정된 1차 입자들의 Coulter 입자 크기 분석기(Coulter LS230, Beckman Coulter Inc., Brea, CA)를 사용하여 측정되었다. 상기 시험을 수행하기 위해, 밀링된 후 미립자 전구체의 수성 슬러리 2 방울이 탈이온수 10 ml에 첨가되고, 30 초 동안 초음파 처리된다. 이어서, 상기 입자 크기는 입자 크기 분석기에 의해 분석된다.
- [0089] 상기 Mn/Ni 비율은 14kV 및 10mA에서 작동되는 단색광 Al K α x-선 제공원과 함께 "Kratos AXIS 165, S/N 315-91898/2"를 사용하는 XPS에 의해 측정되었다. 상기 Mn/Ni 비율을 측정하기 위해, 적어도 2개의 샘플들이 시험된다. 시험된 각각의 샘플은 7 mm 직경 및 3 mm 깊이인 샘플 캐비티를 갖는 알루미늄 샘플 홀더에 놓였다. 상기 분석 영역은 550(x) x 180(y) 마이크로미터였다. 상기 Mn/Ni 비율은 상기 Mn 및 Ni 2p 피크를 적분함으로써 측정되었다. Ni LMM Auger 라인들과 Co 2p 3/2 및 Mn2p 3/2 피크들 사이에 잠재적인 간섭이 존재하더라도, 그것은 측정치의 표준 편차보다 훨씬 더 적었기 때문에 관련성이 없었다.
- [0090] 상기 LMO의 벌크 화학은 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES)에 의해 측정되었다. 상기 LMO는 먼저 50 mL 폴리프로필렌 시험관에 0.10 g 부분들을 칭량함으로써 용해되었다. 50%(v/v) 염화수소산 4 mL 및 진한 불화수소산 100 μ L가 대략적으로 85°C에서 30 분 동안 가열 블록에 첨가되고 가열되었다. 이어서, 진한 질산 2.0 mL가 추가로 5 분 동안 첨가되고 가열되었다. 이어서, 상기 시험관들은 가열 블록으로부터 제거되고, 탈이온수에 의해 희석되었다.
- [0091] 상기 제조된 용액들은 5 μ g/mL Eu 내부 표준을 사용하여 Perkin Elmer 7300 DV 유도 결합된 플라즈마 광학 방출 분광계 상의 ICP-AES를 사용하여 분석되었다.
- [0092] 20Ah 적층된 셀들은 그들의 안정성을 평가하기 위해 네일 침투 시험에 적용되었다. 상기 셀들이 초기 형성 싸이클에 적용된 후, 관심있는 특정 LMO를 함유하는 시험된 셀은 1C 속도(20A)에서 컷오프 전압(예, 4.2 V, 4.15 V, 4.1 V, 4.05 V, 4 V 등)으로 충전되었고, 이어서 상기 전압은 전류가 실온에서 0.05C 미만으로 떨어질 때까지 일정하게 유지되었다. 이어서, 20Ah 셀은 80 mm/sec의 침투 속도 및 지시된 임의의 셀 연소로 네일에 의해 침투되었다.
- [0093] 충전된 캐소드의 산소 진화는 리튬 금속에 대하여 코인 절반 셀 내의 상기 캐소드를 to 4.3 V로 충전시키고, 이어서 아르곤 충전된 글로브 박스 내의 셀들을 해체시킴으로써 측정되었다. 상기 전극들은 디메틸 탄산염 용매에 의해 세척되어 전해질을 제거하고 25°C에서 12 시간 동안 진공 하에 건조되었다. 상기 건조된 전극들은 시판 중인 LMOs로 정규화되는 산소의 양과 함께 진화된 가스 분석(산소)에 의해 질량 분광법에서 10°C/분으로 아르곤 하에 가열되었다(표 2, 비교예 5 "100%" 참조). 상기 산소 진화는 네일 침투 결과에 의해 도시된 바와 같이 LMO로 제조된 전지의 안정성의 양호한 지표인 것으로 믿어진다.
- [0094] 비 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller 이론에 따라 질소 흡착에 의해 결정되었다.
- [0095] 상기 2차 입자들의 공극률은 상기 2차 입자들을 이온(Ga) 단면화하고 주사 전자 현미경 내의 단면을 영상화함으로써 측정되었다. 상기 공극들의 영역 및 상기 LMO의 영역은 상기 공극률을 결정하기 위해 이미지 분석 소프트웨어(ImageJ)를 사용하여 결정되었다.
- [0096] 상기 전기 화학적 성능은 코인 셀들 및 본질적으로 다음과 동일한 방식으로 제조된 20 Ah 셀들 상에서 결정되었다. 또 다른 리튬 금속 캐소드 물질이 또한 캐소드를 제조하기 위해 사용된 경우, LMO와 혼합되었는지 여부는 이후에 기재된 것과 동일한 방식으로 전기 화학적 성능을 결정하기 위해 셀 내로 제조되었다.
- [0097] 각각의 실시예 및 비교예의 LMO 또는 리튬 금속 캐소드 물질은 SUPER P™ 탄소 블랙(Timcal Americas Inc. Westlake, OH), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)(Arkema inc., King of Prussia, PA) 바인더와 94:2.5:3.5의LRMO:SuperP::PVdF의 중량 비율로 혼합되었다. 슬러리는 상기 캐소드 물질을 현탁시키고, 물질 및 용매 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중의 바인더를 도전시킨 후 이어서 진공 스피드 믹서(Thinky USA, Laguna Hills, CA) 내의 균질화에 의해 제조되었다. 고체에 대한 NMP 비율은 가벼운 진공 하에 소포 전에 대략적으로 1.6:1 이었다. 상기 슬러리는 독터 블레이드를 사용하여 50 마이크로미터의 대략적인 두께로 전지 등급 알루미늄 호일 상으로 코팅되었고, 건식 대류 오븐 내에서 130°C에서 30 분 동안 건조되었다. 상기 알루미늄 호일은 15 마이크

로미터 두께였다. 상기 셀들은 건조 환경(-40°C 이하의 노점)에서 제조되었다.

- [0098] 상기 전극들은 도시된 바의 활성 물질 밀도를 초래하면서 대략적으로 30 마이크로미터까지 롤러 프레스 상에서 가압되었다. 상기 셀들은 약 10 mg/cm^2 의 측정된 부하 레벨을 가졌다. 상기 전해질은 1.0 M LiPF_6 과 함께 에틸렌 탄산염/디에틸 탄산염(부피로 EC:EMC, 1:3)이다. 상기 코인 셀들에 대한 양극은 Chemetall Foote Corporation, New Providence, NJ로부터 입수할 수 있는 200 마이크로미터 두께의 높은 순도의 리튬 호일이다. 상기 분리기는 시판 중인 코팅된 분리기였다. 상기 20Ah 셀들에 대한 상기 양극은 시판 중인 흑연(BTR New Energy Materials Inc., Shenzhen, China로부터 얻은 AGP-2 분말)이다. 상기 양극/캐소드 용량 비율은 상기 20 Ah 셀들에 대해 1.1 내지 1.2였다.
- [0099] 상기 셀들은 MACCOR Series 4000 전지 시험 스테이션(MACCOR, Tulsa, OK) 상에서 사이클화되었다. 셀들은 C/10에서 4.3 V($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 갖는 실시예들) 또는 4.5 V($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)까지 충전시키고, 이어서 상기 전류가 C/20으로 떨어질 때까지 일정한 전압을 유지함으로써 활성화되었다. 상기 전지의 초기 용량은 0.1의 C 속도에서 결정되었고, 이어서 상기 속도 능력은 또한 이후에 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10의 C 속도의 순서로 결정되었다.
- [0100] 실시예
- [0101] LMOs를 제조하기 위해 사용된 원료 물질은 표 1에 나타낸다. 사용된 물은 탈이온수이다.
- [0102] 실시예 1-8 및 비교예 1-5:
- [0103] 실시예 1-8 및 비교예 1-5의 LMO는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 벌크 화학으로 제조되었다. 이들 실시예 각각은 과량의 Li이 1.1의 양으로 사용된 것을 제외하고는 이러한 NMC를 제조하는데 필요한 동일한 비율로 동일한 원료 물질을 사용하였다. 사용된 상기 미립자 전구체는 Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 및 Co_3O_4 였다. 상기 특정 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 및 Co_3O_4 는 표 1에 나타내고, 교환 가능하게 사용된다.
- [0104] 상기 미립자 전구체들 모두는 약 50 중량%의 고체 부하로 물 속에서 동시에 혼합되었다. 상기 물 이외에, 폴리 아크릴산 2 중량%는 또한 상기 전구체들 모두를 혼합하기 위해 사용되었다. 상기 혼합물은 0.2 내지 0.3 mm 직경 이트럼 안정화된 지르코니아 매질(Sigmund Lindner, Germany. SiLibeads® Type ZY 프리미엄 품질)에 의해 부하된 Micromedia Bead Mill(MM-P1, Buhler Inc. Mahwah, NJ) 내에서 밀링되었다. 상기 밀은 4 KW/시간의 전력으로 실행되었고, 표 2에 나타낸 바와 같이 1차 입자 크기를 실현하기에 충분한 시간 동안 밀링되었다. 상기 슬러리는 22°C 에서 #3 RV Spindle(Brookfield, Massachusetts, USA)을 사용하여 Brookfield Viscometer(Model DV-II+)를 사용하여 측정된 약 1600-2000 센티푸아즈를 가졌다.
- [0105] 상기 슬러리는 MOBILE MINOR™ 2000 Model H 분무 건조기(GEA Niro, Denmark)에서 분무기로 20% 2 SCFM의 질소 흐름 및 1 바의 압력에 의해 약 2.4 내지 2.8 Kg/시간의 피딩 속도로 분무 건조에 의해 응집되었다. 입구 온도는 약 140°C 였고, 출구 온도는 약 60 내지 65°C 였다. 상기 분무 건조되고 응집된 전구체들은 13.4 마이크로미터의 D50 2차 입자 크기를 가졌다.
- [0106] 상기 분무 건조되고 응집된 전구체들(50 g)은 0.19 입방 피트 Blue M 노에서 정적인 공기 분위기에서 가열되었다. 상기 분무 건조되고 응집된 전구체들은 약 5 시간 동안 침지되었고, 이어서 표 2에 나타낸 온도 및 시간으로 유지되었다. 그러나, 실시예 6은 10 입방 피트 Unitherm® U2 노에서 유지 온도까지 10 시간 동안 램프(ramp)를 제외하고는 동일한 프로토콜에 의해 소성되었다. 최종 온도가 유지된 후, 형성된 LMO는 약 10 시간 후에 실온으로 냉각되었다.
- [0107] 비교예 5는 실시예 1-8 및 비교예 1-4와 본질적으로 동일한 화학을 갖는, 상표명 L4L-3D12 하에 Daejung Energy Materials Co. Ltd., Jeonbuk, Korea로부터 입수할 수 있는 시판 중인 LMO이다. 비교예 5는 침전 공정을 통해 형성되어 Ni, Co, 및 Mn를 함유하는 전구체 화합물을 형성하고, 이어서 리튬 전구체와 혼합되고, 가열되어 LMO를 형성한다.
- [0108] 표 2로부터, 비교예 2-4에서와 같이 너무 많은 큰 전구체 미립자 입자들이 존재하는 경우에(D90 너무 큼), 유용한 LMO를 제조하는 능력은 문제가 되는 것을 알 수 있다. 즉, 전기 화학적(EC) 성능은 높은 탭 밀도로 주어진 바의 치밀한 캐소드 내로 상업적으로 실질적으로 처리될 수 있는 LMO를 제조하려 시도할 때 저하된다.
- [0109] 이와 대조적으로, 실시예 7 및 8은 D100이 거의 동일하더라도 D90이 비교예 2-4보다 실질적으로 더 낮을 때, 실

질적이고 개선된 LMO를 제조하는 능력은 더 높은 탭 밀도 및 EC 성능으로 도시되는 것을 보여준다. 마찬가지로, 상기 D100이 1 마이크로미터에 도달하고, 상기 D90이 여전히 0.5 마이크로미터를 초과할 때, 가공하기 용이한 우수한 EC 성능을 갖는 LMO가 형성된다.

- [0110] 또한 실시예 1 및 8을 비교할 때 상기 전구체의 입자 크기는 상기 1차 입자들의 높은 Mn/Ni 표면 조성을 실현하는 능력에 대한 영향을 미치고, 이는 이후에 추가로 기재된 바와 같이 개선된 안정성과 상관 관계가 있음이 밝혀졌음이 명백하다. 상기 Mn/Ni 비율에 대한 시간의 영향은 또한 실시예 1-3을 비교하였을 때 알 수 있다. 온도의 효과는 또한 비교예 1을 실시예 4와 비교할 때 알 수 있다. 비교예 1은 상기 2차 입자들이 실질적으로 상기 2차 입자들 자체를 파쇄하지 않고 분리될 수 없는 정도까지 상기 2차 입자들이 함께 소결되는 높은 온도까지 가열되었다. 실시예 5 및 6은 상기 전구체가 특정 크기의 Ni 및 Co를 함유할 때 본 발명의 LMO를 제조하는 것의 일관성을 보여주는 추가의 대표적인 실시예이다.
- [0111] 실시예 9, 9A, 9B 및 10-13 및 비교예 5A 및 5B
- [0112] 실시예 9의 LMO는 상기 LMO를 형성하기 위한 가열이 다음과 같이 이루어진 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 형식으로 제조되었다. 상기 LMO는 정적인 공기 분위기에서 6 시간 후에 600℃까지 가열되었고 600℃에서 4 시간 동안 유지되었고, 3 시간 후에 920℃까지 가열되었고, 이어서 2 시간 후에 950℃까지 가열되었고 950℃에서 5 시간 동안 유지되었고, 이어서 10 시간 후에 실온까지 냉각되었다. 이러한 LMO는 20 Ah 셀들("실시예 9A")에서 처리되고, 상기한 바의 네일 침투 시험에 의해 시험되었다. 상기 전구체의 입자 크기, 탭 밀도, 진화된 산소, 및 EC 성능은 표 3에 도시된다.
- [0113] 마찬가지로, 상기 동일한 LMO는 리튬 망간 철 인산염(LMFP)과 7/3의 LMO/LMFP의 중량비로 혼합되었고, 상기 20 Ah 셀은 바로 기재된("실시예 9B")와 동일한 방식으로 제조되었다. 상기 LMFP는 다음과 같이 제조되었다.
- [0114] 철 옥살레이트 이수화물 및 망간 탄산염은 상기 혼합물 유체를 충분히 붓고 펄핑하게 만들기 충분한 양으로 물과 혼합되었다. 사용된 상기 도펀트 금속 전구체들은 마그네슘 아세테이트 및 코발트 아세테이트였다. 중량으로 물 속의 85% 인산이 상기 혼합물에 서서히 첨가된다. 산 첨가가 완료된 후, 리튬 수산화물이 첨가되고, 상기 혼합물은 약 30 분 이상 동안 혼합되었다.
- [0115] 상기 혼합물은 입자들이 대략적으로 50 nm 직경으로 감소될 때까지 지르코니아 매질을 사용하여 밀링되었다. 상기 밀링 동안, 셀룰로스 아세테이트 또는 다른 탄소 제공원, 즉 글루코스, 락토스 등은 표 4에 도시된 바와 같이 탄소 함량을 실현하기 위해 첨가되었다.
- [0116] 상기 밀링된 혼합물은 170℃에서 분무 건조되어 상기 작은 입자들을 최대 약 20 마이크론의 직경을 갖는 본질적으로 구형 2차 입자들 내로 응집시킨다. 상기 분무 건조된 입자들은 <100 ppm 산소를 함유하는 분위기 하에 가열되었다. 상기 입자들은 실온에서 400℃로 3 시간 내에 가열되고, 400℃에서 1 시간 동안 유지되었다. 이어서, 상기 온도는 650℃까지 2 시간 후에 증가되었고 650℃에서 3 시간 동안 유지되었다. 상기 가열된 입자들은 60℃ 미만으로 냉각되었고, 44 마이크론 체를 통해 체질되었다. 상기 LMFP 특성은 표 4에 도시되어 있다.
- [0117] 비교예 5A의 LMO는 상기한 바와 동일한 방식이지만, 비교예 5 LMO를 사용하여 20Ah 셀 내로 제조되었다. 비교예 5B는 20Ah 셀이 비교예 5의 LMO의 혼합물을 사용하여 제조하는 것을 제외하고는 비교예 5A와 동일하였고, 바로 기재된 LMFP는 7/3의 LMO/LMFP의 비율이다.
- [0118] 비교예 5A는 네일 침투 시험에 적용될 때 4.05 볼트의 컷 오프 전압에서 화재를 초래하였다. 비교예 5B는 4.2의 컷오프 전압에서 화재를 초래하였다. 실시예 9A 및 9B 모두는 어떠한 화재도 없었다(즉, 시험을 통과하였음). 본 발명의 LMO의 상기 개선된 안정성 성능은 적어도 부분적으로, 상기 1차 입자들의 Mn/Ni 비율에 기인하는 것으로 믿어지고, 이는 또한 비교예 5의 LMO에 비교하여 산소 진화와 상관 관계인 것으로 믿어진다.
- [0119] 실시예 10-13은 확산되는 전구체 미립자들은 표 3에 도시된 바와 같이 사용되었고, 상기 LMO를 형성하기 위한 상기 가열은 950℃까지 3 시간 동안 이루어진 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 제조되었다.
- [0120] 표 3으로부터 상기 미립자 전구체는 Ni 및 Co 함유 전구체 미립자의 미립자 크기 만큼의 길이로 변화될 수 있음이 명백하다.
- [0121] 실시예 14-17
- [0122] 이들 실시예에서 상기 LMO는 Mn(즉, Mn_2O_3)을 함유하는 상기 전구체가 다른 전구체 미립자들로부터 별도로 밀링되었고 이후에 혼합되어 약 45%의 고체 부하를 갖는 전구체 미립자들 모두와 슬러리를 형성하는 것을 제외하고

는, 실시예 1과 동일한 방식으로 제조되었다.

- [0123] 상기 Mn 전구체 슬러리는 45%의 고체 부하를 가졌고, 표 5에 도시된 미립자 크기를 실현하기 위한 시간 동안 밀링되었다. 이들 실시예에는 또한 최종 온도까지 8 시간의 업 앤 다운의 램프 속도로 950℃까지 3 시간 동안 가열되었다. 상기 밀링 및 기타 절차들은 실시예 1에서와 본질적으로 동일하였다.
- [0124] 표 5로부터, 상기 Mn 전구체의 크기는 Ni 및 Co를 함유하는 전구체보다 더 클 수 있고, 또한 진화된 산소 뿐만 아니라 Mn/Ni 표면 비율로 나타난 바의 양호한 안정성을 허용하면서, 양호한 EC 성능 및 가공의 용이성을 갖는 LMO를 여전히 달성할 수 있음이 용이하게 명백하다. 이러한 놀라운 결과는 우수한 싸이클 수명 및 양호한 EC 성능을 갖는 것 뿐만 아니라 개선된 안정성을 갖는 LMO의 더욱 강력한 상업적 제조를 허용한다.
- [0125] 실시예 18-21
- [0126] 실시예 18-21의 LMO는 실시예 1에서와 동일한 방식으로 다음과 같이 제조되었다. 상기 LMO의 벌크 화학은 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 였다. 이들 실시예 각각은 어떠한 과량의 Li도 사용되지 않은(즉, Li은 약 1과 동일함) 것을 제외하고는 이러한 LMO를 제조하는데 필수적인 동일한 비율로 동일한 원료 물질을 사용하였다. 사용된 상기 미립자 전구체들은 Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 및 Co_3O_4 였다.
- [0127] 상기 LMO를 형성하기 위한 가열 스케줄은 600℃까지 6 시간 후에 가열되었고, 600℃에서 4 시간 동안 유지되었고, 930℃까지 5 시간 후에 가열되었고, 930℃에서 5 시간 동안 유지되었고, 이어서 실온까지 약 10 시간 후에 냉각되었다. 상기 전구체 미립자 크기 및 상기 LMO의 특성은 표 6에 도시된다.
- [0128] 표 6은 또한 비교예 6에 대한 데이터를 보여주고, 이는 실시예 18-21과 본질적으로 동일한 화학을 갖는 상표명 NCM080-10A(NMC622) 하에 Ecopro Co. Ltd, Cheongwon-gun, Chingcheongbuk-do, Korea로부터 입수할 수 있는 시판 중인 LMO이다. 비교예 6은 침전 공정을 통해 형성되어 Ni, Co, 및 Mn을 함유하는 전구체 화합물을 형성하였고, 이어서 리튬 전구체와 혼합되고 가열되어 상기 LMO를 형성하였다.
- [0129] 표 6은 더 높은 니켈 함량을 갖는 상기 LMO가 0.5 마이크로미터를 초과하는 미립자들의 실질적인 양에 의해 다시 형성될 수 있음을 보여준다. 상기 LMO가 훨씬 더 작은 입자들(즉 본질적으로 모두 0.5 마이크로미터 미만)에 의해 형성될 수 있다라도, 그 데이터로부터 상기 입자 성장은 제어하기 더 곤란해지는 것으로 보이기 때문에, 이는 상업적 규모로 제조할 때 해로울 것임이 바람직하지 못하다(더 작고 더 폭 좁은 분포된 입자들로 시작하더라도 더 낮은 BET 표면적 참조).
- [0130] 도시하지 않더라도, 실시예 18-21의 상기 LMO's가 금속 호일 상에 캐소드 층을 형성할 때와 같이 가압될 때, 이들 실시예 LMOs의 밀도는 비교예 6의 LMO의 밀도를 10 내지 15% 초과하는 순서에 있다. 이는 동일한 전지 부피로 현저하게 더 높은 용량을 허용한다.
- [0131] 또한, 본 발명의 방법에 의해 생산된 상기 LMO는 여전히 우수한 EC 성능을 갖는 매우 치밀한 2차 입자들을 갖는 LMO를 초래할 수 있음이 관찰되고 있다. 이것은 아마도 부분적으로 Ni 및 Co 전구체들의 1차 입자 크기 분포 및 전구체 화합물들 모두에 의해 슬러리의 높은 고체 부하를 실현하는 능력에 기인하는 것으로 믿어진다. 실시예 1의 단면인 도 1은 침전에 의해 형성된 일반적인 LMO에 비교하여 본 발명의 LMO의 상기 2차 입자들의 공극률의 현저한 차이를 보여준다(도 2; 비교예 6 LMO의 단면 참조).
- [0132] 실시예 22-27
- [0133] 실시예 22-27의 상기 LMO는 실시예 18-21과 동일한 방식으로 제조되었지만, 분무 건조기 조건은 도시된 바의 확산되는 2차 입자 크기 분포를 달성하도록 변화되었다. 상기 데이터로부터, 상기 분말을 응집시키기 위해 분무 건조될 때, 5 마이크로미터 미만이 아닌 D10은 2차 입자들의 파쇄 때문에 가열 시에 관찰되어 LMO를 형성하는 것이 바람직하다. 사용 가능한 전지가 그러한 LMO로부터 제조될 수 있다라도, 싸이클 수명은 상기 2차 입자들이 실질적으로 온전한 경우에 LMOs를 제조하는 전지의 싸이클 수명에 비교하여 일반적으로 실질적으로 저하될 것이다.

[0134] 표 1

원료 물질	화합식	MW (g/mol)	공급자	순도 (%)	입자 크기	밀도 (g/cc)	다른 특성
리튬 탄산염	Li_2CO_3	73.9	SQM	99.4%	d50:5.7µm d90:11.4µm d100:26.3µm		탭 밀도 = 0.78g/cc
니켈(II) 수산화물*	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	92.7	Alfa Aesar	Ni=61% 99.7 (금속 기준)	-325mesh	4.1	녹색 분말, 용해도 물 속에서 0.13 g/L
니켈(II) 수산화물*	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	92.7	Palm	Ni=62.8%	-325mesh	4.1	녹색 분말,
망간(III) 산화물	Mn_2O_3	157.87	Sigma-Aldrich	Mn =69.3% (중량 분석) =71.7% (KMnO ₄ 에 의한 직접) =99.99% (분석용 금속 기준)	-325mesh	4.5	흑색 분말
코발트(II, III) 산화물*	Co_3O_4	240.8	Alfa Aesar	99.7% (금속 기준)	-400mesh	6.11	흑색 분말,
코발트(II, III) 산화물*	Co_3O_4	240.8	Freeport Cobalt	Co = 72.5%	d100<20 µm d95<10 µm		
폴리아크릴산	$(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_n$	~1800	Sigma-Aldrich	99%			백색 분말
니켈(II) 탄산염 수산화물 사수화물	$\text{Ni}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	587.59	Sigma-Aldrich	디메틸글리옥시을 갖는 45~52.5% Ni			라임 그린 또는 옅은 녹색 분말
망간(II, III) 산화물	Mn_3O_4	228.82	Erachem	Mn = 71.2%, H ₂ O <0.6% S = 0.04%, <100 ppm 다른 금속들			고운 갈색 분말
망간 탄산염	MnCO_3	114.95	Sigma-Aldrich	>99.9% (분석용 금속 기준)	d90<5 µm		
코발트 수산화물	$\text{Co}(\text{OH})_2$	92.93	Freeport Cobalt	Co = 61.5%	d100<20 µm d97<5 µm		

[0135]

[0136] 표 2

실시예	진구체 입자 크기 분포*			고온 소성**		XPS, 표면 {Mn/Ni}	표면 Co 배분율 (%)	탭 밀도 {T.D.} {g/cc}***	전기화학적 성능 {F/C}		산소 전환 {%}
	d10 {μm}	d50 {μm}	d90 {μm}	d100 {μm}	온도 {°C}	시간 {hr}			C/10 방전 용량, mAh/g	속도, 능력, 5C/0.1C	
1	0.20	0.30	0.78	1.1	950	5	0.53	15.69%	2.0	165	80.6%
2	0.20	0.30	0.78	1.1	950	1.5	0.65	14.98%	2.14	164	80.9%
3	0.20	0.30	0.78	1.1	950	1	0.61	14.08%	1.12	165	81.9%
4	0.20	0.30	0.78	1.1	930	15	--	--	1.1	163	76%
5	0.20	0.31	0.90	1.02	950	5	0.63~0.69	13.6~14.1%	2.1	164	81.7%
6	0.18	0.28	0.41	0.55	950	3	--	--	2.07	165	80%
7	0.25	0.48	0.80	2.65	950	15	0.66	14.29%	1.39	159	74.2%
8	0.25	0.48	0.80	2.65	950	5	0.73	13.75%	1.18	159	75.47%
비교예 1	0.20	0.30	0.78	1.1	1050	40mins	0.58	17.53%	2.3	--	--
비교예 2	0.48	0.81	1.95	2.78	950	10	--	--	1.1	157	75%
비교예 3	0.48	0.81	1.95	2.78	1000	5	--	--	2.07	151	60%
비교예 4	0.48	0.81	1.95	2.78	950	5	--	--	1.0	158	81%
비교예 5	--	--	--	--	--	--	0.48	15.76%	2.08	165	79%
											100

[0137]

[0138] 표 3

실시에	완만한 슬러리 중간 입자 크기 (μm) _f	입자 크기 분포				Li	Ni	Mn	Co	탭 밀도 (T.D.) (g/cc)	전화된 산소 양 (%) _{the}	전기화학적 성능 (F/C)	
		d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)	d100 (μm)							C/10 방전 용량, mAh/g_the	속도 능력, $5\text{C}/0.1\text{C}$
9	0.3	0.21	0.3	0.48	1.01	Li_2CO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Mn_2O_3	Co_2O_4	2.29	58.19%	164	79.8%
10	0.32	0.19	0.32	0.79	1.50	Li_2CO_3	$\text{Ni}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	Mn_3O_4	Co_2O_4	2.1	54.68%	167	76.6%
11	0.29	0.18	0.29	0.96	1.20	Li_2CO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Mn_3O_4	Co_2O_4	2.03	33.06%	160	80%
12	0.26	0.16	0.28	0.66	1.42	Li_2CO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Mn_3O_4	$\text{Co}(\text{OH})_2$	1.95	12.03%	167	80.2%
13	0.29	0.15	0.29	0.99	1.30	Li_2CO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	MnCO_3	Co_2O_4	2.09	23.59%	166	81%

[0139]

[0140] 표 4

특성 화학	LMFP						
	Li _{1.05}	Mn _{0.75}	Fe _{0.15}	Mg _{0.05}	Co _{0.003}	PO ₄	
표면적 (m^2/g)	24						
D10 (μm)	3.8						
D50 (μm)	8.2						
D90 (μm)	13						
탭 밀도 (g/cc)	1.1 - 0.9						
구형 2차 입자들	1.195						
참 밀도 (g/cc)	3.45						
탄소 (wt%)	3						

[0141]

[0142] 표 5

실시예	Li/Ni/Co 입자 전구체들에 대한 입자 크기 분포				Mn입자 전구체에 대한 입자 크기 분포				탭 밀도 (T.D.) (g/cc)	Mn/Ni	진화된 산소 양 (%) $\times$	전기화학적 성능 (E/C)	
	d10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	d100 (μm)	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)	d100 (μm)				C/10 방전 용량, mAh/g	속도 능력, 5C/0.1C
14					0.42	1.16	2.5	6	1.7		54	163	79.9%
15					0.40	0.95	1.65	5.2	2.03		75	163	79.9%
16		0.17	0.28	0.67	1.03	0.28	0.60	1.66	2.8	2.1	95	163	80.2%
17						0.22	0.35	1.2	1.54	2.13	97	162	81.6%

[0143]

[0144] 표 6

실시에	전구체 입자 크기 D10/D50/D90 (μm)	LMO 2차 입자 크기 D10/D50/D90 (μm)	탭 밀도 (g/cc)	BET 표면적 (m^2/g)	방전 용량 C/10, 0.5C, 1C, 5C mAh/g	Mn/Ni	LMO 2차 입자 공극률 (%)
18	0.31/0.76/1.24	6.4/21.8/41.9	2.50	0.27	201, 187, 181, 150		
19	0.23/0.41/0.69	7.4/19.4/37.0	2.27	0.25	202, 187, 179, 152		
20	0.16/0.25/0.68	8.3/22.2/39.9	2.44	0.23	201, 186, 180, 157	0.35	0.2 to 0.4
21	0.07/0.10/0.28	8.4/22.2/40.0	2.42	0.19	201, 187, 180, 151		
비교예 6		7.3/9.9/15.2	2.3	0.43	202, 190, 184, 164		6 to 9

[0145]

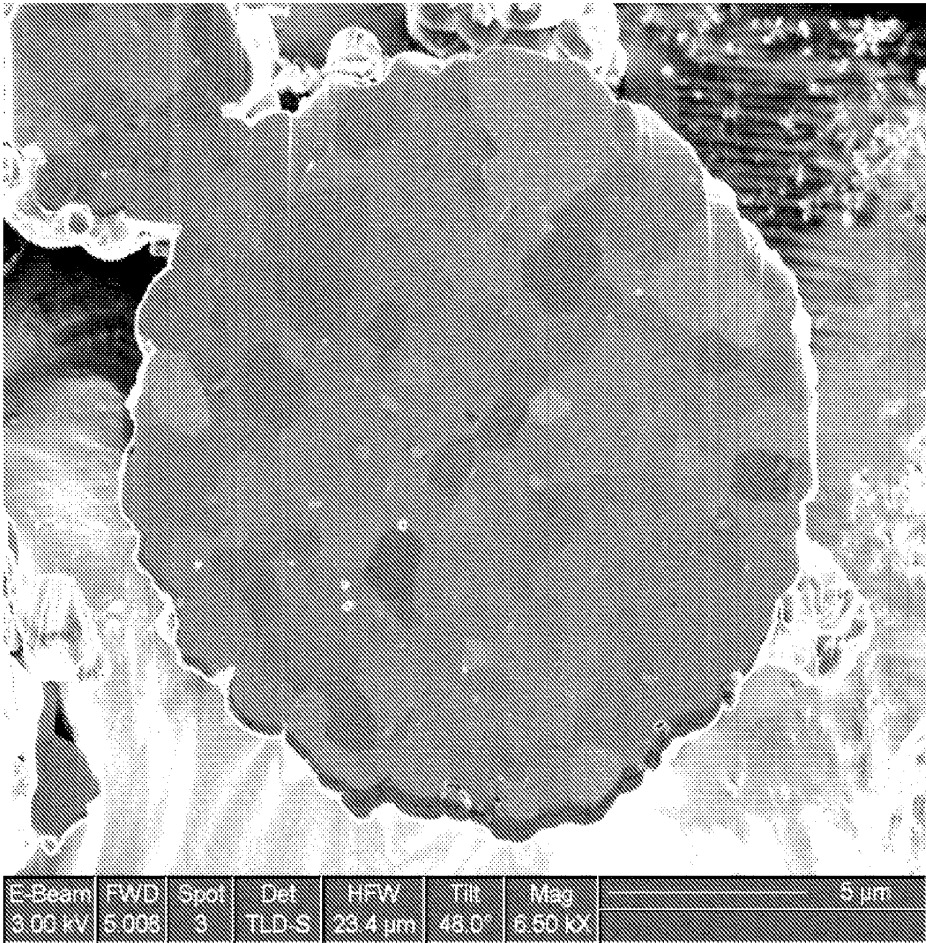
[0146] 표 7

실시예	입자 크기 전구체 2차 입자 D10, D50, D90 (μm)	LMO 2차 입자 크기 D10, D50, D90 (μm)	템 밀도 (g/cc)	BET 표면적 (m^2/g)	방전 용량 C/10, 0.5C, 1C, 5C (mAh/g)	2차 입자 파쇄
22	9.7/29.0/55.4	8.4/22.0/40.7	2.41	0.29	197, 183, 176, 147	감지할 수 있는 어떤 양도 관찰되지 않음
23	6.3/24.2/46.8	7.1/18.3/34.4	2.36	0.36	199, 184, 176, 149	감지할 수 있는 어떤 양도 관찰되지 않음
24	7.1/20.4/38.9	6.1/15.6/30.5	2.35	0.44	200, 186, 179, 150	감지할 수 있는 어떤 양도 관찰되지 않음
25	4.8/15.3/30.0	4.8/12.5/27.0	2.32	0.48	200, 187, 180, 147	실질적인 양
26	4.7/12.4/23.8	4.0/10.4/24.6	2.16	0.56	200, 187, 180, 152	실질적인 양
27	2.9/10.2/20.3	3.5/9.5/21.4	2.14	0.59	202, 189, 183, 155	실질적인 양

[0147]

도면

도면1



도면2

