



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월26일

(11) 등록번호 10-2747121

(24) 등록일자 2024년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

C01G 53/006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7011907

(22) 출원일자(국제) 2018년09월18일

심사청구일자 2021년09월17일

(85) 번역문제출일자 2020년04월23일

(65) 공개번호 10-2020-0066645

(43) 공개일자 2020년06월10일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/075143

(87) 국제공개번호 WO 2019/068454

국제공개일자 2019년04월11일

(30) 우선권주장

17195157.7 2017년10월06일

유럽특허청(EPO)(EP)

18164986.4 2018년03월29일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040020884 A*

(뒷면에 계속)

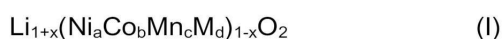
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 전극 활물질, 그 제조 및 이용

(57) 요약

본 발명은 하기 일반식 (I) 의 리튬 이온 배터리용 전극 활물질에 관한 것이다



식 중에서

x 는 0 내지 0.1 의 범위이고,

a 는 0.1 내지 0.5 의 범위이고,

b 는 0.4 내지 0.9 의 범위이고,

c 는 0 내지 0.3 의 범위이고,

d 는 0 내지 0.1 의 범위이고,

M 은 Al, B, Mg, W, Mo, Ti, Si 및 Zr 로부터 선택되고,

여기서 $a + b + c + d = 1$ 및 $a > c$ 이다.

또한, 본 발명은 전극 활물질의 제조 방법 및 그의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

(72) 발명자

에르크 크리스토프

독일 67056 루트비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

데 비아지 레아

독일 76185 카를스루에 보름저 슈트라쎄 5

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100068459 A*

KR1020040020876 A

CN103708567 A

JP2015201431 A

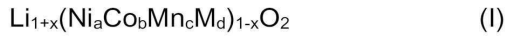
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반 식 (I) 의 리튬 이온 배터리를 전극 활물질로서,



식 중에서

x 는 0 내지 0.05 의 범위이고,

a 는 0.1 내지 0.3 의 범위이고,

b 는 0.5 내지 0.8 의 범위이고,

c 는 0 내지 0.15 의 범위이고,

d 는 0 내지 0.05 미만의 범위이고,

M 은 Al, B, Mg, W, Mo, Ti, Si 및 Zr 로부터 선택되고,

여기서 $a + b + c + d = 1$ 및 $a > c$ 이고 $0.01 \leq c + d \leq 0.15$ 이며,

Co 및 Ni 는 각각의 전극 활물질의 입자 직경에 걸쳐 균일하게 분포되는, 리튬 이온 배터리를 전극 활물질.

청구항 2

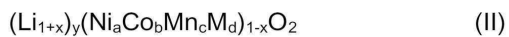
제 1 항에 있어서,

평균 2 차 입자 직경 (D50) 이 5 내지 20 μm 의 범위인, 리튬 이온 배터리를 전극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 일반 식 (II) 에 따른 부분적으로 탈리튬화된 물질의 결정학적 단위 셀의 부피



는 각각의 전체적으로 리튬화된 물질의 결정학적 단위 셀의 부피보다 최대 1 % 더 작고, 여기서 y 는 $y \cdot (1+x)$ 가 0.35 내지 1 의 범위에 있는 조건을 충족키는, 리튬 이온 배터리를 전극 활물질.

청구항 4

집전체 및

(A) 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 전극 활물질,

(B) 도전 형태의 탄소,

(C) 바인더,

(D) 선택적으로, 고체 전해질

을 포함하는, 전극.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

(A) 상기 전극 활물질 50 내지 100 중량 %,

- (B) 도전 형태의 탄소 0 내지 5 중량 %,
- (C) 바인더 0 내지 5 중량 %, 및
- (D) 선택적으로, 고체 전해질을 포함하고,
- % 는 (A) + (B) + (C) + (D) 의 합을 기준으로 하는, 전극.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 전극 활물질을 제조하는 방법으로서, 다음 단계들:

- (a) Ni, Co 및 선택적으로 Mn 및 선택적으로 M 의 수산화물 또는 탄산염의 공침에 의해 미립자 전구체를 제조하는 단계,
- (b) 상기 미립자 전구체를 리튬의 소스와 혼합하는 단계,
- (c) 단계 (b) 에서 수득된 혼합물을 하소하는 단계를 포함하는, 전극 활물질을 제조하는 방법.

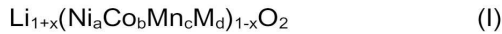
청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 하기 일반식 (I) 의 리튬 이온 배터리를 전극 활물질에 관한 것이다



식 중에서

x 는 0 내지 0.1 의 범위이고,

a 는 0.1 내지 0.5 의 범위이고,

b 는 0.4 내지 0.9 의 범위이고,

c 는 0 내지 0.3 의 범위이고,

d 는 0 내지 0.1 의 범위이고,

M 은 Al, B, Mg, W, Mo, Ti, Si 및 Zr 로부터 선택되고,

여기서 $a + b + c + d = 1$ 및 $a > c$ 이다.

또한, 본 발명은 전극 활물질의 제조 방법 및 그의 이용에 관한 것이다.

배경 기술

리튬화된 전이 금속 산화물이 리튬 이온 배터리를 전극 활물질로서 현재 사용되고 있다. 전하 밀도, 비에너지와 같은 특성 뿐만 아니라 리튬 이온 배터리의 수명 또는 이용가능성에 해로운 영향을 미칠 수도 있는 감소된 사이클 수명 및 용량 손실과 같은 다른 특성을 개선하기 위해 광범위한 연구와 개발 작업이 지난 몇 년간 수행되어 왔다. 제조 방법을 개선하기 위해 추가적인 노력이 이루어져 왔다.

리튬 이온 배터리를 전극 활물질을 제조하기 위한 통상적인 과정에서, 먼저 소위 전구체가 전이 금속을 탄산염, 산화물로서 또는 바람직하게는 염기성일 수도 있거나 또는 그렇지 않을 수도 있는 수산화물로서 공침시킴으로써 형성된다. 다음으로, 전구체는 LiOH, Li₂O 또는 - 특히 - Li₂CO₃ - 와 같은, 그러나 이에 한정되지 않는, 리튬 염과 혼합되고 고온에서 하소 (소성) 된다. 리튬 염(들)은 수화물(들)로서 또는 탈수된 형태로 이용될

수 있다. 하소 - 또는 소성 - 일반적으로 전구체의 온도 처리 (thermal treatment) 또는 열처리 (heat treatment) 로도 지칭됨 - 은 통상적으로 600 내지 1,000 °C 범위의 온도에서 수행된다. 온도 처리 동안 고상 반응이 일어나고, 전극 활물질이 형성된다. 수산화물 또는 탄산염이 전구체로 사용되는 경우, 고상 반응은 물 또는 이산화탄소의 제거에 뒤따른다. 온도 처리는 오븐 또는 킬른 (kiln) 의 가열 구역에서 수행된다.

[0014] 오늘날 논의되는 많은 전극 활물질은 리튬화 니켈-코발트-망간 산화물의 유형 ("NCM 물질") 이다. 리튬 이온 배터리에 사용되는 많은 NCM 물질들은 전이 금속과 비교하여 과량의 리튬을 갖는다 (예를 들어, US 6,677,082 참조).

[0015] US 2010/068376 은 소정의 Co 코팅된 Mn/Ni 수산화물 및 이로부터 제조된 캐소드 활물질을 개시하고 있다.

[0016] EP 1 447 866 A1 에는, 리튬 이온 배터리용 Co-풍부 캐소드 활물질이 개시되어 있다. CN 103 708 567 A1 에는, 동일한 양의 망간 및 니켈을 갖는 소정 캐소드 활물질이 개시되어 있다.

[0017] 그러나, 많은 리튬 이온 배터리의 수명은 제한되어 있다는 것이 알려져있다. 구체적으로, 반복된 사이클 후의 용량 손실은 자동차 응용과 같은, 그러나 이에 한정되지는 않는, 많은 응용을 위한 리튬 이온 배터리의 매력을 감소시킨다. 일반적으로, 전극 활물질 및 특히 캐소드 활물질에는 리튬 이온 배터리의 수명을 위한 중요한 역할이 부여되었다. 반복된 사이클링 - 충전 및 방전 - 시 용량 손실의 개선은 사이클성 (cyclability) 이라고도 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 이온 배터리의 수명을 개선시키는 것이다. 구체적으로 본 발명의 목적은 수명이 개선된 리튬 이온 배터리의 제조를 가능하게 하는 우수한 사이클성을 갖는 전극 활물질을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 수명이 개선된 리튬 이온 배터리의 제조를 가능하게 하는 전극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 이에 따라, 처음에 정의된 전극 활물질을 알아냈으며, 이는 이하에서 발명의 전극 활물질 또는 (본) 발명에 따른 전극 활물질로 지칭된다. 발명의 활물질 재료는 바람직하게는 충전 및 방전 시 부피의 작은 변화를 나타낸다는 것이 알려져 있다. 임의의 이론에 구애됨이 없이, 충전 및 방전 과정에서 - 예를 들어, 단위 셀 측정치 a , b , 및 c 및 단위 셀에서 측들의 경사 각도 α , β , 및 γ 에 의해 정의된 결정학적 단위 셀 부피의 변화로서 측정된, 전극 활물질의 부피의 더 큰 변화는 전극에서 기계적 응력을 유발하고 이에 따라 사이클성 감소에 기여할 수도 있다고 생각된다.

[0020] 발명의 전극 활물질은 코발트 및 망간을 함유하고, 발명의 전극 활물질은 하기 일반 식 (I) 을 갖는다



[0022] 식 중에서

[0023] x 은 0 내지 0.1, 바람직하게는 0.05 에 이르기까지의 범위이고,

[0024] a 는 0.1 내지 0.5, 바람직하게는 0.1 내지 0.3 의 범위이고,

[0025] b 는 0.4 내지 0.9, 바람직하게는 0.5 내지 0.8 의 범위이고,

[0026] c 는 0 내지 0.3, 바람직하게는 0 내지 0.15 의 범위이고,

[0027] d 는 0 내지 0.1, 바람직하게는 0 내지 0.03 의 범위이며, 더욱 바람직하게는 $d < 0.05$ 그리고 더욱 더 바람직하게는 $d = 0$ 이고,

[0028] M 은 Al, B, Mg, W, Mo, Ti, Si 및 Zr 로부터 선택되고, Al, B, Mg, W, Ti, Si 및 Zr 이 바람직하고

[0029] 여기서 $a + b + c + d = 1$ 및 $a > c$ 이다.

[0030] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에서, $c + d > 0$ 이다. 더욱 더 바람직하게는, $0.01 < c + d < 0.15$

이다.

- [0031] 본 발명의 하나의 실시형태에서, Co 및 Ni 는 발명의 전극 활물질의 입자 직경에 걸쳐 균일하게 분포된다. 그 분포는 SEM/EDX 또는 TEM/EDX 에 의해 결정될 수도 있다.
- [0032] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 전극 활물질은 산화물, 예를 들어 알루미늄, 지르코니아, 이산화 티타늄 또는 LiCoO_2 로 코팅될 수도 있다. 다른 실시형태에서, 발명의 전극 활물질은 코팅되지 않는다.
- [0033] 많은 원소들은 아주 흔하다. 예를 들어, 나트륨과 철은 거의 모든 무기 물질에서 소정의 매우 적은 비율로 검출가능하다. 본 발명의 맥락에서, 각각의 발명의 전극 활물질의 0.05 몰 % 미만의 양이온의 비율은 무시된다.
- [0034] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 전극 활물질의 평균 2차 입자 직경 (D50) 은 2 내지 20 μm , 바람직하게는 5 내지 20 μm 그리고 더욱 더 바람직하게는 7 내지 15 μm 의 범위이다. 본 발명의 맥락에서 평균 입자 직경 (D50) 은, 예를 들어, 광 산란에 의해 결정될 수 있는 바처럼, 부피-기반 입자 직경의 중앙값을 나타낸다.
- [0035] 대부분의 실시형태들에서, 발명의 전극 활물질의 입자는 응집되어 2차 입자를 형성하는 1차 입자로 구성된다. 본 발명의 하나의 실시형태에서, 이러한 1 차 입자는 예를 들어, XRD 또는 주사 전자 현미경 (SEM) 에 의해 결정되는, 50 nm 내지 500 nm 범위의 평균 직경 (D50) 을 갖는다.
- [0036] 본 발명의 일 실시 형태에서, 일반 식 (II) 에 따른 부분적으로 탈리튬화된 물질의 결정학적 단위 셀 부피
- [0037]
$$(\text{Li}_{1+x})_y(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}\text{O}_2 \quad (\text{II})$$
- [0038] (여기서 y 는 $y \cdot (1+x)$ 가 0.35 내지 1의 범위에 있는 조건을 충족시킨다) 는 각각의 전체적으로 리튬화된 물질의 결정학적 단위 셀의 부피보다 최대 1 % 더 작다. y의 값은 탈리튬화의 정도를 나타낸다. 결정학적 단위 셀의 부피는 X-선 회절 ("XRD") 에 의해 결정될 수도 있다. 각각의 전체적으로 리튬화된 물질에서, $y = 1$ 이다.
- [0039] 본 발명의 하나의 실시형태에서, Li_2CO_3 로서 결정되며 상기 발명의 전극 활물질을 나타내는, 발명의 전극 활물질은, 0.01 내지 1 중량 % 범위의 Li_2CO_3 를 함유한다. 바람직하게 탄산염 함량은 증류수에 각각의 리튬화된 전이 금속 산화물을 슬러리화한 다음 여과하고 후속하여 0.1M 수성 HCl 로 여액을 적정하거나, 또는 대안으로서, IR 분광법으로 무기 탄소를 결정함으로써 결정될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 전극 활물질은, 불순물로서, 수산화 리튬, 산화 리튬 및 탄산 리튬으로부터 그리고 이들의 적어도 2 종의 조합, 예를 들어, Li_2O 와 LiOH 의 조합 또는 LiOH 와 Li_2CO_3 의 조합 또는 Li_2O 와 Li_2CO_3 의 조합 또는 LiOH 와 Li_2O 와 Li_2CO_3 의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 리튬 화합물을 함유한다. 수산화 리튬, 산화 리튬 및 탄산 리튬 그리고 이들의 적어도 2종의 조합으로부터 선택된 리튬 화합물의 맥락에서 불순물이라는 용어는 이러한 리튬 화합물이 출발 물질 또는 적어도 하나의 출발 물질에 있는 불순물로부터 유래되거나 또는 각각의 리튬화 전이 금속 산화물의 합성 동안 부반응으로서 형성되었음을 의미한다. 탄산염 이온은 보통 계산 (calculation) 목적으로 리튬 양이온과 결합된다. 따라서, 본 발명의 과정에서, Li_2CO_3 는 반드시 Li_2CO_3 의 결정으로 함유되는 것이 아니라, 계산된 값이어도 좋다. 또한 Li_2O 또는 LiOH 의 양은 Li_2CO_3 로서 계산될 수도 있다. 수산화 리튬, 산화 리튬 및 탄산 리튬 및 이들의 적어도 2 종의 조합으로부터 선택된 이러한 불순물 리튬 화합물은 - 본 발명의 맥락에서 - " Li_2CO_3 불순물" 로서 지칭될 수도 있다.
- [0041] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 전극 활물질의 비표면적 (BET, 이하에서 "BET-표면" 이라고도 한다) 은 0.1 내지 10 m^2/g , 바람직하게는 0.2 내지 1 m^2/g 의 범위이다. BET-표면은, 예를 들어 DIN 66131 에 따라 질소 흡수에 의해 결정될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시 형태에서, 발명의 전극 활물질은 발명의 전극 활물질의 응집된 1 차 입자의 형태이다. 다음으로, 이러한 응집체는 발명의 전극 활물질의 2 차 입자로 지칭된다.
- [0043] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 전극 활물질의 1차 입자는 1 내지 10,000 nm, 바람직하게는 10 내지 1,000 nm, 특히 바람직하게는 50 내지 500 nm 범위의 평균 직경을 갖는다. 평균 1차 입자 직경은, 예를

들어, SEM 또는 TEM, 또는 레이저 산란 기술에 의해, 예를 들어 0.5 내지 3 bar 범위의 압력에서, 결정될 수 있다.

[0044] 발명의 전극 물질은 코팅 또는 비 코팅 버전으로 적용될 수도 있다. 예를 들어, 발명의 전극 활물질을 산화물, 예를 들어, Al_2O_3 로 코팅할 수 있다.

[0045] 본 발명의 추가의 양태는, 적어도 하나의 발명의 캐소드 활물질을 포함하는 전극에 관련된다. 이는 특히 리튬 이온 배터리에 유용하다. 적어도 하나의 발명의 전극을 포함하는 리튬 이온 배터리는 매우 우수한 충전/방전 및 사이클링 거동을 나타낸다. 바람직하게는, 또한 사이클 안정성 및 C-레이트 용량 거동이 개선된다. 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극 활물질을 포함하는 전극은 이하에서 발명의 전극 또는 본 발명에 따른 전극 또는 발명의 캐소드로도 지칭된다.

[0046] 본 발명의 일 실시형태에서, 발명의 전극은 박막 전극의 형태이다. 박막 전극은 발명의 전극 활물질을 포함한다. 물리적 또는 화학적 증착 기술이 박막을 제조하는데 사용될 수도 있다. 전극 막들은 두께가 10 내지 10,000 nm, 바람직하게는 100 내지 5,000 nm 범위이다.

[0047] 본 발명의 일 실시 형태에서, 발명의 전극은 집전체 및,

[0048] (A) 위에 기재된 바와 같은, 적어도 하나의 발명의 전극 활물질,

[0049] (B) 도전 상태의 탄소,

[0050] (C) 바인더, 및

[0051] (D) 선택적으로, 고체 전해질을

[0052] 을 포함한다.

[0053] 본 발명의 일 실시 형태에서, 발명의 전극은 집전체를 포함하고,

[0054] (A) 발명의 전극 활물질 50 내지 100 중량 %,

[0055] (B) 도전 상태의 탄소 0 내지 5 중량 %,

[0056] (C) 바인더 0 내지 5 중량 %, 및

[0057] (D) 선택적으로, 고체 전해질을 포함하고,

[0058] % 는 (A) + (B) + (C) + (D) 의 합을 기준으로 한다.

[0059] 성분 (A), (B), (C) 및 (D) 는 아래에 보다 상세하게 설명된다. 본 발명에 따른 전극은 추가의 성분들을 포함할 수 있다. 그것은 알루미늄 포일과 같은, 그러나 이에 한정되지 않는, 집전체를 포함한다.

[0060] 본 발명에 따른 전극은, 간략하게 탄소 (B) 로도 지칭되는, 도전성 개질된 탄소를 더 함유한다. 탄소 (B) 는 수트 (soot), 활성탄, 탄소 나노튜브, 그래핀, 및 흑연으로부터 선택될 수 있다. 탄소 (B) 는 그것으로서 발명에 따른 전극 물질의 제조 동안 첨가될 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시 형태에서, 발명의 전극 재료에 대한 탄소 (B) 의 비는 발명의 전극 전체를 기준으로, 1 내지 15 중량 %, 바람직하게는 적어도 2 중량 %의 범위이다.

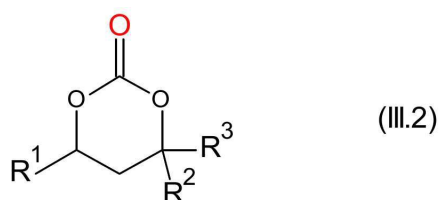
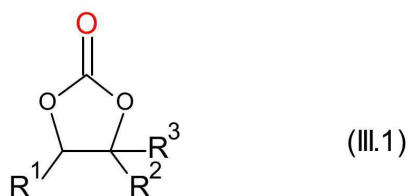
[0062] 발명의 전극은 바인더 (C) 를 더 포함할 수도 있다.

[0063] 적합한 바인더 (C) 는 바람직하게는 유기 (공)중합체로부터 선택된다. 적합한 (공)중합체, 즉 단독중합체 또는 공중합체는, 예를 들어, 음이온성, 촉매성 또는 자유-라디칼 (공)중합에 의해 수득가능한 (공)중합체로부터, 특히 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 및 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔으로부터 선택되는 적어도 2종의 공단량체의 공중합체로부터 선택될 수 있다. 폴리프로필렌이 또한 적합하다. 폴리이소프렌 및 폴리아크릴레이트가 부가적으로 적합하다. 폴리아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

[0064] 본 발명의 맥락에서, 폴리아크릴로니트릴은 폴리아크릴로니트릴 단독중합체 뿐만 아니라 아크릴로니트릴과 1,3-부타디엔 또는 스티렌의 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리아크릴로니트릴 단독중합체가 바람직하다.

- [0065] 본 발명의 맥락에서, 폴리에틸렌은 호모폴리에틸렌 뿐만 아니라 적어도 50 몰%의 공중합된 에틸렌 및 50 몰% 이하의 적어도 하나의 추가의 공단량체, 예를 들어 α -올레핀 예컨대 프로필렌, 부틸렌 (1-부텐), 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-펜텐, 및 또한 이소부텐, 비닐방향족, 예를 들어 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 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리에틸렌은 HDPE 또는 LDPE 일 수도 있다.
- [0066] 본 발명의 맥락에서, 폴리프로필렌은 호모폴리프로필렌 뿐만 아니라, 적어도 50 몰%의 공중합된 프로필렌 및 50 몰% 이하의 적어도 하나의 추가의 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 바람직하게는 동일배열 (isotactic) 또는 본질적으로 동일배열 폴리프로필렌이다.
- [0067] 본 발명의 맥락에서, 폴리스티렌은 스티렌의 단독중합체 뿐만 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 -메틸스티렌과의 공중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0068] 또 다른 바람직한 바인더 (C)는 폴리부타디엔이다.
- [0069] 다른 적합한 바인더 (C)는, 폴리에틸렌 산화물 (PEO), 셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스, 폴리이미드 및 폴리비닐 알코올로부터 선택된다.
- [0070] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 바인더 (C)는 50,000 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 50,000 내지 500,000 g/mol 범위의 평균 분자량 M_w 을 갖는 그러한 (공)중합체로부터 선택된다.
- [0071] 바인더 (C)는 가교 또는 비(非)가교된 (공)중합체일 수도 있다.
- [0072] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 바인더 (C)는 할로젠화 (공)중합체, 특히 플루오르화 (공)중합체로부터 선택된다. 할로젠화 또는 플루오르화 (공)중합체는 분자 당 적어도 하나의 할로젠 원자 또는 적어도 하나의 플루오르 원자, 더욱 바람직하게는 분자 당 적어도 두 개의 할로젠 원자 또는 적어도 두 개의 플루오르 원자를 갖는 적어도 하나의 (공)중합된 (공)단량체를 포함하는 그러한 (공)중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 예들은, 폴리비닐 염화물, 폴리비닐리덴 염화물, 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.
- [0073] 적합한 바인더 (C)는, 특히, 폴리비닐 알코올 및 할로젠화 (공)중합체들, 예를 들면, 폴리비닐 염화물 또는 폴리비닐리덴 염화물, 특히 플루오르화 (공)중합체 이를테면 폴리비닐 플루오라이드 및 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌이다.
- [0074] 발명의 전극은, 전극 물질 (A), 탄소 (B) 및 바인더 (C)의 합을 기준으로, 0 내지 5 중량%의 바인더 (C)를 포함할 수도 있다.
- [0075] 고체 전해질 (D)은 적어도 30 °C, 바람직하게는 적어도 50 °C의 온도에서 고체인 리튬 이온 전도성 물질이다. 고체 전해질 (D)의 예는 바람직하게는 리튬 이온 전도성 세라믹, 소결된 세라믹, 유리-세라믹, 유리 및 중합체 화합물과 같은 리튬 이온 전도성 물질이다. 바람직한 고체 전해질 (D)은 25 °C에서 10^{-7} S/cm 초과, 바람직하게는 25 °C에서 $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm 내지 $5 \cdot 10^{-2}$ S/cm 범위의 리튬 이온에 대한 전도성을 나타낸다. 특히, 페로브스카이트, 나시콘 (Nasicon), 티오 리시콘 (Thio-Lisicon), 아기로다이트 (argyrodite) 또는 가넷 (garnet) 관련 결정 구조를 갖는 세라믹 물질은 우수한 전도성을 제공하지만, 무기 인 및 황 함유 물질이 적합하다. 중합체 기반 전해질은 하기 목록으로부터 적어도 하나의 중합체를 함유한다: 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리설파이드, 폴리설폰, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌계 중합체, 비닐 중합체, 플루오로중합체, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리실라잔, 붕소 중합체, 액정 중합체 (LCP), 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리푸란, 폴리페닐렌, 폴리피롤, 폴리티오펜 또는 위에 언급된 중합체 중 적어도 2 종의 배합물.

- [0076] 본 발명의 추가의 양태는 전기화학 셀이며,
- [0077] (a) 적어도 하나의 발명의 전극,
- [0078] (b) 적어도 하나의 애노드, 및
- [0079] (c) 적어도 하나의 전해질을 포함한다.
- [0080]
- [0081] 캐소드 (a) 의 실시형태들은 위에 상세하게 기재되어 있다.
- [0082] 애노드 (b) 는 적어도 하나의 애노드 활물질, 예컨대 탄소 (흑연), 리튬 금속, TiO_2 , 리튬 티타늄 산화물, 규소 또는 주석을 함유할 수도 있다. 애노드 (b) 는 추가적으로 집전체, 예를 들어 구리 포일과 같은 금속 포일을 함유할 수도 있다.
- [0083] 전해질 (c) 은 적어도 하나의 비(非)수성 용매, 적어도 하나의 전해질 염, 및 선택적으로, 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0084] 전해질 (c) 용 비 수성 용매는 실온에서 액체 또는 고체일 수 있고 바람직하게는 중합체, 환형 또는 비환형 에테르, 환형 및 비환형 아세탈 및 환형 또는 비환형 유기 탄산염으로부터 선택된다.
- [0085] 적합한 중합체들의 예들은, 특히, 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 폴리- C_1-C_4 -알킬렌 글리콜 및 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 폴리에틸렌 글리콜은 여기서 20 몰% 이하의 하나 이상의 C_1-C_4 -알킬렌 글리콜을 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 두 개의 메틸 또는 에틸 말단 캡을 갖는 폴리알킬렌 글리콜이다.
- [0086] 적합한 폴리알킬렌 글리콜 및 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 은 적어도 400 g/mol 일 수 있다.
- [0087] 적합한 폴리알킬렌 글리콜 및 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 은, 5,000,000 g/mol 이하, 바람직하게는 2,000,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [0088] 적합한 비환형 에테르의 예는, 예를 들어, 디이소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄이며, 바람직한 것은 1,2-디메톡시에탄이다.
- [0089] 적합한 환형 에테르의 예는 테트라히드로푸란 및 1,4-디옥산이다.
- [0090] 적합한 비환형 아세탈의 예는, 예를 들어, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 1,1-디메톡시에탄 및 1,1-디에톡시에탄이다.
- [0091] 적합한 환형 아세탈들의 예들은 1,3-디옥산 및 특히 1,3-디옥솔란이다.
- [0092] 적합한 비환형 유기 탄산염들의 예들은, 디메틸 탄산염, 에틸 메틸 탄산염 및 디에틸 탄산염이다.
- [0093] 적합한 환형 유기 탄산염들의 예들은, 하기 일반식 (III.1) 및 (III.2) 의 화합물들이다



- [0094]
- [0095]
- [0096] 식 중에서 R^1 , R^2 및 R^3 은 동일 또는 상이할 수 있고 수소 및 C_1-C_4 -알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이

소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸 중에서 선택되며, 여기서 R^2 및 R^3 은 바람직하게는 양자 모두가 tert-부틸인 것은 아니다.

[0097] 특히 바람직한 실시형태들에서, R^1 는 메틸이고 R^2 및 R^3 는 각각 수소이거나 또는 R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 수소이다.

[0098] 다른 바람직한 환형 유기 탄산염은 비닐렌 탄산염, 식 (IV) 이다.



[0099]

[0100] 용매 또는 용매들은 바람직하게는 무수 상태, 즉, 예를 들면, Karl-Fischer 적정에 의해 결정될 수 있는 물 함량이 1 중량 ppm 내지 0.1 중량 %인 상태에서 사용된다.

[0101] 전해질 (c) 는 적어도 하나의 전해질 염을 더 포함한다. 적합한 전해질 염은, 특히 리튬 염이다. 적합한 리튬 염의 예는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$, 리튬 이미드 예컨대 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (식에서 n 은 1 내지 20 범위의 정수이다), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Li_2SiF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 및 일반식 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{Li}$ 의 염이고, 식 중에서 m 은 다음과 같이 정의된다:

[0102] Y 가 산소 및 황 중에서 선택될 때, t = 1 이고,

[0103] Y 가 질소 및 인 중에서 선택될 때, t = 2 이고,

[0104] Y 가 탄소 및 규소 중에서 선택될 때, t = 3 이다.

[0105] 바람직한 전해질 염은 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 중에서 선택되며, 특히 바람직한 것은 LiPF_6 및 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 이다.

[0106] 본 발명의 실시형태에서, 본 발명에 따른 배터리는 하나 이상의 세퍼레이터 (d) 를 포함하며, 이에 의해 전극들이 기계적으로 분리된다. 적합한 세퍼레이터 (d) 는 중합체 막들, 특히 다공성 중합체 막들이고, 이들은 금속 리튬에 대해 비반응성이다. 세퍼레이터 (d) 를 위한 특히 적합한 물질은 폴리올레핀들, 특히 막형성 다공질 폴리에틸렌 및 막형성 다공질 폴리프로필렌이다.

[0107] 폴리올레핀들, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 구성되는 세퍼레이터 (d) 는 35 내지 45% 범위의 기공도를 가질 수 있다. 적합한 기공 직경은, 예를 들면, 30 내지 500 nm 범위이다.

[0108] 본 발명의 다른 실시형태에서, 세퍼레이터 (D) 는 무기 입자들로 채워진 PET 부직물 중에서 선택될 수 있다. 그러한 세퍼레이터들은, 40 내지 55% 범위의 기공도를 가질 수 있다. 적합한 기공 직경은, 예를 들어, 80 내지 750 nm 범위이다.

[0109] 본 발명에 따른 전기화학 셀들은 임의의 형상, 예를 들면, 입방형 또는 원통형 디스크 형상을 가질 수 있는 하우징을 더 포함할 수 있다. 하나의 변형예에서, 파우치로서 구성되는 금속 포일은 하우징으로서 사용된다.

[0110] 본 발명에 따른 전기화학 셀은 특히 용량 손실과 관련하여 매우 우수한 충전/방전 및 사이클링 거동을 제공한다.

[0111] 본 발명에 따른 배터리는 서로 조합된, 예를 들어 직렬로 연결되거나 또는 병렬로 연결될 수 있는 둘 이상의 전기화학 셀을 포함할 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다. 본 발명에 따른 배터리에서, 적어도 하나의 전기화학 셀은 본 발명에 따른 적어도 하나의 전극을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 전기화학 셀에서, 대부분의 전기화학 셀은 본 발명에 따른 전극을 포함한다. 더욱 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 배터리에서, 모든 전기화학 셀은 본 발명에 따른 전극을 포함한다.

[0112] 본 발명은 기기에서의, 특히 이동 기기에서의 본 발명에 따른 배터리의 용도를 추가로 제공한다. 이동 기기의 예는 차량, 예를 들어 자동차, 자전거, 항공기 또는 수상 운송 수단 예컨대 배 또는 선박이다. 이동 기기의 다른 예는 수동으로 이동하는 기기, 예를 들어 컴퓨터, 특히 랩톱, 전화기 또는 전기 수공구, 예를 들어

건축 분야에서, 특히 드릴, 배터리-구동 스크루드라이버 또는 배터리-구동 스테이플러이다.

- [0113] 본 발명은 또한, 이하에서 발명의 제조 방법으로도 지칭되는, 발명의 전극 활물질을 제조하는 방법에 관련된다. 발명의 제조 방법은, 이하에서 단계 (a), 단계 (b) 및 단계 (c) 로도 각각 지칭되는, 하기 단계들:
- [0114] (a) Ni, Co 및 선택적으로 Mn 및 선택적으로 M 의 수산화물 또는 탄산염의 공침에 의해 미립자 전구체를 제조하는 단계,
- [0115] (b) 미립자 전구체를 리튬의 소스와 혼합하는 단계,
- [0116] (c) 단계 (b) 에서 수득된 혼합물을 하소하는 단계
- [0117] 을 포함한다.
- [0118] 발명의 방법의 단계 (a) 내지 (c) 는, 단계 (a), 단계 (b), 및 단계 (c) 순서로 수행된다. 이들은 실질적인 중간 단계 없이 연속적으로 수행될 수도 있거나, 또는 하나 이상의 중간 단계를 가지고 수행될 수도 있다. 발명의 방법의 실시형태는 아래에 보다 상세하게 설명된다.
- [0119] 발명의 방법의 단계 (a) 에서, 니켈, 코발트 및 선택적으로 망간, 및 선택적으로 M 의 수용성 염을 함유하는 용액이 염기, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 (수소)탄산염의 용액과 접촉된다. 알칼리 금속 수산화물의 예는 수산화 칼륨이고, 수산화 나트륨이 바람직하다. 알칼리 금속 (수소)탄산염의 예는 탄산 나트륨, 중탄산 나트륨, 탄산 칼륨 및 중탄산 칼륨이다.
- [0120] 상기 접촉은, 바람직하게는 교반하에, 상기 염기 및 니켈, 코발트 및 선택적으로 망간의 수용성 염의 하나 이상의 용액을 용기에 동시에 공급함으로써 수행될 수 있다. 알칼리 금속 수산화물의 용액과, 각각 코발트, 니켈 및 망간의 수용성 염을 함유하는 용액을 상기 일반식 (I) 의 물질의 물비로 공급함으로써, 그러한 접촉을 수행하는 것이 바람직하다. 적용 가능한 경우, M 의 염도 상기 용기에 첨가될 수도 있다. 하지만, 나중의 단계에서 전구체에 M을 첨가하는 것도 가능하다.
- [0121] 본 발명의 맥락에서 수용성은, 그러한 염이 20℃ 에서 증류수 중 적어도 20 g/l 의 용해도를 갖는다는 것을 의미하며, 염의 양은 결정수 및 아쿠오 (aquo) 착물에서 유래하는 물의 생략하에 결정된다. 니켈, 코발트 및 망간의 수용성 염은 바람직하게는, Ni^{2+} , Co^{2+} , 및 Mn^{2+} 의 각각의 수용성 염일 수도 있다.
- [0122] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 방법의 단계 (a) 는 10 내지 85℃ 범위의 온도에서, 바람직하게는 20 내지 60℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0123] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 본 발명의 방법의 단계 (a) 는, 8 내지 13, 바람직하게는 11 내지 12.5, 더욱 바람직하게는 11.5 내지 12.2 범위의 pH 값에서 수행되며, 각각은 23℃ 의 모액에서 측정되었다.
- [0124] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 방법은 500 mbar 내지 20 bar 범위의 압력에서, 바람직하게는 표준 압력에서 수행된다.
- [0125] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 전이 금속을 기준으로 과량의 염기, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물이 사용된다. 물 과량 (molar excess) 은 예를 들어, 1.1:1 내지 100:1 의 범위일 수도 있다. 화학량론적 비율의 침전제로 작업하는 것이 바람직하다.
- [0126] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 알칼리 금속 수산화물의 수용액은, 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량% 범위의, 알칼리 금속 수산화물의 농도를 갖는다.
- [0127] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 니켈, 코발트, 및 - 적용 가능한 경우 - 망간 염의 수용액의 농도는 넓은 범위 내에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 농도는, 이들이 전체적으로, 용액 1 kg 당 1 내지 1.8 몰 의 전이 금속, 더욱 바람직하게는 용액 1 kg 당 1.5 내지 1.7 몰 의 전이 금속 범위 내에 있도록 선택된다. 본 명세서에 사용된 "전이 금속 염" 은, 니켈, 코발트 및 망간의 수용성 염을 나타낸다.
- [0128] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 발명의 방법의 단계 (a) 는 적어도 하나의 전이 금속에 대한 리간드로서 역할을 할 수도 있는 적어도 하나의 화합물 L 의 존재 하에서, 예를 들어 적어도 하나의 유기 아민 또는 특히 암모니아의 존재 하에서 수행된다. 본 발명의 맥락에서, 물은 리간드로서 간주되어서는 안된다.
- [0129] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 0.05 내지 1 mol/l, 바람직하게는 0.1 내지 0.7 mol/l 범위 내의, 특히 암모니아의, L 의 농도가 선택된다. 모액 중 Ni^{2+} 의 용해도가 1000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 500 ppm 이하가

되는 암모니아의 양이 특히 바람직하다.

- [0130] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 혼합은, 발명의 방법의 단계 (a) 동안, 예를 들어 교반기를 이용하여 수행된다. 반응 혼합물에 적어도 1 W/l, 바람직하게는 적어도 3 W/l 그리고 더욱 바람직하게는 적어도 5 W/l 의 교반기 출력을 도입하는 것이 바람직하다. 본 발명의 하나의 실시형태에서, 25 W/l 이하의 교반기 출력이 반응 혼합물에 도입될 수 있다.
- [0131] 본 발명의 특정 실시형태에서, 배치식 (batch-wise) 공정 변형의 경우에, 배치식 작업에서 엔드 (end) 쪽으로 교반기 출력을 낮추는 절차가 이루어질 수도 있다.
- [0132] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 모액은 발명의 방법의 단계 (a) 를 수행하는 동안 배출된다.
- [0133] 발명의 방법의 단계 (a) 는 하나 이상의 환원제의 존재 또는 부재 하에서 수행될 수도 있다. 적합한 환원제의 예는, 히드라진, 아스코르브산, 글루코오스 및 알칼리 금속 셀파이트이다. 단계 (a) 에서 어떠한 환원제 도 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0134] 발명의 방법의 단계 (a) 는, 공기 중에서, 비활성 기체 분위기 중에서, 예를 들어 영족 기체 (noble gas) 또는 질소 분위기 중에서, 또는 환원 분위기 중에서 수행될 수 있다. 환원 기체의 예는, 예를 들어 SO₂ 이다. 비활성 기체 분위기 중에서 작업하는 것이 바람직하다.
- [0135] 발명의 방법의 단계 (a) 는, 니켈, 코발트, 및 망간의 혼합 수산화물을 이들의 모액 내에 슬러리화된 입자의 형태로 제공한다. 상기 입자는 불규칙한 또는 바람직하게는 구형 형상을 가질 수도 있다. 구형 입자들은 정확하게 구형인 입자들 뿐만 아니라, 대표적인 샘플의 적어도 95% (수 평균) 의 최대 및 최소 직경이 5% 이하로 상이한 그러한 입자들을 포함할 것이다.
- [0136] 발명의 하나의 실시형태에서, 단계 (a) 는 1 내지 40 시간, 바람직하게는 2 내지 30 시간 범위의 지속 시간을 갖는다. 본 발명의 다른 실시형태에서, 단계 a 는 연속적으로 수행되고, 평균 체류 시간은 1 내지 40 시간, 바람직하게는 2 내지 30 시간의 범위이다.
- [0137] 대안적인 실시형태에서, 한편으로 니켈, 코발트 및 망간의 수용성 염의 수용액, 및 다른 한편으로 알칼리 금속 수산화물의 용액의 첨가 속도는, 발명의 방법의 단계 (a) 동안 변화되거나 및/또는 니켈, 코발트 및 망간의 수용성 염의 수용액의 조성은 단계 (a) 동안 변경된다. 후자의 실시형태에서, 적어도 2 개의 전이 금속이 농도 구배를 나타내는, 혼합 수산화물의 입자가 수득될 수도 있다.
- [0138] 이렇게 수득된 전구체는 바람직하게는 제거된 후 산소 의 존재하에서 건조된다. 전구체의 제거는 각각의 모액으로부터 상기 입자의 제거를 나타낸다. 제거는, 예를 들어 여과, 원심분리, 디칸테이션 (decantation), 분무 건조 또는 침강에 의해, 또는 위에 언급된 작업 중 둘 이상의 조합에 의해 수행될 수 있다. 적합한 장치는 예를 들어 필터 프레스, 벨트 필터, 분무 건조기, 하이드로사이클론, 경사 침전기 또는 전술된 장치들의 조합이다.
- [0139] 모액은 용액 내에 존재하는 물, 수용성 염 및 임의의 추가의 첨가제를 나타낸다. 가능한 수용성 염은, 예를 들어, 전이 금속의 상대 이온의 알칼리 금속 염, 예를 들어 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 나트륨 셀페이트, 칼륨 셀페이트, 나트륨 니트레이트, 칼륨 니트레이트, 나트륨 할라이드, 특히 나트륨 클로라이드, 칼륨 할라이드, 및 또한 부가적인 염, 임의의 사용된 첨가제, 및 임의의 과량의 알칼리 금속 수산화물, 및 또한 리간드 L 이다. 또한, 모액은 미량의 수용성 전이 금속염을 포함할 수도 있다.
- [0140] 입자를 가능한 완전히 제거하는 것이 바람직하다.
- [0141] 실제 제거 후, 전구체는 세척될 수도 있다. 세척은, 예를 들어 순수한 물을 이용하여, 또는 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 금속 수산화물의 수용액을 이용하여, 특히 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 또는 암모니아의 수용액을 이용하여 수행될 수 있다. 물 (water) 및 알칼리 금속 수산화물, 특히 수산화 나트륨의 수용액이 바람직하다.
- [0142] 세척은 예를 들어 고압 또는 고온, 예를 들어 30 내지 50 °C 의 온도를 이용하여, 수행될 수 있다. 또 다른 변형에서, 세척은 실온에서 수행된다. 세척의 효율은 분석적 측정들에 의해 체크될 수 있다. 예를 들면, 세척 수에서 전이 금속(들) 의 함량이 분석될 수 있다.
- [0143] 알칼리 금속 수산화물의 수용액보다 물로 세척이 수행되는 경우, 수용성 물질, 예를 들어 수용성 염이, 여전히

씻거나 갈 수 있는지 여부를 세척 수에 대한 전도성 연구의 도움으로 체크할 수 있다.

- [0144] 제거 후, 산소의 존재하에 건조가 수행될 수도 있다. 이러한 맥락에서 산소의 존재는 산소 기체의 존재를 나타낸다. 따라서, 산소의 존재는 공기, 순수한 산소, 산소와 공기의 혼합물, 및 비활성 기체, 예컨대 질소로 희석된 공기의 분위기를 포함한다.
- [0145] 건조는 예를 들어 30 °C 내지 150 °C 범위의 온도에서 수행될 수도 있다. 건조가 공기를 이용하여 수행되는 경우, 많은 경우에 일부 전이 금속이 부분적으로, 예를 들어, Mn^{2+} 에서 Mn^{4+} 로 그리고 Co^{2+} 에서 Co^{3+} 로 산화되는 것이 관찰되고, 그리고 전구체의 흑화 (blackening) 가 관찰된다.
- [0146] 발명의 방법의 단계 (b) 를 수행하기 위하여, 절차는, 예를 들어, 전구체를 적어도 하나의 리튬의 소스와, 예를 들어, Li_2O , $LiOH$, 및 Li_2CO_3 로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물과 혼합하는 것일 수도 있으며, 결정수 (water of crystallization) 는 본 발명의 맥락에서 무시된다. 리튬의 바람직한 소스는 Li_2CO_3 이다.
- [0147] 발명의 방법의 단계 (b) 를 수행하기 위하여, 전구체 및 리튬 화합물의 양은, 식 (I) 의 원하는 물질의 화학량을 수득하도록 선택된다. 바람직하게는, 전구체 및 리튬 화합물(들) 의 양은 리튬 대 모든 전이 금속 및 임의의 M 의 합인 몰비가 1:1 내지 1.1:0.9, 바람직하게는 1.02:0.98 내지 1.05:0.95 가 되도록 선택된다.
- [0148] 단계 (b) 에서 혼합물이 수득된다.
- [0149] 발명의 방법의 단계 (c) 를 수행하기 위하여, 다음으로, 전구체와 리튬 화합물(들) 의 혼합물이, 예를 들어, 700 내지 950 °C, 바람직하게는 800 내지 950 °C 범위의 온도에서 하소된다.
- [0150] 발명의 방법의 단계 (c) 는 퍼니스 (furnace) 에서, 예를 들어 회전식 튜브 퍼니스에서, 머플 퍼니스 (muffle furnace) 에서, 펜듈럼 퍼니스 (pendulum furnace) 에서, 롤러 하스 퍼니스 (roller hearth furnace) 에서 또는 푸쉬-스루 퍼니스 (push-through furnace) 에서 수행될 수 있다. 위에 언급된 퍼니스들 중 둘 이상의 조합도 가능하다.
- [0151] 발명의 방법의 단계 (c) 는 30 분 내지 24 시간, 바람직하게는 3 내지 12 시간의 기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 단계 (e) 는 온도 수준에서 이루어질 수 있거나, 또는 온도 프로파일이 실행될 수 있다.
- [0152] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 단계 (c) 는 산소-함유 분위기에서 수행된다. 산소-함유 분위기는, 공기, 순수한 산소, 산소와 공기의 혼합물, 및 비활성 기체, 예컨대 질소로 희석된 공기의 분위기를 포함한다. 단계 (c) 에서, 산소, 또는 공기 또는 질소로 희석된 산소 및 산소의 최소 함량이 21 부피 % 인 분위기가 바람직하다.
- [0153] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 단계 (b) 와 (c) 사이에 적어도 하나의 예비-하소 단계 (c*) 가 수행된다. 단계 (c*) 는 단계 (d) 에서 수득된 혼합물을 300 내지 690 °C 범위의 온도에서, 2 내지 24 시간의 기간 동안 가열하는 것, 및 단계(들) (c) 에서 수득된 물질을 이용하여 단계 (c) 를 수행하는 것을 포함한다.
- [0154] 본 발명의 하나의 실시형태에서, 2 개의 예비-하소 단계는 단계 (b) 와 (c) 사이에 수행된다. 상기 2 개의 예비-하소 단계는, 단계 (b) 에서 수득된 혼합물을 300 내지 400 °C 범위의 온도에서 2 내지 12 시간의 기간 동안 가열한 후, 그렇게 수득된 물질을 500 내지 700 °C 범위의 온도에서 2 내지 12 시간의 기간 동안 가열하는 것을 포함한다.
- [0155] 온도 변화 동안, 1 K/min 에서 10 K/min 에 이르기까지의 가열 속도가 적용될 수 있으며, 2 내지 5 K/min 이 바람직하다.
- [0156] 단계 (c) 후에, 발명의 전극 활물질이 얻어진다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0157] 본 발명은 작업예에 의해 추가로 설명된다.
- [0158] 일반: PVdF : 폴리비닐리덴 플루오라이드
- [0159] ELY.1: 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 1 : 1 (w / w) 혼합물 중 1 M $LiPF_6$
- [0160] ELY.2: 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 3:7 (w/w) 혼합물 중 1 M $LiPF_6$

- [0161] 실시예 1: $\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.1})_{0.97}\text{O}_2$
- [0162] 혼합 금속 수산화물 전구체의 합성 :
- [0163] 수성 전이 금속 설페이트 용액 및 알칼리성 침전제를 1.8 의 유량비 및 12 시간의 체류 시간을 낡는 총 유량으로 교반 탱크 반응기에 동시에 공급하여, 혼합 금속 수산화물 전구체 물질이 만들어졌다. 전이 금속 설페이트 용액은 Ni, Co 및 Mn 을, 3:6:1 의 몰비 및 1.65 mol/kg 의 총 전이 금속 농도로 함유하였다. 알칼리성 침전제는 8.5 의 중량 비로 수산화 나트륨의 수성 25 중량 % 용액 및 25 중량 % 암모니아 용액으로 이루어졌다. 수산화 나트륨 수용액의 추가 공급에 의해 pH 값을 12.0 에서 일정하게 유지하였다. 반응기로부터 연속적으로 흘러넘치는 슬러리를 여과하고 증류수로 세척하고, 공기 중 120 °C 에서 12 시간의 기간에 걸쳐 건조하고, 체질 (sieving) 함으로써 혼합 금속 수산화물 전구체를 수득하였다.
- [0164] 발명의 전극 활물질 CAM.1의 합성 :
- [0165] 위의 설명에 따라 수득된 혼합 금속 수산화물 전구체를 Li_2CO_3 와 혼합하여 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.03$ 의 몰비를 얻었다. 혼합물을 다음의 가열 프로파일로 강제 공기 흐름에서 가열하였다 : 가열 속도 3K/min, 350°C 에서 4 시간, 675°C 에서 4 시간, 900°C 에서 6 시간, 주위 온도로 자연 냉각. 발명의 전극 활물질 CAM.1 을 수득하였다.
- [0166] 전극 제조 :
- [0167] KTF-S 롤 투 롤 코터 (Mathis AG) 를 사용하여 Al 포일 (20 μm , Nippon) 상에 슬러리 캐스팅하여 전극을 제조하였다. 캐소드 물질 (94 중량 %), Super C65 (1 중량 %, Timcal) 및 SFG6L (2 중량 %, Timcal) 전도성 탄소 첨가제 그리고 olef ® 5130 PVdF 바인더 (3 중량 %, Solvay) 를 1-에틸-2-피롤리돈 (NEP) 에 분산시켜 슬러리를 얻었다.
- [0168] 특성화:
- [0169] 전기화학적 특성화는 코인형 하프 셀 상에서 25 °C에서 수행되었다. 전해질 ELY.1 또는 ELY.2 중 어느 일방의 250 μL 를 이용하여, 각각 직경이 13, 17 및 13 mm 인, 캐소드, 유리 미세섬유 세퍼레이터 (GF/D, GE Healthcare Life Sciences, Whatman), 및 리튬 포일 애노드 (Rockwood Lithium Inc.) 를 적층하여, Ar-충전된 글로브박스 (MBraun) 내부에서, 셀들을 조립하였다. 면적 부하 (areal loadings) 는 4.3 V의 상한 컷 오프 전압 및 C/10 에서 약 2.0 mAh/cm² 이었다.
- [0170] 인 시츄 XRD 를 위해, 250 μL 의 ELY.1 를 이용하여, 캐소드 (20 mm × 40 mm), Celgard 2500 폴리프로필렌 세퍼레이터 (30 mm × 50 mm) 및 리튬 포일 애노드 (24 mm × 44 mm) 를 적층하여 건조 룸에서 파우치형 셀들을 조립하였다. XRD 전에, 전극은 3회 사이클에 대해 3.0 내지 4.3 V의 전압 범위에서 정전류적으로 사이클링되었다. 이어서, 셀을 회절계에 삽입하고 측정 동안 1회 사이클에 대해 C/10 에서 충전/방전시켰다. 전극 물질의 열역학적 평형을 허용하기 위해 컷오프 전압에서의 정전압 단계를 1 시간 동안 적용하였다. 2D 회절 이미지들이 90 초의 노출 시간으로 투과 지오메트리에서 수집되었다. 두 개의 연속 이미지들의 강도를 더한 다음에 통합하여, 180 초의 시간 해상도를 낡는, 추가 평가를 위한 1D 패턴을 얻었다. 소프트웨어 TOPAS-Academic version 5 를 사용하여 Rietveld 정제 (refinement) 를 통해 데이터 분석을 수행했다. 기기 분해능 함수는 어닐링된 CeO_2 샘플로부터 결정되었고, (Thompson-Cox-Hastings) pseudo-Voigt 프로파일 함수에 의해 설명된다. 그 분석은 격자 파라미터 a 및 c 의 정제 그리고 산소 위치의 원자 좌표 z 를 포함했다. TOPAS 에서 구현되는 바치럼, 컨벌루션 기반 프로파일 피팅에 의해 확장 효과 (겉보기 결정 크기, 미세변형 등) 이 설명되었다. 이 접근법은 Balzar 등에 의해 설명된 Double-Voigt 방법과 동등하고 회절 라인의 적분 폭에 기초한다. 10-항 Chebyshev 다항식 함수를 사용하여 백그라운드 정제가 이루어졌다. 캐소드 물질과 Al 집전체 양자 모두의 샘플 변위 오류를 보정하기 위해 (Norby 에 의한) 영점 보정이 사용되었다.
- [0171] 실시예 2 ($\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.1})_{0.97}\text{O}_2$)
- [0172] 혼합 금속 수산화물 전구체의 합성 :
- [0173] 수성 전이 금속 용액 및 알칼리성 침전제를 1.8 의 유량비 및 12 시간의 체류 시간을 낡는 총 유량으로 교반 탱크 반응기에 동시에 공급하여, 혼합 금속 수산화물 전구체 물질이 만들어졌다. 전이 금속 용액은 Ni, Co 및 Mn 을, 2:7:1 의 몰비 및 1.65 mol/kg 의 총 전이 금속 농도로 함유하였다. 알칼리성 침전제는 8.5:1 의

중량 비로 수산화 나트륨의 25 중량 % 수용액 및 25 중량 % 암모니아 용액으로 이루어졌다. 수산화 나트륨 수용액의 추가 공급에 의해 pH 값을 12.0 에서 일정하게 유지하였다. 반응기로부터 연속적으로 흘러넘치는 현탁액을 여과하고 증류수로 세척하고, 공기 중 120 °C 에서 12 시간의 기간에 걸쳐 건조하고, 체질 (sieving) 함으로써 혼합 금속 수산화물 전구체를 수득하였다.

[0174] 발명의 전극 활물질 CAM.2의 합성 :

[0175] 위의 설명에 따라 수득된 혼합 금속 수산화물 전구체를 Li_2CO_3 와 혼합하여 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.03$ 의 몰비를 얻었다. 혼합물을 다음의 가열 프로파일로 강제 주위 공기 흐름에서 가열하였다 : 가열 속도 3 K/min, 350°C 에서 4 시간, 675°C 에서 4 시간, 900°C 에서 6 시간, 자연 냉각. 발명의 전극 활물질 CAM.2 을 수득하였다. 전극을 제조하고 실시예 1 과 유사하게 시험하였다.

[0176] 비교예 3 (NCM523)

[0177] 혼합 금속 수산화물 전구체의 합성 :

[0178] 위의 설명에 따른, 그러나 다음 조성을 갖는 혼합 금속 수산화물 전구체 : $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})(\text{OH})_2$.

[0179] 리튬화 전이 금속 산화물의 합성 :

[0180] 혼합 금속 수산화물 전구체를 Li_2CO_3 와 혼합하여 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.08$ 의 몰비를 얻었다. 혼합물을 다음의 가열 프로파일로 강제 주위 공기 흐름에서 가열하였다 : 가열 속도 2.5 K/min, 350°C 에서 4.8 시간, 650°C 에서 6 시간, 900°C 에서 7.2 시간, 1 K/min 로 냉각. C-CAM.3 를 얻었다.

[0181] 전극 제조 :

[0182] 전극은 실시예 1과 유사하지만 상이한 슬러리 조성으로 제조되었다 : 캐소드 물질 (93 중량 %), Super C65 (1.5 중량 %, Timcal) 및 SFG6L (2.5 중량 %, Timcal) 전도성 탄소 첨가제 그리고 Solef® 5130 PVDF 바인더 (3 중량 %, Solvay) 를 N-에틸피롤리돈에 분산시켜 슬러리를 얻었다. 시험: 실시예 1 참조.

[0183] 비교예 4 (NCM111)

[0184] 혼합 금속 수산화물 전구체의 합성 :

[0185] 위의 설명에 따른 그러나 다음 조성을 갖는 혼합 금속 수산화물 전구체 : $(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})(\text{OH})_2$.

[0186] 리튬화 전이 금속 산화물의 합성 :

[0187] 혼합 금속 수산화물 전구체를 Li_2CO_3 와 혼합하여 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.08$ 의 몰비를 얻었다. 혼합물을 다음의 가열 프로파일로 강제 주위 공기 흐름에서 가열하였다 : 가열 속도 2.5 K/min, 350°C 에서 4.8 시간, 650°C 에서 6 시간, 900°C 에서 7.2 시간, 1 K/min 로 냉각. C-CAM.4 를 얻었다. 전극을 제조하고 실시예 1 과 유사하게 시험하였다.

[0188] 그 결과들은 표 1에 요약되어 있다.

[0189] 표 1: 발명의 전극 활물질의 시험 결과

CAM.1			CAM.2		
전압 (V) vs. Li	방전 용량 [mA/g]	부피 변화 [%]	전압 (V) vs. Li	방전 용량 [mA/g]	부피 변화 [%]
4.4	176	0.10	4.4	173	0.50
4.5	190	-0.35	4.5	188	0.01

[0190]

[0191] 표 1 (계속): 비교 전극 활물질의 시험 결과

C-CAM.3			C-CAM.4		
전압 (V) vs. Li	방전 용량	부피 변화 [%]	전압 (V) vs. Li	방전 용량	부피 변화 [%]
4.4	176	-2.20	4.4	165	-1.0
4.5	186	-2.80	4.5	177	-1.6

[0192]

[0193] 표에 주어진 "부피 변화" 는 리튬 애노드 및 대응하는 NCM 물질을 포함하는 캐소드를 갖는 셀을 각각 4.4V 및 4.5V의 전압으로 충전할 때 결정학적 단위 셀의 부피의 상대적인 변화를 나타낸다. "방전 용량"은 각각 4.4V 및 4.5V의 주어진 전압으로 셀을 충전한 후 대응하는 물질에 대한 비 방전 용량 (specific discharge capacity) 이다.

[0194] y 의 값은 4.5 V 에서 0.35 내지 1 의 범위였다.