



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월14일  
(11) 등록번호 10-1938462  
(24) 등록일자 2019년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)  
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/1391 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7002338  
(22) 출원일자(국제) 2014년06월26일  
심사청구일자 2016년01월27일  
(85) 번역문제출일자 2016년01월27일  
(65) 공개번호 10-2016-0025016  
(43) 공개일자 2016년03월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/044240  
(87) 국제공개번호 WO 2015/006058  
국제공개일자 2015년01월15일  
(30) 우선권주장  
61/844,122 2013년07월09일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020030021112 A\*  
JP2013020736 A\*  
WO2010053174 A1\*  
WO2013038516 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040  
(72) 발명자  
시바나야감, 무랄리, 지.  
미합중국 48640 미시건주 미드랜드 5200 헤지우드  
드라이브 아파트먼트 1023  
후, 잉-펑  
미합중국 48640-2176 미시건주 미드랜드 런던베리  
6117  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

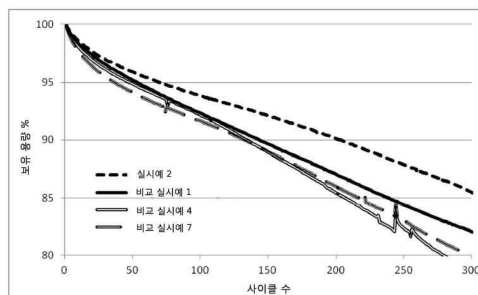
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 포스페이트를 포함하는 혼합된 양성 활성 물질

(57) 요약

리튬 이온 배터리에서 사용하기 위한 캐소드를 제조하는 개선된 방법은, 리튬 금속 산화물과 리튬 금속 인산염을 용매 속에서 혼합하는 단계(여기서, 이들 산화물과 인산염 둘 다는 특수한 크기의 2차 입자로 응집되는 1차 입자로 구성되고 상기 혼합은 상기 리튬 금속 인산염의 입자를 파괴시키기에 불충분함), 단계(A)의 혼합물을 금속 호

(뒷면에 계속)  
대표도 - 도7



일 상에 코팅하는 단계 및 상기 용매를 제거하여 캐소드를 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 리튬 금속 산화물은 또한 바람직하게는 파괴되지 않는다. 캐소드는 리튬 금속 산화물 및 특히 리튬 금속 인산염을 갖는 것일 수 있으며, 여기서 금속의 대부분은 Mn이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/131* (2013.01)  
*H01M 4/136* (2013.01)  
*H01M 4/1397* (2013.01)  
*H01M 4/364* (2013.01)  
*H01M 4/485* (2013.01)  
*H01M 4/505* (2013.01)  
*H01M 4/525* (2013.01)  
*H01M 4/5825* (2013.01)  
*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**마에다, 히데아키**

미합중국 48640 미시건주 미드랜드 앰버우드 코트  
 4909

**린, 주이-칭**

미합중국 48642 미시건주 미드랜드 폴럼트리 레인  
 5406

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 리튬 금속 산화물과 리튬 금속 인산염을 용매 속에서 혼합하는 단계로서, (i) 상기 리튬 금속 인산염은, 수에 의한 D50 2차 입자 크기가 2 마이크로미터 내지 30 마이크로미터이고, 수에 의한 D50 1차 입자 크기가 25 내지 1000 나노미터이며, (ii) 상기 리튬 금속 산화물은, 2차 입자 크기가 2 내지 30 마이크로미터의 수에 의한 D50을 지니고, (iii) 상기 혼합은 최대  $5000 \text{ 초}^{-1}(\text{sec}^{-1})$ 의 전단 속도를 갖는, 상기 혼합하는 단계;

(b) 단계 (a)로부터 얻어지는 혼합물을 금속 호일 상에 코팅하는 단계; 및

(c) 상기 용매를 제거하여 캐소드(cathode)를 형성시키는 단계를 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 용매를 제거한 후 상기 캐소드를 프레싱(pressing)시키는 단계를 추가로 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 프레싱시키는 단계가 10 MPa 내지 500 MPa의 압력에서 수행되는, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 프레싱시키는 단계가 10 MPa 내지 250 MPa의 압력에서 수행되는, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 평균 구형도가 0.4 내지 1.0이고 상기 리튬 금속 인산염의 평균 구형도가 0.4 내지 1.0인, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 평균 구형도 대 상기 리튬 금속 인산염의 평균 구형도의 비가 0.4 내지 2.5인, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 D50 1차 입자 크기가 3 마이크로미터 내지 0.1 마이크로미터인, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 인산염의 D50 제2 입자 크기 대 상기 리튬 금속 산화물의 D50 제2 입자 크기의 비가 0.25 내지 1.5인, 캐소드를 형성하는 방법.

#### 청구항 10

제1 및 제2의 면(face)을 지니는 금속 호일 및 상기 호일의 적어도 하나의 면에 코팅된 캐소드 물질을 포함하는 캐소드로서, 상기 캐소드 물질은 리튬 금속 산화물과 리튬 금속 인산염의 혼합물로 구성되며, 상기 리튬 금속 인산염의 양은 상기 혼합물의 5 중량% 내지 65 중량%이고, 상기 리튬 금속 산화물은 1차 입자와 2차 입자로 구

성되고 상기 리튬 금속 인산염은 1차 입자와 2차 입자로 구성되며, 상기 리튬 금속 산화물 대 상기 리튬 금속 인산염의 D50 2차 입자 크기의 비가 0.5 내지 1.5가 되도록 상기 리튬 금속 산화물 2차 입자가 수에 의한 D50을 지니고 상기 리튬 금속 인산염 2차 입자가 수에 의한 D50을 지니며, 상기 리튬 금속 인산염이 전자 전도성 코팅을 갖고, 상기 리튬 금속 산화물이 흑연, 무정형 탄소 또는 이들의 조합물인 전자 전도성 코팅을 갖고, 상기 리튬 금속 산화물의 평균 구형도가 0.4 내지 1.0이고 상기 리튬 금속 인산염의 평균 구형도가 0.4 내지 1.0인, 캐소드.

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

청구항 10에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 대 상기 리튬 금속 인산염의 D50 2차 입자 크기의 비가 0.5 내지 1.2가 되도록 상기 리튬 금속 산화물 2차 입자가 수에 의한 D50을 지니고 상기 리튬 금속 인산염 2차 입자가 수에 의한 D50을 지니는, 캐소드.

#### 청구항 15

제10항에 있어서, 제1 및 제2 면을 갖는 금속 호일 및 상기 호일의 적어도 하나의 면에 코팅된 캐소드 물질을 포함하는 캐소드로서, 상기 캐소드 물질은 리튬 금속 산화물과 리튬 금속 인산염의 혼합물로 구성되며, 상기 리튬 금속 인산염의 양이 상기 혼합물의 5 중량% 내지 45 중량%이고, 상기 리튬 금속 인산염이 화학식  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$  (식 중,

a는 0.85 내지 1.15이고;

b는 0.51 내지 0.95이며;

c는 0.05 내지 0.49이고;

d는 0.001 내지 0.1이며;

D는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 코발트, 티탄, 지르코늄, 몰리브덴, 바나듐, 니오븀, 니켈, 스칸듐, 크롬, 구리, 아연, 베릴륨, 란탄 및 알루미늄 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 이온임을 지니며, 상기 리튬 금속 인산염은 상부에 전자 전도성 코팅을 갖고, 상기 리튬 금속 산화물이 흑연, 무정형 탄소 또는 이들의 조합물인 전자 전도성 코팅을 갖는, 캐소드.

#### 청구항 16

청구항 15에 있어서, 상기 리튬 금속 인산염이 화학식  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$  (여기서

a는 0.85 내지 1.15이고;

b는 0.65 내지 0.95이며;

c는 0.049 내지 0.349이고;

d는 0.001 내지 0.1이며;

$2.75 \leq (a + 2b + 2c + dV) \leq 3.10$ 이되, V는 D의 원자가(valence)이고, D는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 코발트, 티탄, 지르코늄, 몰리브덴, 바나듐, 니오븀, 니켈, 스칸듐, 크롬, 구리, 아연, 베릴륨, 란탄 및 알루미늄 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 이온임을 지니며, 상기 리튬 금속 인산염의 적어도 일부는 감람석 구조를 갖는, 캐소드.

## 청구항 17

청구항 16에 있어서, D가 마그네슘, 코발트, 또는 마그네슘과 코발트의 혼합물인, 캐소드.

## 청구항 18

청구항 16에 있어서,  $(a + 2b + 2c + dV) \neq 3.00$ 인, 캐소드.

## 청구항 19

청구항 10, 및 14 내지 18 중 어느 한 항에 따른 캐소드를 포함하는 리튬 이온 배터리.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 발명의 분야

[0002] 본 발명은 개선된 리튬 이온 배터리(LIB) 및 LIB를 제조하기 위한 캐소드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, 보다 큰 사이클 수명, 안전성 및 방전용량비(rate capability)와 같은 개선된 배터리 특성이 달성될 수 있는 리튬 금속 산화물 캐소드(cathode) 물질로 구성된 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 발명의 배경

[0004] 리튬 이온 배터리는 지난 20여년간에 걸쳐 휴대용 전자 장치 및 보다 최근에 하이브리드 또는 전기 차량에서 사용되어 오고 있다. 초기에, 리튬 이온 배터리는 우선 리튬 코발트 산화물 캐소드에 사용되었다. 비용, 독성 문제 및 제한된 에너지 용량으로 인하여, 다른 캐소드 물질이 사용되거나 개발되고 있다.

[0005] 개발되어 상업적으로 사용되고 있는 물질들 중의 한가지 부류는 2개 이상의 니켈, 망간 및 코발트로 구성된 리튬 금속 산화물이다. 이들 물질은 일반적으로 단일의 사방육면체 상을 지닌 적층 구조를 나타내며, 여기서 초기의 높은 비전하 용량(specific charge capacity)(~170 mAh/g)은, 약 4.2 볼트 대  $\text{Li/Li}^+$ 의 전압에 대해 충전되는 경우에 달성되었다. 불행히도, 이들 물질은 짧은 사이클 수명 및 화재를 초래하는 특정 조건 하에 산소 방출과 관련된 안전성 문제를 겪어 왔다.

[0006]  $\text{Li/Li}^+$ 는 리튬 기준 전극의 산화환원 전위를 나타내며, 이는 관례상 0 볼트로 정의된다. 결과적으로, Li 금속 이외의 애노드(anode)를 사용하는 경우, 이들 전압은 다른 애노드와 Li 금속 사이의 전위에 있어서의 차이를 설명하기 위해 감소될 수 있다. 예시적으로, 완전히 충전된 흑연 애노드는 약 0.1 V 대  $\text{Li/Li}^+$ 의 전위를 갖는다. 따라서, 흑연 애노드를 지닌 배터리 속에서 캐소드를 4.25 V 대  $\text{Li/Li}^+$ 로 충전하는 경우, 전지 전압은 대략 4.15 V로 될 것이다.

[0007] 사이클 수명은 일반적으로 초기 비 용량(specific capacity)의 80%인 비 용량에 도달하기 전 사이클(충전-방전)의 수로서 취해진다. 이들 물질에 대한 각각의 주기는 전형적으로 전술한 4.2 볼트 내지 2 볼트이다. 이들 배터리는 또한, 동일한 물질로부터 제조된다고 해도, 하나의 배터리 또는 전지로부터 다른 것으로의 수행능에 있어서 불일치를 겪어 왔다.

[0008] 이러한 문제들 중 일부를 해결하기 위해, 당해 분야는 다수의 코팅, 도판트(dopant) 및 리튬 인산철과 같은 다른 보다 안정한 캐소드 물질의 배합물을 기술하여 왔다. 예에는 미국 특허 공개 공보 제2004/0005265호; 제2004/0096743호; 제2006/0194112호; 및 제2009/0305132호; WO 특허원 제2008/088180호; 제2008/091074호; 제2009/057834호; 및 제2013/016426호 및 일본 특허 공개 공보 제9035715A1호에 기술된 것들을 포함한다. 불행히도, 이들이 니켈, 망간, 코발트 또는 이의 배합물을 함유하는 리튬 금속 산화물로 구성된 캐소드 물질을 함유하는 LIB의 안전성을 개선시킬 수 있었다고 해도, 사이클 수명, 배터리 용량, 또는 고속의 방전에서 용량이 개선되지 않았다.

[0009] 따라서, 보다 일관된 성능, 개선된 사이클 수명 및 보다 신속한 충전/방전 속도에서 보다 큰 에너지 용량 보류를 생성하면서 또한 이러한 LIB의 안전성을 개선시키는 니켈, 망간, 코발트 또는 이의 배합물로 구성된 캐소드

를 갖는 LIB를 형성하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

[0010] 발명의 요약

[0011] 본 발명자는 니켈, 망간, 코발트 또는 이의 배합물을 지닌 리튬 금속 산화물 캐소드로 구성된 LIB를 형성하기 위한 개선된 방법을 개발하였다. 본 발명의 제1 국면은:

[0012] (a) 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염을 용매 속에서 혼합하는 단계(여기서, (i) 리튬 금속 인산염은, D50 제2 입자 크기가 2 마이크로미터 내지 30 마이크로미터의 수이고 D50 제1 입자 크기가 25 내지 1000 나노미터의 수이며, (ii) 리튬 금속 산화물은 제2 입자 크기가 D50 2 내지 30 마이크로미터이고, (iii) 상기 혼합은 리튬 금속 인산염의 제2 입자를 파괴시키기에는 불충분하다),

[0013] (b) 단계 (A)의 혼합물을 금속 호일(metal foil)에 코팅하는 단계; 및

[0014] (c) 용매를 제거하여 캐소드를 형성시키는 단계를 포함하는, 캐소드를 형성하는 방법이다.

[0015] 상기 방법은 놀랍게도 개선된 사이클 수명, 필수적으로 낮은 및 높은 속도의 방전시 동일한 용적 에너지 용량 및, 리튬 금속 인산염의 부재하에서 캐소드를 지닌 LIB와 비교하여 증가된 안전성을 갖는 LIB가 형성되도록 함이 밝혀졌다. 이는, 금속 인산염의 실제 밀도가 리튬 금속 산화물의 실제 밀도보다 더 낮은 경우에도 그러하다.

[0016] 리튬 금속 인산염의 제2 입자의 완전성을 유지하는 것은 이들 놀라운 결과를 달성하기에 필수적인 것으로 여겨진다. 이러한 이유는 이해되고 있지 않지만, 리튬 금속 인산염 상에 존재할 수 있는 어떠한 전자 전도성 코팅, 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염의 분포 및 예를 들면, 롤 프레싱(roll pressing)하여 캐소드를 형성하는 경우(칼렌더링(calendering)), 혼합물의 압축 거동을 파괴하지 않는 것과 같은 다수의 인자에 기인하는 것으로 여겨진다.

[0017] 본 발명의 제2의 국면은 제1 및 제2의 면 및 호일의 적어도 하나의 면에 코팅되고, 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염의 혼합물로 구성된 캐소드 물질을 갖는 금속 호일이며, 여기서 리튬 금속 인산염의 양은 혼합물의 5 중량% 내지 65 중량%이고, 여기서 리튬 금속 산화물은 제1 및 제2 입자로 구성되고 리튬 금속 인산염은 제1 및 제2 입자로 구성되며 리튬 금속 산화물 제2 입자가 D50 수를 지니고 리튬 금속 인산염 제2 입자가 D50 수를 지님으로써 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염의 D50 제2 입자 크기는 0.25 내지 1.5이다.

[0018] LIB에서 사용되는 경우 제2 국면의 캐소드는 놀랍게도 개선된 프레스 밀도, 다양한 방전 속도에서 용적 에너지 용량, 개선된 안전성, 리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 인산염을 단독 사용하여 제조된 캐소드보다 더 큰 사이클 수명을 제공한다. 즉, 리튬 금속 산화물과 리튬 금속 인산염의 제2 입자 크기의 상기한 비가 실현되는 경우, 상승 효과가 존재하는 것으로 여겨진다.

[0019] 본 발명의 제3의 국면은 제1 및 제2 면을 갖는 금속 호일로 구성된 캐소드 및 호일의 적어도 하나의 면에 코팅되고, 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염의 혼합물로 구성된 캐소드 물질로 구성된 캐소드이며, 여기서 상기 리튬 금속 인산염의 양은 혼합물의 5 중량% 내지 45 중량%이고 상기 리튬 금속 인산염은 화학식  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$ (여기서,

[0020] a는 0.85 내지 1.15의 수이고;

[0021] b는 0.51 내지 0.95이며;

[0022] c는 0.05 내지 0.49이고;

[0023] d는 0.000 내지 0.1이며;

[0024] D는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 코발트, 티탄, 지르코늄, 몰리브덴, 바나듐, 니오븀, 니켈, 스칸듐, 크롬, 구리, 아연, 베릴륨, 란타 및 알루미늄 중의 하나 이상으로부터 선택된 금속 이온이고, 상기 리튬 금속 인산염은 이에 전자 전도성 코팅을 갖는다)을 갖는다.

[0025] 제3의 국면에서, 리튬 금속 인산염의 금속이 주로 Mn인 경우에도 이러한 캐소드를 지닌 LIB는 앞서 언급된 것들의 장점 모두를 가질 수 있음이 놀랍게도 밝혀졌다. 이는, Mn이 LIB에서 사용된 전해질 속에서의 용해로 인하여 아마도 불안정해지는 것으로 추정된다고 하더라도 그러하다(참조: 예를 들면, WO 2013/016426).

[0026] 본 발명의 제4의 국면은 제1 내지 제3 국면의 캐소드 중 어느 하나로 구성된 LIB이다.

[0027] 캐소드, 이러한 캐소드를 제조하는 방법 및 이러한 캐소드로부터 제조된 LIB는 전기화학적 전극원을 필요로 하

는 어떠한 적용에서도 유용할 수 있다. 예는 수송(예를 들면, 전기 및 하이브리드 차량), 전자공학, 전원 차단 부하 관리 응용 프로그램 등을 포함한다.

[0028] 도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 캐소드를 제조하는데 사용된 리튬 금속 산화물의 2개의 상이한 배율에서의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0030] 도 2는 본 발명의 캐소드를 제조하는데 사용된 각각의 리튬 금속 인산염의 2개의 상이한 배율에서 주사 전자 현미경 사진이다.

[0031] 도 3은 본 발명의 캐소드를 제조하는데 적용할 수 없는 리튬 금속 인산염의 2개의 상이한 배율에서의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0032] 도 4는 본 발명의 캐소드를 제조하는데 적용할 수 없는 리튬 금속 인산염의 2개의 상이한 배율에서의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0033] 도 5는, 캐소드가 프레스되지 않은, 본 발명의 캐소드의 횡단면의 상이한 배율에서의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0034] 도 6은, 캐소드가 프레스된, 본 발명의 캐소드의 상단에서 하부로 관찰한 상이한 배율에서의 주사 전자 현미경 사진이다.

[0035] 도 7은 본 발명의 것이 아닌 LIB와 비교하여 본 발명의 LIB 배터리의 예의 사이클 수명의 그래프이다.

[0036] 발명의 상세한 설명

[0037] 본 발명의 제1 국면의 방법은 리튬 금속 인산염과 특수한 방식으로 배합된 리튬 금속 산화물을 사용한다. 당해 리튬 금속 산화물은 당해 분야에 공지된 것들과 같이 LIB에서 리튬을 삽입 및 추출할 수 있는 어떠한 것일 수 있다. 이러한 리튬 금속 산화물의 예는 미국 특허 제5858324호; 제6368749호; 제6964828호; 및 EP 특허원 제 0782206호; 제1296391호; 제0813256호; 제1295851호; 제0849817호; 제0872450호; 및 제0918041호 및 일본 특허 제11-307094호에 기술된 것들을 포함한다. 바람직한 금속 산화물은 단일 상을 나타내는 03 구조로서 또한 언급되는  $Rm3$  유형의 적층 구조를 갖는 것들을 포함한다.

[0038] 바람직한 리튬 금속 산화물은 미국 특허 제6964828호에 기술된 것들이다. 바람직한 리튬 금속 산화물은 또한 다음 화학식을 갖는 것들을 포함한다.



[0040] 상기 화학식에서, (M)은 Co, Mn 또는 Ni 이외의 금속을 나타내고 a는 0 내지 1.2이며; b는 0.1 내지 0.5이고, c는 0.05 내지 0.4이며 d는 0 내지 0.4이고 b+c+d는 0.15 내지 0.5이다. M은 바람직하게는 B, Al, Si, Fe, V, Cr Cu, Zn, Ga 및 W이다. 바람직하게는 "a"는 1.1 미만이고 보다 바람직하게는 1.05 미만이다. 이러한 캐소드 물질로부터 제조된 LIB는 방전 상태에서 조립되는 것으로 이해된다(즉, 리튬은 리튬 금속 산화물 "a ~ 1" 속에 존재하며 이후 추출되어 첫번째로 LIB를 충전할 때 애노드로 삽입된다). 하나 이상의 리튬 금속 산화물이 사용될 수 있으며, 여기서 상기 리튬 금속 산화물은 화학, 제1 입자 크기 등에 있어서 상이할 수 있음이 또한 이해된다.

[0041] 리튬 금속 산화물은 일반적으로 0.1 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 중간(D50) 제1 입자 크기를 갖는다. 제1 입자는 현미경에 의해 용이하게 측정되는 것으로서 제공된 상의 가장 작은 명확한 분할을 의미하며, 예를 들면, 완전하게 조밀한 멀티그레인 세라믹(multigrain ceramic)에서 그레인과 유사하다. D50 제1 입자 크기는 바람직하게는 적어도 0.2, 0.4 또는 0.5 내지 4, 3, 또는 2 마이크로미터이다. 입자 크기 분포는 D10 및 D90 입자 크기로 제공된다. D10은, 입자의 10%가 보다 작은 크기이며 D90은, 입자의 90%가 제공된 수 분포에서 보다 작은 입자 크기이다. D10은 전형적으로 0.1, 0.2, 또는 0.3 마이크로미터이다. D90은 전형적으로 8, 5, 또는 4 마이크로미터이다.

[0042] 리튬 금속 산화물은 적합한 포어 밀도(pour density) 및 가공 밀도(tap density)를 달성함으로써 본 발명의 캐소드를 제조하는 경우 금속 호일 상에 적합한 밀도를 달성하기에 유용한 수의 중간(D50) 제2 입자 크기를 갖는다. 제2 입자 크기는 경질 또는 연질 결합에 의해 함께 결합된 제1 입자의 집단을 의미하며, 여기서 경질 결합은 공유 결합 또는 이온 결합과 같은 화학 결합에 의한 것이고 연질 결합은 수소, 반 데르 바알스(van der

Waal) 또는 기계적 연동(mechanical interlocking)에 의한 것이다. 리튬 금속 산화물로 제조되는 제1 입자는 전형적으로 적어도 부분적으로는 경질 결합에 의해 결합된다. 일반적으로, D50 제2 입자 크기 수는 2 내지 30 마이크로미터이다. 바람직하게는, 제2 입자 크기 D50은 3, 4, 또는 5 내지 25, 20 또는 15 마이크로미터이다. 리튬 금속 산화물 제2 입자는 전형적으로 3, 4, 또는 5 마이크로미터인 D10 및 12, 16, 또는 20 마이크로미터인 D90을 갖는다.

[0043] 위에서 기술한 바와 같이, 리튬 금속 산화물은 리튬 금속 인산염과 용매 속에서 혼합된다. 리튬 금속 인산염은 리튬의 삽입 및 어떠한 추출도 가능하게 하는 어느 것일 수 있다. 적합한 리튬 금속 인산염은 예를 들면, 미국 특허 제5910382호; 제6514640호; 제5871866호; 제6632566호; 제7217474호; 제6528033호; 제6716372호; 제6749967호; 제6746799호; 제6811924호; 제6814764호; 제7029795호; 제7087346호; 제6855273호; 제7601318호; 제7338734호; 및 제2010/0327223호에 기술된 것들을 포함한다. 바람직한 리튬 금속 인산염은, 금속의 대부분이 Mn이며, 이는 예를 들면, 리튬 철 인산염 속의 철보다도 더 높은 산화환원 전위를 갖는 것이다. Mn의 보다 높은 산화 환원 전위는 리튬 금속 산화물과 혼합되는 경우 부드럽거나 균일한 방전 곡선을 지닌 LIB를 실현하는데 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0044] 리튬 금속 인산염 제2 입상체(particulate)는 10 나노미터 내지 1000 나노미터의 수의 중간(D50) 입자 크기 및 5 내지 30 마이크로미터의 수의 D50 제2 입자 크기를 갖는 것이 요구됨이 밝혀졌다. 리튬 금속 인산염 제1 입자는 적어도 15, 20 또는 심지어 25 나노미터 내지 최대 750, 500, 250, 100, 또는 심지어 75 나노미터인 것이 바람직하다. 리튬 금속 인산염은 리튬 금속 산화물과 혼합되는 경우 제2 입자로서 존재하여야 하고 이의 중간 크기(D50)는 리튬 금속 산화물 중간 제2 입자 크기의 자릿수 수의 순서내에 있어야 하는 것이 중요함이 밝혀졌다. 일반적으로, D50 제2 입자 크기 수는 2 내지 30 마이크로미터이다. 바람직하게는, D50 제2 입자 크기는 3, 4, 또는 5 내지 25, 20 또는 15 마이크로미터이다. 리튬 금속 인산염 제2 입자 크기는 전형적으로 3, 5, 또는 8 마이크로미터인 D10 수 및 15, 25, 또는 35 마이크로미터인 D90을 갖는다.

[0045] 전형적으로, 리튬 금속 인산염의 제2 입자는 약하게만 결합하는 경향이 있다. 따라서, 혼합을 격렬하게 하지 않음으로써 이들 제2 입자가, LIB의 성능이 유해하게 영향을 미치는 정도까지 부서지도록 하는 것이 필수적이다. 파괴량은 리튬 금속 인산염을 혼합하기 전 및 후에 현미경 기술에 의해 측정할 수 있으며, 이에 의해 크기 및 크기 분포를 측정하여 비교할 수 있다. 전형적으로, 혼합 후 평균 제2 입자 크기는 혼합 전 중간 제2 입자 크기의 30% 이내이며, 바람직하게는 20% 이내이고, 심지어 보다 바람직하게는 10% 이내이고 가장 바람직하게는 5% 이내이거나 통계적으로, 미미하게 상이하다.

[0046] 리튬 금속 인산염의 제2 입자는 예를 들면, 리튬 금속 인산염이 침전 공정에 의해 제조되지만 보다 바람직하게는, 이들이 분무 건조에 의한 것과 같은 응집 공정으로부터 제조되는 경우, 반응계내에서 형성될 수 있다. 제2 입자는 0.6 내지 1.0의 평균 투영 구형도(projection sphericity) 또는 진원도(roundness)(단순하게는 추가의 논의에서 구형도로 불림)를 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 평균 투영 구형도는 적어도 0.4, 0.6 또는 0.7 내지 최대 1이다. 구형도는 펜트랜드 법(Pentland method)( $4*A/(\pi*L^2)$ )(여기서, A 및 L은 문헌: The Image Processing Handbook, Sixth Ed., J.C. Russ, CRC Press, 2011 (Chapt. 11)에 기술된 바와 같이, 각각 입자의 투영 부위 및 장 직경(최대 캘리퍼)이다). 유사하게, 리튬 금속 산화물의 구형도는 또한 바로 언급한 바와 같이 바람직함이 밝혀졌다. 바람직한 구현예에서, 리튬 금속 산화물/리튬 금속 인산염의 제2 입자의 구형도(평균)의 비는 바람직하게는 0.3 내지 3.33이고 보다 바람직하게는 0.5 내지 2이며, 심지어 보다 바람직하게는 0.6 내지 1.7이고 가장 바람직하게는 0.8 내지 1이다.

[0047] 특수 금속에 따른 리튬 금속 인산염은 유리하게는 이 위에 전자 코팅을 가질 수 있다. 코팅은 일반적으로 리튬 금속 인산염 및 상기 코팅의 0.5 중량% 내지 20 중량%의 양으로 존재한다. 코팅은 가능한 한 적은 것이 바람직하며 당해 양은 바람직하게는 최대 10%, 8%, 5% 또는 심지어 3%이다. 전형적으로, 코팅은 탄소질이며 흑연 탄소, 무정형 탄소 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 탄소 코팅은 당해 분야에 공지된 것과 같은 유기 화합물의 탄소첨가로부터 생성되는 것일 수 있으며, 이의 예는 페놀, 포름알데하이드, 당(예를 들면, 락토즈, 글루코즈 및 프럭토즈), 전분, 및 셀룰로즈이다.

[0048] 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염이 실질적으로 서로 유사한 평균 제2 입자 크기를 가짐으로써 하나가 코팅을 형성하지 않고, 예를 들면, 프레싱 시 리튬 금속 인산염이 변형되어 캐소드(금속 호일 상에 프레싱된 혼합물의 층)을 형성하도록 하는 것이 또한 유리함이 밝혀졌다. 이것이 중요한 이유는 이해되어 있지 않으나, 앞서 기술한 바와 같을 수 있거나 리튬 금속 산화물과 실질적으로 상호작용하지 않는 리튬 금속 인산염의 저장기(상호작용하는 것과 상호작용하지 않는 것의 조합)를 가지는 것이 중요할 수 있다. 따라서, 리튬 금속 산화물 및

리튬 금속 인산염이 0.5 내지 1.5인 중간(D50) 제2 입자 크기의 비를 갖는 것이 바람직하다. 또한 상기 비가 0.6, 0.7, 0.8 또는 심지어 0.9 내지 1.4, 1.3, 1.2 또는 심지어 1.1인 것이 바람직하다.

[0049] 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염을 혼합하는 경우, 각각의 양은 일반적으로 어떠한 유용한 양일 수 있다. 그러나, 전형적으로, 당해 혼합물은 전형적으로 리튬 금속 인산염의 적어도 5 중량% 내지 65 중량%이다. 전자 코팅이 산화물 또는 인산염 상에 존재하는 경우, 이는 상술한 중량 퍼센트로 포함됨에 주목한다. 바람직하게는, 리튬 금속 인산염의 양은 최대 50%, 49%, 40%, 30%, 또는 심지어 20% 내지 적어도 10%이다.

[0050] 바람직한 리튬 금속 인산염은 화학식:  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$ (여기서,

[0051] a는 0.85 내지 1.15의 수이고;

[0052] b는 0.51 내지 0.95이며;

[0053] c는 0.05 내지 0.49이고;

[0054] d는 0.000 내지 0.1이며;

[0055] D는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 코발트, 티탄, 지르코늄, 몰리브덴, 바나듐, 니오븀, 니켈, 스칸듐, 크롬, 구리, 아연, 베릴륨, 란타 및 알루미늄 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 이온이다)를 갖는 것이다. 상기 리튬 금속 인산염은 화학식  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$ (여기서,

[0056] a는 0.85 내지 1.15의 수이고;

[0057] b는 0.65 내지 0.95이며;

[0058] c는 0.049 내지 0.349이고;

[0059] d는 0.001 내지 0.1이며;

[0060]  $2.75 \leq (a + 2b + 2c + dV) \leq 3.10$ (여기서, V는 D의 원자가(valence)이고, D는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 코발트, 티탄, 지르코늄, 몰리브덴, 바나듐, 니오븀, 니켈, 스칸듐, 크롬, 구리, 아연, 베릴륨, 란타 및 알루미늄 중 하나 이상으로부터 선택된 금속 이온이다)이다)을 갖는 것이고, 추가로 여기서 리튬 금속 인산염의 적어도 일부는 감람석 구조를 갖는다. D가 마그네슘, 코발트 또는 이의 조합인 것이 또한 바람직하다. 당해 특수한 인산염 물질은 높은 Mn 농도를 갖는 경우에도 사이클 수명을 개선시킬 뿐 아니라 또한 높은 철 함유 리튬 금속 인산염과 같이 배터리의 전압 방전 프로파일에 유해하게 영향을 미치지 않음이 밝혀졌다.

[0061] 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염은 용매 속에서 혼합됨으로써 균일한 혼합물이 형성되어 리튬 금속 인산염의 제2 입자의 파괴 가능성을 감소시킨다. 용매는 당해 분야에 공지된 것과 같은 어떠한 적합한 용매일 수 있으며 전형적으로 물 함량이 낮은(예를 들면, 500 ppm 이하 및 바람직하게는 100, 50, 10 또는 심지어 1 ppm 미만) 극성 및 비극성 유기 용매이다. 유용한 용매의 예는 n-메틸 피롤리돈(NMP) 및 아세톤과 같은 유기 용매 및 물 및 문헌(참조: Jin Chong, et al., *Journal of Power Sources* 196 (2011) pp. 7707 - 7714)에 기술된 것들과 같은 극성 용매를 포함한다.

[0062] 고체(리튬 금속 산화물 및 인산염)의 양은 어떠한 유용한 양일 수 있다. 전형적으로 당해 양은 용매의 10 용적% 내지 90 용적%이고 적어도 20% 또는 30% 내지 최대 80% 또는 70%일 수 있다.

[0063] 앞서 나타낸 바와 같이, 리튬 금속 인산염의 제2 입자를 파괴하지 않는 조건하에서 혼합이 이루어지는 것이 필수적이다. 전형적으로, 이는 배플(baffle)이 장착되거나 장착되지 않은 단순한 패들 혼합기와 같은 저 전단 혼합 기술을 필요로 한다. 사용된 전단력 또는 갭(gap)이 위에서 기술한 바와 같이 제2 입자를 침해하거나 파괴하지 않는 한 고 전단 혼합기(예를 들면, 콜로이드 밀(colloid mill))이 사용될 수 있다. 일반적으로, 전단 속도는 최대 약  $5000 \text{ 초}^{-1}$ 이고 일반적으로 약  $1 \text{ 초}^{-1}$  내지 약  $1000 \text{ 초}^{-1}$ 이다. 호일 상에 슬러리를 캐스팅하는데 유용한 다른 공지된 첨가제, 예를 들면, 적합한 분산제, 윤활제, 결합제 및 물 스캐빈저(water scavenger)를 사용할 수 있다.

[0064] 혼합은 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 인산염이 충분히 분산되어 바람직한 결과를 달성하기에 충분한 시간 동안 수행된다. 전형적으로, 당해 시간은 수분 내지 수일 또는 수시간과 같이 예측가능한 어떠한 시간일 수 있다.

[0065] 이후에, 혼합물은 알루미늄, 탄소 코팅된 알루미늄, 에칭된 알루미늄, 니켈, 구리, 금, 은, 백금, 및 상술한 것들의 합금 또는 이의 조합과 같은 배터리 속에서 전극을 제조하기에 유용한 금속 호일 상에 코팅되며

문헌(참조: Hsien-Chang Wu et. al., *Journal of Power Sources* 197 (2012) pp. 301-304)에 기술된 것들을 포함한다.

- [0066] 슬러리의 코팅은 당해 분야에 공지된 것들과 같은 어떠한 유용한 기술에 의해서도 수행할 수 있다. 전형적으로, 사용된 방법은 바람직한 겹에서 닥터 블레이드 캐스팅(doctor blade casting)이다.
- [0067] 이후에, 용매를 제거하여 캐소드를 형성시킨다. 제거는 정적 또는 유동 공기 또는 다른 적합한 대기, 예를 들면, 무수 공기, 불활성 대기(질소 또는 희귀 가스와 같은 불활성 가스) 또는 진공하의 가열의 존재 또는 부재 하에서의 증발과 같은 어떠한 적합한 방법일 수 있다. 가열을 사용하는 경우, 온도는 사용된 특수 용매에 대해 유용할 수 있으며 30℃ 내지 500℃일 수 있지만, 바람직하게는 50 내지 150℃이다. 상기 시간은 수분 내지 수일 또는 수 시간의 어떠한 적합한 시간일 수 있다. 상기 가열은 저항, 대류, 초단파, 인덕션(induction) 또는 어떠한 공지된 가열 방법과 같은 어떠한 유용한 가열일 수 있다.
- [0068] 하나의 구현예에서, 용매를 제거한 후에, 캐소드를 프레스에 추가로 적용시킨다. 많은 예에서 당해 프레스는 금속 호일 상에 리튬 금속 산화물/리튬 금속 인산염 코팅의 밀도를 추가로 증가시키기 위해 당해 분야에서 칼렌더 링으로 언급된다. 전형적으로, 칼렌더링은 캐소드를 간극 장치(set gap)가 장착된 롤 프레스를 통과시켜 두께가 균일한 캐소드를 실현시킴으로써 수행한다. 캐소드는 코팅의 거동에 따라서 겹을 변화시키거나 동일한 겹을 사용하여 롤 프레스를 수회 통과시킬 수 있다. 프레스를 수행하는 경우, 리튬 금속 인산염의 제2 입자를 왜곡할 뿐 리튬 금속 인산염 제2 입자의 분획화와 같은 어떠한 인식가능한 변화를 가지지 않는 것이 바람직하다. 일반적으로, 이는 최대 약 500MPa인 압력에 상응하며 바람직하게는 최대 약 250, 180, 170 또는 160 MPa 내지 적어도 약 10MPa일 수 있는 일부 저압이다. 유사하게, 압력은 어떠한 전자 전도 코팅이 리튬 금속 인산염을 부수도록 크지 않거나 코팅의 밀도가 너무 높도록 높지 않아야 하는데, 예를 들면, 배터리에 사용된 전해질은 캐소드를 습윤시켜 충분히 바람직한 결과를 달성하는데 곤란성을 갖는다.
- [0069] 전형적으로, 코팅은 이론적 밀도의 40% 내지 85%인 이론적 밀도%를 갖는다(60% 내지 15% 다공도). 이론 밀도가 적어도 45%, 50% 또는 심지어 55% 내지 80%, 75% 또는 심지어 70%인 것이 바람직하다.
- [0070] 캐소드는 개선된 LIB를 제조하는데 유용하며 이러한 LIB를 제조하는 경우, 적합한 애노드 물질은 예를 들면, 천연 또는 인공 흑연, 탄소화된 피치(carbonized pitch), 탄소 섬유, 흑연화된 메소상 미세구, 퍼네스 블랙(furnace black), 아세틸렌 블랙, 및 다양한 다른 흑연화된 물질과 같은 탄소성 물질을 포함한다. 적합한 탄소성 애노드 및 이들을 제조하는 방법은 예를 들면, 미국 특허 제7,169,511호에 기술되어 있다. 다른 적합한 애노드 물질은 리튬 금속, 리튬 합금, 리튬 티타나이트와 같은 다른 리튬 화합물 및  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  및  $SiO_2$ 와 같은 금속 산화물, 및 Si, Sn, 또는 Sb와 같은 물질을 포함한다. 애노드는 하나 이상의 적합한 애노드 물질을 사용하여 제조할 수 있다.
- [0071] LIB의 분리기는 일반적으로 비-전도성 물질이다. 이는 작동 조건 하에서 전해질 용액 또는 전해질 용액의 어떠한 성분들과 반응성이 아니거나 이에 가용성이 아니지만 애노드와 캐소드 사이에 리튬 이온성 수송을 허용하여야만 한다. 중합체성 분리기가 일반적으로 적합하다. 분리기를 형성하기에 적합한 중합체의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-3-메틸펜텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리테트라-플루오로에틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리에테르설폰 등을 포함한다.
- [0072] 일반적으로, 배터리 전해질 용액은, 리튬 염 농도가 적어도 0.1 몰/리터(0.1 M), 바람직하게는 적어도 0.5 몰/리터(0.5 M), 보다 바람직하게는 적어도 0.75 몰/리터(0.75 M), 바람직하게는 3 몰/리터(3.0 M) 이하, 및 보다 바람직하게는 1.5 몰/리터(1.5 M) 이하이다. 리튬 염은  $LiAsF_6$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiPF_4(C_2O_4)$ ,  $LiPF_2(C_2O_4)_2$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiB(C_2O_4)_2$ ,  $LiBF_2(C_2O_4)$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiBrO_4$ ,  $LiIO_4$ ,  $LiB(C_6H_5)_4$ ,  $LiCH_3SO_3$ ,  $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ , 및  $LiCF_3SO_3$ 와 같은 리튬 염을 포함하는, 배터리용으로 적합한 어느 것일 수 있다. 배터리 전해질 용액 속의 용매는 예를 들면, 에틸렌 카보네이트와 같은 사이클릭 알킬렌 카보네이트; 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 또는 메틸에틸 카보네이트와 같은 디알킬 카보네이트; 다양한 알킬 에테르; 다양한 사이클릭 에스테르; 다양한 모노니트릴; 글루타로니트릴과 같은 디니트릴; 대칭 또는 비대칭 설폰, 및 이의 유도체; 다양한 설포란, 탄소수가 12 이하인 다양한 유기 에스테르 및 에테르 에스테르 등이거나 이를 포함할 수 있다.
- [0073] 실시예
- [0074] 입자의 구형도는 앞서 기술한 바와 같은 펜틀랜드법(Pentland method)으로 측정하였다.
- [0075] 입자 크기는 코울터 입자 크기 분석기(Coulter LS230, 제조원: 캘리포니아주 브레아 소재의 Bechman Coulter

Inc.)를 사용하여 측정하였다. 입자의 표면적은 샘플 표면에서  $N_2$  가스 흡수를 기본으로 한 다중-점 브루нау어-엠펜트-텔러(multi-point Brunauer-Emmett-Teller: BET) 표면적 측정(Micromeritics Tristar II, 제조원: 조 오지아주 노르크로쓰 소재의 Micromeritics Instrument Corp.)으로 측정하였다. 실제 밀도는 X-선 결정 데이터로부터 측정하였다. 가공 밀도는 뉴저지주 소머셋 소재의 업자(Logan Instruments Corporation)로부터 이용가능한 TAP-2s 가공 밀도 시험기(tap density tester)에 의해 1000개의 탭(tap)을 사용하여 측정하였다.

[0076] 실시예 및 비교 실시예는, 리튬 금속 산화물이 존재하는 경우 화학식  $Li_{1.10}Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.17}O_2$ 를 갖는, 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M으로부터 이용가능한 리튬 금속 산화물(LMO)을 사용하였으며 상기 특성은 표 1에 나타나 있고 당해 분말의 현미경사진은 도 1에 나타낸다.

[0077] 3개의 리튬 망간 철 인산염(LMFP)을 사용하였다. 첫째는 다음과 같이 제조하였고 "LMFP A"로 언급한다. 철 옥살레이트 이수화물 및 망간 탄산염은 혼합물이 쏟아붓고 펄핑하기에 충분하게 유동성이 되도록 하는데 충분한 양의 물과 혼합하였다. 도판트 금속(dopant metal)을 사용하는 경우, 사용된 도판트 금속 전구체(들)은 아세트산 마그네슘 및/또는 아세트산코발트이었다. 물 속의 85 중량% 인산을 혼합물에 서서히 가한다. 산 첨가가 완료된 후, 혼합물을 약 30분 이상 동안 혼합한다.

[0078] 혼합물을 입자가, 직경이 대략 50nm로 감소될 때까지 지르코니아 매질을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄 동안, 셀룰로즈 아세트산염을 가하여 표 1에 나타낸 바와 같은 탄소 함량을 실현시켰다.

[0079] 분쇄된 혼합물을 170℃에서 분무 건조시켜 작은 입자를 직경이 약 20 마이크로 이하인 필수적으로 구형인 제2의 입자로 응집시켰다. 분무 건조된 입자를 <100 ppm의 산소를 함유하는 대기 하에서 가열하였다. 입자를 실온 내지 400℃에서 3시간에 걸쳐 가열하고 400℃에서 1시간 동안 유지시켰다. 이후에 온도를 650℃까지 2시간에 걸쳐 상승시키고 650℃를 3시간 동안 유지시켰다. 가열된 입자를 60℃ 미만으로 냉각시키고 44 마이크로 체(sieve)를 통해 체질하였다. LMFP A의 현미경사진은 도 2에 나타내며 당해 LMFP A의 특성은 표 1에 나타낸다.

[0080] 제2의 LMFP("LMFP B"로 언급됨)는 켄젠 블랙(Ketjen black)(EC600JD)(제조원: 벨기에 파르크 인더스트리얼 데 글린 소재의 AkzoNobel Chemicals S.A.) 인산이수소리튬, 철 옥살레이트 이수화물, 및 탄산망간을 CM20 시뮬로이어 밀(Simoloyer mill)(제조원: 독일 벤텐 소재의 Zoz GmbH) 속에서 스테인레스 강 분쇄 매질을 사용하여 450 RPM으로 2 내지 3 시간 동안 분쇄한 후 아르곤 속에서 650 내지 700℃로 1시간 동안 하소시켜 제조하였다. LMFP B의 특성은 표 1에 나타내고 당해 LMFP의 현미경사진은 도 3에 나타낸다. 도 3에서, 대부분의 입자는 제1 입자로 분산되며 나머지 입자는 제2 입자로 느슨하게 응집되어 있다. 필수적으로 제2 입자가 결여되어 있으므로, 당해 LMFP의 제2 입상체 구형도는 측정하지 않았다(즉, 적용가능하지 않다).

[0081] "LMFP C"로서 언급된 제3의 LMFP는 형성된 후, LMFP A가 5 mm 직경의 이트륨 안정화된 지르코니아 매질을 사용하여 20분 동안 200rpm에서 수행된, PM 400 유성 압연기(제조원: 독일 하안 소재의 Retsch GmbH) 속에 분쇄된 것을 제외하고는 LMFP A와 동일하다. 분말 대 매질 비는 (1/10)이었다. LMFP C의 특성은 표 1에 나타내며, 당해 LMFP의 현미경사진은 도 4에 나타낸다. 도 2 내지 4로부터, LMFP B 및 C는 분리된 제1 입자로 필수적으로 구성되는 것이 명백하다.

[0082] 실시예 1 내지 6:

[0083] 이들 실시예에서, LMFP A를 상기 기술된 LMO와 표 2에 제공된 중량비로 배합하였다.

[0084] LMFP A는 LMO와 다음과 같이 배합하였다. 3.5(pbw)의 결합제(Solef 5130, 제조원: Solvay, 이는 N-메틸피롤리돈(NMP)의 5 중량% 용액으로서 첨가되었다) 및 2.5(pbw) 전도성 탄소(TIMCAL 흑연 및 탄소로부터의 SuperP 전도성 탄소)를 혼합기(제조원: FlackTek, Inc. Speedmixer (DAC150, FV2-k)) 속에서 2000RPM으로 5분 동안 혼합하였다. LMFP A를 추가로 5분 동안 최종 혼합물의 55% 내지 60%의 총 고체 부하를 실현시키는 양의 NMP와의 결합제/탄소 혼합물과 혼합하였다. 이후에, LMO를 가하여 표 2에 나타낸 바와 같은 LMFP 대 LMO 비를 실현시키고 10분 동안 전체적으로 사용된 동일한 rpm인 2500 RPM에서 혼합하였다.

[0085] 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 업자(MTI Corporation)로부터 이용가능한 알루미늄 호일(두께 15 마이크로) 상에 코팅하였다. 코팅한 후, NMP를 공기 중에서 130℃로 15분 동안 건조시켜 제거함으로써 캐소드를 형성시켰다. 코팅의 두께는 약 70 내지 80 마이크로미터였다. 도 5는 실시예 1의 건조 후 코팅의 횡단면의 주사 전자 현미경사진이다. 일반적으로, 각각의 실시예의 경우, LMO 및 LMFP A의 제2의 입자의 구형도는 출발하는 LMO 및 LMFP의 것과 필수적으로 동일하였다.

[0086] 이후에, 캐소드를 롤 프레스를 사용하여 약 3 g/cc의 활성 물질의 밀도로 추가로 프레스하였다. 활성 물질의 밀

도는 측정된 용적 및 중량으로부터 계산된 것으로서 LMFP 및 NMC의 밀도를 의미한다. 프레스된 캐소드를 편칭하여  $1.6\text{ cm}^2$  부위의 원형 캐소드를 형성시키고 진공하에서  $125^\circ\text{C}$ 로 적어도 8시간 동안 추가로 건조시켰다. 도 6은, 이를 프레스시킨 후 실시예 1의 혼합물의 상부에서 아래로 내려다본 주사 전자 현미경사진이다. LMFP의 구형도는 대규모의 왜곡으로 인하여 측정되지 않았지만, 다시 LMO는, 또한 프레스 후 비교 실시예 각각에 대한 경우인, 분말과 동일한 구형도를 필수적으로 가졌다.

[0087] 도 1, 2 및 5로부터, LMFP A와 LMO의 혼합물을 제조하는데 사용된 혼합의 전단율은 이들 경우 어느 것의 제2 입자를 파괴시키기에는 불충분하였다. 유사하게, 도 6으로부터, 롤 프레스(칼렌더링)은 LMO 또는 LMFP A를 파괴하는데 불충분하였지만, LMFP 제2 입자를 왜곡시키는데 충분하였음이 명백하며, 이는 캐소드를 형성하는 알루미늄 호일 상에 코팅의 밀도를 향상시키는 것으로 여겨진다.

[0088] 프레스된 및 편칭된 캐소드를 CR2025 코인 전지내로 혼입시켰다. 전지를 정전류( $1/10\text{ C}$ -속도)를 사용하여  $4.25\text{V}$ 로 충전시킨 후, 전류가  $\text{C}/100$ 으로 붕괴될 때까지  $4.25\text{V}$ 의 고정 전압으로 유지시켰다. 방전은 전전류(상이한  $\text{C}$ -속도로 변화함)에서  $3.0\text{ V}$ 의 전압 컷오프로 수행하였다. 각 경우에 애노드는 리튬(반 전지의 경우에) 및 시판되는 흑연(중국 쉐첸 소재의 BTR New Energy Materials Inc.로부터 입수한 AGP-2 전력)이며, (완전한 전지의 경우에), 애노드/캐소드 용량비는 충전된 전지의 경우  $1.1$  내지  $1.2$ 이다. 시판되는 분리기를  $1.15\text{M}$ 의  $\text{LiPF}_6$  용액의 전해질과 함께 에틸렌 카보네이트와 또한  $2\%$  중량%의 비닐리덴 카보네이트를 함유하는 에틸메틸탄산염과의 혼합물의  $1:3$  중량 혼합물 속에서 사용한다. 사이클 수명을  $50^\circ\text{C}$ 에서 코인 전지 속에서 흑연 애노드에 대해 평가하였다. 코인 전지에서 사용된 전해질은  $2\%$  VC를 지닌 EC/EMC( $1:3$ ) 속에서  $1\text{M LiPF}_6$ 이었다.

[0089] 충전된 캐소드의 열 거동(DSC)은 리튬 금속에 대해 코인 반 전지 속에서 캐소드를  $4.25\text{V}$ 로 충전시켜 측정한 후, 전지를 건조실 속에서 분해하고, 이들을 캐소드 속에 남아있는 잔류 전해질을 사용하여 밀봉 차단 DSC 팬 속에서 밀봉하여 측정하였다. 이후에 DSC 팬을  $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 가열하고 관찰된 열을 온도에 대해 플롯팅하며, 선택된 실시예 및 비교 실시예에 대한 결과를 표 3에 나타낸다.

[0090] 충전된 캐소드의 산소 방출은 리튬 금속에 대해 코인 반 전지 속에서 캐소드를  $4.25\text{ V}$ 로 충전한 후, 전지를 아르곤 충전된 글로브 박스(glove box) 속에서 분해함으로써 측정하였다. 전극을 디메틸 카보네이트 용매로 세척하여 전해질을 제거하고 진공 하에  $25^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 전극을 아르곤 하에서  $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 표 3에 나타난 선택된 실시예 및 비교 실시예에 대해 방출된 가스 분석(산소)를 사용하는 질량 분광법으로 가열하였다.

[0091] 비교 실시예 1:

[0092] 캐소드 및 전지는, 캐소드를 LMO 만을 사용하여 제조한 것을 제외하고는 위에서 기술한 실시예 1 내지 6에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 프레스 후 캐소드 상의 코팅의 밀도 및 전지의 특성을 표 2에 나타낸다.

[0093] 비교 실시예 2:

[0094] 캐소드 및 전지는, 캐소드를 LMFP A 만을 사용하여 제조하는 것을 제외하고는 위에서 기술한 실시예 1 내지 6에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 프레스 후 캐소드 상의 코팅의 밀도 및 전지의 특성을 표 2에 나타낸다.

[0095] 비교 실시예 3 내지 5:

[0096] 캐소드 및 전지는, 캐소드를 LMO와 표 2에 나타난 비로 배합한 LMFP B를 사용하여 제조하는 것을 제외하고는 위에서 기술한 실시예 1 내지 6에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 프레스 후 캐소드 상의 코팅의 밀도 및 전지의 특성을 또한 표 2에 나타낸다.

[0097] 비교 실시예 6 내지 8:

[0098] 캐소드 및 전지는, 캐소드를 LMO와 표 2에 나타난 비로 배합한 LMFP C를 사용하여 제조하는 것을 제외하고는 위에서 기술한 실시예 1 내지 6에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 프레스 후 캐소드 상의 코팅의 밀도 및 전지의 특성을 표 2에 또한 나타낸다.

[0099] 표 2로부터, 실시예 1 및 2는 비교 실시예 1의 배터리 성능과 필수적으로 동일하다. 이는, LMFP A가 LMO의 실제 밀도보다 실질적으로 더 낮음에도 그러하다. 당해 효과는, 고 방전 속도에서 수행되는 경우 전도성을 절충하지 않고 입자의 예측하지 못한 개선된 패킹(packaging)에 기인하는 것으로 여겨진다. 그러나, 이러한 놀라운 배터리 성능은, LMFP가 비교 실시예 3 내지 8의 배터리 성능에 의해 나타난 바와 같이 제2의 입자 응집성을 보유하는데

실패하는 경우 관찰되지 않는다. 유사하게, 비교 실시예 2는, LMFP A가 유사한 성능을 나타내지 않으며 이로써 실시예 1 내지 3의 배터리 성능에 있어서의 개선은 혼합물의 단순한 법칙의 결과가 아님을 나타낸다. 실시예 4 내지 6은, 성능 개선이 심지어 높은 농도의 LMFP에서도 지속됨을 나타낸다. 예를 들면, 실시예 4 내지 6의 10℃에서의 방전 용량은 비교 실시예 3 내지 8 각각의 것보다 더 크다.

[0100] 실시예 2, 및 비교 실시예 1, 4 및 7의 사이클 수명은 코인 전지에서 측정된 도 7에 나타낸다. 당해 도로부터, 배터리의 사이클 수명은 배합된 LMO/LMFP 혼합물을 갖는 코팅된 캐소드를 제조하는 공정을 사용하는 경우 실질적으로 개선됨이 명백하며, 여기서 LMFP는 LMFP 제2 입자의 응집성을 보유하고 LMO 제2 입자는 이들의 형태를 보유한다.

[0101] 표 3은 실시예 1, 2, 및 비교 실시예 1의 DSC 분석을 비교한다. 드러난 NMC 캐소드(비교 실시예 1)는 2개의 특징적인 열 발생 피크를 나타내며, 하나는 244℃에서의 피크이고 제2 피크는 314℃에서의 것이다. LMFP의 NMC로의 첨가는 보다 높은 고온에서 발열성 피크 둘 다를 이동시키며, 이는 유리하다. 또한, 온도에서의 이동은 배합물에 첨가된 LMFP의 양에 비례한다.

[0102] 하전된 캐소드로부터의 산소 발생을 억제하거나 개선시키는 것은 NMC 캐소드의 안전성을 개선시키는데 중요하다. 표 3은 드러나 NMC(비교 실시예 1) 및 LMFP와 배합된 NMC(실시예 1 및 2)로부터의 산소 발생을 비교한다. 하전된 NMC 캐소드는 대략 265℃의 피크 개시 온도로 산소를 발생한다. LMFP 캐소드의 NMC로의 첨가는 산소 발생을 보다 더 높은 온도로 이동시키며, 또한 발생된 산소의 양을 감소시킨다.

| 특성                             | LMO                                                                        | LMFP A                                                                                         | LMFP B                                                                          | LMFP C                                                                                         |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 화학                             | $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}-0.42\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ | $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.003}\text{PO}_4$ | $\text{Li}_{1.025}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.003}\text{PO}_4$ | $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.003}\text{PO}_4$ |
| 표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )  | 0.31                                                                       | 24                                                                                             | 35                                                                              | 28                                                                                             |
| D10 ( $\mu\text{m}$ )          | 4                                                                          | 3.8                                                                                            | 2.9                                                                             | 1                                                                                              |
| D50 ( $\mu\text{m}$ )          | 8                                                                          | 8.2                                                                                            | 11.3                                                                            | 6                                                                                              |
| D90 ( $\mu\text{m}$ )          | 13                                                                         | 13                                                                                             | 46.5                                                                            | 27                                                                                             |
| 가공 밀도 ( $\text{g}/\text{cc}$ ) | 2.2                                                                        | 1.1 - 0.9                                                                                      | 0.7                                                                             | 1.1                                                                                            |
| 제2 입자의 구형도                     | 0.68                                                                       | 0.78                                                                                           | 적용 불가                                                                           | 적용 불가                                                                                          |
| 실제 밀도 ( $\text{g}/\text{cc}$ ) | 4.6                                                                        | 3.45                                                                                           | 3.45                                                                            | 3.45                                                                                           |
| 탄소 (중량%)                       |                                                                            | 적용 불가                                                                                          | 8                                                                               | 3                                                                                              |

[0105] 표 2

| 실시예      | LMNO/<br>LMFP<br>중량비 | 활성 물질<br>밀도<br>(g/cc) | 방전 용량<br>@ 0.1C<br>(mAh/g) | 충량속정 에너<br>지 밀도<br>@ 0.1C<br>(Wh/Kg) | 용적<br>에너지<br>밀도 @<br>0.1C<br>(Wh/L) | 방전 용량<br>@ 10 C<br>(mAh/g) | 충량속정 에너<br>지 밀도<br>@ 10C<br>(Wh/Kg) | 용적<br>에너지<br>밀도<br>@ 10C<br>(Wh/L) |
|----------|----------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1        | 90/10                | 3                     | 160                        | 619.2                                | 1857.7                              | 92                         | 318.3                               | 955.0                              |
| 2        | 80/20                | 3                     | 159                        | 616.1                                | 1848.4                              | 82                         | 277.2                               | 831.5                              |
| 3        | 60/40                | 2.8                   | 157                        | 610.0                                | 1707.9                              | 97                         | 339.5                               | 950.6                              |
| 4        | 20/80                | 2.0                   | 147                        | 575                                  | 1150                                | 98                         | 327                                 | 655                                |
| 5        | 30/70                | 2.1                   | 149                        | 581                                  | 1220                                | 96                         | 322                                 | 675                                |
| 6        | 40/60                | 2.3                   | 149                        | 581                                  | 1336                                | 85                         | 288                                 | 663                                |
| 비교 실시예 1 | 100/0                | 3                     | 161                        | 621.1                                | 1863.4                              | 91                         | 314.9                               | 944.6                              |
| 비교 실시예 2 | 0/100                | 1.7                   | 148                        | 581.6                                | 988.7                               | 107                        | 368.1                               | 625.8                              |
| 비교 실시예 3 | 90/10                | 3                     | 157                        | 607.6                                | 1822.8                              | 45                         | 154.8                               | 464.4                              |
| 비교 실시예 4 | 80/20                | 2.9                   | 151                        | 581.5                                | 1685.9                              | 76                         | 260.7                               | 756.0                              |
| 비교 실시예 5 | 60/40                | 2.7                   | 150                        | 577.5                                | 1559.3                              | 65                         | 217.1                               | 586.2                              |
| 비교 실시예 6 | 90/10                | 3                     | 159                        | 615.3                                | 1846.0                              | 55                         | 187.6                               | 562.7                              |
| 비교 실시예 7 | 80/20                | 2.9                   | 157                        | 606.0                                | 1757.5                              | 59                         | 199.4                               | 578.3                              |
| 비교 실시예 8 | 60/40                | 2.6                   | 155                        | 601.4                                | 1563.6                              | 65                         | 217.1                               | 564.5                              |

[0106]

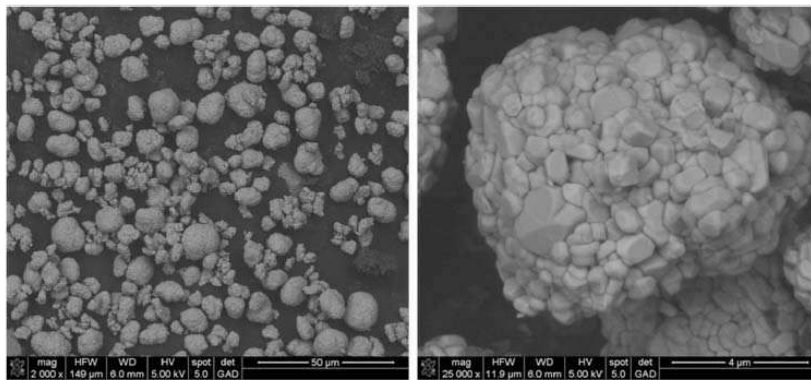
[0107] 표 3

| 샘플       | LMO/IMEP<br>중량비 | DSC 피크 1<br>온도<br>(°C) | DSC 피크 2<br>온도<br>(°C) | DSC 잔체 온도<br>(케소드의 T/g) | 산소 발생<br>개시 온도<br>(°C) | 발생된 산소 (중) |
|----------|-----------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------|
| 비교 실시예 1 | 100/0           | 244                    | 316                    | 587                     | 262                    | 100%       |
| 실시예 1    | 90/10           | 261                    | 320                    | 717                     | 282                    | 66%        |
| 실시예 2    | 80/20           | 262                    | 323                    | 687                     | 310                    | 35%        |
| 실시예 3    | 60/40           | 260                    | 327                    | 569                     | 315                    | 18%        |

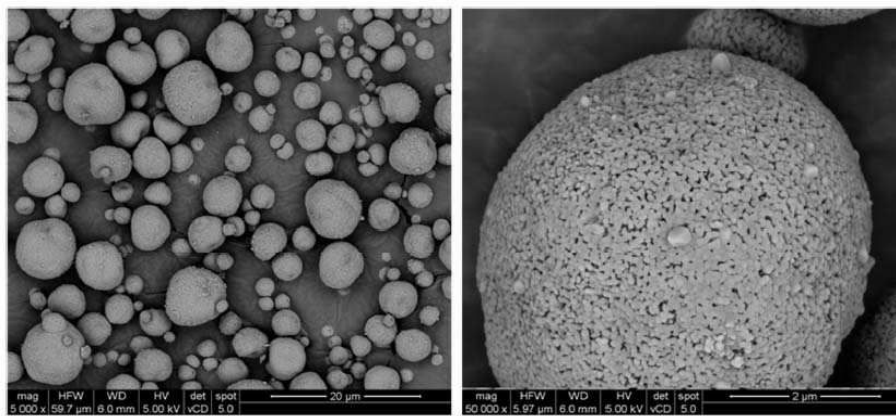
[0108]

## 도면

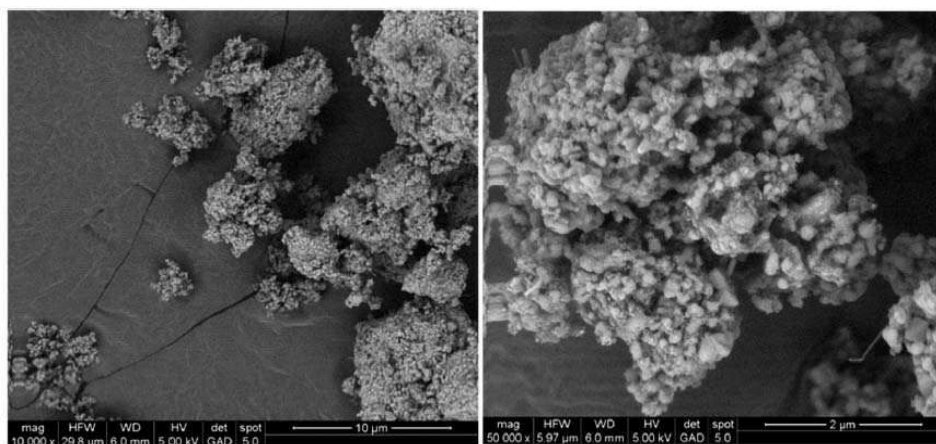
### 도면1



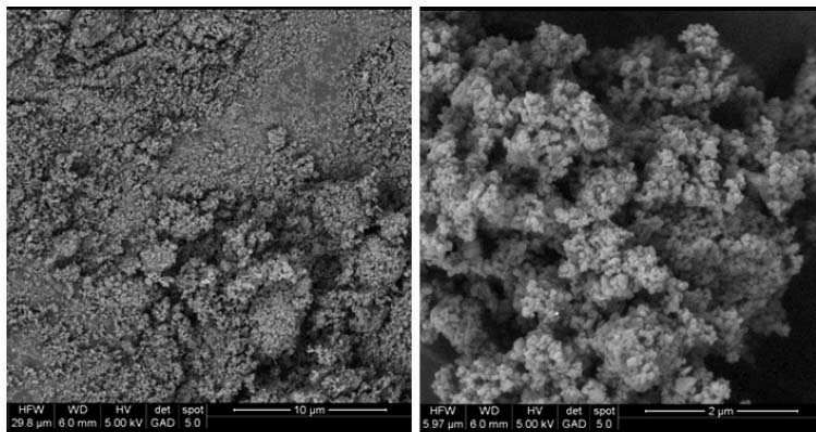
### 도면2



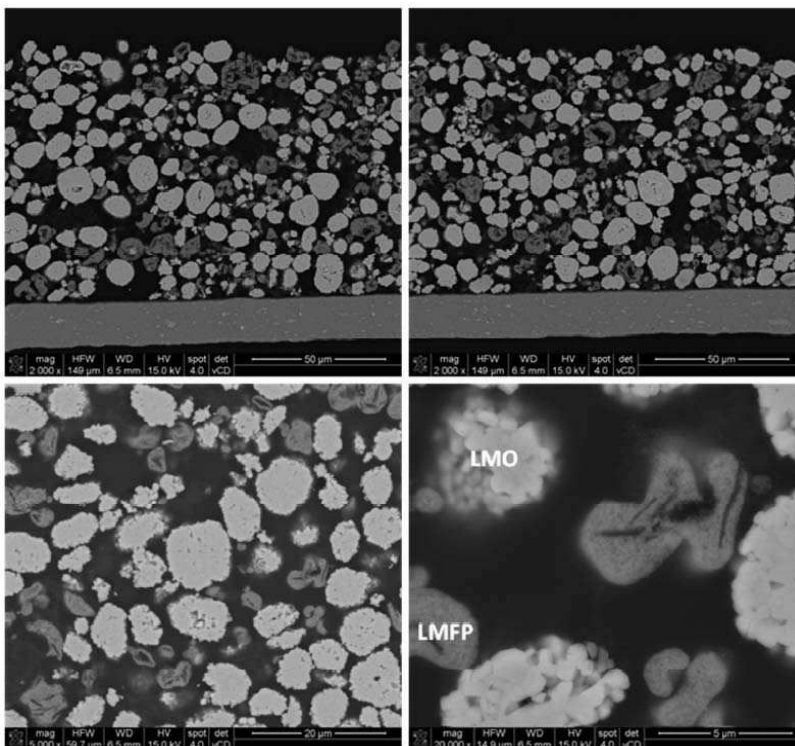
### 도면3



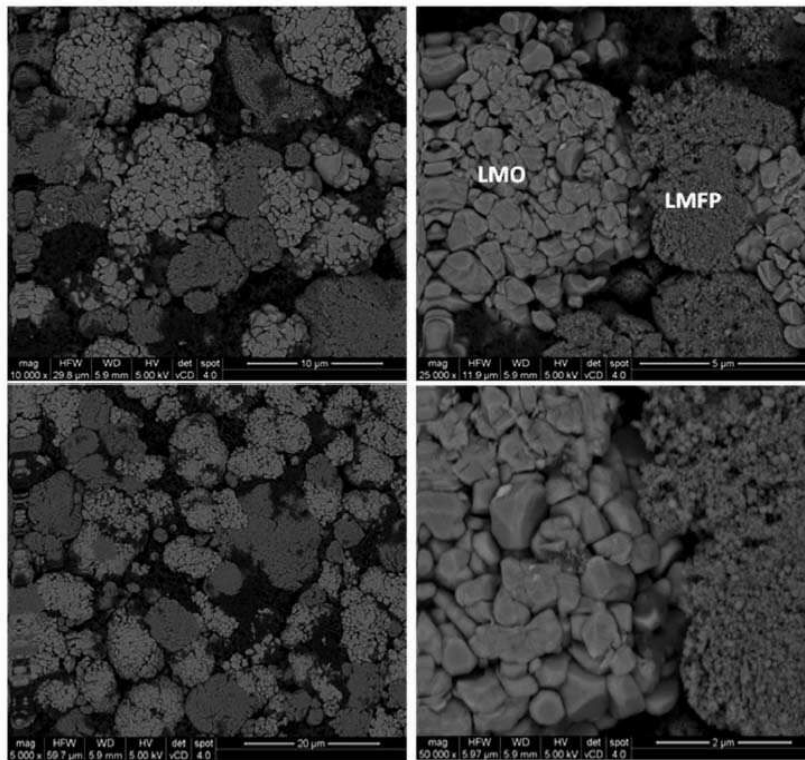
도면4



도면5



도면6



도면7

