

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0126036

(43) 공개일자

2016년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 51/00 (2006.01)

C01D 15/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2015.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 51/50 (2013.01)

C01D 15/04 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2016-7026371

(22) 출원일자(국제)

2015년02월17일

심사청구일자

없음

(85) 번역문제출일자

2016년09월23일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2015/053257

(87) 국제공개번호

WO 2015/128219

국제공개일자

2015년09월03일

(30) 우선권주장

14157008.5

2014년02월27일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루트빅샤펜

(72) 발명자

볼코프 알렉세이

독일 67065 루트비히샤펜 에르브가쎄 10

민투스 베른하르트

독일 67069 루트비히샤펜 크리니히슈트라쎄 7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **플루오르화 리튬화 혼합 전이금속 산화물의 제조 방법**

(57) 요약

HF, NH₄F 및 (NH₄)₃AlF₆로부터 선택된 적어도 1 종의 플루오르 화합물로, 적어도 2 종의 상이한 전이금속 양이온들, 및 불순물로서, 수산화리튬, 산화리튬 및 탄산리튬과 이들 중 적어도 2 종의 조합물들로부터 선택된 적어도 1 종의 리튬 화합물을 포함하는 리튬화 전이금속 산화물을 처리하는 단계를 포함하는, 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/582 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

슈뢰들레 지몬

독일 67059 루트비히샤펜 베게엠-그윈츠바이크-슈
트라쎄 65

램퍼트 조던 키스

미국 44113 오하이오주 클리블랜드 웨스트 10번 스
트리트 1215 아파트먼트 610

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 (I) 에 따른 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법으로서,



여기서,

x 는 0 내지 0.2 이고,

a 는 0.5 내지 0.9 이고,

b 는 0 내지 0.35 이고,

c 는 0.05 내지 0.4 이고,

d 는 0 내지 0.2 이고,

a + b + c + d = 1 이며,

M 은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, Zn, Nb, W, 및 Zr 로부터 선택되고,

상기 방법은, HF, NH₄F 및 (NH₄)₃AlF₆ 로부터 선택된 적어도 1 종의 플루오르 화합물로, 적어도 2 종의 상이한 전이금속 양이온들, 및 불순물로서, 수산화리튬, 산화리튬 및 탄산리튬과 이들 중 적어도 2 종의 조합물들로부터 선택된 적어도 1 종의 리튬 화합물을 포함하는 리튬화 전이금속 산화물을 처리하는 단계를 포함하는, 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 처리는 300 내지 500 °C 의 온도에서 행해지는 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Li₂O, LiOH 및 Li₂CO₃ 로부터 선택된 리튬 화합물들의 총 불순물이 상기 리튬화 전이금속 산화물에 대해 Li₂CO₃ 로서 결정된 0.1 내지 2 중량% 에 달하는 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

a, b, c 및 d 는 다음과 같이 규정되는, 즉

a 는 0.6 내지 0.8 이고,

b 는 0.01 내지 0.25 이고,

c 는 0.05 내지 0.3 이고,

d 는 0 내지 0.1 인 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬화 전이금속 산화물은 1 내지 50 μm 의 이차 입자의 평균 입자 직경을 갖는 분말인 것을 특징으로 하

는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플루오르 화합물은 상기 리튬화 전이금속 산화물과 고체 상태에서 접촉되는 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플루오르 화합물은 상기 리튬화 전이금속 산화물과의 접촉 전에 염과 HF 로의 분해 또는 승화에 의해 가스 상으로 전환 (transfer) 되는 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

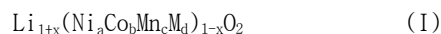
청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 2 종의 상이한 전이금속 양이온들을 포함하는 상기 리튬화 전이금속 산화물은 0.5 내지 2중량% 의 플루오르 화합물로 처리되는 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법.

청구항 9

일반식 (I) 에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물로서,



여기서,

x 는 0 내지 0.2 이고,

a 는 0.5 내지 0.9 이고,

b 는 0 내지 0.35 이고,

c 는 0.05 내지 0.4 이고,

d 는 0 내지 0.2 이고,

a + b + c + d = 1 이며,

M 은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, Zn, Nb, W 및 Zr 로부터 선택되고,

상기 화합물로부터의 입자들이 LiF 타입 화합물들로 덮여 있는, 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 상기 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물에 대해 Li_2CO_3 로서 결정된 0.01 내지 1 중량% Li_2CO_3 를 포함하는 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 1 내지 50 μm 의 이차 입자의 평균 입자 직경을 갖는 분말인 것을 특징으로 하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물.

청구항 12

(A) 제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물,

(B) 전기 전도성 상태의 탄소,
(C) 바인더
를 포함하는 리튬 이온 배터리를 전극.

청구항 13

제 12 항에 따른 적어도 하나의 전극을 포함하는 전기화학 전지 (electrochemical cell).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, HF, NH₄F 및 (NH₄)₃AlF₆로부터 선택된 적어도 1 종의 플루오르 화합물로, 일반식 (I) 에 따른 리튬 화 전이금속 산화물을 처리하는 단계를 포함하는, 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 방법에 관한 것이 고,

[0002]
$$Li_{1+x}(Ni_aCo_bMn_cM_d)_{1-x}O_2 \quad (I)$$

[0003] 여기서,

[0004] x 는 0 내지 0.2 이고,

[0005] a 는 0.5 내지 0.9 이고,

[0006] b 는 0 내지 0.35 이고,

[0007] c 는 0.05 내지 0.4 이고,

[0008] d 는 0 내지 0.2 이고,

[0009] a + b + c + d = 1 이며,

[0010] M 은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, Zn, Nb, W, 및 Zr 로부터 선택되고,

[0011] 상기 리튬화 전이금속 산화물은, 적어도 2 종의 상이한 전이금속 양이온들, 및 불순물로서, 수산화리튬, 산화리튬 및 탄산리튬과 이들 중 적어도 2 종의 조함물들로부터 선택된 적어도 1 종의 리튬 화합물을 포함한다.

배경 기술

[0012] 리튬화 전이금속 산화물은 리튬이온 배터리용 전극 재료로서 현재 사용되고 있다. 전하 밀도, 에너지와 같은 특성뿐만 아니라, 리튬이온 배터리의 수명이나 적용범위에 악영향을 미칠 수도 있는 감소된 사이클 라이프와 전력손 (capacity loss) 과 같은 다른 특성을 향상시키기 위해, 지난 수년간 대규모 조사와 개발 작업이 수행되었다.

[0013] 리튬이온 배터리용 캐소드 활성 물질을 제조하기 위한 통상적인 프로세스에서, 탄산염, 산화물로서 또는 바람직하게는 염기성이거나 염기성이 아닐 수도 있는 수산화물로서 전이금속들을 공침시킴으로써 먼저 소위 전구체가 형성된다. 그리고, 전구체는 LiOH, Li₂O, LiNO₃, 또는 특히 Li₂CO₃ 와 같은 (이들로 제한되지 않음) 리튬 염과 혼합된다.

[0014] 많은 경우에, 미량의 물질들이 리튬이온 배터리의 사이클링 거동의 악화에 책임이 있다. 다중 사이클 단계 후 용량 (capacity) 의 악화에 종종 책임이 있는 하나의 중요한 재료가 리튬 산화물, 수산화리튬과 탄산리튬과 같은 리튬 화합물이다. 리튬화 전이금속 산화물 중의 미량의 탄산리튬은 개별 전구체에의 리튬의 도입을 위해 공통 시작 재료로서 사용된 비반응 탄산리튬으로부터 유래할 수도 있다. 탄산리튬을 수산화리튬이나 탄산리튬 이외의 일부 다른 리튬 화합물에 의해 대체하는 것이 제안되었지만, 바람직한 가격 및 용이한 핸들링으로 인해 여전히 많은 제조사가 탄산리튬을 사용하고 있다. 특히, 리튬 염을 갖는, 총 전이금속 함량에 관하여 60 몰% 이상의 Ni 을 함유하는 전구체의 변환 (conversion) 은 느릴 수도 있어서, 비반응 리튬 염을 초래한다. 그러한 비반응 리튬 염은 공기 중의 핸들링이나 저장 동안에 탄산리튬으로 변환될 수도 있다. Li₂CO₃ 는 미량의 배터리의 충전이나 방전 동안에 형성된 임의의 루이스 산과 반응할 수도 있다. 그러한 반

응 시에, 작동 중에 배터리를 손상시킬 수도 있는 CO₂ 가 형성될 것이다.

[0015] 캐소드를 제조하기 위해, 많은 소스가 캐소드 활성 물질, 바인더 및 탄소를 슬러리화할 것을 제안한다. 그렇지만, 잔류 LiOH 및 Li₂O 가 그러한 슬러리의 겔화를 초래할 수도 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 그러므로, 본 발명의 목적은, 양호한 사이클 안정성을 가져서 배터리의 연장된 수명을 제공하는 전극 재료의 제조 방법을 제공하는 것이다. 그리고, 본 발명의 목적은 양호한 사이클 안정성 및 수명을 갖는 리튬이온 배터리용 전극 재료를 제공하는 것이다. 그리고, 본 발명의 목적은 전극 재료를 위한 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 따라서, 서두에 규정된 프로세스가 발견되었다.

[0018] 제 1 양태에서, 본 발명은 이하에서 본 발명의 프로세스 또는 본 발명에 따른 프로세스라고도 부르는 프로세스에 관한 것이다. 본 발명의 프로세스는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 제조 프로세스이다. 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 본 발명의 내용에서 음이온뿐만 아니라 플루오르 음이온을 함유하는 산화물이다. 본 발명의 내용에서 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물 중의 플루오르 음이온은 바람직하게는, 개별 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 입자의 외부 표면에 그리고 포어 내에 불균일하게 분포된다. 그러한 산화물의 양이온으로서, 리튬 및 적어도 2 종의 상이한 전이금속 양이온이 존재한다.

[0019] 바람직하게는, 본 발명의 프로세스를 실행하는 동안, 플루오르 이온이 탄산염 음이온을 대체한다.

[0020] 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물 및 리튬화 전이금속 산화물의 맥락에서, "전이금속을 함유하는" 또는 "리튬을 함유하는"이라는 표현은 각 양이온을 가리킨다.

[0021] 플루오르화 산화물에 함유된 2 종의 전이금속 (이하에서 필수 (mandatory) 전이금속이라고도 함) 은 총 전이금속 함량에 대해 적어도 5 몰% 로 각각 존재한다. 바람직하게는, 그러한 필수 전이금속은 적어도 10 몰% 로 각각 존재한다. 바람직하게는, 필수 전이금속은 니켈과 망간이다.

[0022] 본 발명의 일 실시형태에서, 필수 전이금속들의 함량의 합계는 총 전이금속 함량에 대해 적어도 55 몰%, 바람직하게는 적어도 65 몰% 이다.

[0023] 본 발명의 일 실시형태에서, 필수 전이금속은 Ni 및 Mn 이다.

[0024] 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 스피넬 구조 또는 바람직하게는 층상 (layered) 구조를 가질 수도 있다.

[0025] 본 발명의 프로세스는 리튬화 전이금속 산화물을 제공함으로써 시작된다. 상기 리튬화 전이금속 산화물은 Li⁺ 및 상기한 바와 같은 필수 전이금속들을 함유한다.

[0026] 필수 전이금속들은 리튬화 전이금속 산화물에 총 전이금속 함량에 대해 적어도 5 몰% 로 각각 존재한다. 바람직하게는, 그러한 필수 전이금속들은 적어도 10 몰% 로 각각 존재한다.

[0027] 본 발명의 일 실시형태에서, 리튬화 전이금속 산화물 중의 필수 전이금속들은 Ni 및 Mn 이다.

[0028] 본 발명의 일 실시형태에서, 리튬화 전이금속 산화물은 Ni 및 Mn 이외의 전이금속을 함유할 수도 있다. 다른 전이금속의 예가 Fe, Co, Ti, V, Mo 및 Zn 이다. 바람직한 실시형태에서, 리튬화 전이금속 산화물은 Co 를 또한 함유한다.

[0029] 많은 원소들이 어디에나 있다 (ubiquitous). 예컨대, 나트륨 및 철은 거의 모든 무기 물질에 확실히 매우 작은 비율로 검출 가능하다. 본 발명의 맥락에서, 각 리튬화 전이금속 산화물의 양이온들의 0.05 몰% 미만의 비율은 무시된다.

[0030] 본 발명의 일 실시형태에서, 리튬화 전이금속 산화물은 하나 이상의 금속 M 을 함유할 수도 있다. 금속 M 의 예가 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, Zn, Nb, W, 및 Zr 이다.

- [0031] 상기 리튬화 전이금속 산화물은 일반식 (I) 에 따른 화합물이고:
- [0032]
$$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}\text{O}_2 \quad (\text{I})$$
- [0033] 여기서,
- [0034] x 는 0 내지 0.2, 바람직하게는 0.005 내지 0.05 이고,
- [0035] a 는 0.5 내지 0.9, 바람직하게는 0.6 내지 0.8 이고,
- [0036] b 는 0 내지 0.35, 바람직하게는 0.01 내지 0.25 이고,
- [0037] c 는 0.05 내지 0.4, 바람직하게는 0.05 내지 0.3 이고,
- [0038] d 는 0 내지 0.1 이고,
- [0039] $a + b + c + d = 1$ 이며,
- [0040] M 은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, Zn, Nb, W, 및 Zr 로부터 선택된다.
- [0041] 리튬화 전이금속 산화물은 불순물로서, 수산화리튬, 산화리튬 및 탄산리튬과 이들 중 적어도 2 종의 조합물들, 예컨대 Li_2O 와 LiOH 의 조합물, 또는 LiOH 와 Li_2CO_3 의 조합물, 또는 Li_2O 와 Li_2CO_3 의 조합물, 또는 LiOH 와 Li_2O 와 Li_2CO_3 의 조합물로부터 선택된 적어도 1 종의 리튬 화합물을 또한 함유한다. 수산화리튬, 산화리튬 및 탄산리튬과 이들 중 적어도 2 종의 조합물들로부터 선택된 리튬 화합물의 맥락에서 용어 불순물은, 그러한 리튬 화합물이 시작 재료 또는 적어도 하나의 시작 재료 중의 불순물로부터 기인하거나 또는 반응성 리튬화 전이금속 산화물의 합성 중에 부반응으로서 형성되었다는 것을 내포한다. 탄산염 이온은 계산 목적을 위해 리튬 양이온과 보통 결합된다. 그러므로, 본 발명의 과정에서, Li_2CO_3 는 반드시 Li_2CO_3 의 결정으로서 함유되지 않지만, 물론 계산된 값일 수도 있다. 또한, Li_2O 또는 LiOH 의 양은 Li_2CO_3 로서 계산될 수도 있다. 수산화리튬, 산화리튬 및 탄산리튬과 이들 중 적어도 2 종의 조합물들로부터 선택된 그러한 불순물 리튬 화합물은 본 발명의 맥락에서 또한 " Li_2CO_3 불순물" 로도 칭해질 수도 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시형태에서, 리튬화 전이금속 산화물의 Li_2CO_3 불순물 함량은 리튬화 전이금속 산화물에 대해 0.1 내지 2 중량% 이다. 탄산염 함량은 바람직하게는, 증류수에 개별 리튬화 전이금속 산화물을 슬러리화한 다음 여과하고 이어서 여과액을 0.1M 수성 HCl 로 적정하거나 또는 대안으로서 IR 스펙트로스코피를 이용한 무기 탄소의 결정에 의해 결정될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 프로세스 중에, 리튬화 전이금속 산화물은 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 또는 NH_4F 로부터 선택된 적어도 하나의 플루오르 화합물 또는 바람직하게는 HF 로 처리된다.
- [0044] 본 발명의 일 실시형태에서, 리튬화 전이금속 산화물의 처리는 300 내지 500 °C, 바람직하게는 350 내지 450 °C 의 온도에서 행해진다.
- [0045] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 플루오르 화합물, 바람직하게는 NH_4F 는 상기 리튬화 전이금속 산화물과 접촉되기 전에 승화에 의해 가스 상으로 전환 (transfer) 된다. 본 발명의 다른 실시형태에서, NH_4F 는 예컨대 가열 시에 또는 촉매의 도움에 의해 NH_4F 를 방출할 수 있는 화합물을 분해함으로써 생성된다. 그러한 화합물의 일례가 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 이다. 그리고, 그렇게 형성된 NH_4F 는 가스 상으로 전환된 후 상기 리튬화 전이금속 산화물과 접촉된다.
- [0046] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 플루오르 화합물, 바람직하게는 HF 는 상기 리튬화 전이금속 산화물과 접촉되기 전에 플루오르 화합물의 분해에 의해 가스 상으로 전환된다. 상기 분해는 HF 와 염으로의 분해를 구성할 수도 있다. 본 발명의 다른 실시형태에서, HF 는 예컨대 가열 시에 또는 촉매의 도움에 의해 HF 를 방출할 수 있는 화합물을 분해함으로써 생성된다. 그러한 화합물의 예가 NH_4F 및 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 이다. 그리고, 그렇게 형성된 HF 는 상기 리튬화 전이금속 산화물과 접촉된다.
- [0047] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 프로세스는 리튬화 전이금속 산화물과 NH_4F 를 혼합한 후 얻어지는 혼합물을 300 내지 500 °C 로 가열함으로써 행해진다. 그러면, NH_4F 는 원위치에서 승화 및 분해되고 리튬화 전

이금속 산화물과 반응할 것이다.

- [0048] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 프로세스는 리튬화 전이금속 산화물과 HF 이외의 플루오르 화합물을 혼합한 후 얻어지는 혼합물을 300 내지 500 °C 로 가열함으로써 행해진다. 그러면, HF 는 원위치에서 생성되고 리튬화 전이금속 산화물과 반응할 것이다.
- [0049] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 리튬화 전이금속 산화물과 플루오르 화합물의 상기 접촉은 산소 하에서 달성된다. 본 발명의 다른 실시형태에서, 상기 리튬화 전이금속 산화물과 플루오르 화합물의 상기 접촉은 공기 또는 불활성 가스, 예컨대 아르곤이나 질소 하에서 달성된다. 공기 또는 질소 또는 희가스 이외에 희석제가 가능하지만 바람직하지 않다.
- [0050] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 리튬화 전이금속 산화물과 플루오르 화합물의 상기 접촉은 유동층에서 달성된다.
- [0051] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 프로세스는 상압 (normal pressure) 에서 행해진다. 본 발명의 다른 실시형태에서, 본 발명의 프로세스는 감압 하에서, 예컨대 500 내지 995 mbar 에서 행해진다. 본 발명의 대안적인 실시형태에서, 본 발명의 프로세스는 1000 mbar 내지 2700 mbar 의 압력에서 행해진다.
- [0052] 본 발명의 프로세스를 위한 적절한 반응 용기는 예컨대 추가 용기를 구비하는 또는 구비하지 않는 탱크 반응기, 유동층 반응기, 회전 가마, 진자 가마 (pendulum kilns), 및 바닥 회전 가마 (rotary hearth kilns) 이다. 회전 가마가 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 일 실시형태에서, 300 내지 500 °C 의 온도에서 플루오르 화합물로 리튬화 전이금속 산화물을 처리하는 시간은 10 분 내지 3 시간, 바람직하게는 30 내지 90 분이다.
- [0054] 본 발명의 다른 양태는, 일반식 (I) 에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물에 관한 것이고,
- [0055]
$$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}\text{O}_2 \quad (\text{I})$$
- [0056] 여기서,
- [0057] x 는 0 내지 0.2, 바람직하게는 0.005 내지 0.05 이고,
- [0058] a 는 0.5 내지 0.9, 바람직하게는 0.5 내지 0.8 이고,
- [0059] b 는 0 내지 0.35, 바람직하게는 0.01 내지 0.25 이고,
- [0060] c 는 0.05 내지 0.4, 바람직하게는 0.05 내지 0.25 이고,
- [0061] d 는 0 내지 0.2 이고,
- [0062] $a + b + c + d = 1$ 이며,
- [0063] M 은 Al, Mg, Ca, V, Mo, Ti, Fe, Zn, Nb, W 및 Zr 로부터 선택되고, 상기 화합물로부터의 입자들이 LiF 로 부분적으로 덮인다. 입자 커버리지는 포어 (pores), 특히 상기 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 일차 입자들 사이의 포어에의 일부 LiF 의 삽입을 또한 포함할 수도 있다. 상기 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 이하에서 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물이라고도 칭한다.
- [0064] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 상기 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물에 대해 그리고 Li_2CO_3 로서 결정된 0.01 내지 1 중량% Li_2CO_3 를 함유한다.
- [0065] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 표면 (BET) 은 0.2 내지 10 m^2/g , 바람직하게는 0.3 내지 1 m^2/g 이다. 표면 (BET) 은 예컨대 DIN 66131 에 따라 질소 흡착에 의해 결정될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 응집된 일차 입자의 형태이다. 그리고, 그러한 응집물은 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 이차 입자로 칭해진다.
- [0067] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 일차 입자는 1 내지 2000 nm, 바람직하게는 10 내지 1000 nm, 특히 바람직하게는 50 내지 500 nm 의 평균 직경을 갖는다. 평균 일차 입자

직경은 예컨대, 예컨대 0.5 내지 3 bar 의 압력에서 SEM 또는 TEM 에 의해, 또는 레이저 산란 기술에 의해 결정될 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물의 입자 입자의 입자 직경 (D50) 은 6 내지 16 μm , 특히 7 내지 9 μm 이다. 본 발명의 맥락에서 평균 입자 직경 (D50) 은 예컨대 광 산란에 의해 결정될 수 있는 체적-기반 입자 직경의 중앙값을 가리킨다.

[0069] 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물은 특히 전극 재료로서 사용될 수 있다.

[0070] 본 발명의 다른 양태는 적어도 하나의 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물을 포함하는 전극에 관한 것이다. 이 전극은 특히 리튬 이온 배터리에 유용하다. 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극을 포함하는 리튬 이온 배터리는 매우 양호한 방전 및 사이클링 거동을 나타낸다. 바람직하게는, 또한 사이클 안정성 및 방전을 용량 (C-rate capacity) 거동이 개선된다. 본 발명에 따른 적어도 하나를 전극 재료를 포함하는 전극은 이하에서 본 발명의 전극 또는 본 발명에 따른 전극이라고도 칭한다.

[0071] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 전극은

[0072] (A) 전술한 바와 같은 적어도 하나의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물,

[0073] (B) 전기 전도성 상태의 탄소, 및

[0074] (C) 바인더를 포함한다.

[0075] 본 발명에 따른 전극은 전기 전도성 개질의 탄소 (간략히 탄소 (B) 라고도 함) 를 더 포함한다. 탄소 (B) 는 그을음, 활성탄, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 그래파이트로부터 선택될 수 있다. 탄소 (B) 는 본 발명에 따른 전극 재료의 제조시 등에 첨가될 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시형태에서, 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물에 대한 탄소 (B) 의 비율은 본 발명의 총 전극에 대해 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 적어도 2 중량% 이다.

[0077] 본 발명에 따른 전극은 다른 구성성분을 포함할 수 있다. 이는 알루미늄 포일 등과 같은 집전 장치를 포함할 수 있다. 이는 바인더 (C)를 더 포함한다.

[0078] 적절한 바인더 (C) 는 바람직하게는 유기 (코)폴리머들로부터 선택된다. 적절한 (코)폴리머, 즉 호모폴리머 또는 코폴리머는 예컨대 특히 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 및 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔으로부터 선택된 적어도 2 개의 코모노머의 코폴리머로부터 음이온성, 촉매 또는 자유-라디칼 (공)중합에 의해 획득가능한 (코)폴리머로부터 선택될 수 있다. 폴리프로필렌도 또한 적합하다. 폴리이소프렌 및 폴리아크릴레이트가 추가로 적합하다. 폴리아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

[0079] 본 발명의 맥락에서, 폴리아크릴로니트릴은 폴리아크릴로니트릴 호모폴리머뿐만 아니라 1,3-부타디엔 또는 스티렌과 아크릴로니트릴의 코폴리머를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리아크릴로니트릴 호모폴리머가 바람직하다.

[0080] 본 발명의 맥락에서, 폴리에틸렌은 호모폴리에틸렌뿐만 아니라, 적어도 50 몰% 의 공중합 에틸렌 및 50 몰% 이하의 적어도 하나의 다른 코모노머, 예컨대 α -올레핀, 예컨대 프로필렌, 부틸렌 (1-부텐), 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-펜텐, 및 또한 이소부텐, 비닐아로마틱스, 예컨대 스티렌 및 또한 (메트)아크릴산, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, (메트)아크릴산의 C_1 - C_{10} -알킬 에스테르, 특히 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 및 또한 말레산, 말레산 무수물 및 이타콘산 무수물을 포함하는 에틸렌의 코폴리머를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리에틸렌은 HDPE 또는 LDPE 일 수도 있다.

[0081] 본 발명의 맥락에서, 폴리프로필렌은 호모폴리프로필렌뿐만 아니라, 적어도 50 몰% 의 공중합 프로필렌 및 50 몰% 이하의 적어도 하나의 다른 코모노머, 예컨대 에틸렌 및 α -올레핀, 예컨대 부틸렌, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 및 1-펜텐을 포함하는 프로필렌의 코폴리머를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리프로필렌은 바람직하게는 이소택틱 (isotactic) 또는 본질적으로 이소택틱 폴리프로필렌이다.

[0082] 본 발명의 맥락에서, 폴리스티렌은 스티렌의 호모폴리머뿐만 아니라, 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산의 C_1 - C_{10} -알킬 에스테르, 디비닐벤젠, 특히 1,3-디비닐벤젠, 1,2-디페닐에틸렌 및 α -메

틸스티렌을 갖는 코폴리머를 의미하는 것으로 이해된다.

- [0083] 다른 바람직한 바인더 (C) 는 폴리부타디엔이다.
- [0084] 다른 적절한 바인더 (C) 는 폴리에틸렌 산화물 (PEO), 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리이미드 및 폴리비닐 알코올로부터 선택된다.
- [0085] 본 발명의 일 실시형태에서, 바인더 (C) 는 50,000 부터 1,000,000 g/mol 까지, 바람직하게는 500,000 g/mol 까지의 평균 분자량 M_w 을 갖는 (코)폴리머들로부터 선택된다.
- [0086] 바인더 (C) 는 가교결합된 또는 가교결합되지 않은 (코)폴리머일 수도 있다.
- [0087] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 바인더 (C) 할로겐화 (코)폴리머들, 특히 플루오르화 (코)폴리머들로부터 선택된다. 할로겐화 또는 플루오르화 (코)폴리머는 분자당 적어도 하나의 할로젠 원자 또는 적어도 하나의 플루오르 원자, 더 바람직하게는 분자당 적어도 2 개의 할로젠 원자 또는 적어도 2 개의 플루오르 원자를 갖는 적어도 하나의 (공)중합 (코)모노머를 포함하는 (코)폴리머를 의미하는 것으로 이해된다. 예가 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 (PVdF-HFP), 비닐리덴플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 코폴리머, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 코폴리머, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머, 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 코폴리머 및 에틸렌-클로로플루오로에틸렌 코폴리머이다.
- [0088] 적절한 바인더 (C) 는 특히 폴리비닐 알코올 및 할로겐화 (코)폴리머, 예컨대 폴리비닐 클로라이드 또는 폴리비닐리덴클로라이드, 특히 플루오르화 (코)폴리머, 예컨대 폴리비닐 플루오라이드 및 특히 폴리비닐리덴플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌이다.
- [0089] 본 발명의 전극은 전극 재료 (A), 탄소 (B) 및 바인더 (C) 의 합계에 대해 1 내지 15중량% 의 바인더(들) (C) 를 포함할 수도 있다.
- [0090] 본 발명의 다른 양태는
- [0091] (a) 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물, 탄소 (B), 및 바인더 (C) 를 포함하는 적어도 하나의 캐소드,
- [0092] (b) 적어도 하나의 애노드, 및
- [0093] (c) 적어도 하나의 전해질
- [0094] 을 포함하는 전기화학 전지이다.
- [0095] 캐소드 (a) 의 실시형태가 상세하게 기술되었다.
- [0096] 애노드 (b) 는 적어도 하나의 애노드 활성 물질, 예컨대 탄소 (그래파이트), TiO_2 , 리튬 티타늄 산화물, 규소 또는 주석을 포함할 수도 있다. 애노드 (b) 는 집전 장치, 예컨대 구리 포일과 같은 금속 포일을 부가적으로 포함할 수도 있다.
- [0097] 전해질 (c) 은 적어도 하나의 비-수성 용제, 적어도 하나의 전해질 염, 및 선택적으로 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0098] 전해질 (c) 을 위한 비-수성 용제는 실온에서 액체 또는 고체일 수 있고, 바람직하게는, 폴리머들 중에서 고리형 또는 비고리형 에테르, 고리형 및 비고리형 아세탈 및 고리형 또는 비고리형 유기 카보네이트로부터 선택된다.
- [0099] 적절한 폴리머의 예가, 특히 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 폴리- C_1 - C_4 -알킬렌 글리콜 그리고 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 여기서, 폴리에틸렌 글리콜은 20 몰% 이하의 하나 이상의 C_1 - C_4 -알킬렌 글리콜을 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 2 개의 메틸 또는 에틸 엔드 캡을 갖는 폴리알킬렌 글리콜이다.
- [0100] 적절한 폴리알킬렌 글리콜 및 특히 적절한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 은 적어도 400 g/mol 일 수 있다.
- [0101] 적절한 폴리알킬렌 글리콜 및 특히 적절한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 은 5,000,000 g/mol 이하, 바람직하게는 2,000,000 g/mol 이하일 수 있다.

[0102] 적절한 비고리형 에테르의 예는 예컨대 E다이소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄이고, 1,2-디메톡시에탄이 바람직하다.

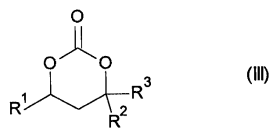
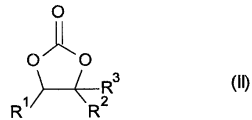
[0103] 적절한 고리형 에테르의 예는 테트라히드로푸란 및 1,4-디옥산이다.

[0104] 적절한 비고리형 아세탈의 예는 예컨대 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 1,1-디메톡시에탄 및 1,1-디에톡시에탄이다.

[0105] 적절한 고리형 아세탈의 예는 1,3-디옥산 및 특히 1,3-디옥소란이다.

[0106] 적절한 비고리형 유기 카보네이트의 예는 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트이다.

[0107] 적절한 고리형 유기 카보네이트의 예는 일반식 (II) 및 (III) 의 화합물이다:



[0108]

[0109] 여기서, R^1 , R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 및 C_1 - C_4 -알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸로부터 선택되고, R^2 및 R^3 는 바람직하게는 모두 tert-부틸이 아니다.

[0110] 특히 바람직한 실시형태에서, R^1 는 메틸이고 R^2 및 R^3 는 각각 수소이고, 또는 R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 수소이다.

[0111] 다른 바람직한 고리형 유기 카보네이트는 식 (IV) 의 비닐렌 카보네이트이다:



[0112]

[0113] 용제 또는 용제들은 바람직하게는 무수 (water-free) 상태에서, 즉 1 ppm 내지 0.1 중량% 의 물 함량 (예컨대 Karl-Fischer 적정에 의해 결정될 수 있음) 으로 사용된다.

[0114] 전해질 (c) 은 적어도 하나의 전해질 염을 더 포함한다. 적절한 전해질 염은 특히 리튬 염이다. 적절한 리튬 염의 예는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, 리튬 이미드, 예컨대 $LiN(CF_3SO_2)_2$ (여기서, n 은 1 내지 20 의 정수), $LiN(SO_2F)_2$, Li_2SiF_6 , $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$ 및 일반식 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_tLi$ 의 염이고, 여기서, m 은 다음과 같이 정의된다:

[0115] Y 가 산소와 황 중에서 선택되는 때, $t = 1$,

[0116] Y 가 질소와 인 중에서 선택되는 때, $t = 2$, 그리고,

[0117] Y 가 탄소와 규소 중에서 선택되는 때, $t = 3$.

[0118] 바람직한 전해질 염은 $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ 로부터 선택되고, $LiPF_6$ 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 이 특히 바람직하다.

[0119] 본 발명의 실시형태에서, 본 발명에 따른 배터리는 하나 이상의 세퍼레이터 (d) 를 포함하고, 이 세퍼레이터에 의해 전극들은 기계적으로 분리된다. 적절한 세퍼레이터 (d) 는 금속 리튬을 향해 비반응성인 폴리머 필름, 특히 다공질 폴리머 필름이다. 세퍼레이터 (d) 를 위한 특히 적절한 재료는 폴리올레핀, 특히 필름-형성 다공질 폴리에틸렌 및 필름-형성 다공질 폴리프로필렌이다.

[0120] 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 구성된 세퍼레이터 (d) 는 35 내지 45 % 의 다공성을 가질

수 있다. 적절한 포어 직경은 예컨대 30 내지 500 nm 이다.

[0121] 본 발명의 다른 실시형태에서, 세퍼레이터 (D) 는 무기 입자들로 충전된 PET 부직포들로부터 선택될 수 있다. 적절한 세퍼레이터는 40 내지 55 % 의 다공성을 가질 수 있다. 적절한 포어 직경은 예컨대 80 내지 750 nm 이다.

[0122] 본 발명에 따른 전기화학 전지는 임의의 형상, 예컨대 직육면체 또는 실린더형 디스크의 형상을 가질 수 있는 하우징을 더 포함할 수 있다. 일 변형예에서, 파우치로서 구성된 금속 포일이 하우징으로서 사용된다.

[0123] 본 발명에 따른 전기화학 전지는 특히 전력손에 대하여 매우 양호한 방전 및 사이클링 거동을 제공한다.

[0124] 본 발명에 따른 전지는 서로 조합된, 예컨대 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있는 2 이상의 전기화학 전지를 포함할 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다. 본 발명에 따른 전지에서, 전기화학 전지들 중의 적어도 하나가 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 전기화학 전지에 있어서, 전기화학 전지들의 대부분은 본 발명에 따른 전극을 포함한다. 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 전기화학 전지에 있어서, 모든 전기화학 전지들이 본 발명에 따른 전극을 포함한다.

[0125] 본 발명은 특히 기기 (appliances), 특히 모바일 기기에서의 본 발명에 따른 전지의 용도를 또한 제공한다. 모바일 기기의 예는 비히클, 예컨대 자동차, 자전거, 비행기, 또는 보트나 배와 같은 워터 비히클이다. 모바일 기기의 다른 예는 수동으로 이동하는 것, 예컨대 컴퓨터, 특히 휴대용 컴퓨터, 전화기 또는 전기 수공구, 예컨대 건설 섹터에서의 전기 수공구, 특히 드릴, 배터리-동력식 스크루드라이버 또는 배터리-동력식 스테이플러이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0126] 예를 활용하여 본 발명을 더 설명한다.

[0127] 예

[0128] I. 리튬화 전이금속 산화물의 제조

[0129] I.1 리튬화 전이금속 산화물 (I.a) 의 제조

[0130] 블렌더에서, Li/총 전이금속 몰 비가 1.03/1 이 되도록 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 을 LiOH 와 혼합하였다. 그렇게 획득된 혼합물을 산소 분위기 하에서 박스 노 중에서 다음의 온도 프로그램으로 하소시켰다: 400 °C 까지 3 K/min 으로 상승, 400 °C 에서 3 시간 동안 유지, 675 °C 까지 3 K/min 으로 상승, 675 °C 에서 6 시간 동안 유지, 800 °C 까지 3 K/min 으로 상승, 800 °C 에서 6 시간 동안 유지. 그 후, 그렇게 획득된 재료를 산소 분위기 하에서 12 시간 내에 실온으로 냉각시켰고, 모르타르에서 탈응집화시켰고, 32 μm 메시 크기를 갖는 체를 통과시켰다. 리튬화 전이금속 산화물 (I.a) 을 획득하였다.

[0131] II. 플루오르 화합물을 사용한 처리

[0132] II.1 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물 FM.1 의 제조

[0133] 리튬화 전이금속 산화물 (I.a) 20 g 의 양을 모르타르에서 1.0 중량% NH_4F 와 혼합한 후 박스 노에 삽입하고, 산소 하에서 다음의 온도 프로그램으로 처리하였다: 410 °C 까지 3 K/min 으로 상승, 410 °C 에서 1 시간 동안 유지. 그리고 나서, 그렇게 얻어진 재료를 산소 하에서 12 시간 내에 실온으로 냉각시켰고, 모르타르에서 탈응집화시켰고, 32 μm 메시 크기를 갖는 체를 통과시켰다. 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물 FM.1 을 획득하였다.

[0134] II.2 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산화물 FM.2 의 제조

[0135] 리튬화 전이금속 산화물 (I.a) 20 g 의 양을 모르타르에서 0.5 중량% $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 와 혼합한 후 박스 노에 삽입하고, 산소 하에서 다음의 온도 프로그램으로 처리하였다: 410 °C 까지 3 K/min 으로 상승, 410 °C 에서 1 시간 동안 유지. 그리고 나서, 그렇게 얻어진 재료를 산소 하에서 12 시간 내에 실온으로 냉각시켰고, 모르타르에서 탈응집화시켰고, 32 μm 메시 크기를 갖는 체를 통과시켰다. 본 발명의 플루오르화 리튬화 전이금속 산

화물 FM.2 을 획득하였다.

II.3 기준 재료의 제조

기준 목적을 위해, NH_4F 이 없는 순수 리튬화 전이금속 산화물 (I.a) 20 g 의 양을 상기한 것과 동일한 박스 노에 삽입하고 산소 하에서 전술한 것과 동일한 온도 프로그램으로 처리하였다: 410 °C 까지 3 K/min 으로 상승, 410 °C 에서 1 시간 동안 유지. 상기 처리 후, 그렇게 획득된 재료를 산소 하에서 실온으로 냉각시켰고, 모르타르에서 탈응집화시켰고, 32 μm 메시 크기를 갖는 체를 통과시켰다. 비교 리튬화 전이금속 산화물 C-TM.3 을 획득하였다.

상기한 본 발명의 재료들 및 기준 재료의 방전 용량 C/5 및 무기 탄소 함량 (Li_2CO_3 로서 결정됨) 이 표 1 에 요약되어 있다.

표 1

표 1: 본 발명의 재료와 기준 재료의 방전 용량 C/5 및 무기 탄소 함량 (Li_2CO_3 로서 결정됨)

샘플	전지	방전 용량 C/5 [mAh/g]	무기 탄소 함량 (Li_2CO_3 로서)[wt%]
FM.1	(BAT.1)	197	0.09
FM.2	(BAT.2)	195	0.40
C-TM.3	C-(BAT.3)	183	0.68

III. 캐소드 및 전기화학 전지의 제조 및 그 시험

III.1 본 발명의 배터리의 제조

캐소드 (a.1) 를 제조하기 위해, 이하의 성분들을 서로 블렌딩하였다:

88 g 의 FM.1

6 g 폴리비닐리덴피플루오라이드 (d.1) ("PVdF"), Arkema Group 으로부터 Kynar Flex[®] 2801 로서 상업적으로 입수가능함,

3 g 카본 블랙, (c.1), BET 표면적 62 m^2/g , Timcal 로부터 "Super C 65L" 로서 상업적으로 입수가능함,

3 g 그래파이트, (c.2), Timcal 로부터 KS6 로서 상업적으로 입수가능함.

교반하면서, 충분한 양의 N-메틸피롤리돈 (NMP) 을 첨가하였고, 덩어리가 없는 뽁뽁한 페이스가 획득될 때까지 혼합물을 Ultraturrax 로 교반하였다.

다음과 같이 캐소드를 제조하였다: 두께 30 μm 의 알루미늄 포일에, 15 μm 닥터 블레이드로 페이스트를 도포하였다. 건조 후 로딩은 2.0 mAh/ cm^2 이었다. 로딩된 포일을 105 °C 의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조하였다. 후드 중에서 실온으로 냉각한 후, 디스크형 캐소드들을 포일로부터 편칭하였다. 그리고 나서, 캐소드 디스크들을 칭량하였고, 아르곤 글로브 박스에 넣고, 그곳에서 다시 진공 건조시켰다. 그리고, 캐소드 디스크들을 갖는 전지들을 만들었다.

"TC1" 코인 타입 전지에서 전기화학 시험을 행하였다. 사용된 전해질 (c.1) 은 에틸 메틸 카보네이트/에틸렌 카보네이트 (체적 비 1:1) 중 LiPF_6 의 1 M 용액이었다.

세퍼레이터 (D.1): 유리 섬유. 애노드 (B.1): 그래파이트. 전지의 전위 범위: 3 V - 4.3 V.

본 발명의 배터리 (BAT.1) 를 획득하였다.

III.2 본 발명에 따른 캐소드와 배터리 및 비교 캐소드와 배터리의 제조

본 발명의 배터리 (BAT.2) 의 제조를 위해, 상기한 프로토콜을 따랐지만, FM.1 을 동일한 양의 FM.2 로 대체하

였다.

[0154] 비교 목적을 위해, 상기한 프로토콜을 따랐지만, FM.1 을 동일한 양의 C-TM.3 로 대체하였다.

[0155] 비교 배터리 C-(BAT.3) 를 획득하였다.

[0156] 본 발명에 따른 배터리와 비교 배터리는 각각 다음의 사이클링 프로그램을 거쳤다: 전지의 전위 범위: 3.0 V - 4.3 V, 0.1 C (제 1 및 제 2 사이클), 0.5 C (제 3 사이클부터). 1 C = 150 mA/g. 온도: 주위 온도.

[0157] 방전 용량은 표 1 에 요약되어 있다.