



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0112387
 (43) 공개일자 2011년10월12일

(51) Int. Cl.
C01B 25/45 (2006.01) **C01B 25/26** (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) **H01B 1/06** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7017967
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월22일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년07월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/067742
 (87) 국제공개번호 WO 2010/076265
 국제공개일자 2010년07월08일
 (30) 우선권주장
 61/141,117 2008년12월29일 미국(US)

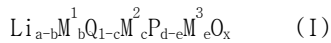
(71) 출원인
바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
 (72) 발명자
브람닉 키릴
 독일 69221 도센하임 안네-프랑크-슈트라쎄 3아
힉스트 하트무트
 독일 69198 슈리스하임 브라니히슈트라쎄 23
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김성기, 강승욱

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 열수 조건 하에서의 리튬-금속-포스페이트의 합성

(57) 요약

본 발명은, (A) 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물(여기서, Q는 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼) 및 1종 이상의 M¹ 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M² 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M³ 함유 화합물, 존재한다면, 및 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및 (B) 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 100~500℃의 온도 및 자생압에서 가열하여, Q를 산화수 +2로 환원시키고 일반식 (I)의 화합물을 얻는 단계를 포함하는, 중성 전하를 띠는 하기 일반식 (I)의 화합물의 제조 방법을 제공한다:



상기 식에서,

Q는 산화수가 +2이고, M¹, M², M³, a, b, c, d, e 및 x는 다음과 같은 의미를 갖는다:

Q: Fe, Mn, Co, Ni,

M¹: Na, K, Rb 및/또는 Cs,

M²: Mg, Al, Ca, Ti, Co, Ni, Cr, V, Fe, Mn(여기서, Q와 M²는 서로 다름),

M³: Si, S, F

a: 0.8~1.9,

b: 0~0.3,

c: 0~0.9,

d: 0.8~1.9,

e: 0~0.5,

x: Li, M¹, M², P, M³의 양 및 산화수에 따라 1.0~8.

(72) 발명자

램퍼트 조던 키스

독일 67063 루트비히스하펜 로이슈너슈트라쎄 42

슈뢰들 지몬

독일 67059 루트비히스하펜 베게엠-그윈츠바익-슈
트라쎄 65

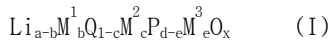
특허청구의 범위

청구항 1

(A) 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물(여기서, Q는 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼) 및 1종 이상의 M¹ 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M² 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M³ 함유 화합물, 존재한다면, 및 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

(B) 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 100~500℃의 온도 및 자생압에서 가열하여, Q를 산화수 +2로 환원시키고 일반식 (I)의 화합물을 얻는 단계

를 포함하는, 중성 전하를 띠는 하기 일반식 (I)의 화합물의 제조 방법:



상기 식에서,

Q는 산화수가 +2이고, M¹, M², M³, a, b, c, d, e 및 x는 다음과 같은 의미를 갖는다:

Q: Fe, Mn, Co, Ni,

M¹: Na, K, Rb 및/또는 Cs,

M²: Mg, Al, Ca, Ti, Co, Ni, Cr, V, Fe, Mn(여기서, Q와 M²는 서로 다름),

M³: Si, S, F

a: 0.8~1.9,

b: 0~0.3,

c: 0~0.9,

d: 0.8~1.9,

e: 0~0.5,

x: Li, M¹, M², P, M³의 양 및 산화수에 따라 1.0~8.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (A)에서 제공되는 혼합물이 실질적으로 수성인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (A)에서 제공되는 혼합물이 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제가 H₃PO₃, (NH₄)H₂PO₃, (NH₄)₂HPO₃, H₃PO₂, (NH₄)H₂PO₂, LiH₂PO₃, Li₂HPO₃, Li₂PO₂ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (A)에서 첨가되는 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물이 H₃PO₄, (NH₄)H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₃PO₄, Li₃PO₄, LiH₂PO₄, Li₂HPO₄ 및 이들의 혼합물로 구

성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (B)에서의 가열을 180~350℃에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (B) 후에 하기 단계 (C)를 수행하는 것인 제조 방법:
(C) 단계 (B)에서 얻은 혼합물로부터 일반식 (I)의 화합물을 분리하는 단계.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (B)를 오토클레이브에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 일반식 (I)의 화합물을 1종 이상 포함하는 입자 또는 응집체.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 제1항에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물.

청구항 11

리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조를 위한 제9항에 따른 입자 또는 응집체 또는 제10항에 따른 화합물의 용도.

청구항 12

제9항에 따른 입자 또는 응집체 1종 이상 또는 제10항에 따른 화합물 1종 이상을 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드.

청구항 13

제1항에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물 1종 이상 및 전기 전도성 물질 1종 이상을 포함하는 혼합물의 제조 방법으로서,

(E) 1종 이상의 전기 전도성 물질 또는 전기 전도성 물질의 1종 이상의 전구체, 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물(여기서, Q는 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼), 및 1종 이상의 M¹ 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M² 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M³ 함유 화합물, 존재한다면, 및 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

(F) 단계 (E)에서 얻은 혼합물을 100~500℃ 및 자생압에서 가열하여, Q를 산화수 +2로 환원시키고 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 혼합물을 얻는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 단계 (E)에서 제공되는 혼합물이 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제가 H₃PO₃, (NH₄)H₂PO₃, (NH₄)₂HPO₃, H₃PO₂, (NH₄)H₂PO₂, LiH₂PO₃, Li₂HPO₃, LiH₂PO₂ 및 이들의 혼합물로

구성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 카본블랙, 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 전기 전도성 중합체 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는, 제1항에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물 1종 이상 및 전기 전도성 물질 1종 이상을 포함하는 혼합물.

청구항 18

제17항에 기재된 혼합물을 포함하는 입자 또는 응집체.

청구항 19

리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조를 위한 제17항에 따른 혼합물 또는 제18항에 따른 입자 또는 응집체의 용도.

청구항 20

제17항에 따른 혼합물 또는 제18항에 따른 입자 또는 응집체를 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬, 1종 이상의 추가의 금속 및 포스페이트 음이온을 포함하는 화합물의 제조 방법, 이러한 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물의 제조 방법, 상기 방법들에 의해 제조할 수 있는 화합물 및 혼합물, 및 이러한 화합물 및 혼합물을 리튬 이온 배터리의 캐소드의 제조에 사용하는 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] LiFePO₄의 제조 방법은 선행 기술에 이미 공지되어 있다.
- [0003] US 2003/0082454 A1은 Li₂CO₃ 또는 LiOH·H₂O, Fe(CH₃CO₂)₂ 및 NH₄H₂PO₄·H₂O를 혼합함으로써 LiFePO₄를 제조하는 방법을 개시한다. NH₃, H₂O 및 CO₂를 제거하기 위해 이 고체 혼합물을 300~350℃에서 하소한다. 그 후, 이 혼합물을 아르곤 하에 800℃에서 24시간 동안 추가로 처리한다. 이 문헌은 Li₂C₂O₄, LiH₂PO₄ 및 Fe(C₂O₄)·2H₂O를 포함하는 분쇄된 혼합물의 하소에 의해 LiFePO₄ 베이스의 물질을 제조하는 방법을 추가로 언급한다.
- [0004] 또한, US 6,702,961 B2는 FePO₄, Li₂CO₃ 및 탄소를 이루어진 분쇄된 혼합물을 펠릿화한 후 비활성 분위기 하에 700℃에서 8시간 동안 하소함으로써 LiFePO₄를 제조하는 방법을 개시한다.
- [0005] CN 1547273 A의 초록은 Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O 및 (NH₄)₂HPO₄를 분쇄한 후 타정한 혼합물을 마이크로파 방사선에 탄소를 첨가하여 하소함으로써 LiFePO₄를 제조하는 방법을 개시한다.
- [0006] DE 10 2005 015613 A1 및 DE 10 2005 012 640 A1은 질소 하에 160℃에서 10시간 동안 Fe(II)SO₄·7H₂O, H₃PO₄ 및 LiOH·H₂O를 포함하는 수성 혼합물을 열수 처리함으로써 LiFePO₄를 얻을 수 있다고 개시한다. 상기 열수 처리 중에, 목적하는 LiFePO₄가 수성 혼합물로부터 침전된다. 반응 혼합물 중에 환원 또는 산화되는 성분은 없다.
- [0007] WO 2006/057146 A2는 아르곤 하에 1,110℃에서 Fe(II)O, P₂O₅ 및 LiOH를 포함하는 혼합물을 용융한 후 분쇄함으로써 LiFePO₄를 얻을 수 있다고 개시한다.
- [0008] WO 2007/093856 A1은 Mn(II)-화합물, Li-화합물 및 PO₄ 함유 화합물 등의 상응하는 전구체 화합물을 물에서 혼

합한 후 반응물을 침전시켜 임의의 환원 단계없이 목적 화합물을 얻음으로써 LiMnPO_4 를 제조하는 방법에 관한 것이다. WO 2007/113624 A1은, 전구체 화합물의 혼합과 침전을 폴리올 용매 중에서 수행하는, 매우 유사한 공정을 개시한다.

[0009] WO 2007/049815 A2에는, Mn(OH)_x 화합물을 Mn(OH)_2 로 환원시킨 후, 얻어진 Mn(OH)_2 를 Li 및 PO_4 함유 화합물과 혼합하여 침전에 의해 LiMnPO_4 를 얻음으로써 LiMnPO_4 를 얻을 수 있다고 개시되어 있다. 다른 전구체 존재 하에 Mn 함유 화합물의 환원에 의해 LiMnPO_4 를 제조하는 방법은 이 선행 기술에 개시되어 있지 않다.

[0010] 선행 기술에 따른 LiFePO_4 의 제조 방법은, 탄소 등의 추가적인 환원제를 반응 혼합물에 첨가해야 하거나 하소 단계를 환원 분위기 하에 수행해야 한다는 단점을 갖고 있다. 첨가된 탄소는 높은 반응 온도에서만 환원제로서 작용하기 때문에, 큰 결정 입자를 갖고 넓은 입도 분포를 갖는 물질을 얻기 위해서는 높은 하소 온도가 필요하다.

[0011] 다른 단점은, Li_2CO_3 및 Fe_2O_3 등의 고체 화합물을 고상으로 혼합할 경우, 전체 혼합물에 대해 상이한 이온들의 균질한 분산을 갖는 혼합물을 얻기 어렵다는 점이다. 또한, 탄소 함유 환원제는, 그 환원력이 이들이 사용되는 양에 관계없이 약기 때문에, 어느 정도의 양의 탄소 함유 환원제가 환원에 필요한지와 어느 정도의 양이 전기 전도성 물질로서 사용될 수 있는지를 예측하는 것이 쉽지 않다는 단점을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

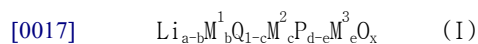
[0012] 본 발명의 목적은, 리튬-금속-포스페이트를 매우 균질하게 혼합된 결정질 상태로 얻을 수 있도록 하는, 리튬-금속-포스페이트의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 용이하게 2 반응 단계만으로 수행될 수 있는 상기 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 바람직한 목적은 하소 단계가 필요하지 않은 리튬-금속-포스페이트의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 임의의 정제 및/또는 세척 단계가 필요하지 않도록 임의의 바람직하지 않은 부산물 없이 목적 화합물만이 얻어지는 방법을 제공하는 것이다. 추가적인 목적은, Li 이온 배터리의 충전 및 방전에 있어서 개선된 Li 이온 확산계수를 제공함으로써, Li 이온 확산계수와 함께 전력 특성을 개선시키고, 부가적으로 Li 이온 배터리의 용량을 증가시킬 수 있도록, 결정 입자의 크기 분포가 매우 좁은 매우 균질하게 분산된 물질을 얻는 것이다.

[0013] 이러한 목적들은

[0014] (A) 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물(여기서, Q는 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼) 및 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M^3 함유 화합물, 존재한다면, 및 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

[0015] (B) 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 100~500°C의 온도 및 자생압에서 가열하여, Q를 산화수 +2로 환원시키고 일반식 (I)의 화합물을 얻는 단계

[0016] 를 포함하는, 중성 전하를 띠는 하기 일반식 (I)의 화합물의 제조 방법에 의해 달성된다.



[0018] 상기 식에서,

[0019] Q는 산화수가 +2이고, M^1 , M^2 , M^3 , a, b, c, d, e 및 x는 다음과 같은 의미를 갖는다:

[0020] Q: Fe, Mn, Co, Ni,

[0021] M^1 : Na, K, Rb 및/또는 Cs,

[0022] M^2 : Mg, Al, Ca, Ti, Co, Ni, Cr, V, Fe, Mn(여기서, Q와 M^2 는 서로 다름),

[0023] M^3 : Si, S, F

[0024] a: 0.8~1.9,

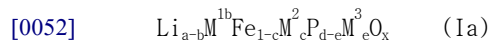
- [0025] b: 0~0.3,
- [0026] c: 0~0.9,
- [0027] d: 0.8~1.9,
- [0028] e: 0~0.5,
- [0029] x: Li, M¹, M², P, M³의 양 및 산화수에 따라 1.0~8.
- [0030] 바람직한 실시형태에서, M¹, M², M³, a, b, c, d, e 및 x는 다음과 같은 의미를 갖는다:
- [0031] Q: Fe, Mn, Co, Ni,
- [0032] M¹: Na,
- [0033] M²: Mn, Mg, Al, Ca, Ti, Co, Ni(여기서, Q와 M²는 서로 다름),
- [0034] M³: Si, S, F,
- [0035] a: 0.6~1.6, 특히 바람직하게는 0.9~1.3,
- [0036] b: 0~0.1,
- [0037] c: 0~0.6, 특히 바람직하게는 0~0.3,
- [0038] d: 0.6~1.6, 특히 바람직하게는 0.9~1.3,
- [0039] e: 0~0.3, 특히 바람직하게는 0~0.1,
- [0040] x: Li, M¹, M², P, M³의 양 및 산화수에 따라 2~6,
- [0041] 이때, 일반식 (I)에 따른 화합물은 중성 전하를 띤다.
- [0042] 예를 들어, 매우 바람직한 실시형태에서, 일반식 (I)의 중성 전하 화합물 LiFePO₄(여기서, Fe는 산화수가 +2임)을 얻기 위해, M¹, M² 및 M³은 존재하지 않으며, Q는 Fe이다. 따라서, 매우 바람직한 제1 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법은 일반식 LiFePO₄의 화합물을 얻기 위해 수행된다.
- [0043] 매우 바람직한 다른 실시형태에서, 일반식 (I)의 중성 전하 화합물 LiMnPO₄(여기서, Mn은 산화수가 +2임)을 얻기 위해, M¹, M² 및 M³은 존재하지 않으며, Q는 Mn이다. 따라서, 매우 바람직한 제2 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법은 일반식 LiMnPO₄의 화합물을 얻기 위해 수행된다.
- [0044] 추가의 바람직한 실시형태에서, M¹은 예를 들어 Na로서, 이것은 Li과 M¹의 합에 대하여 10 mol% 이하의 양으로 존재한다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, M²는 화합물 중에 존재하는 Q(바람직하게는 Fe 또는 Mn임)와 M²의 합에 대하여 30 mol% 이하의 양으로 존재한다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, M³은 예를 들어 Si로서, 이것은 인과 M³의 합에 대하여 10 mol% 이하의 양으로 존재한다.
- [0045] 이하에서는 공정 단계 (A) 및 (B)에 대해 더욱 상세히 설명한다:
- [0046] 단계 (A):
- [0047] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)는 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물(이것은 예를 들어 Fe 또는 Mn 함유 화합물이고, 여기서 Q는 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼) 및 1종 이상의 M¹ 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M² 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M³ 함유 화합물, 존재한다면, 및 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0048] 일반적으로, 본 방법의 단계 (A)에서 실질적으로 수성인 혼합물에 혼입될 수 있는 당업자에게 공지된 모든 Li,

M^1 , M^2 , M^3 및 Q 함유 화합물, 바람직하게는 Fe 또는 Mn 함유 화합물이 본 발명에 따른 방법에서 이용될 수 있다.

[0049] 단계 (A)의 Li 함유 화합물은 바람직하게는 리튬 하이드록시드(LiOH), 리튬 하이드록시드-하이드레이트(LiOH · H₂O), 리튬 아세테이트(LiOAc), 리튬 카보네이트(Li₂CO₃), 리튬-포스페이트, 리튬-포스파이트, 리튬-하이포포스파이트, 예컨대 LiH₂PO₄, Li₂HPO₄, Li₃PO₄, LiH₂PO₃, Li₂HPO₃, 및/또는 LiH₂PO₂, 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 매우 바람직한 실시형태에서, 리튬 하이드록시드(LiOH) 및/또는 리튬 하이드록시드-하이드레이트(LiOH · H₂O) 및/또는 리튬 카보네이트(Li₂CO₃)가 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 리튬 함유 화합물로서 사용된다. 2종의 특히 바람직한 리튬 함유 화합물은 리튬 하이드록시드(LiOH) 및 리튬 하이드록시드-하이드레이트(LiOH · H₂O)이다.

[0050] 1종 이상의 리튬 함유 화합물은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 각각의 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 0.04~3 mol Li/L, 바람직하게는 0.2~2.0 mol Li/L, 특히 바람직하게는 0.3~1.5 mol Li/L의 농도로 첨가된다.

[0051] 바람직한 제1 실시형태에서, 하기 일반식 (Ia)의 화합물을 얻기 위해 Q는 Fe이다:



[0053] 상기 식에서, Fe는 산화수가 +2이고, M^1 , M^2 , M^3 , a, b, c, d, e 및 x는 상기에 기재된 것과 같은 의미를 갖는다. 이 실시형태에서는, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서, Q 함유 화합물은 철의 산화수가 +3인 철 함유 화합물이어야 한다.

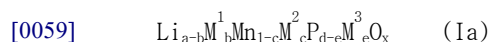
[0054] 일반적으로, 당업자에게 공지된, 철의 산화수가 +3인 모든 철 함유 화합물이 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있으며, 이것은 본 방법의 단계 (A)에서 바람직하게는 실질적으로 수성인 혼합물에 혼입될 수 있다. 본 발명에 따르면, 철의 산화수가 +3인 단일 철 함유 화합물, 또는 철의 산화수가 +3인 상이한 철 함유 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 산화수가 +2인 철과 산화수가 +3인 철이 둘 다 존재하는 철 함유 화합물, 예를 들어 Fe₃O₄를 사용하는 것도 가능하다. 철의 산화수가 +3인 1종의 화합물과 철의 산화수가 +2인 다른 화합물을 포함하는 상이한 철 함유 화합물의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

[0055] 바람직한 실시형태에서, 철의 산화수가 +3인 철 함유 화합물은 철 (II,III)-옥시드, 철(III)-옥시드, 철(III)-옥시드 하이드록시드, 또는 철(III)-하이드록시드, 예를 들어 Fe₃O₄, 알파-Fe₂O₃, 감마-Fe₂O₃, 알파-FeOOH, 베타-FeOOH, 감마-FeOOH 및 Fe(OH)₃로 구성된 군에서 선택된다. 철(III)-옥시드 하이드록시드(FeOOH) 및 Fe(OH)₃의 알파-, 베타- 및 감마-전환체가 바람직하다.

[0056] 철 함유 화합물은 일반적으로 당업자에게 공지된 방법에 따라 측정된 BET 표면적이 5 m²/g 이상, 바람직하게는 50 m²/g 이상, 더 바람직하게는 150 m²/g 이상이다. BET 표면적은 일반적으로 1,000 m²/g 이하이다. BET 표면적이 매우 큰 철 함유 화합물이 사용될 경우, 공정의 반응 시간을 단축시킬 수 있어서, 본 발명에 따른 방법이 선행 기술의 방법보다 더 빠르고 더 경제적인 것이 될 수 있다.

[0057] 1종 이상의 철 함유 화합물은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 각각의 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 0.04~4.0 mol Fe/L, 바람직하게는 0.1~2.0 mol Fe/L, 특히 바람직하게는 0.2~1.5 mol Fe/L의 농도로 첨가된다.

[0058] 바람직한 제2 실시형태에서는, 하기 일반식 (Ia)의 화합물을 얻기 위해, Q가 Mn이다:



[0060] 상기 식에서, Mn은 산화수가 +2이고, M^1 , M^2 , M^3 , a, b, c, d, e 및 x는 상기에 기재된 것과 같은 의미를 갖는다. 이 실시형태에서는, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서, Q 함유 화합물은 망간의 산화수가 적어도 부분적으로 +2보다 큰 망간 함유 화합물이어야 한다.

[0061] 일반적으로, 망간의 산화수가 적어도 부분적으로 +2보다 크고 Mn(II)으로 환원될 수 있는 당업자에게 공지된 모

든 망간 함유 화합물이 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있으며, 이것은 본 방법의 단계 (A)에서 바람직하게는 실질적으로 수성인 혼합물에 혼입될 수 있다.

- [0062] 망간 함유 화합물에서, 망간은 모든 가능한 산화수, 예를 들어 +2, +3, +4, +5, +6 및 +7로 존재할 수 있으며, 이때 망간의 적어도 일부는 산화수가 +2보다 커야 한다. 본 발명에 따르면, 망간의 산화수가 +2, +3, +4, +5, +6, 및/또는 +7, 바람직하게는 +2 및 +3 또는 +4인 단일 망간 함유 화합물, 또는 망간의 산화수가 +2, +3, +4, +5, +6, 및/또는 +7, 바람직하게는 +2 및 +3 또는 +4인 상이한 망간 함유 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0063] 바람직하게는, 예를 들어 Mn_3O_4 와 같은 산화수 +2 및 +3의 망간이 존재하는 망간 함유 화합물이 사용된다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, MnO_2 와 같은 산화수 +4, 또는 Mn_2O_3 와 같은 산화수 +3의 망간이 존재하는 망간 함유 화합물이 사용된다. 또한, Mn_3O_4 와 같은 망간의 산화수가 +2 및 +3인 1종의 화합물과 MnO_2 와 같은 망간의 산화수가 +4인 또 다른 화합물을 포함하는 상이한 망간 함유 화합물의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0064] 바람직한 실시형태에서, 망간 함유 화합물은 망간(II,III)-옥시드 Mn_3O_4 , 망간(IV)-옥시드 MnO_2 , Mn_2O_3 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다.
- [0065] 망간 함유 화합물은 일반적으로 당업자에게 공지된 방법에 따라 측정된 BET 표면적이 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더 바람직하게는 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 이상이다. BET 표면적은 일반적으로 $1,000\text{ m}^2/\text{g}$ 이하이다. BET 표면적이 매우 큰 망간 함유 화합물이 사용될 경우, 공정의 반응 시간을 단축시킬 수 있어서, 본 발명에 따른 방법이 선행 기술의 방법보다 더 빠르고 더 경제적인 것이 될 수 있다.
- [0066] 1종 이상의 망간 함유 화합물은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 각각의 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 $0.04\sim 4.0\text{ mol Mn/L}$, 바람직하게는 $0.1\sim 2.0\text{ mol Mn/L}$, 특히 바람직하게는 $0.2\sim 1.5\text{ mol Mn/L}$ 의 농도로 첨가된다.
- [0067] 일반적으로, Q 함유 화합물은 당업자에게 공지된 방법에 따라 측정된 BET 표면적이 일반적으로 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더 바람직하게는 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 이상이다. BET 표면적은 일반적으로 $1,000\text{ m}^2/\text{g}$ 이하이다. BET 표면적이 매우 큰 Q 함유 화합물이 사용될 경우, 공정의 반응 시간을 단축시킬 수 있어서, 본 발명에 따른 방법이 선행 기술의 방법보다 더 빠르고 더 경제적인 것이 될 수 있다.
- [0068] 일반적으로, 1종 이상의 Q 함유 화합물은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 각각의 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 $0.04\sim 4.0\text{ mol Q/L}$, 바람직하게는 $0.1\sim 2.0\text{ mol Q/L}$, 특히 바람직하게는 $0.2\sim 1.5\text{ mol Q/L}$ 의 농도로 첨가된다.
- [0069] 산화수가 적어도 부분적으로 +2보다 크고 Co(II)로 환원될 수 있는 당업자에게 공지된 모든 코발트 함유 화합물이 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있으며, 이것은 본 방법의 단계 (A)에서 바람직하게는 실질적으로 수성인 혼합물에 혼입될 수 있다. 바람직한 Co 함유 화합물은 $CoO(OH)$ 및 Co_3O_4 이다.
- [0070] 또한, 니켈의 산화수 적어도 부분적으로 +2보다 크고 Ni(II)로 환원될 수 있는 당업자에게 공지된 모든 니켈 함유 화합물이 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있으며, 이것은 본 방법의 단계 (A)에서 바람직하게는 실질적으로 수성인 혼합물에 혼입될 수 있다. 바람직한 Ni 함유 화합물은 $NiO(OH)$ 이다.
- [0071] 1종 이상의 M^1 함유 화합물은, 존재한다면, 바람직하게는 수산화나트륨($NaOH$), 아세트산나트륨($NaOAc$), 탄산나트륨(Na_2CO_3) 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 매우 바람직한 실시형태에서, 수산화나트륨($NaOH$) 및/또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 나트륨 함유 화합물로서 사용된다.
- [0072] 1종 이상의 M^2 함유 화합물은, 존재한다면, 바람직하게는 필요한 양이온 및 하이드록시드, 아세테이트, 옥시드, 카보네이트, 할로게나이드, 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트레이트, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 음이온을 갖는 화합물로부터 선택된다. 매우 바람직한 실시형태에서, 1종 이상의 M^2 함유 화합물의 음이온은 아세테이트, 옥시드, 하이드록시드, 카보네이트, 니트레이트, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0073] 1종 이상의 M^3 함유 화합물은, 존재한다면, 바람직하게는 H_2SO_4 , $(NH_4)HSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $LiHSO_4$, Li_2SO_4 , 미분된

SiO₂(예를 들어, 졸 형태), H₄SiO₄, Li-실리케이트, NH₄F, LiF, HF, 폴리카본 모노플루오라이드, 폴리카본 플루오라이드, 폴리(카본 모노플루오라이드), 그래파이트 플루오라이드, Li₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆ 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

[0074] M¹, M², 및/또는 M³ 함유 화합물은, 존재한다면, 바람직하게는 실질적으로 수성인 혼합물에 이들이 일반식 (I)의 화합물 중에 존재하는 양으로 첨가된다. 당업자는 필요한 양을 계산하는 방법을 알고 있다.

[0075] 본 발명에 따른 방법은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 1종 이상의 환원제를 도입함으로써 수행하며, 상기 환원제는 본 발명에 따른 방법의 수행 중에 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화된다. 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제의 사용은 이 환원제의 산화 생성물이 일반식 (I)의 PO₄³⁻ 함유 화합물을 얻기 위해 필요한 PO₄³⁻ 음이온을 발생시킨다는 이점을 갖는다.

[0076] 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제는 탄소를 함유하지 않는다. 본 발명에 따르면, "탄소를 함유하지 않는(탄소 비함유)"이란 인 함유 환원제 중에 탄소 원자가 존재하지 않음을 의미한다. H₃PO₃와 같은 탄소 비함유 환원제의 이점은 열수 공정에서 최대 300°C의 저온에서도 환원이 수행될 수 있다는 점이며, 이에 반해 예를 들어 환원제로서의 탄소는 600°C 이상의 온도를 요구한다. 본 발명에 따른 이러한 저온에 의하면 나노결정질 물질을 얻을 수 있다. 나노결정질 물질은, 예를 들어 탄소가 환원제로서 사용되는 경우 일반적으로 요구되는 고온에서 응집하는 경향이 있다.

[0077] 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제는 H₃PO₃, (NH₄)₂PO₃, (NH₄)₂HPO₃, H₃PO₂, (NH₄)₂HPO₂, LiH₂PO₃, Li₂HPO₃, LiH₂PO₂ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 특히 바람직한 실시형태에서, H₃PO₃, (NH₄)₂PO₃, (NH₄)₂HPO₃가 사용되며, 매우 바람직한 환원제는 H₃PO₃이다.

[0078] 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제는 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 각각의 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 0.04~2.0 mol P/L, 바람직하게는 0.1~1.3 mol P/L, 특히 바람직하게는 0.15~1.0 mol P/L의 농도로 첨가된다.

[0079] 본 발명에 따르면, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제는 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 반응 혼합물에 첨가된다. 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 환원제는 바람직하게는 PO₄³⁻로 산화된다. 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제는 바람직하게는 등몰량 이상으로, 특히 바람직하게는 등몰량으로 반응 혼합물에 첨가되며, PO₄³⁻가 일반식 (I)의 화합물의 포스페이트 음이온 PO₄³⁻ 전량이 될 정도로 충분히 많은 양으로 산화 생성물로서 얻어진다. 이 실시형태에 따르면, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 갖는 화합물이 첨가될 필요가 없다.

[0080] 본 출원의 또 다른 바람직한 실시형태에서, 단계 (A)에서 제공되는 혼합물은 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함한다. 본 발명의 이러한 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제와 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물의 조합이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 반응 혼합물에 첨가된다. 본 출원에 따른 방법의 이러한 실시형태에서는, 산화 생성물로서 얻어지는 PO₄³⁻가 일반식 (I)의 화합물의 포스페이트 음이온 전량이 될 정도로 충분히 많은 양으로 존재할 필요가 없는데, 그 이유는 이러한 실시형태에서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 갖는 1종 이상의 화합물 역시 첨가되기 때문이다. 이러한 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물은 PO₄³⁻ 음이온의 제2 공급원이 되며, 이것은 일반식 (I)의 화합물에 도입되어야 한다.

[0081] 단계 (A)에서 임의적으로 첨가되는 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 바람직한 화합물은 H₃PO₄, (NH₄)₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₃PO₄, Li₃PO₄, LiH₂PO₄, Li₂HPO₄ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. H₃PO₄, (NH₄)₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하고, H₃PO₄가 매우 바람직하다.

- [0082] 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물은 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 각각의 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 0.04~2.0 mol P/L, 바람직하게는 0.1~1.3 mol P/L, 특히 바람직하게는 0.15~1.0 mol P/L의 농도로 첨가된다.
- [0083] 본 발명에 따른 방법에서 본 방법에 대하여 2개의 작용기를 갖는 화합물, 예를 들어 리튬 양이온 및 PO_4^{3-} 또는 PO_3^{3-} 음이온을 포함하는 화합물이 사용될 경우, 반응 혼합물에 도입되는 화합물의 양은 필요한 모든 성분들이 일반식 (I)에 따른 화합물을 얻기에 적합한 양으로 반응 혼합물 중에 존재하도록 조정된다. 당업자는 이러한 양을 계산하는 방법을 알고 있다.
- [0084] 추가의 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제 및 임의적으로 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물 이외에도, 1종 이상의 추가적인 환원제를 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 첨가한다. 추가적인 환원제는 또한 탄소를 함유하지 않을 수도 있고 탄소를 함유할 수도 있다.
- [0085] 1종 이상의 추가적인 환원제는 바람직하게는 하이드라진 또는 그 유도체, 하이드록실 아민 또는 그 유도체, 환원당, 예컨대 글루코스, 사카로스(슈크로스) 및/또는 락토스, 알코올, 예컨대 탄소 원자수 1~10의 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 예를 들어 n-프로판올 또는 이소-프로판올, 부탄올, 예를 들어 n-부탄올, 이소-부탄올, 아스코르브산, 및 산화가 용이한 이중 결합을 포함하는 화합물, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.
- [0086] 하이드라진 유도체의 예로는 하이드라진-하이드레이트, 하이드라진-설페이트, 하이드라진-아연-디하이드로클로라이드 등이 있다. 하이드록실 아민 유도체의 예로는 하이드록실 아민-하이드로클로라이드가 있다. 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되지 않는 특히 바람직한 탄소 비함유 환원제로는 하이드라진, 하이드라진-하이드레이트, 하이드록실 아민 또는 이들의 혼합물이 있다.
- [0087] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 임의적으로 첨가되는 1종 이상의 환원제는 한편으로는 그 성질이 일반식 (I)의 화합물로 도입될 수 있는 산화 생성물로서 PO_4^{3-} 음이온을 전달할 수 없다. 다른 한편으로, 1종 이상의 환원제는 Q 함유 전구체, 바람직하게는 Fe(III) 전구체 또는 Mn 전구체(여기서, Mn은 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼)를 Q(II), 바람직하게는 Fe(II) 및 또는 Mn(II)으로 완전히 환원시킬 수 있는 총 환원 전위를 갖지 못한다. 따라서, 이러한 추가적인 환원제 1종 이상이 사용될 경우, 본 발명에 따른 유익한 전기화학적 특성 및 미세구조를 갖는 일반식 (I)의 화합물을 얻기 위해, 이들 환원제를, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 화합물로 산화되는 1종 이상의 화합물 및 임의적으로 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물과 함께 사용하는 것이 또한 필요하다. 이러한 경우, 단계 (A)에서 첨가되는, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 화합물로 산화되는 1종 이상의 화합물, 임의적으로 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물 및 임의적으로 1종 이상의 추가적인 환원제의 양 및 농도는 그에 따라 조정되어야 한다. 당업자는 각각의 양을 계산하는 방법을 알고 있다.
- [0088] 1종 이상의 추가적인 환원제는 임의적으로 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 혼합물에 이 제제의 환원력 및 환원 전위에 크게 의존하는 농도로 첨가된다. 당업자는 각각의 양을 계산하는 방법을 알고 있다.
- [0089] 일반적으로, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제와 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물 간의 몰비는 0.8~1.5, 더 바람직하게는 0.9~1.1, 가장 바람직하게는 1.0이다.
- [0090] 또 다른 실시형태에서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제, 바람직하게는 H_3PO_3 와 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물, 바람직하게는 H_3PO_4 의 조합을 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 첨가할 경우, 이러한 조합은, 합성 경로 내에서의 산화적 영향, 예를 들어 산소 존재 하에서의 혼합물의 제조 및/또는 산소 불순물 존재 하에서의 건조 물질의 임의적 하소에서의 산화적 영향을 극복하기 위해, 일반식 (I)에 따른 목적 화합물을 얻는 데 필요한 비보다 큰 H_3PO_3/H_3PO_4 비로 첨가되는 것이 바람직하다. 당업자는 본 발명에 따른 단계 (A)의 혼합물 중의 성분들의 화학량론적 양을 계산하는 방법을 알고 있다.
- [0091] 바람직한 실시형태에서, 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물(여기서, Q는 적어도 부분적으

로 산화수가 +2보다 크고, 바람직하게는 철은 산화수가 +3이거나, 또는 바람직하게는 망간은 적어도 부분적으로 산화수가 상기에 기재한 바와 같이 +2보다 큼), 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제, 및 임의적으로 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물을, 일반식 (I)에 따른 화학량론적 양이 얻어지도록 조정된 양으로 상기 실질적으로 수성인 혼합물에 첨가한다. 당업자는 필요한 양을 계산하는 방법을 알고 있다.

- [0092] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에서, 1종 이상의 리튬 함유 화합물은 일반식 (I)에 따른 화학량론적 양보다 1 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상 많은 양으로 첨가된다.
- [0093] 본 발명에 따른 방법의 일 실시형태에서, 단계 (A)에서 제공되는 혼합물 중에 존재하는 성분들은 철저히 분쇄함으로써 건조 상태로 혼합한다. 당업자는 철저한 분쇄를 어떻게 하는지와 어떠한 밀 등의 장치를 사용할 수 있는지를 알고 있다. 그 후, 분쇄된 성분들은 적정량의 용매, 바람직하게는 물에 용해시킨다.
- [0094] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)의 또 다른 실시형태에서는, 성분들을 용매, 바람직하게는 물에 후속 용해시킴으로써 혼합한다.
- [0095] 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공되는 혼합물은 실질적으로 수성이다. 본 발명에서 "실질적으로 수성인"이란 어구는 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 데 사용되는 용매의 50 중량% 초과, 바람직하게는 65 중량% 초과, 특히 바람직하게는 80 중량% 초과가 물임을 의미한다.
- [0096] 물 이외에도, 수산화성인 추가의 용매가 포함될 수 있다. 그러한 용매의 예로는 탄소 원자수 1~10의 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 예를 들어 n-프로판올 또는 이소-프로판올, 부탄올, 예를 들어 n-부탄올, 이소-부탄올이 있다. 본 발명에 따르면, 알코올이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 추가적인 환원제 및/또는 추가적인 용매로서 첨가될 수 있다.
- [0097] 매우 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 사용되는 용매는 임의의 추가적인 용매의 사용없이 물이다. 본 발명에 있어서, "임의의 추가적인 용매의 사용없이"란 어구는 매우 바람직한 실시형태에서 물이 단독 용매로서 사용되며, 물 이외의 용매는 반응 혼합물 중에 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.15 중량% 미만으로 포함됨을 의미한다.
- [0098] 상이한 성분들을 단계 (A)에서 용매 또는 용매 혼합물에 첨가하는 순서는 정해져 있지 않다. 바람직한 실시형태에서, 리튬 함유 화합물을 먼저 용매에 첨가하고, Q 함유 화합물, 바람직하게는 철 함유 화합물(여기서, 철의 산화수는 +3임), 또는 망간 함유 화합물(여기서, 망간은 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼)을 2차 성분으로서 첨가한다. 임의적으로, 그 후, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물 및 1종 이상의 환원제 및 임의적으로 1종 이상의 추가적인 환원제를 첨가한다.
- [0099] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)로부터 얻은 혼합물은 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물, 바람직하게는 1종 이상의 철 함유 화합물(여기서, 철의 산화수는 +3임), 또는 1종 이상의 망간 함유 화합물(여기서, 망간은 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼), 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제와, 임의적으로 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물의 실질적으로 수성인 용액이다.
- [0100] 실질적으로 수성인 방식으로 수행할 경우, 단계 (A)를 당업자에게 공지된 모든 적절한 반응기(예를 들어, 오토 클레이브)에서 수행할 수 있다. 단계 (A)는 연속식 또는 불연속식으로 수행할 수 있다.
- [0101] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)가 실질적으로 수성인 방식으로 수행되는 온도는 10~120℃, 바람직하게는 15~100℃, 특히 바람직하게는 20~30℃, 예를 들어 실온이다. 100℃보다 높은 온도가 이용될 경우, 물의 비점 때문에 반응 혼합물을 내압 반응기에 넣어야 한다. 혼합물의 균질성을 증가시키기 위해, 고온에서, 임의적으로 전단력을 적용하여, 예를 들어 울트라투락스(ultrathurrax)를 사용하여 전단력을 적용하여 혼합을 수행한다.
- [0102] 바람직한 실시형태에서, 단계 (A)에서 혼합물을 0.05~80시간, 특히 바람직하게는 0.1~20시간, 예를 들어 0.5~2시간 동안 교반한다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 얻어진 반응 혼합물의 pH 값은 일반적으로 pH 7 이하, 바람직하게는 pH 6 이하, 예를 들어 2.0~5.0이다.
- [0103] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)는 공기 중에서 또는 비활성 분위기 하에서 수행할 수 있다. 비활성 기체의 예로는 질소, 헬륨 또는 아르곤 등의 휘가스가 있다. 바람직한 실시형태에서, 단계 (A)는 공기 중에서 또는 질소

분위기 하에서 수행한다.

- [0104] Q의 대부분의 Q^{2+} 로의 환원, 바람직하게는 Fe^{3+} 에서 Fe^{2+} 로의 환원 또는 Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} 및/또는 Mn^{7+} 에서 Mn^{2+} 로의 환원은 일반적으로 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)에서 수행한다. 또한, 수성 혼합물 중에 환원제를 첨가한 후 단계 (A)에서 바로 환원을 시작하는 것도 가능하다. 이 실시형태에서는, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 Q의 적어도 일부가 Q(II)로 환원되고, 바람직하게는 Fe(III)가 Fe(II)로 환원되거나, Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} 및/또는 Mn^{7+} 가 Mn^{2+} 로 환원된다. 또한, 수성 혼합물을 40~100°C, 바람직하게는 60~95°C의 더 높은 온도로 가열한 후 환원을 시작할 수도 있다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, 2종의 P 함유 화합물의 조합(예를 들어, H_3PO_3/H_3PO_4)을 환원제로서 사용할 경우, 두 성분을 첨가할 때 환원이 시작된다.
- [0105] 단계 (B):
- [0106] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)는, Q, 바람직하게는 Fe 또는 Mn을 산화수 +2로 환원시키고 일반식 (I)의 화합물을 얻기 위해, 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 100~500°C 및 자생압에서 가열하는 것을 포함한다.
- [0107] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 일반적으로 100~500°C, 바람직하게는 180~400°C, 가장 바람직하게는 220~320°C, 예를 들어 250~300°C의 온도에서 수행한다.
- [0108] 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를, 액체인 물과 수증기가, 예를 들어 100~374.15°C의 온도에서 평형 상태로 존재하는 열수 조건 하에 수행할 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 열수 조건 하에 수행하는 것이 바람직하다. 열수 조건 하에, 100°C에서 1 bar~374°C에서 220 bar의 자생압이 오토클레이브 내에 형성된다.
- [0109] 또 다른 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를, 초임계 조건 하에, 예를 들어 374.15°C 이상의 온도에서 수행한다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 초임계 조건 하에 수행할 경우, 반응 혼합물은 초임계상으로 존재한다. 이 실시형태에서는, 오토클레이브의 충전 정도에 따라 500 bar 이상의 압력을 얻을 수 있다.
- [0110] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 일반적으로 1~200 bar, 바람직하게는 2~150 bar, 가장 바람직하게는 50~100 bar의 압력에서 수행한다. 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)에서 형성되는 압력은 반응 혼합물의 성분들을 언급된 온도까지 가열함으로써 설정할 수 있다. 예를 들어, 물이, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제조되고 단계 (B)에서 열수 처리되는 반응 혼합물의 용매일 경우, 물은 100°C 이상의 온도에서 증발할 것이다. 단계 (B)를 오토클레이브와 같은 밀폐된 반응기에서 수행할 경우, 이 반응기 내의 압력은 용매의 증발에 의해 상승할 것이다. 매우 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 오토클레이브에서 수행한다.
- [0111] 본 발명에 따른 방법의 제2 실시형태에서, 단계 (B)의 반응 혼합물의 압력을, 1종 이상의 적절한 기체를 반응기에 첨가함으로써 조정할 수 있다. 이 기체는 바람직하게는 비활성 기체이고, 가장 바람직하게는 아르곤, 헬륨과 같은 희가스 또는 혼합물, 또는 질소 중에서 선택된다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시형태에서, 질소가 비활성 기체로서 사용된다.
- [0112] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 실시형태에서, 단계 (A)로부터 얻은 반응 혼합물을 오토클레이브와 같은 적절한 반응기에 넣은 후, 대기압보다 높은 압력, 예를 들어 1.5~20 bar, 가장 바람직하게는 5~15 bar, 예를 들어 10 bar까지 반응기 내 압력을 조정한다. 그 후, 반응 혼합물을 원하는 온도까지, 바람직하게는 상기에 언급한 온도까지 가열하며, 이때 압력은 상기에 언급한 값까지 동시에 상승한다.
- [0113] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 단계 (B)의 온도 및 압력에 적합한 임의의 반응기에서 수행할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 오토클레이브에서 수행한다. 더 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 본 방법의 단계 (A)에서와 동일한 반응기에서 수행한다.
- [0114] 본 발명의 방법의 단계 (B)는 연속식 또는 불연속식으로 수행할 수 있다.
- [0115] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)에 따른 가열은 일반식 (I)에 따른 화합물을 얻기 위해 필요한 시간 동안 수행한다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 0.5~30시간, 바람직하게는 4~20시간, 가장 바람직하게는 8~16시간, 예를 들어 12시간 동안 수행한다.
- [0116] 일반적으로, 반응 혼합물을 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)에서 수행한다. 바람직한 실시형태에서, 매우 균질한 일반식 (I)의 화합물을 얻기 위해, 상기 혼합물을 단계 (B)에서 매우 신속하게 혼합한다. 단계 (B)에서의 교

반기 속도는 바람직하게는 400~1,200 rpm(분당 회전수), 더 바람직하게는 600~100 rpm, 예를 들어 700 rpm이다. 단계 (B)에서의 교반기 속도는 본 발명에 따른 방법으로부터 얻은 생성물의 품질에 현저한 영향을 미친다. 적절한 교반기는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 블레이드 교반기이다.

[0117] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B) 후에, 생성물인 일반식 (I)에 따른 1종 이상의 화합물, 가장 바람직하게는 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 가 본 방법의 단계 (A)에서 가해진 용매 중에 있는 상태로 얻어진다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시형태에서, 물이 용매로서 사용된다. LiFePO_4 가 아닌, 일반식 (I)에 따른 다른 화합물, 예를 들어 LiMnPO_4 가 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 경우, 용매 중의 이들 화합물의 용해도에 따라 용액 또는 에멀션이 얻어진다. 바람직한 경우에는, 본 발명에 따른 방법에서 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 가 얻어지며, 단계 (B)에서 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 의 수성 현탁액이 얻어진다.

[0118] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B) 후에 바람직하게 에멀션이 얻어질 경우, 이 에멀션의 pH 값은 일반적으로 3~7, 바람직하게는 4.5~6.5, 예를 들어 5.5이다.

[0119] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는, 상기에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물에 관한 것이다.

[0120] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시형태에서, 반응 매질로부터 일반식 (I)에 따른 화합물을 분리하기 위해, 단계 (B)로부터 얻은 반응 혼합물을 임의적인 분리 단계인 단계 (C)에 적용한다.

[0121] 단계 C:

[0122] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시형태에서, 단계 (B) 후에, 하기 단계 (C)를 수행한다:

[0123] (C) 단계 (B)에서 얻은 혼합물로부터 일반식 (I)의 화합물을 분리하는 단계.

[0124] 일반적으로, 용액 또는 에멀션으로부터 고체 물질을 분리할 수 있는 당업자에게 공지된 모든 방법이 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서 사용될 수 있다. 바람직한 방법은 여과, 원심분리, 건조이다. 단계 (C)의 바람직한 실시형태에서, 단계 (B)에서 얻은, 바람직하게는 수성 에멀션인 1종 이상의 일반식 (I)의 화합물을 단계 (C)에서 여과에 의해, 바람직하게는 압력 증가 또는 감소를 함께 이용하는 여과에 의해 분리한다. 당업자는 이것을 수행하는 방법을 알고 있다.

[0125] 본 발명에 따른 방법의 추가적인 바람직한 실시형태에서, 고체 형태의 1종 이상의 일반식 (I)의 화합물을 분리한 후, 실질적으로 순수한 형태의 1종 이상의 화합물을 얻기 위해, 이 고체를 세척한다. 본 발명에 따른 방법에 있어서, "실질적으로 순수한"이란 세척 후 일반식 (I)의 화합물이 아닌 화합물이 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 더 바람직하게는 1 중량% 화합물 미만 존재한다는 것을 의미한다.

[0126] 바람직한 실시형태에서, 세척은, 1종 이상의 일반식 (I)의 화합물이 실질적으로 불용성인 적절한 용매를 사용하여 수행한다. "실질적으로 불용성"이란 1종 이상의 일반식 (I)의 화합물의 5 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 더 바람직하게는 1 중량% 미만이 세척 과정 중에 용해된다는 것을 의미한다.

[0127] 본 발명에 따른 방법에 있어서, "실질적으로"란 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 더 바람직하게는 98% 초과를 의미한다.

[0128] 매우 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서의 세척은 물을 사용하여 수행한다. 본 발명의 더 바람직한 실시형태에서, 세척은 전량의 물을 이용하는 것이 아니라 몇 개 분량의 물로 수행한다. 일반적으로, 세척은, 일반식 (I)에 따른 화합물을 실질적으로 순수한 형태로 얻기 위해, 필요에 따라 여러 차례 수행한다. 실질적으로 순수한 화합물을 얻는 데 필요한 물의 양을 결정하는 방법은, 예를 들어, 화합물의 전도도이며, 실질적으로 순수한 화합물은 매우 낮은 전도도를 나타낸다.

[0129] 추가적인 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (C) 후에 얻어지는 1종 이상의 화합물을 용매, 바람직하게는 물을 제거하기 위해 건조시킨다. 건조는 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해, 예를 들어 40~150°C로의 가열에 의해 수행할 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 추가적인 실시형태에서, 건조는 감압 하에, 예를 들어 400~900 mbar에서 수행할 수 있다. 가열에 의한 건조는 당업자에게 공지된 건조에 적합한 임의의 장치에서, 예를 들어 열풍 캐비닛 또는 임의의 유형의 퍼니스에서 수행할 수 있다.

[0130] 본 발명의 단계 (C)에서의 건조는 실질적으로 전량의 용매, 바람직하게는 물을 제거할 수 있는 시간 동안 수행한다. 당업자는 실질적으로 모든 용매가 제거되는 때를 알고 있으며, 예를 들어, 일반식 (I)의 화합물이 일정한

증량에 도달할 경우 실질적으로 모든 용매가 제거된 것이다.

- [0131] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)로부터 얻은 고체는 이것을 포함하는 Li 이온 배터리의 충전 및 방전에 있어서 Li 이온 확산계수를 개선시킨다. Li 이온 확산계수를 개선시킴으로써, Li 이온 배터리의 전력 특성 및 부가적으로 Li 이온 배터리의 용량이 증가될 수 있다.
- [0132] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는/제조할 수 있는 일반식 (I)의 화합물을 1종 이상 포함하는 입자 또는 응집체에 관한 것이다.
- [0133] 이러한 사실로 인해, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물, 바람직하게는 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 를 포함하는 입자 또는 응집체는 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조에 사용하는 데 특히 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조를 위한 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는/제조할 수 있는 일반식 (I)의 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0134] 그 밖에도, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 1종 이상의 입자 또는 응집체 또는 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물, 바람직하게는 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 를 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드에 관한 것이다.
- [0135] 단계 (D):
- [0136] 본 발명에 따른 방법의 일 실시형태에서, 단계 (C)로부터 얻은 고체 화합물을 임의적으로 본 발명에 따른 방법의 임의적 단계 (D)에서 300~1,000℃의 하소 온도에서 하소한다.
- [0137] 임의적 단계 (D)는 바람직하게는 375~1,100℃의 하소 온도, 특히 바람직하게는 400~950℃의 하소 온도, 예를 들어 450~850℃의 하소 온도에서 하소한다.
- [0138] 하소는 일반적으로 비활성 기체 분위기 하에 수행한다. 비활성 기체의 예로는 질소, 미량의 산소를 포함하는 공업용 질소 또는 헬륨 및/또는 아르곤 등의 희가스가 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 임의적 단계 (D)에서 질소를 사용한다. 본 발명의 임의적 단계 (D)에서 공업용 질소를 사용할 경우, 이 질소는 미량의 산소를 포함할 수 있다.
- [0139] 본 발명에 따른 방법의 한 가지 이점은 하소를 비활성 분위기 하에 수행할 수 있으며 임의적 단계 (D)를 선행 기술에 따른 환원 분위기 하에 수행할 필요가 없다는 것이다. 이에 기초하여, 본 발명에 따른 방법은 더욱 시간 및 비용 절감이 되도록 수행할 수 있다. 수소와 같은 기체상 환원제를 사용하지 않는 것은 폭발성 기체상 혼합물 형성을 방지한다. 하소 단계에서 사용되는 질소가 더 많은 양의 산소를 포함하는 경우, CO 또는 수소 등의 환원성 기체를 산소 함유 질소에 첨가할 수 있다.
- [0140] 본 발명에 따른 방법의 임의적 단계 (D)는 0.1~8시간, 바람직하게는 0.5~3시간 동안 수행한다. 임의적 단계 (D)의 바람직한 실시형태에서, 하소 온도는 0.1~2시간, 매우 바람직하게는 0.5~1.5시간 동안 유지하며, 종료 시점에 온도를 실온으로 감소시킨다.
- [0141] 하소 온도는 일반식 (I)에 따른 화합물의 비표면적에 유의적인 영향을 미친다. 하소 중의 저온은 일반적으로 비표면적을 증가시킨다. 하소 중의 고온은 일반적으로 비표면적을 감소시킨다.
- [0142] 본 발명에 따른 방법의 단계 (D)에서 얻은 입자 또는 응집체는, 당과 같은 추가적인 환원제의 열분해에 의해 경우에 따라 형성되는, 탄소 등의 추가의 원소를 경우에 따라 포함할 수 있다.
- [0143] 본 발명에 따른 방법은 연속식 또는 불연속식으로 수행할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법은 연속식으로 수행한다. 임의적인 단계 (D)에 적합한 장치는 당업자에게 공지되어 있다. 불연속식 또는 연속식 하소를 위한 일례로 회전식 퍼니스가 있다. 연속식 하소의 경우, 회전식 퍼니스 내에서의 체류 시간은 퍼니스의 경사도와 회전 속도에 기초한다. 당업자는 회전식 퍼니스에서 적절한 체류 시간을 조정하는 방법을 알고 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (D)에서 하소되는 고체를 하소 중에, 예를 들어 유동상 반응기 또는 회전식 퍼니스에서 이동시킨다. 또, 이 고체를 하소 중에 교반할 수도 있다. 회전식 퍼니스는 상이한 온도 영역을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 영역에서는 분무 건조 분말을 배출시키기 위해 온도를 저온으로 조정하는 반면, 또 다른 영역에서는 더 높은 하소 온도가 존재한다. 분말의 가열 속도는 상이한 영역의 온도 및 분말이 퍼니스에서 이동하는 속도에 따라 달라진다.

- [0144] 본 발명에 따른 방법의 임의적 단계 (D)는 일반적으로 바람직하게는 목적 생성물로의 완전한 전환이 이루어지는데 적합한 압력 하에 수행한다. 바람직한 실시형태에서, 임의적인 단계 (D)는 산소가 외부로부터 반응기로 침투하는 것을 막기 위해 대기압보다 약간 높은 압력 하에 수행한다. 이러한 약간 높은 압력은 이 단계에서 하소되는 고체 화합물 위로 흐르는 1종 이상의 비활성 기체에 의해 유발되는 것이 바람직하다.
- [0145] 일반식 (I)의 화합물로부터 제조될 수 있는 전극의 조성 및 제조된 리튬 이온 배터리의 원하는 전기화학적 특성에 맞추어, 응집체를 요구되는 크기를 갖는 더 작고 더 조밀한 응집체 또는 1차 입자로 파괴하기 위해, 본 발명에 따라, 단계 (C)로부터 얻은 고체 화합물을 임의적 단계 (D) 전에 기계적으로 처리하고/하거나 단계 (D)로부터 얻은 고체 화합물을 단계 (D) 후에 기계적으로 처리하는 것이 유익할 수 있다. 적절한 밀, 컴팩터 및/또는 롤은 당업자에게 공지되어 있다. 예로는, 바람직하게는 질소 및/또는 공기의 사용 하에, 매우 적은 마모력을 제공하는 제트밀이 있다. 하소된 생성물의 분쇄를 위해서는, 습식 분쇄 공정, 예를 들어 비드 밀을 이용하는 습식 분쇄 공정이 또한 유익할 수 있다. 추가적인 적절한 장치로는 컴팩터 및/또는 롤이 있다.
- [0146] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 일반식 (I)에 따른 물질은 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조에 사용하기에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조를 위한 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는/제조할 수 있는 일반식 (I)의 화합물 또는 입자 또는 응집체의 용도에 관한 것이다.
- [0147] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는/제조할 수 있는 일반식 (I)에 따른 화합물, 바람직하게는 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 의 입자 또는 응집체를 1종 이상 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드에 관한 것이다. 상기에 언급한 캐소드를 얻기 위해, 일반식 (I)에 따른 화합물을, 예를 들어 WO 2004/082047에 기재된 1종 이상의 전기 전도성 물질과 혼합한다.
- [0148] 적절한 전기 전도성 물질은, 예를 들어 카본블랙, 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 또는 전기 전도성 중합체이다. 일반적으로, 2.0~40 중량%의 1종 이상의 전기 전도성 물질을 일반식 (I)에 따른 화합물과 함께 캐소드에 사용한다. 캐소드를 얻기 위해, 전기 전도성 물질 및 일반식 (I)에 따른 화합물을, 경우에 따라 유기 용매 존재 하에, 경우에 따라 유기 결합제, 예를 들어 PVDF 존재 하에 혼합하며, 이 혼합물을 경우에 따라 성형하고 건조시킨다. 80~150°C의 온도가 건조 단계에 이용된다.
- [0149] 바람직한 실시형태에서, 1종 이상의 전기 전도성 물질 또는 전기 전도성 물질의 1종 이상의 전구체의 적어도 일부를 상기에 언급한 바와 같이 일반식 (I)에 따른 화합물의 제조 중에 첨가한다. 바람직한 실시형태에서, 1종 이상의 전기 전도성 물질 또는 전기 전도성 물질의 1종 이상의 전구체의 적어도 일부를 일반식 (I)에 따른 화합물의 제조 시 출발 물질의 혼합물에 첨가한다. 일반식 (I)에 따른 화합물의 제조 중에 첨가하지 않은 1종 이상의 전기 전도성 물질 또는 전기 전도성 물질의 1종 이상의 전구체의 나머지 분량은 이 제조 후에 첨가한다.
- [0150] 따라서, 본 발명은 또한 상기에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물 1종 이상 및 전기 전도성 물질 1종 이상을 포함하는 혼합물의 제조 방법으로서,
- [0151] (E) 1종 이상의 전기 전도성 물질 또는 전기 전도성 물질의 1종 이상의 전구체, 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 1종 이상의 Q 함유 화합물(여기서, Q는 적어도 부분적으로 산화수가 +2보다 큼), 및 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 존재한다면, 및/또는 1종 이상의 M^3 함유 화합물, 존재한다면, 및 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0152] (F) 단계 (E)에서 얻은 혼합물을 100~500°C 및 자생압에서 가열하여, Q를 산화수 +2로 환원시키고 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 혼합물을 얻는 단계
- [0153] 를 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.
- [0154] 본 발명에 따른 이 방법의 바람직한 실시형태에서, 단계 (E)에서 제공되는 혼합물은 실질적으로 수성이다. 추가적인 바람직한 실시형태에서, 단계 (E)에서 제공되는 혼합물은 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함한다.
- [0155] 리튬, M^1 , M^2 및/또는 M^3 함유 화합물, Q 함유 화합물, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제, 임의적으로 존재하는 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물, 전기 전도성 물질, 장치 및 단계 (E) 및 (F)의 공정 파라미터는 상기에 기재한 것들과 같다. 산화

수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제, 임의적으로 존재하는 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물, 1종 이상의 추가적인 환원제는, 바람직한 실시 형태에서, 상기에 언급하고 정의한 것과 같이 첨가될 수 있다.

[0156] 추가적인 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제는 H_3PO_3 , $(NH_4)_2H_2PO_3$, $(NH_4)_2HPO_3$, H_3PO_2 , $(NH_4)_2H_2PO_2$, LiH_2PO_3 , Li_2HPO_3 , LiH_2PO_2 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다.

[0157] 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 제조하는 방법에서, 상기 전기 전도성 물질은 카본블랙, 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 전기 전도성 중합체 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 1종 이상의 전기 전도성 물질은 일반적으로 본 발명에 따른 방법의 단계 (E)에서 본 발명에 따른 방법의 단계 (E)에 존재하는 전체 반응 혼합물을 기준으로 0.01~15 중량%, 바람직하게는 0.1~10 중량%, 더 바람직하게는 0.2~8 중량%의 양으로 첨가된다.

[0158] 카본블랙, 그래파이트 또는 실질적으로 탄소로 이루어진 물질이 단계 (E)에서 전기 전도성 물질로서 사용될 경우, 이들 물질을 바람직하게는 다른 성분들의 혼합물, 바람직하게는 실질적으로 수성인 용액 또는 분산액 중에 현탁시킨다. 이것은 전기 전도성 물질을 다른 성분들의 혼합물, 바람직하게는 수성 혼합물에 직접 첨가하여 수행할 수 있다. 대안으로, 카본블랙, 그래파이트 또는 실질적으로 탄소로 이루어진 물질을 과산화수소 수용액에 현탁시킬 수 있으며, 그 후 이 현탁액을 상기에 언급한 1종 이상의 성분들의 용액 또는 분산액에 첨가할 수 있다. 과산화수소를 사용한 처리는 일반적으로 물에 의한 탄소의 습윤성을 개선시켜서, 개선된 안정성을 갖는 현탁액, 즉, 해혼합 경향이 낮은 현탁액을 얻을 수 있게 한다. 또한, 이 혼합물 중의 전기 전도성 물질의 균질한 분산이 개선된다. 수성 현탁액을 추가로 교반 및/또는 가열함으로써, 촉매로서의 Li, Q 및/또는 P 함유 전구체 존재 하에 과잉 과산화수소를 물 및 산소로 분해시킨다.

[0159] 또 다른 실시형태에서, 1종 이상의 계면활성제를 본 발명에 따른 방법의 단계 (E)에 첨가할 수 있다. 적절한 계면활성제는, 예를 들어 비이온성 계면활성제, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체이다.

[0160] 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제 및 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물을 본 발명에 따른 방법의 단계 (E)에 첨가할 경우, 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제와 산화수 +5의 인 원자를 하나 이상 포함하는 1종 이상의 화합물 간의 비는, 예를 들어 0.8~5.0, 바람직하게는 0.9~4.0, 더 바람직하게는 1.0이다.

[0161] 단계 (G):

[0162] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시형태에서, 단계 (F) 후에, 하기 단계 (G)를 수행한다:

[0163] (G) 단계 (F)에서 얻은 혼합물로부터 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 분리하는 단계.

[0164] 일반적으로, 용액 또는 에멀션으로부터 고체 물질을 분리하기 위한 당업자에게 공지된 모든 방법이 본 발명에 따른 방법의 단계 (G)에서 사용될 수 있다.

[0165] 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법의 임의적 단계 (G)는 상기에 기재된 것과 같은 단계 (C)에 따라 수행할 수 있다. 따라서, 단계 (C)에 대해 설명한 상세사항과 바람직한 실시형태가 단계 (G)의 상세사항과 바람직한 실시형태이기도 하지만, 다만, 단계 (G)에서는 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 처리하는 반면, 단계 (C)에서는 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물을 처리한다는 차이점이 있다.

[0166] 단계 (H):

[0167] 본 발명에 따른 방법의 일 실시형태에서, 단계 (G)로부터 얻은 고체 화합물을 본 발명에 따른 방법의 임의적 단계 (H)에서 300~1,000°C의 하소 온도에서 하소한다.

[0168] 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법의 임의적 단계 (H)는 상기에 기재된 것과 같은 단계 (D)에 따라 수행할 수 있다. 따라서, 단계 (D)에 대해 설명한 상세사항과 바람직한 실시형태가 단계 (H)의 상세사항과 바람직한 실시형태이기도 하지만, 다만, 단계 (H)에서는 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 처리하는 반면, 단계 (D)에서는 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에

따른 화합물을 처리한다는 것이 차이점이다.

- [0169] 본 발명은 또한, 상기에 기재된 것과 같은 단계 (E), (F), 및 임의적으로 (G) 및/또는 (H)를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있는, 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 선행 기술에 따른 물질과는 달리, 본 발명에 따른 이들 혼합물은 최종 물질의 응집체 내에서의 1종 이상의 전기 전도성 물질의 개선된 분산을 나타낸다. 이러한 개선된 C-분산으로 인해, 본 발명에 따른 캐소드 물질 분말 내의 탄소의 높은 전기 전도성 투과 네트워크를 얻을 수 있고, 이와 함께 층상 전극의 전기 전도도가 개선된다. 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물은 일반적으로 혼합물 내의 추가의 탄소의 종류 및 양에 의해 결정되는 BET 표면적을 가지며, 이것은 0.1~500 m²/g로 다양할 수 있다.
- [0170] 따라서, 본 발명은 또한, 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드의 제조를 위한, 상기에 정의된 1종 이상의 일반식 (I)에 따른 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는, 상기에 기재된 혼합물 또는 이 혼합물을 포함하는 응집체의 용도에 관한 것이다.
- [0171] 본 발명은 또한 상기에 언급된 혼합물 또는 이를 포함하는 응집체를 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드에 관한 것이다.
- [0172] 바람직한 실시형태에서는, 상기에 언급된 일반식 (I)에 따른 화합물 또는 상기에 언급된 일반식 (I)에 따른 화합물 또는 응집체 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 사용하여 캐소드를 제조하기 위해, 하기 결합제를 사용한다:
- [0173] 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 셀룰로스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔-공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 퍼플루오로알킬-비닐에테르 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-클로로플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체(나트륨 이온을 포함하거나 포함하지 않음), 에틸렌-메타크릴산(나트륨 이온을 포함하거나 포함하지 않음), 폴리이미드 및 폴리이소부텐.
- [0174] 결합제는 일반적으로 각각의 경우 전체 캐소드 물질을 기준으로 1~10 중량%, 바람직하게는 2~8 중량%, 특히 바람직하게는 3~7 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0175] 하기 실시예를 통해 본 발명에 따른 방법을 추가로 예시한다:
- [0176] 실시예 1
- [0177] $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + 0.5 \text{H}_3\text{PO}_3 + 0.5 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 + 2.5 \text{H}_2\text{O}$
- [0178] 14.66 g(98%, 0.6 mol, Merck)의 LiOH를 교반하면서 1,000 mL의 물에 용해시켰다. 34.5 g(85%, 0.3 mol, Bernd Kraft GmbH Duisburg, Germany)의 H₃PO₄를 이 용액에 첨가하였다. pH 6.5의 백색 침전물이 발생하였다. 그 후, 64.1 g의 Bayoxid EF300(FeOOH, Fe 함량 51.3%, 0.6 mol, BET 290 m²/g)을 첨가하였다. 그 후, 320 mL 중의 25.05 g의 H₃PO₃(98%, 0.3 mol, Acros) 용액을 첨가하였고, pH 2.84가 되었다.
- [0179] 이 반응은 3.5 L 오토클레이브에서 수행하였다. 오토클레이브 내의 압력은 질소를 사용하여 10 bar로 설정하였다. 교반기를 700 rpm으로 작동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 270°C로 가열하였다. 온도를 270°C로 12시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다.
- [0180] 얻어진 현탁액의 pH는 5.52, 전도도는 2.09 mS였다.
- [0181] 이 반응 혼합물을 여과하고, 얻어진 고체를 1,000 mL의 탈염수(5개 분량으로 나누어)로 세척하였다. 전도도는 26.4 μS였다. 이 고체를 일정한 중량에 도달할 때까지 건조 펄스에서 80°C로 밤새 건조시켰다.
- [0182] 실시예 2
- [0183] $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + 0.5 \text{H}_3\text{PO}_3 + 0.5 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 + 2.5 \text{H}_2\text{O}$
- [0184] 14.66 g(98%, 0.6 mol, Merck)의 LiOH를 교반하면서 1,000 mL의 물에 용해시켰다. 34.5 g(85%, 0.3 mol, Bernd Kraft GmbH Duisburg, Germany)의 H₃PO₄를 이 용액에 첨가하였다. pH 6.5의 백색 침전물이 발생하였다. 그 후,

64.1 g의 Bayoxid EF300(FeOOH, Fe 함량 51.3%, 0.6 mol, BET 290 m²/g)을 첨가하였다. 그 후, 320 mL 중의 25.05 g의 H₃PO₃(98%, 0.3 mol, Acros) 용액을 첨가하였고, pH 값 2.84의 현탁액 A가 얻어졌다.

[0185] 3 g 카본블랙(Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Duesseldorf, Germany)을 물에 첨가하였으며, 카본블랙이 표면으로 떠올랐다. 그 후, 150 ml의 H₂O₂ 수용액(30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany)을 교반하면서 적가하였으며, 카본블랙이 물에 분산되었다. 얻어진 흑색의 수성 카본블랙 분산액 B를 교반하면서 현탁액 A에 첨가하였다.

[0186] 이 반응은 3.5 L 오토클레이브에서 수행하였다. 오토클레이브 내의 압력은 질소를 사용하여 10 bar로 설정하였다. 교반기를 700 rpm으로 작동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 270℃로 가열하였다. 온도를 270℃로 12시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다.

[0187] 얻어진 현탁액의 pH는 5.48, 전도도는 2.4 mS였다.

[0188] 이 반응 혼합물을 여과하고, 얻어진 고체를 1,000 ml의 탈염수(5개 분량으로 나누어)로 세척하였다. 전도도는 29 μS였다. 이 고체를 일정한 중량에 도달할 때까지 건조 퍼니스에서 80℃로 밤새 건조시켰다.

[0189] 실시예 3

[0190] $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + 0.5 \text{H}_3\text{PO}_3 + 0.5 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 + 2.5 \text{H}_2\text{O}$

[0191] 14.66 g(98%, 0.6 mol, Merck)의 LiOH를 교반하면서 1,000 mL의 물에 용해시켰다. 34.5 g(85%, 0.3 mol, Bernd Kraft GmbH Duisburg, Germany)의 H₃PO₄를 이 용액에 첨가하였다. pH 6.5의 백색 침전물이 발생하였다. 그 후, 64.1 g의 Bayoxid EF300(FeOOH, Fe 함량 51.3%, 0.6 mol, BET 290 m²/g)을 첨가하였다. 그 후, 320 mL 중의 25.05 g의 H₃PO₃(98%, 0.3 mol, Acros) 용액을 첨가하였으며, pH 값 2.84의 현탁액 A가 얻어졌다.

[0192] 3 g 카본블랙(Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Duesseldorf, Germany)을 물에 첨가하였으며, 카본블랙이 표면으로 떠올랐다. 그 후, 0.3 g Pluronic 10400(BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Germany)을 교반하면서 첨가하였으며, 카본블랙이 물에 분산되었다. 얻어진 흑색의 수성 카본블랙 분산액 B를 교반하면서 현탁액 A에 첨가하였다.

[0193] 이 반응은 3.5 L 오토클레이브에서 수행하였다. 오토클레이브 내의 압력은 질소를 사용하여 10 bar로 설정하였다. 교반기를 700 rpm으로 작동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 270℃로 가열하였다. 온도를 270℃로 12시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다.

[0194] 얻어진 현탁액의 pH는 5.9, 전도도는 3.9 mS였다.

[0195] 이 반응 혼합물을 여과하고, 얻어진 고체를 1,000 ml의 탈염수(5개 분량으로 나누어)로 세척하였다. 전도도는 29 μS였다. 이 고체를 일정한 중량에 도달할 때까지 건조 퍼니스에서 80℃로 밤새 건조시켰다.

[0196] 실시예 4

[0197] $\text{LiOH} + \text{FeOOH} + 0.55 \text{H}_3\text{PO}_3 + 0.45 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 + 2.5 \text{H}_2\text{O}$

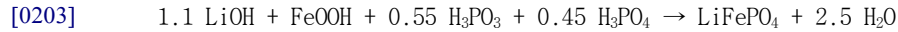
[0198] 14.66 g(98%, 0.6 mol, Merck)의 LiOH를 1,000 mL의 물에 용해시켰다. 32.75 g(85%, 0.285 mol, Bernd Kraft GmbH Duisburg, Germany)의 H₃PO₄를 이 용액에 첨가하였다. pH 6.5의 백색 침전물이 발생하였다. 그 후, 64.1 g의 Bayoxid EF300(FeOOH, Fe 함량 51.3%, 0.6 mol, BET 290 m²/g)을 첨가하였다. 그 후, 320 mL 중의 26.30 g의 H₃PO₃(98%, 0.315 mol, Acros) 용액을 첨가하였으며, pH 2.68이 되었다.

[0199] 이 반응은 3.5 L 오토클레이브에서 수행하였다. 오토클레이브 내의 압력은 질소를 사용하여 10 bar로 설정하였다. 교반기를 700 rpm으로 작동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 270℃로 가열하였다. 온도를 270℃로 12시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다.

[0200] 얻어진 현탁액의 pH는 5.4, 전도도는 2.3 mS였다.

[0201] 이 반응 혼합물을 여과하고, 얻어진 고체를 1,000 ml의 탈염수(5개 분량으로 나누어)로 세척하였다. 전도도는 30 μS였다. 이 고체를 일정한 중량에 도달할 때까지 건조 퍼니스에서 80℃로 밤새 건조시켰다.

[0202] 실시예 5



[0204] 16.13 g(98%, 0.6 mol, Merck)의 LiOH를 1,000 mL의 물에 용해시켰다. 32.75 g(85%, 0.285 mol, Bernd Kraft GmbH Duisburg, Germany)의 H₃PO₄를 이 용액에 첨가하였다. pH 6.5의 백색 침전물이 발생하였다. 그 후, 64.1 g의 Bayoxid EF300(FeOOH, Fe 함량 51.3%, 0.6 mol, BET 290 m²/g)을 첨가하였다. 그 후, 320 mL 중의 26.30 g의 H₃PO₃(98%, 0.315 mol, Acros) 용액을 첨가하였으며, pH 2.8이 되었다.

[0205] 이 반응은 3.5 L 오토클레이브에서 수행하였다. 오토클레이브 내의 압력은 질소를 사용하여 10 bar로 설정하였다. 교반기를 700 rpm으로 작동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 270°C로 가열하였다. 온도를 270°C로 12시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다.

[0206] 얻어진 현탁액의 pH는 5.7, 전도도는 1.2 mS였다.

[0207] 이 반응 혼합물을 여과하고, 얻어진 고체를 1,000 ml의 탈염수(5개 분량으로 나누어)로 세척하였다. 전도도는 30 μS였다. 이 고체를 일정한 중량에 도달할 때까지 건조 퍼니스에서 80°C로 밤새 건조시켰다.

[0208] 실시예 6



[0210] 7.69 g 리튬하이드록시드(98%, 0.315 몰, 5% 과량, Merck)를 비이커의 1,000 ml 물에 교반하면서 용해시키고, 이 용액을 오토클레이브로 옮겼다. 23.6 g의 인산(85%, 0.2 몰)을 첨가하였다. 그 후, 23.21 g의 Mn₃O₄(Mn 함량 71%, 0.1 몰, BASF)를 첨가하였다. 그 후, 물 320 ml 중 10.25 g의 인산(H₃PO₃)(98%, 0.1 몰, Acros) 용액을 첨가하였다.

[0211] 인산을 첨가한 후, 오토클레이브 내의 압력은 질소를 사용하여 10 bar로 설정하였다. 교반기를 700 rpm(분당 회전수)의 교반 속도로 작동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 270°C로 가열하였다. 온도를 270°C로 12시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다. 오토클레이브 내 압력을 대기압으로 설정하였다.

[0212] 이 반응 혼합물을 여과하고, 얻어진 고체를 건조 챔버에서 80°C에서 건조시켰다. 단일상 LiMnPO₄가 얻어졌고, Mn의 산화수는 +2.0이었다.

[0213] 실시예 7



[0215] 10.26 g 리튬하이드록시드(98%, 0.42 몰, 5% 과량, Merck)를 비이커의 1,000 ml 물에 교반하면서 용해시키고, 이 용액을 오토클레이브로 옮겼다. 37.25 g의 이산화망간(Mn 함량 59%, 0.4 몰, Tronox)을 첨가하였다. 그 후, 물 320 ml 중 33.46 g의 인산(H₃PO₃)(98%, 0.4 몰, Acros) 용액을 첨가하였다.

[0216] 인산을 첨가한 후, 오토클레이브 내의 압력은 질소를 사용하여 10 bar로 설정하였다. 교반기를 700 rpm(분당 회전수)의 교반 속도로 작동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 후 270°C로 가열하였다. 온도를 270°C로 12시간 동안 유지한 후 실온으로 냉각시켰다. 오토클레이브 내 압력을 대기압으로 설정하였다.

[0217] 이 반응 혼합물을 여과하고, 얻어진 고체를 건조 챔버에서 80°C에서 건조시켰다. 단일상 LiMnPO₄가 얻어졌고, Mn의 산화수는 +2.0이었다.