



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월09일
(11) 등록번호 10-2300706
(24) 등록일자 2021년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) CO1D 15/02 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
CO1D 15/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7010210
(22) 출원일자(국제) 2014년09월16일
심사청구일자 2019년09월10일
(85) 번역문제출일자 2016년04월19일
(65) 공개번호 10-2016-0058166
(43) 공개일자 2016년05월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/069657
(87) 국제공개번호 WO 2015/040005
국제공개일자 2015년03월26일
(30) 우선권주장
13185453.1 2013년09월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008235150 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
크르클유스 이바나
독일 67063 루드비히샤펜 프린츠레겐텐슈트라세 19
볼코프 알렉세이
독일 67065 루드비히샤펜 에르브가제 10
쉴링 카르슈텐
독일 67227 프랑켄탈 알브레흐트-뒤러-링 20체
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리용 전극 물질

(57) 요약

(a) 일반식 (I) 의 적어도 하나의 화합물



(상기 정수는 하기와 같이 정의됨:

x 는 0.01 내지 0.05 의 범위 내 있고,

a 는 0.3 내지 0.6 의 범위 내 있고,

b 는 0 내지 0.35 의 범위 내 있고,

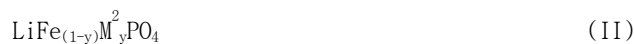
c 는 0.2 내지 0.6 의 범위 내 있고,

d 는 0 내지 0.05 의 범위 내 있고,

$$a + b + c + d = 1$$

M¹ 은 Ca, Zn, Fe, Ti, Ba, Al 로부터 선택된 적어도 하나의 금속임),

(b) 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물로서



(뒷면에 계속)

(y 는 0 내지 0.8 의 범위 내 있고,

M^2 은 Ti, Co, Mn, Ni, V, Mg, Nd, Zn 및 Y 로부터 선택된 적어도 하나의 원소임),

성분 (b) 에서 또는 도메인들에서 고용체 형태로, 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함하는, 상기 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물,

(c) 전기 전도성 개질의 탄소를 포함하는, 전극 물질.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/5805 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070097923 A*

WO2012042727 A1*

JP2007080738 A

KR1020110083680 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

전극 물질로서,

(a) 일반식 (I) 의 적어도 하나의 화합물로서,



여기서,

x 는 0.01 내지 0.07 의 범위 내에 있고,

a 는 0.3 내지 0.6 의 범위 내에 있고,

b 는 0 내지 0.35 의 범위 내에 있고,

c 는 0.2 내지 0.6 의 범위 내에 있고,

d 는 0 내지 0.05 의 범위 내에 있고,

$$a + b + c + d = 1$$

M¹ 은 Ca, Zn, Fe, Ti, Ba, Al 로부터 선택된 적어도 하나의 금속인, 상기 일반식 (I) 의 적어도 하나의 화합물,

(b) 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물로서,



(y 는 0 내지 0.8 의 범위 내에 있고,

M² 은 Ti, Co, Mn, Ni, V, Mg, Nd, Zn 및 Y 로부터 선택된 적어도 하나의 원소임),

성분 (b) 에서 또는 도메인들에서 고용체 형태로, 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함하는, 상기 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물,

(c) 전기 전도성 개질의 탄소를 포함하고,

성분 (a) 대 성분 (b) 의 중량비는 30 : 70 내지 97.5 : 2.5 의 범위 내에 있는, 전극 물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

성분 (a) 의 2차 입자의 입자 직경 (D50) 은 6 내지 16 μm 의 범위 내에 있고, 성분 (b) 는 집합체 (agglomerate) 의 형태이고 1 μm 내지 10 μm 의 범위 내의 평균 직경 (d50) 을 갖는, 전극 물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

탄소 (c) 의 양은 성분 (b) 에 대해 1 내지 8 중량% 의 범위 내에 있는, 전극 물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

성분 (b) 의 표면적 (BET) 은 5 내지 35 m²/g 범위 내에 있는, 전극 물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

a 는 0.32 내지 0.50 의 범위 내에 있고,

b 는 0.20 내지 0.33 의 범위 내에 있고,

c 는 0.30 내지 0.40 의 범위 내에 있고,

d 는 0 인, 전극 물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

일반식 (I) 의 화합물은 구배 물질인, 전극 물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 추가 철 인 화합물은 $Fe_3(PO_4)_2$ 및 $Fe_2P_2O_7$ 로부터 선택되는, 전극 물질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 추가 철 인 화합물은 철 포스파이드로부터 선택되는, 전극 물질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

x 는 0.01 내지 0.05 의 범위 내에 있는, 전극 물질.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 전극 물질 및 적어도 하나의 바인더 (d) 를 포함하는, 캐소드.

청구항 11

배터리로서,

(A) 성분 (a), 성분 (b), 탄소 (c), 및 바인더 (d) 를 포함하는 적어도 하나의 캐소드,

(B) 적어도 하나의 애노드, 및

(C) 적어도 하나의 전해질을 포함하고,

성분 (a) 는 일반식 (I) 의 적어도 하나의 화합물이고,



여기서,

x 는 0.01 내지 0.07 의 범위 내에 있고,

a 는 0.3 내지 0.6 의 범위 내에 있고,

b 는 0 내지 0.35 의 범위 내에 있고,

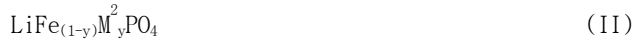
c 는 0.2 내지 0.6 의 범위 내에 있고,

d 는 0 내지 0.05 의 범위 내에 있고,

$$a + b + c + d = 1$$

M^1 은 Ca, Zn, Fe, Ti, Ba, Al 로부터 선택된 적어도 하나의 금속이며,

성분 (b) 는 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물로서



(y 는 0 내지 0.8 의 범위 내에 있고,

M^2 은 Ti, Co, Mn, Ni, V, Mg, Nd, Zn 및 Y 로부터 선택된 적어도 하나의 원소임),

성분 (b) 에서 또는 도메인들에서 고용체 형태로, 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함하는, 상기 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물이고,

(c) 는 전기 전도성 개질의 탄소이고,

성분 (a) 대 성분 (b) 의 중량비는 30 : 70 내지 97.5 : 2.5 의 범위 내에 있는, 배터리.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

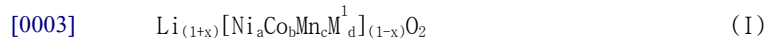
상기 배터리는 자동차 애플리케이션들을 위해 사용되는, 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하기를 포함하는 전극 물질에 관한 것이다:

[0002] (a) 일반식 (I) 의 적어도 하나의 화합물:



[0004] (상기 정수는 하기와 같이 정의됨:

[0005] x 는 0.01 내지 0.05 의 범위 내 있고,

[0006] a 는 0.3 내지 0.6 의 범위 내 있고,

[0007] b 는 0 내지 0.35 의 범위 내 있고,

[0008] c 는 0.2 내지 0.6 의 범위 내 있고,

[0009] d 는 0 내지 0.05 의 범위 내 있고,

[0010] $a + b + c + d = 1$

[0011] M^1 은 Ca, Zn, Fe, Ti, Ba, Al 로부터 선택된 적어도 하나의 금속임)

[0012] (b) 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물로서



[0014] (y 는 0 내지 0.8 의 범위 내 있고,

[0015] M^2 은 Ti, Co, Mn, Ni, V, Mg, Nd, Zn 및 Y 로부터 선택된 적어도 하나의 원소임),

[0016] 성분 (b) 에서 또는 도메인에서 고용체 형태로, 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함하는, 상기 일반식 (II) 의 적어도 하나의 화합물,

[0017] (c) 전기 전도성 개질의 탄소.

[0018] 나아가, 본 발명은 본 발명의 전극 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 본 발명의 전극 물질의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0019] 리튬 이온 2 차 배터리는 에너지 저장을 위한 최신 디바이스이다. 소형 디바이스, 예컨대 휴대폰 및 노트북 컴퓨터부터 자동차 배터리 및 전기이동용 여타의 배터리까지 많은 적용 분야가 고려되어 왔고 또 고려되어진다. 전해질, 전극 물질 및 세퍼레이터와 같은 배터리의 각종 성분들은 배터리의 성능에 있어 결정적인 역할을 한다. 캐소드 물질에 특히 관심 가져 왔다. 몇몇의 물질들, 예컨대 리튬 철 포스페이트, 리튬 코발트 옥사이드 및 리튬 니켈 코발트 망간 옥사이드가 제시되어 왔다. 예의 연구가 수행되어 왔음에도 불구하고, 지금까지 발견된 해결책에는 개선의 여지가 여전히 존재한다.

[0020] US 2007/059602 에는, 적어도 하나의 리튬처리 (lithiated) 전이 금속 산화물 및 FePO₄ 를 포함하는 물질들이 개시되어 있다.

[0021] WO 2008/088180 에는, 2 개의 리튬 포함 복합 옥사이드를 포함하는 특정 하이브리드 전극 물질이 개시되어 있다 (그 하나는 바람직하게 리튬 철 포스페이트이고, 나머지 하나는 리튬 전이 금속 옥사이드, 예컨대 LiCoO₂ 또는 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 임). 바람직하게, LiCoO₂ 또는 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 각각은 리튬 철 포스페이트로 표면-코팅된다. 개시된 물질은 개선된 안전 성능을 보인다.

[0022] 그러나, 이는 각종 온도에서, 특히 45°C 이상의 온도에서 그 용량에 있어, 특히 상기 고온에서의 용량 손실에 있어 개선될 여지가 여전히 존재한다. 나아가, 45°C 이상과 같은 고온에서 주기 안정성 및 C 속도 성능도 또한 개선될 수 있다.

[0023] 부가하여, 상기 물질들로 제조된 전지들 및 배터리들의 충전 및 방전 거동은 여전히 개선의 여지가 남아있다. 많은 경우 충전은 많은 시간이 걸린다.

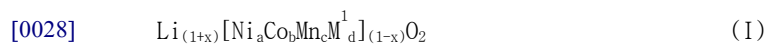
[0024] 따라서, 본 발명의 목적은 개선된 충전 및 방전 거동을 갖는 전지들 및 배터리들을 제공하는 것이었다. 이러한 전지들 및 배터리들이 또한 45°C 이상에서 개선된 용량을 디스플레이하는 것이, 특히 그러한 고온에서의 용량 손실과 비교하여 바람직할 것이다. 또한, 개선된 충전 및 방전 속도를 갖는 전지들 및 배터리들을 제조하는 공정을 제공하는 것이 목적이었다. 이러한 전지들 및 배터리들이 45°C 이상에서 개선된 용량을 디스플레이하는 것이, 특히 그러한 고온에서의 용량 손실과 비교하여 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0025] 이에 따라, 처음에 정의된 물질 (이하 본 발명의 전극 물질 또는 본 발명에 따른 전극 물질로 지칭되기도 함) 을 알아냈다.

[0026] 본 발명의 전극 물질은 적어도 3 종의 성분 (즉, 성분 (a), (b), 및 (c)) 을 포함한다. 상기 3 종의 성분을 하기에 보다 자세히 기술할 것이다.

[0027] 성분 (a) 는 일반식 (I) 을 특징으로 한다:



[0029] (상기 정수는 하기와 같이 정의됨:

[0030] x 는 0.01 내지 0.07 의 범위, 바람직하게 0.05 이하, 보다 더욱 바람직하게 0.02 내지 0.04 의 범위이고,

[0031] a 는 0.3 내지 0.6 의 범위, 바람직하게 0.32 내지 0.50 이고,

[0032] b 는 0 내지 0.35 의 범위, 바람직하게 0.20 내지 0.33 이고,

[0033] c 는 0.2 내지 0.6 의 범위, 바람직하게 0.30 내지 0.40 이고,

[0034] d 는 0 내지 0.05 의 범위, 바람직하게 d 는 0 이고,

[0035] a + b + c + d = 1

- [0036] M^1 는 Ca, Zn, Fe, Ti, Ba, Al 로부터 선택된 적어도 하나의 금속이고, $d \neq 0$ 인 구현예에서는, M^1 에 대해, Al 및 Ti 가 바람직함).
- [0037] 본 발명의 한 구현예에서, 상기 식 (I) 은 성분 (a) 의 전기적 중성 상태를 지칭한다. 바람직하게, 성분 (a) 는 상기 식 (I) 의 한 화합물이다.
- [0038] 본 발명의 한 구현예에서, 성분 (a) 중 5 mol-% 이하의 옥시드 이온은 플루오라이드에 의해 대체될 수 있다. 기타 구현예에서, 성분 (a) 는 본질적으로 플루오르 부재이며, 즉 옥시드를 기준으로, 플루오르는 100 ppm 미만이거나, 또는 심지어 실험적 검출 수준 미만이다. 예를 들어 CaF_2 와 같이 플루오라이드의 함량은 중량 분석으로 결정될 수 있거나, 또는 바람직하게 이온 크로마토그래피로써 결정될 수 있다.
- [0039] 성분 (a) 의 합성은 두 단계로 실시될 수 있다. 제 1 단계에서, 카르보네이트, 히드록시드, 히드록시드-카르보네이트, 옥시드 및 옥시히드록시드와 같이, 예를 들어 니켈, 망간 및 임의로는 코발트 및/또는 M^1 의 수불용성 염의 공동-침전에 의해 전구체 (precursor) 가 형성된다. 제 2 단계에서, 상기 전구체는 LiOH 또는 Li_2CO_3 와 같은 리튬 염과 혼합되어, 그 혼합물은 하소 (소성) 된다. 본 발명의 문맥에서, 상기 전구체는 M^1 을 포함한 전이 금속의 총합을 기준으로 할 때 몰 과량의 리튬 화합물과 혼합된다. 성분 (a) 의 합성 문맥에서 수불용성이란 각 전구체가 pH 값 7 및 20°C 온도에서 증류수 1 리터 당 0.1 g 이하의 용해도를 갖는 것을 의미한다.
- [0040] 성분 (b) 는 일반식 (II) 를 특징으로 한다:
- [0041] $LiFe_{(1-y)}M_y^2PO_4$ (II)
- [0042] (y 는 0 내지 0.8 의 범위, 바람직하게 0 내지 0.2 이고,
- [0043] M^2 은 Ti, Co, Mn, Ni, V, Mg, Nd, Zn 및 Y 로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, $y \neq 0$ 인 구현예에서, M^2 는 Ti, Co 및 Mn 로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0044] 성분 (b) 는 일반식 (II) 에서 또는 도메인에서 고용체 형태로 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함한다. 예를 들어, 이러한 추가 철 인 화합물은 성분 (b) 내에서, 예를 들어, 그레인 바운더리에서 균일하게 분배될 수도 있다.
- [0045] 상기 추가 철 인 화합물은 철 포스페이트, 철 포스파이트 및 철 포스파이드로부터 선택될 수도 있다. $FePO_4$ 와 같은 철 포스페이트 및 식 Fe_2P 와 같은 철 포스파이드가 바람직하다.
- [0046] 바람직한 구현예에서, 상기 추가 철 인 화합물은 $FePO_4$, $Li_3Fe_2(P_2O_7)_3$, $Fe_3(P_2O_7)_2$ 및 $Fe_2P_2O_7$ 로부터 선택되고, 보다 더 바람직하게 $Fe_3(P_2O_7)_2$ 및 $Fe_2P_2O_7$ 로부터 선택된다.
- [0047] 고용체에서는, 어떠한 바운더리도 검출될 수 없으며, 2개 이상의 화합물이 각 물질을 통해 균일하게 분산되어 있다.
- [0048] 본 발명의 한 구현예에서, 상기 추가 철 인 화합물의 양은 일반식 (II) 의 화합물과 관련하여 0.01 ~ 10 중량% 이고, 바람직하게는 5 중량% 까지이다.
- [0049] 성분 (b) 는 또한 Fe_2O_3 와 같은 불순물을 포함할 수도 있다.
- [0050] 도메인은 규칙적 또는 불규칙적인 형상을 가질 수도 있으며, 그리고 0.1 ~ 1 μm 범위의 평균 직경을 가질 수도 있다.
- [0051] 성분 (b) 는 다양한 방법에 따라, 예를 들어 고체 상태 방법에 의해 또는 침전 방법에 의해 제조될 수 있다. 한 구현예에서, 성분 (b) 는 겔화 방법에 의해 제조될 수 있다. 겔화 방법은 가장 이른 단계의 합성에서부터 나노미터 규모로 물질 구조의 제어를 가능하게 할 수 있다. 수용성 철 (III) 염, 예컨대 $Fe(NO_3)_3$ 또는 $Fe_2(SO_4)_3$, Li 염, 예컨대 LiOH 또는 Li_2CO_3 , 포스페이트 공급원, 예컨대 $NH_4H_2PO_4$ 및 환원제, 예컨대 아스코르브산 및 임의로는 M^2 의 적어도 하나의 수용성 화합물, 예컨대 $Co(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $VO(NO_3)_2$, $VOCl_2$,

VOCl_3 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 등을 함유하는 수성 용액은 물의 증발에 의해 겔화된다. 300 내지 400°C 의 온도에서 건조되어 기계적으로 처리되고 다시 450 내지 550°C 에서 건조된 후, 700 내지 825°C 에서, 바람직하게는 수소 분위기 하에서 하소된 제로겔 (xerogel) 이 수득될 것이다. 환원제, 바람직하게 아스코르브산 이 또한 탄소 공급원으로서 역할할 수 있다.

[0052] 또 다른 구현예에서, 성분 (b) 는 철 공급원으로서 수-불용성 철 화합물로부터 개시해 열수 조건 하에서 합성될 수 있다. 상기 구현예에서, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH , 또는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 같은 수-불용성 철 (III) 화합물의 수성 슬러리는, 적어도 하나의 환원제, 예컨대 히드라진, 히드라진 히드레이트, 히드라진 술페이트, 히드록실 아민, 탄소-기재 환원제, 예컨대 1 차 또는 2 차 알코올, 환원 당, 또는 아스코르브산, 또는 환원성 인 화합물, 예컨대 H_3PO_3 , 또는 그의 암모늄 염과 혼합된다. 탄소 공급원, 예컨대 그라파이트, 그을음 (soot) 또는 활성 탄소가 첨가될 수 있다. 환원제가 임의 인 원자를 갖지 않는 경우, 포스페이트 공급원, 예컨대 인산, 암모늄 포스페이트 또는 암모늄 (디)히드로젠 포스페이트, 특히 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 또는 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 이 첨가된다. H_3PO_3 또는 그 암모늄염 및 포스페이트 공급원의 조합도 마찬가지로 실행가능하다. 이어서, 그렇게 수득된 슬러리는 100 내지 350°C 범위의 온도에서, 리튬 화합물, 예컨대 Li_2CO_3 , LiOH 등의 존재 하에서, 바람직하게 1 내지 24 시간의 범위의 기간 동안 반응된다. 반응은 1 내지 100 bar 의 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 이어서, 물이 제거된 후, 예를 들어 700 내지 900°C 에서, 바람직하게 수소의 분위기 하에서 하소된다.

[0053] 또 다른 구현예에서, 성분 (b) 는 철 공급원으로서 수용성 철 화합물로부터 개시해 열수 조건 하에서 합성될 수 있다. 이러한 구현예에서, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 수용성 철 (II) 화합물의 또는 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 수용성 철 (III) 화합물의 수성 용액은, Li 화합물, 예컨대 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와, 및 인 화합물, 예컨대 H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와, 임의의 환원제, 예컨대 아스코르브산 첨가와 함께 또는 첨가 없이 및/또는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 첨가와 함께 또는 첨가 없이 혼합된다. 이어서, 그렇게 수득된 용액은 열수에 의해 120 내지 190°C, 바람직하게 175°C 초과에서 프로세싱된다. 열수 처리 후, 대부분의 경우 그렇게 수득된 분말은 고온에서, 예를 들어 600 내지 800°C 범위에서 처리될 것이다.

[0054] 또 다른 구현예에서, 성분 (b) 는 졸-겔 프로세스에서 합성될 수 있다. 상기 구현예에서, 수용성 철 (II) 화합물, 예컨대 $\text{Fe}(\text{아세테이트})_2$, 리튬 화합물, 예컨대 Li_2CO_3 또는 리튬 아세테이트, 및 H_3PO_4 의 적어도 하나의 유기 용매, 예컨대 DMF (N,N-디메틸 포름아미드) 중의 용액이 제조된다. 이후, 유기 용매(들)가 바람직하게 증발에 의해 제거된다. 이어서, 잔류물은 700°C 로 단계적으로 가열되고, 이어서 환원성 분위기 하, 예를 들어 수소 하 750 내지 850°C 의 범위의 온도에서 하소된다.

[0055] 또 다른 구현예에서, 성분 (b) 는 옥살레이트, 예컨대 철 옥살레이트로부터 합성될 수 있다. 철 옥살레이트는 볼밀링 (ballmilling) 에 의해, 또는 고전단 믹서 이용에 의해, 알코올의 존재 하에서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 및 Li_2CO_3 또는 $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 리튬 화합물과 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 화학양론적 혼합물을 제조함으로써, 고체 상태 공정에서 이용될 수 있다. 탄소 공급원, 예컨대 폴리비닐 알코올 (PVA) 또는 글루코오스가 첨가되고 생성된 물질이 예를 들어 환원성 분위기 하 600 내지 800 °C 에서 소결된다.

[0056] 또 다른 구현예에서, 철 옥살레이트는 소프트 화학 - 유동상 반응 방법에 사용될 수 있고, 이때, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 리튬 화합물, 예컨대 Li_2CO_3 와 및 인 화합물, 예컨대 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 과, 탄소 공급원으로서 폴리에틸렌 글리콜과 같은 중합체가 첨가되면서, 철저한 분쇄에 의해 혼합된다. 이후, 이렇게 수득된 전구체는 600 내지 800 °C 로 불활성 분위기에서 가열될 것이다.

[0057] 또 다른 구현예에서, 성분 (b) 는 철 포스페이트의 블렌드로부터, 결정수 및 리튬 염, 바람직하게 Li_2CO_3 없이, 또는 바람직하게 이와 함께, 650 내지 800°C 의 범위에서 고체 상태 반응에 의해 합성될 수 있다.

[0058] 상기 구현예 각각에서, 리튬 화합물(들)과 관련하여 철 화합물 또는 철과 M^2 의 합계 각각의 몰 과량이 적용될 것이다.

[0059] 상기 화합물의 식에서, 결정수는 도외시되었다.

[0060] 성분 (b) 의 합성에 있어서 출발 물질의 문맥에서 수용성이란, 20°C 에서 증류수에서 10 g/l 이상의 용해도를 보이는 화합물을 지칭한다. 성분 (b) 의 합성에 있어서 출발 물질의 문맥에서 수-불용성은 20°C 에서 증류

수에서 0.1 g/l 이하의 용해도를 보이는 화합물을 지칭한다.

- [0061] 본 발명에 따른 전극 물질은 간략히 또한 탄소 (c) 로서 지칭되는 전기적 전도성 개질의 탄소를 추가로 포함한다. 탄소 (c) 는 그을음, 활성 탄소, 탄소 나노튜브, 그래펜 및 그래파이트로부터 선택될 수 있다. 탄소 (c) 는 본 발명에 따른 전극 물질의 제조 동안 그 자체가 첨가될 수 있거나, 또는 성분 (a) 와 함께, 또는 바람직하게 성분 (b) 와 함께, 예를 들면 유기 화합물을 첨가하고 성분 (b) 의 임의 전구체를 상기 유기 화합물과 함께 하소함으로써 제자리에서 (in situ) 제조될 수 있다. 중합성 유기 화합물은 탄소 공급원으로서 역할할 수 있는 유기 화합물의 바람직한 예이다.
- [0062] 본 발명의 한 구현예에서, 성분 (a) 대 성분 (b) 의 중량비는 30 : 70 내지 97.5 : 2.5 의 범위, 바람직하게 80 : 20 내지 95 : 5 의 범위, 보다 바람직하게 85 : 15 내지 95 : 5 이다. 특히 60℃ 초과 온도에서, 30 회 이상의 사이클 후 용량은 성분 (a) 대 성분 (b) 의 중량비가 30 대 70 미만으로 떨어지는 경우 매우 낮아진다.
- [0063] 본 발명의 한 구현예에서, 탄소 (c) 의 양은 성분 (b) 에 대해 1 내지 8 중량%, 바람직하게 적어도 2 중량%의 범위이다.
- [0064] 본 발명의 한 구현예에서, 성분 (b) 의 표면적 (BET) 는 5 내지 35 m²/g, 바람직하게 7 내지 15 m²/g 의 범위이다.
- [0065] 본 발명의 한 구현예에서, 성분 (a) 의 표면적 (BET) 는 0.2 내지 10 m²/g, 바람직하게 0.3 내지 1 m²/g 의 범위이다. 표면적 (BET) 은 예를 들어 1995년의 DIN ISO 9277 에 따라 질소 흡수에 의해 결정될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 한 구현예에서, 성분 (a) 의 1 차 입자는 평균 직경이 1 내지 2000 nm, 바람직하게 10 내지 1000 nm, 특히 바람직하게 50 내지 500 nm 범위를 갖는다. 평균 1차 입자 직경은 예를 들어 SEM 또는 TEM 으로써 측정될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 한 구현예에서, 성분 (a) 의 2차 입자의 입자 직경 (D50) 은 6 내지 16 μm, 특히 7 내지 9 μm 범위이다. 본 발명의 문맥에서 평균 입자 직경 (D50) 은 예를 들어 광산란, 특히 LASER 산란 기술로써, 예를 들어 0.5 내지 3 bar 의 범위의 압력에서 측정될 수 있는 바와 같이 부피-기반 입자 직경의 중앙값을 지칭한다.
- [0068] 본 발명의 한 구현예에서, 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함하는 성분 (b) 의 1 차 입자는 평균 직경의 범위가 1 내지 2000 nm, 바람직하게 10 내지 1000 nm, 특히 바람직하게 50 내지 500 nm, 보다 더욱 바람직하게 100 내지 270 nm 이다. 평균 1 차 입자 직경은 예를 들어 SEM 또는 TEM, 또는 XRD 방법에 의해 측정될 수 있다. 이러한 XRD 방법은 바람직하게 피크 너비가 결정자 (crystallite) 크기에 반비례하는 셰러 방정식 (Scherrer Equation) 을 이용한다.
- [0069] 본 발명의 한 구현예에서, 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함하는 성분 (b) 는 1차 입자의 집합체 (agglomerate) 의 형태이고, 이때 상기 집합체의 평균 직경 (d50) 은 1 μm 내지 10 μm, 바람직하게 2 내지 5 μm, 보다 더욱 바람직하게 4 내지 5 μm 범위이다.
- [0070] 본 발명의 한 구현예에서, 적어도 하나의 추가 철 인 화합물을 포함하는 성분 (b) 는 2 차 입자의 표면 상 및/또는 1 차 결정자 (1 차 입자) 사이의 탄소 (c) 의 층에 의해 코팅된다.
- [0071] 본 발명의 한 구현예에서, 탄소 (c) 는 평균 1차 입자 직경 범위가 1 내지 500 nm, 바람직하게 2 내지 100 nm, 특히 바람직하게 2 내지 50 nm, 매우 특히 바람직하게 2 내지 4 nm 이하 범위이다.
- [0072] 본 발명의 한 구현예에서, 식 (I) 에 따른 성분 (a) 는 구배 (gradient) 물질 형태로 제공된다. 본 발명의 문맥에서 구배 물질은 입자, 특히 2 차 입자를 지칭하고, 이때 적어도 2 개의 전이 금속의 전이 금속 함량은 입자 직경의 반경에 있어 일정하지 않다. 바람직하게, 망간 함량은 입자 셀에 있어서 Ni, Co, Mn 및 적용가능한 경우 M¹ 의 합계에 비해 10 내지 20 mole% 더 높다. 바람직하게, 니켈 함량은 Ni, Co, Mn 및 (적용가능한 경우) M¹ 의 합계에 비해 각 입자의 셀과 비교시 입자 코어에서 10 내지 20 mole% 더 높다. 기타 구현예에서, 식 (I) 에 따른 성분 (a) 는 각 입자의 직경에 대해 전이 금속 이온의 균일한 분포를 갖는다.
- [0073] 본 발명에 따른 물질은 특히 캐소드 물질로서 역할을 할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 추가 측면은 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극 물질을 포함하는 캐소드에 관한 것이다. 이는 리튬 이온 배터리에 특히 유용하다. 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극을 포함하는 리튬 이온 배터리는 양

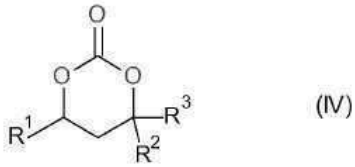
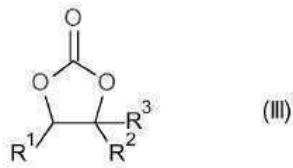
호한 방전 거동을, 예를 들어, 저온 (0 °C 이하, 예를 들어 -10°C 아래 또는 심지어 더 아래) 에서, 매우 양호한 방전 및 사이클링 거동을, 특히 고온 (45 °C 이상, 예를 들어 최대 60°C) 에서, 특히 용량 손실에 있어서, 및 고온, 예컨대 60°C 이상에서 양호한 안전성 거동을 보인다. 바람직하게, 또한 사이클 안정성 및 C-충방전 성능 거동이 개선되거나, 또는 Li 함량이 보다 낮은 경우라도 적어도 동일하다. 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극 물질을 포함하는 캐소드는 이하 본 발명의 캐소드 또는 본 발명에 따른 캐소드로서 지칭된다.

- [0075] 본 발명에 따른 캐소드는 추가 성분을 포함할 수 있다. 이는 집전기 (current collector), 예컨대 이에 제한되는 것은 아니나 알루미늄 호일을 포함할 수 있다. 이는 추가로 결합제 (d) 를 포함할 수 있다.
- [0076] 적합한 결합제 (d) 는 바람직하게 유기 (공)중합체로부터 선택된다. 적합한 (공)중합체, 즉 동중중합체 또는 공중합체는, 예를 들어 아ни온성, 촉매적 또는 자유-라디칼 (공)중합에 의해 수득가능한 (공)중합체로부터, 특히 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 및 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔으로부터 선택된 적어도 2 종의 공단량체의 공중합체로부터 선택될 수 있다. 폴리프로필렌이 또한 적합하다. 폴리이소프렌 및 폴리아크릴레이트가 추가적으로 적합하다. 특히 바람직한 것은 폴리아크릴로니트릴이다.
- [0077] 본 발명의 문맥에 있어서, 폴리아크릴로니트릴은 폴리아크릴로니트릴 동중중합체뿐 아니라 1,3-부타디엔 또는 스티렌과의 아크릴로니트릴의 공중합체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 바람직한 것은 폴리아크릴로니트릴 동중중합체이다.
- [0078] 본 발명의 문맥에 있어서, 폴리에틸렌은 호모폴리에틸렌뿐 아니라, 또한 적어도 50 mol%의 공중합된 에틸렌 및 50 mol% 이하의 적어도 하나의 추가 공단량체, 예를 들어 α-올레핀, 예컨대 프로필렌, 부틸렌 (1-부텐), 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-펜텐, 및 나아가 이소부텐, 비닐방향족, 예를 들어 스티렌, 및 나아가 (메트)아크릴산, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, (메트)아크릴산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 특히 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 및 나아가 말레산, 말레산 무수물 및 이타콘산 무수물을 포함하는 에틸렌의 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리에틸렌은 HDPE 또는 LDPE 일 수 있다.
- [0079] 본 발명의 문맥에 있어서, 폴리프로필렌은 호모폴리프로필렌뿐 아니라, 적어도 50 mol%의 공중합된 프로필렌 및 50 mol% 이하의 적어도 하나의 추가 공단량체, 예를 들어 에틸렌 및 α-올레핀, 예컨대 부틸렌, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 및 1-펜텐을 포함하는 프로필렌의 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리프로필렌은 바람직하게 아이소택틱 (isotactic) 또는 본질적으로 아이소택틱 폴리프로필렌이다.
- [0080] 본 발명의 문맥에 있어서, 폴리스티렌은 스티렌의 동중중합체뿐 아니라, 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 디비닐벤젠, 특히 1,3-디비닐벤젠, 1,2-디페닐에틸렌 및 α-메틸스티렌과의 공중합체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0081] 또 다른 바람직한 결합제 (d) 는 폴리부타디엔이다.
- [0082] 기타 적합한 결합제 (d) 는 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO), 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리이미드 및 폴리비닐 알코올로부터 선택된다.
- [0083] 본 발명의 한 구현예에서, 결합제 (d) 는 평균 분자량 M_w 이 50,000 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게 500,000 g/mol 까지의 범위인 상기 (공)중합체로부터 선택된다.
- [0084] 결합제 (d) 는 가교 또는 비(非)가교 (공)중합체일 수 있다.
- [0085] 특히 바람직한 본 발명의 구현예에서, 결합제 (d) 는 할로겐화 (공)중합체, 특히 플루오르화 (공)중합체로부터 선택된다. 할로겐화 또는 플루오르화 (공)중합체는 분자 당 적어도 하나의 할로겐 원자 또는 적어도 하나의 플루오르 원자, 더욱 바람직하게 분자 당 적어도 2 개의 할로겐 원자 또는 적어도 2 개의 플루오르 원자를 갖는 적어도 하나의 (공)중합된 (공)단량체를 포함하는 상기 (공)중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 그 예는 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (PVdF-HFP), 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체 및

에틸렌-클로로플루오로에틸렌 공중합체이다.

- [0086] 적합한 결합제 (d) 는 특히 폴리비닐 알코올 및 할로젠화 (공)중합체, 예를 들어 폴리비닐 클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드, 특히 플루오르화 (공)중합체, 예컨대 폴리비닐 플루오라이드 및 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌이다.
- [0087] 본 발명의 캐소드는 성분 (a), 성분 (b) 및 탄소 (c) 의 합계에 대해, 1 내지 15 중량% 의 결합제(들) (d) 를 포함할 수 있다. 기타 구현예에서, 본 발명의 캐소드는 0.1 에서 1 중량% 미만까지 결합제(들) (d) 을 포함할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 추가 측면은 하기를 포함하는 배터리이다:
- [0089] (A) 성분 (a), 성분 (b), 탄소 (c) 및 결합제 (d) 를 포함하는 적어도 하나의 캐소드,
- [0090] (B) 적어도 하나의 애노드, 및
- [0091] (C) 적어도 하나의 전해질.
- [0092] 캐소드 (A) 의 구현예는 상기에 상세히 기재한 바 있다.
- [0093] 애노드 (B) 는 적어도 하나의 애노드 활성 물질, 예컨대 탄소 (그래파이트), TiO_2 , 리튬 티타늄 옥시드, 규소 또는 주석을 함유할 수 있다. 애노드 (B) 는 추가적으로 집전기, 예를 들어 금속 호일, 예컨대 구리 호일을 포함할 수 있다.
- [0094] 전해질 (C) 는 적어도 하나의 비수성 용매, 적어도 하나의 전해질 염 및 임의로는 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0095] 전해질 (C) 에 대한 비수성 용매는 실온에서 액체 또는 고체일 수 있고, 바람직하게 중합체, 환식, 비환식 에테르, 환식 및 비환식 아세탈 및 환식 또는 비환식 유기 카르보네이트로부터 선택된다.
- [0096] 적합한 중합체의 예는 특히 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게 폴리- C_1-C_4 -알킬렌 글리콜 및 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 폴리에틸렌 글리콜은 여기서 20 mol% 이하의 하나 이상의 C_1-C_4 -알킬렌 글리콜을 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게 2 개의 메틸 또는 에틸 말단 캡 (cap) 을 갖는 폴리알킬렌 글리콜이다.
- [0097] 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 는 적어도 400 g/mol 일 수 있다.
- [0098] 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 는 5 000 000 g/mol 이하, 바람직하게 2 000 000 g/mol 이하일 수 있다.
- [0099] 적합한 비환식 에테르의 예는 예를 들어 디소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄이고, 바람직한 것은 1,2-디메톡시에탄이다.
- [0100] 적합한 환식 에테르의 예는 테트라히드로푸란 및 1,4-디옥산이다.
- [0101] 적합한 비환식 아세탈의 예는 예를 들어 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 1,1-디메톡시에탄 및 1,1-디에톡시에탄이다.
- [0102] 적합한 환식 아세탈의 예는 1,3-디옥산, 특히 1,3-디옥솔란이다.
- [0103] 적합한 비환식 유기 카르보네이트의 예는 디메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트이다.

[0104] 적합한 환식 유기 카르보네이트의 예는 일반식 (III) 및 (IV) 의 화합물이다:



[0105]

[0106] 식 중, R¹, R² 및 R³ 은 상동 또는 상이할 수 있고, 수소 및 C₁-C₄-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸로부터 선택되고, R² 및 R³ 은 바람직하게 둘다 모두 tert-부틸인 것은 아니다.

[0107] 특히 바람직한 구현예에서, R¹ 은 메틸이고 R² 및 R³ 은 각각 수소가거나, 또는 R¹, R² 및 R³ 각각이 수소이다.

[0108] 또 다른 바람직한 환식 유기 카르보네이트는 식 (V) 의 비닐렌 카르보네이트이다:



[0109]

[0110] 용매 또는 용매들은 바람직하게 물-부재 상태에서, 즉 예를 들어 Karl-Fischer 적정으로써 측정될 수 있는 수 함량이 1 ppm 내지 0.1 중량% 범위로 사용된다.

[0111] 전해질 (C) 는 추가로 적어도 하나의 전해질 염을 포함한다. 적절한 전해질 염은 특히 리튬염이다. 적절한 리튬염의 예는 하기이다: LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃, 리튬 이미드, 예컨대 LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂ (식 중, n 은 1 내지 20 의 정수임), LiN(SO₂F)₂, Li₂SiF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄ 및 일반식 (C_nF_{2n+1}SO₂)_tLi 의 염 (식 중, m 은 하기와 같이 정의됨:

[0112] Y 가 산소 및 황 중에서 선택되는 경우, t = 1,

[0113] Y 가 질소 및 인 중에서 선택되는 경우, t = 2, 및

[0114] Y 가 탄소 및 규소 중에서 선택되는 경우, t = 3).

[0115] 바람직한 전해질 염은 LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ 중에서 선택되고, 특히 바람직한 것은 LiPF₆ 및 LiN(CF₃SO₂)₂ 이다.

[0116] 본 발명의 구현예에서, 본 발명에 따른 배터리는 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하고, 이를 이용하여 전극은 기계적으로 분리된다. 적합한 세퍼레이터는 중합체 필름, 특히 다공성 중합체 필름으로, 이는 금속성 리튬에 대해 미반응성이다. 세퍼레이터를 위한 특히 적합한 물질은 폴리올레핀, 특히 필름-형성 다공성 폴리에틸렌 및 필름-형성 다공성 폴리프로필렌이다.

[0117] 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 이루어진 세퍼레이터는 35 내지 45% 범위의 다공도를 가질 수 있다. 적합한 세공 직경은 예를 들어 30 내지 500 nm 범위이다.

[0118] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 세퍼레이터는 무기 입자로 충전된 PET 부직포 중에서 선택될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 40 내지 55% 범위의 다공도를 가질 수 있다. 적합한 기공 직경은 예를 들어 80 내지 750 nm

범위이다.

- [0119] 본 발명에 따른 배터리는 임의 형상, 예를 들어 입방형, 또는 원통형 디스크 또는 원통형 캔의 형상을 가질 수 있는 하우징 (housing) 을 추가로 포함한다. 한 변형에서, 파우치로서 배치된 금속 호일이 하우징으로서 이용된다.
- [0120] 본 발명에 따른 배터리는 양호한 방전 거동을, 예를 들어, 저온 (0 °C 이하, 예를 들어 -10°C 아래 또는 심지어 더 아래) 에서, 특히 용량 손실과 관련하여, 매우 양호한 방전 및 사이클링 거동을, 특히 고온 (45 °C 이상, 예를 들어 60°C 이하) 에서, 및 고온, 예컨대 60°C 이상에서 양호한 안전성 거동을 보인다. 바람직하게, 또한 사이클 안정성 및 C-충방전 성능 거동이 개선되거나, 또는 Li 함량이 보다 낮은 경우라도 적어도 동일하다.
- [0121] 본 발명에 따른 배터리는 예를 들어 직렬로 연결될 수 있거나 또는 병렬로 연결될 수 있는 서로 조합되는 2 개 이상의 전기화학 전지를 포함할 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다. 본 발명에 따른 배터리에서, 전기화학 전지 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 적어도 하나의 캐소드를 포함한다. 바람직하게, 본 발명에 다른 전기화학 전지에서, 대다수의 전기화학 전지는 본 발명에 따른 캐소드를 포함한다. 보다 더욱 바람직하게, 본 발명에 따른 배터리에서, 모든 전기화학 전지는 본 발명에 따른 캐소드를 포함한다.
- [0122] 본 발명은 기기, 특히 이동 기기에서 본 발명에 따른 배터리의 용도를 추가 제공한다. 이동 기기의 예는 차량, 예를 들어 자동차, 자전거, 항공기 또는 수상 차량, 예컨대 보트 또는 배이다. 이동 기기의 기타 예는 수동적으로 움직이는 것, 예를 들어 컴퓨터, 특히 노트북 컴퓨터, 전화기, 또는 예를 들어 건축 분야에서, 전기 손 도구, 특히 드릴, 배터리 구동 스크류 드라이버 또는 배터리 구동 스테이플러이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0123] 실시예
- [0124] 개론: % 는 달리 언급되지 않는 한 중량% 를 지칭한다.
- [0125] LiOH 는 LiOH · H₂O 로서 이용되었다. 실시예에서 그 양은 물 없이 LiOH 를 지칭한다. NL: 정상 조건 (주위 온도/1 bar) 하에서의 리터.
- [0126] I. 캐소드 활성 물질의 합성
- [0127] I.1 화합물 (I) 의 합성
- [0128] I.1.1 화합물 (I.1) 의 합성
- [0129] 전구체 Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂, 구형 입자 (평균 입자 직경 10 μm) 를, 미세 밀링된 Li₂CO₃ 와 혼합하였다. Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}(OH)₂ 에서 전이 금속 합계에 대한 리튬 (Li₂CO₃) 의 몰비는 1.11 이었다. 그렇게 수득된 혼합물 40 g 을 박스 난로에서, 소결된 알루미늄 옥시드로 제조된 직사각형 토깍에서 하소하였다. 가열 속도를 3 K/min 으로 하여 공기 하에서 하소를 수행하였다. 하소 온도 프로그램은 하기와 같다: 350°C 까지 가열, 350°C 에서 4 시간 유지, 675°C 까지 가열, 675°C 에서 4 시간 유지, 900°C 까지 가열, 900°C 에서 6 시간 유지 후, 실온으로 냉각.
- [0130] 냉각 후, 그렇게 수득한 식 (I.1) 의 화합물
- [0131] Li_{1.06}[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}]_{0.94}O₂ (I.1)
- [0132] 을, 막자사발에서 분쇄하였다. 분쇄된 화합물 (I.1) 을, 32 μm 메시 크기의 체로 체질하였다. 32 μm 미만의 직경을 갖는 화합물 (I.1) 입자 30 g 을 수집했다.
- [0133] I.1.2 화합물 (I.2) 의 합성
- [0134] 전구체 Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂, 구형 입자 (평균 입자 직경 10 μm) 을, 미세 밀링된 Li₂CO₃ 와 혼합했다. Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}(OH)₂ 에서 전이금속 합계에 대한 리튬 (Li₂CO₃) 의 몰비는 1.13 이었다. 그렇게 수득된 혼합물 40 g 을 박스 난로에서, 소결된 알루미늄 옥시드로 제조된 직사각형 토깍에서 하소하였다. 가열 속도를 3 K/min 으로 하여 공기 하에서 하소를 수행하였다. 하소 온도 프로그램은 하기와 같다: 350°C 까지 가열, 350°C 에서 4 시간 유지, 675°C 까지 가열, 675°C 에서 4 시간 유지, 925°C 까지 가열, 925°C 에서 6 시간 유지

후, 실온으로 냉각.

[0135] 냉각 후, 그렇게 수득한 식 (I.2) 의 화합물

[0136] $Li_{1.07}[Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}]_{0.93}O_2$ (I.2)

[0137] 을, 막자사발에서 분쇄하였다. 분쇄된 화합물 (I.2) 을, 32 μm 메시 크기의 체로 체질하였다. 32 μm 미만의 직경을 갖는 화합물 (I.2) 입자 30 g 을 수집했다.

[0138] I.2 식 (II) 에 따른 성분 합성

[0139] I.2.1 화합물 (II.1) 의 합성

[0140] 70.7 g LiOH (2.95 mol) (물 없이 계산됨)

[0141] 280.8 g α -FeOOH (3.16 mol) (FeOOH 로서 계산됨)

[0142] 185.6 g H_3PO_4 수성 용액의 중량비로 (1.61 mol)

[0143] 134.2 g H_3PO_3 (98%)

[0144] 46.6 g 전분

[0145] 46.6 g 락토오스

[0146] 혼합기와 히터가 장착된 6 ℓ 반응기에, 4,600 g 의 H_2O 를 충전했다. 물을 76 $^{\circ}C$ 의 온도까지 가열했다. 이어서, 성분들을 첨가하기 시작했다. 먼저, LiOH 를 첨가하고, 20 분 이내에 용해시켰다. 발열 반응으로 인해, 용액 온도는 80.5 $^{\circ}C$ 까지 상승되었다. 이어서, α -FeOOH 를 첨가하고, 또 다른 20 분 동안 교반했다. 이어서, H_3PO_4 및 H_3PO_3 를 첨가했다. 20 분 후, 전분 및 락토오스를 분말 형태로 첨가했다. 이렇게 수득한 황색 슬러리 온도는 87 $^{\circ}C$ 였다. 이어서, 500 g 의 H_2O 을 첨가했다. 그렇게 수득한 슬러리를 21 시간 동안 85 $^{\circ}C$ 에서 교반했다.

[0147] 이어서, 고체를 분무-건조로써 단리했다. 상기 단계에서 제조된 현탁액은 건조 기체로서 N_2 (25 Nm³/h) 을 이용하여 하기의 분무-건조 매개변수를 적용하여 분무-건조시켰다:

[0148] T_{in} 295 $^{\circ}C$ - 298 $^{\circ}C$

[0149] T_{out} 135 $^{\circ}C$ - 143 $^{\circ}C$

[0150] 슬러리 공급: 724.1 g/h

[0151] 분무 건조 후, 125 g 의 황색 분무-분말을 수득하였다.

[0152] 60 g 의 상기 수득된 분무-분말을 회전식 석영-전구에서 하소했다. 회전식 전구를 10 rpm 의 속도로 회전시켰다. 분무-분말 샘플을 11.33 $^{\circ}C/min$ 의 가열 속도로 주위 온도에서 700 $^{\circ}C$ 의 온도까지 가열하였다. 마지막으로, 물질을 1 시간 동안 N_2 유동 (16 NL/h) 의 스트림 하에서 700 $^{\circ}C$ 의 온도에서 하소하였다. 이어서, 이렇게 수득된 흑색 물질 (화합물 (I.1)) 을 실온으로까지 냉각시켰다.

[0153] 화학양론 $LiFePO_4 \cdot 0.01 Fe_3(P_2O_7)_2$ 의 화합물 (II.1) 을 <50 μm 로 체질하였다. 이는 약 3.6 중량% 의 탄소를 포함하였다.

[0154] I.2.2 비교 목적을 위한 리튬 철 포스페이트의 합성

[0155] 하기 성분을 이용하였다:

[0156] 75.6 g LiOH (3.16 mol)

[0157] 280.8 g α -FeOOH (3.16 mol)

[0158] 182.2 g 85 중량% H_3PO_4 수성 용액 (1.58 mol)

- [0159] 134.20 g H_3PO_3 (98%)
- [0160] 46.6 g 전분
- [0161] 46.6 g 락토오스
- [0162] 혼합기와 히터가 장착된 6ℓ 반응기에, 4,600 g의 H_2O 를 충전했다. 물을 76 °C의 온도까지 가열했다. 이어서, 성분들을 첨가하기 시작했다. 먼저, $LiOH \cdot H_2O$ 를 첨가하고, 20분 이내에 용해시켰다. 발열 반응으로 인해, 용액 온도는 80.5 °C까지 상승되었다. 이어서, $\alpha-FeOOH$ 를 첨가하고, 또 다른 20분 동안 교반했다. 이어서, H_3PO_4 및 H_3PO_3 를 첨가했다. 20분 후, 전분 및 락토오스를 분말 형태로 첨가했다. 이렇게 수득한 황색 슬러리 온도는 87 °C였다. 이어서, 500 g의 H_2O 를 첨가했다. 그렇게 수득한 슬러리를 21시간 동안 85°C에서 교반했다.
- [0163] 이어서, 고체를 분무-건조로써 단리했다. 상기 단계에서 제조된 현탁액은 건조 기체로서 N_2 (25 Nm³/h)을 이용하여 하기의 분무-건조 매개변수를 적용하여 분무-건조시켰다:
- [0164] T_{in} 295°C - 298°C
- [0165] T_{out} 135°C - 143°C
- [0166] 슬러리 공급: 724.1 g/h
- [0167] 분무 건조 후, 122 g의 황색 분무-분말을 수득하였다.
- [0168] 60 g의 상기 수득된 분무-분말을 회전식 석영-전구에서 하소했다. 회전식 전구를 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 분무-분말 샘플을 11.33 °C/min의 가열 속도로 주위 온도에서 700 °C의 온도까지 가열하였다. 마지막으로, 물질을 1시간 동안 N_2 유동 (16 NL/h)의 스트림 하에서 700 °C의 온도에서 하소하였다. 이어서, 이렇게 수득된 흑색 물질 (화합물 (II.2))을 실온으로까지 냉각시켰다.
- [0169] 화학양론 $LiFePO_4$ 의 화합물 C-(II.2)을 $Fe_3(PO_4)_2$ 없이 수득한다. 이를 <50 μm로 체질하였다. 이는 약 3.5 중량%의 탄소를 포함하였다.
- [0170] II. 본 발명에 따른 캐소드 및 배터리의 제조
- [0171] II.1 본 발명에 따른 캐소드 및 배터리의 제조
- [0172] 화합물 (a) 및 (b)의 4종의 혼합물을 제조했다:
- [0173] 80 g 중량의 화합물 (I.1)을, 20 g의 화합물 (II.1)과 볼-밀에서 블렌딩하여, 본 발명의 캐소드 활성 물질 CAM.1을 수득했다.
- [0174] 80 g 중량의 화합물 (I.1)을, 20 g의 비교 화합물 C-(II.2)과 볼-밀에서 블렌딩하여 비교 캐소드 활성 물질 C-CAM.2을 수득했다.
- [0175] 80 g 중량의 화합물 (I.2)을, 20 g의 화합물 (II.1)과 볼-밀에서 블렌딩하여 본 발명의 캐소드 활성 물질 CAM.3을 수득했다.
- [0176] 80 g 중량의 화합물 (I.2)을, 20 g의 비교 화합물 C-(II.2)과 볼-밀에서 블렌딩하여 비교 캐소드 활성 물질 C-CAM.4을 수득했다.
- [0177] 전체 전지 (full cell)의 제조:
- [0178] 캐소드 (A.1)을 제조하기 위해, 하기의 성분들을 서로 블렌딩한다:
- [0179] 93 g의 CAM.1
- [0180] 3 g 폴리비닐리덴 디플루오라이드, (d.1) ("PVdF"), Kynar Flex[®] 2801으로 시판, Arkema Group
- [0181] 2.5 g 카본 블랙, (c.1), BET 표면적 62 m²/g, "Super C 65L"으로 시판, Timcal,

- [0182] 1.5 g 그래파이트, (c.2), KS6 로 시판, Timcal.
- [0183] 교반하면서, 충분한 양의 N-메틸피롤리돈 (NMP) 을 첨가하고, 뽀뽀한 덩어리가 없는 페이스트가 수득될 때까지 Ultraturrax 로 혼합물을 교반했다.
- [0184] 캐소드를 하기와 같이 제조한다: 30 μm 두꺼운 알루미늄 호일에, 페이스트를 15 μm 닥터 블레이드로 적용한다. 건조 후 로딩은 2.0 mAh/cm² 이다. 로딩된 호일을 16 시간 동안 진공 오븐에서 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킨다. 후드에서 실온으로 냉각시킨 후, 디스크-형상의 캐소드를 호일 중 펀칭한다. 이어서, 캐소드 디스크를 칭량하고 아르곤 글로브 박스에 도입하고, 여기서 이들을 다시 진공 건조시킨다. 이후, 제조된 디스크를 갖는 전지를 어셈블링한다.
- [0185] 전기화학 테스트를 "TC2" 전지에서 수행했다. 사용된 전해질 (C.1) 은 에틸 메틸 카르보네이트/에틸렌 카르보네이트 (부피비 1:1) 중 LiPF₆ 1M 용액이었다.
- [0186] 세퍼레이터 (D.1): 유리 섬유. 애노드 (B.1): 그래파이트. 전지의 전위 범위: 2.50 V - 4.525 V.
- [0187] 본 발명의 전기화학 전지 (BAT.1) 를 수득했다.
- [0188] II.2 본 발명에 따른 캐소드 및 전기화학 전지, 및 비교 캐소드 및 전기화학 전지의 제작
- [0189] 비교 목적으로, 상기 실험을 반복했으나, 본 발명의 것 (CAM.1) 을 동일 양의 C-CAM.2 에 의해 대체하였다.
- [0190] 비교 전기화학 전지 C-(BAT.2) 을 수득했다.
- [0191] III. 배터리의 테스트
- [0192] 본 발명에 따른 전기화학 전지 및 비교 전기화학 전지를 각각 하기의 사이클링 프로그램에 적용한다: 전지의 전위 범위: 2.70 V - 4.2 V., 0.1 C (제 1 및 제 2 사이클), 0.5 C (제 3 사이클부터). 1 C = 150 mA/g. 온도: 60 $^{\circ}\text{C}$, 주위 온도, 및 0 $^{\circ}\text{C}$.
- [0193] 본 발명에 따른 전기화학 전지 (BAT.1) 는 비교 전기화학 전지 C-(BAT.2) 와 비교하여 전반적으로 보다 양호한 성능을 나타낸다. 특히, 충전 및 방전 거동이 개선된다. 어떠한 이론에도 구속되지 않고, 우리는 개선된 충전 및 방전 거동을 개선된 전기 전도도에 할당한다.
- [0194] 전기 전도도는 다음과 같이 결정되었다:
- [0195] 직경 1.4 cm 및 높이 7 mm 의 디스크 형상의 펠릿들을 (CAM.1)로부터 형성하였다. 전기 전도도를 B. J. Ingram *et al.*, J. Electrochem. Soc. **2003**, *150*, E396 에 따라 측정하였다.
- [0196] 비교로서, 직경 1.4 cm 및 높이 7 mm 의 디스크 형상의 펠릿들을 C-(CAM.2)로부터 형성하였다.
- [0197] 전기 전도도를 상이한 압력에서 결정하였다. 결과는 다음과 같으며, 표 1을 참조한다. 압력 500 bar 에서, 펠릿들의 직경은 1 ~ 2 mm 범위였다.

표 1

전도도 측정의 결과

압력 (bar)	전도도 (CAM.1) [10 ⁻⁴ S/cm]	전도도 C-(CAM.2) [10 ⁻⁴ S/cm]
100	1.82	0.66
200	2.96	1.14
300	3.89	1.53
400	4.68	1.86
500	5.37	2.12

[0198]