



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월06일

(11) 등록번호 10-1846340

(24) 등록일자 2018년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*H01M 4/58* (2015.01) *C01B 25/37* (2006.01)*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)*H01M 4/62* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7022364

(22) 출원일자(국제) 2011년01월28일

심사청구일자 2016년01월27일

(85) 번역문제출일자 2012년08월27일

(65) 공개번호 10-2013-0002319

(43) 공개일자 2013년01월07일

(86) 국제출원번호 PCT/CA2011/000108

(87) 국제공개번호 WO 2011/091525

국제공개일자 2011년08월04일

(30) 우선권주장

2,691,265 2010년01월28일 캐나다(CA)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002117848 A\*

JP2006302671 A\*

JP2005047751 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바티움 캐나다 인크.

캐나다 제이4비 7제트7 퀘벡 바우처빌 루 드 쿨롬  
1560

(72) 발명자

제오프후아 드니

캐나다 에이치4지 3엠5 퀘벡 베호동 20 알레 데  
브리제 뒤 플뢰브 넘버 407

리앙 쿠시엔

캐나다 퀘벡 제이2알 2씨4 생 이아센트 불르바흐  
로히에 에스트 5340

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김용인

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 캐소드 재료 최적화 방법 및 향상된 전기화학적 특성을 가진 캐소드 재료

**(57) 요약**

본 발명은 식  $A_xM(XO_4)_y$ 의 화합물의 입자들로 이루어진 재료  $C-A_xM(XO_4)_y$ 에 관한 것이며, 상기 입자들은 이의 표면의 적어도 일부 상에서 열분해에 의해 증착된 탄소 증착물을 포함하며, A는 Li 단독 또는 10 원자% 이하의 Na 또는 K에 의해 부분적으로 대체된 Li를 나타내며; M은 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물 단독 또는 30 원자% 이하의 Mn, Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 금속에 의해 부분적으로 대체된, 및/또는 5 원자% 이하의 Fe(III)에 의해 부분적으로 대체된 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물을 나타내며;  $XO_4$ 는  $PO_4$  단독 또는 10 원자% 이하의  $SO_4$ ,  $SiO_4$  및  $MoO_4$ 로부터 선택된 적어도 하나의 그룹에 의해 부분적으로 대체된  $PO_4$ 를 나타내며; 상기 재료는 불순물로 존재하는 대략 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 가진다.

(72) 발명자

고티에 미셸

캐나다 케벡 제이5알 1이6 라 프레히 뤼 생 이니아  
스 237

라흐 톤스텐

캐나다 케벡 에이치2엘 4에이5 몬트리올 아파트명  
16 생 위베흐 3860

하베 나탈리

캐나다 케벡 에이치2제이 3제이6 몬트리올 뤼 드  
라 호슈 4526

파형 미셸

캐나다 케벡 제이3비 8티6 생 장 쉬흐 리슬리외 뤼  
모자흐 342

---

발레 알랭

캐나다 제이3엑스 2에이2 케벡 바레느 뤼 테 엉브  
헝 22

르블랑 빠뜨리끄

캐나다 제이4비 8케이 케벡 부셔빌 뤼 달자스 343

꼬동 프레데리끄

캐나다 에이치2에이 3케이5 케벡 몬트리올 뤼 몰송  
7181

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 금속 애노드, 캐소드 및 폴리머 전해질을 포함하는 배터리로,

캐소드는 식  $A_xM(XO_4)_y$ 를 가진 화합물의 입자들로 이루어진 C- $A_xM(XO_4)_y$  재료를 포함하며, 여기서 입자들은 이들의 표면의 적어도 일부 상에 탄소 증착물(C-)을 포함하고, 탄소 증착물은 분말이 아니며, 여기서:

- A는 Li 단독, 또는 Na 또는 K의 10% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된 Li를 나타내고;

- M은

a) Fe(II) 또는 Mn(II), 또는 이들의 혼합물, 또는

b) Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속들의 원자들의 30% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된 Fe(II) 또는 Mn(II), 또는 이들의 혼합물, 또는

c) Ni 또는 Co 이외의 하나 이상의 다른 원자가(aliovalent) 또는 동일 원자가(isovalent) 금속들의 10% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된 Fe(II) 또는 Mn(II), 또는 이들의 혼합물, 또는

d) Fe(III)의 5% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된 Fe(II) 또는 Mn(II), 또는 이들의 혼합물, 또는

e) b) 내지 d)의 임의의 조합

을 나타내며; 및

-  $XO_4$ 는  $PO_4$  단독, 또는  $SO_4$ ,  $SiO_4$  및  $MoO_4$ 로부터 선택된 적어도 하나의 그룹의 10% 몰 백분율 이하로 부분적으로 대체된  $PO_4$ 를 나타내고; 및

-  $0 < x \leq 2$  및  $0 < y \leq 2$ 이며, 계수 x 및 y는 산화물 착물의 전자중성을 확보하기 위해 독립적으로 선택되며,

상기 재료는 불순물로서 존재하는 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 가지며, 불순물로서 존재하는 칼슘은 C- $A_xM(XO_4)_y$  재료의 표면상에 존재하는 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

M은 Fe(II) 단독, 또는

a) Mn, Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속들의 30% 원자 백분율 이하, 또는

b) Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ta, Ge, La, Y, Yb, Sm, Ce, Cu, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, B, Ca 및 W로부터 선택된 하나 이상의 다른 원자가 또는 동일 원자가 금속들의 10% 원자 백분율 이하, 또는

c) Fe(III)의 5% 원자 백분율 이하, 또는

d) a) 내지 c)의 임의의 조합

으로 부분적으로 대체된 Fe(II)를 나타내는 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

탄소 증착물은 탄소 증착물이 존재하는 입자의 각각의 표면에 접착하는 균일한 증착물인 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

탄소 증착물은 재료의 총 중량에 대해 0.03중량% 내지 15중량%를 나타내는 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

불순물로서 존재하는 칼슘은 선택적으로 리튬을 함유하는 인산 칼슘의 형태인 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

$C-A_xM(XO_4)_y$  재료는  $C-LiFePO_4$ 인 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

$C-A_xM(XO_4)_y$  재료는 소립자들 및 소립자들의 덩어리들로 이루어진 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

소립자들의 크기는 10nm 내지 3 $\mu m$  범위이며, 덩어리들의 크기는 100nm 내지 30 $\mu m$  범위인 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

$C-A_xM(XO_4)_y$  재료는 5 $m^2/g$  내지 50 $m^2/g$ 의 비 표면을 가지는 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 10

제 7 항에 있어서,

소립자들의 크기는 1 $\mu m$  내지 5 $\mu m$  범위인 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 11

제 7 항에 있어서,

덩어리들의 크기는 1 $\mu m$  내지 10 $\mu m$  범위인 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,

$C-A_xM(XO_4)_y$  재료는 소립자들 및 소립자들의 덩어리들로 이루어지며, 소립자들은 1 $\mu m$  내지 5 $\mu m$  사이의 입자 크기 분포  $D_{50}$ 을 가지며, 덩어리들은 1 $\mu m$  내지 10 $\mu m$  사이의 입자 크기 분포  $D_{50}$ 을 가지는 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

캐소드는 전류 수집기를 형성하는 도체 기판상에 증착된 복합 재료의 필름으로 구성되며, 복합 재료는  $C-A_xM(XO_4)_y$  재료, 접합제 및 전자 전도성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

접합체는 산화 에틸렌으로부터 유도된 적어도 60%의 반복 단위  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 로 이루어지는 폴리머이며, 리튬 염이 선택적으로 용해되는 폴리머인 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 15

제 14 항에 있어서,

리튬 염이 존재할 때, 이 염은  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

재료가 불순물로서 존재하는 500ppm 미만 수준의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 17

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

재료가 불순물로서 존재하는 300ppm 미만 수준의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 18

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

재료가 불순물로서 존재하는 100ppm 미만 수준의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 하는 배터리.

### 청구항 19

리튬 금속 애노드, 캐소드 및 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 금속 폴리머(LMP) 기술 배터리의 전기화학적 특성을 개선하는 방법으로서, 캐소드는  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료를 포함하며, 방법은

상기  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료의 전구체들을 사용하여  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 제조하는 단계는 상기 전구체들에서 불순물로서 존재하는 칼슘의 수준을 측정하는 단계 및 불순물로서 존재하는 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 함유하는 전구체들을 선택하는 단계를 포함하여,  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료의 제조시,  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료가  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료의 표면상에 불순물로서 존재하는 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 가지며, 및

$\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료는 식  $\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ 를 가진 화합물의 입자들로 이루어지며, 여기서 입자들은 이들의 표면의 적어도 일부 상에 탄소 증착물( $\text{C}-$ )을 포함하고, 탄소 증착물은 분말이 아니며, 여기서:

- A는 Li 단독, 또는 Na 또는 K의 10% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된 Li를 나타내고;

- M은

a)  $\text{Fe}(\text{II})$  또는  $\text{Mn}(\text{II})$ , 또는 이들의 혼합물, 또는

b) Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속들의 원자들의 30% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된  $\text{Fe}(\text{II})$  또는  $\text{Mn}(\text{II})$ , 또는 이들의 혼합물, 또는

c) Ni 또는 Co 이외의 하나 이상의 다른 원자가(aliovalent) 또는 동일 원자가(isovalent) 금속들의 10% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된  $\text{Fe}(\text{II})$  또는  $\text{Mn}(\text{II})$ , 또는 이들의 혼합물, 또는

d)  $\text{Fe}(\text{III})$ 의 5% 원자 백분율 이하로 부분적으로 대체된  $\text{Fe}(\text{II})$  또는  $\text{Mn}(\text{II})$ , 또는 이들의 혼합물, 또는

e) b) 내지 d)의 임의의 조합

을 나타내며; 및

-  $\text{XO}_4$ 는  $\text{PO}_4$  단독, 또는  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  및  $\text{MoO}_4$ 로부터 선택된 적어도 하나의 그룹의 10% 몰 백분율 이하로 부분적으로

대체된  $\text{PO}_4$ 를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 20

제 19 항에 있어서,

제조하는 단계가 불순물로서 존재하는 500ppm 미만 수준의 칼슘을 함유하는 전구체들을 선택하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 21

제 19 항에 있어서,

제조하는 단계가 불순물로서 존재하는 300ppm 미만 수준의 칼슘을 함유하는 전구체들을 선택하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 22

제 19 항에 있어서,

제조하는 단계가 불순물로서 존재하는 100ppm 미만 수준의 칼슘을 함유하는 전구체들을 선택하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 23

제 19 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

$\text{C}-\text{A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$  재료는  $\text{C}-\text{LiFePO}_4$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 24

삭제

### 청구항 25

삭제

### 청구항 26

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 향상된 전기화학적 특성을 포함하는 캐소드 재료에 대한 최적화 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 향상된 전기화학적 특성을 갖는 재료에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리에 있는  $\text{LiCoO}_2$  충간 화합물은 매우 우수한 전기화학적 특성을 포함한다. 그러나, 제한된 양, 코발트의 가격 및 안전성 문제가 높은 저장 용량을 필요로 하는 응용분야에서 이런 리튬 이온 배터리의 일반적 사용을 방해한다. 리튬 및 전이 금속 산화물은 올리빈 동위원소 구조, 더욱 구체적으로 M은 철과 같은 금속일 수 있는  $\text{LiMPO}_4$  타입을 가진 재료들로 대체될 것이 제안되었다(US 5,910,382 및 US 6,514,640 비교). 완전히 충전된 캐소드 대 산소의 방출을 안정화하는 공유 P-O 결합 덕분에 따라서 안정성 문제는 해결되었다.

[0003]  $\text{LiFePO}_4$ 와 같은 특정 재료는  $\text{PO}_4$  다중음이온들은 공유결합을 한다는 사실로부터 기인하는 본질적으로 약한 전자 전도도에 의해 유발된 부최적 동역학을 가진다. 그러나, 이런 재료들의 표면상에 열분해 탄소의 박층의 사용(EP1049182, CA 2,307,119, US 6,855,273, US 6,962,666, US 7,344,659, US 7,457,018, WO 02/27823 및 WO 02/27824에 기술됨)이 높은 전력을 제공할 수 있는 높은 용량의 배터리 등급에서 전기전도성 열분해 탄소 증착

물(예를 들어, C-LiFePO<sub>4</sub>)을 가지는 인산염 제품의 개발과 판매를 가능하게 하였다. 인산 리튬 및 철의 특정한 경우에, 이 재료는 또한 Fe 양이온의 Mn, Ni, Co, Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ta, Ge, La, Y, Yb, Sm, B, Ce, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, Ca 및 W와 같으나 이에 제한되지 않는 금속 동일 원자가 또는 다른 원자가 양이온에 의한 부분 대체 또는 (US 6,514,640에 기술된 대로) 산소음이온 PO<sub>4</sub>의 SiO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub> 또는 MoO<sub>4</sub>에 의한 부분 대체에 의해 변형 될 수 있다.

[0004] C-LiFePO<sub>4</sub>의 특정한 경우에, 3.5V C-LiFePO<sub>4</sub> 캐소드 vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> 캐소드(사실 또한 리튬화 금속 폴리머(LMP) 기술 배터리를 위한 이상적인 후보)의 전위는 바나듐 산화물을 대체하기 위해 리튬 금속 애노드를 사용한다. 사실, 이런 배터리들은 리튬 염이 용해되는 이온 전도성 전해질로서 폴리에터 종류의 마른 폴리머를 사용하며, 이의 안정성의 전기화학적 범위(electrochemical window)는 약 4V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>이다. C-LiFePO<sub>4</sub>를 사용하면 우수한 사이클링 성능과 개선된 안정성을 제공하는 전기 자동차용 LMP 배터리를 설계하는 것을 가능하게 한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 표면상에 열분해 탄소의 증착물(특히 재료가 C-LiFePO<sub>4</sub>인 경우)을 포함하는 일단(bathces)의 리튬화 또는 부분 리튬화 산소음이온-기초 재료들은, 예를 들어, LMP 배터리의 특정한 경우에, 캐소드로 사용될 때 특히 이들의 전기화학적 특성들에 관한 특정한 문제들을 일으킨 것으로 생각되었다. 구체적으로, 이런 문제들은 비면적저항("ASI"로 불림)의 증가에 의해 먼저 확인되었고, 이런 증가는 배터리 성능에 불리하게 된다.

[0006] 이런 특정한 문제들은 본 발명자들이 이런 문제를 확인하고 해결하게 하는 R&D 프로젝트를 시작하게 하였다. 다양한 예시적이고 비 제한적인 일단의 C-LiFePO<sub>4</sub> 재료에 의한 여러 실험들 이후에, 본 발명자들은, 놀랍게도, LMP 배터리에서 ASI 증가가 낮은 수준의 칼슘-함유 불순물들의 존재와 관련이 있었다는 것을 알았다. 종래 기술의 문헌은 LMP 배터리들의 ASI에 대한 칼슘-함유 불순물들의 부정적 효과를 설명하거나 주장하지 않는다.

#### 과제의 해결 수단

[0007] 결과적으로, 본 발명은, 예를 들어, LMP 기술 배터리에서 캐소드로 사용될 때, 개선된 전기화학적 특성들을 제공하는 표면상에 열분해 탄소 증착물을 포함하는 리튬화 또는 부분 리튬화 산소음이온-기초 재료들에 관한 것이다.

[0008] 비 제한적인 양태에서, 본 발명은 또한 LMP 기술 배터리에서 상기한 재료를 포함하는 전극 및 이런 전극의 용도를 제안한다.

[0009] 비 제한적인 양태에서, 본 발명은 또한 식 A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>을 가진 화합물의 입자들로 이루어진 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> 재료를 제안하며, 입자들은 이의 표면의 적어도 일부 상에서 열분해에 의해 증착된 탄소 증착물을 포함하며, A는 Li 단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의 Na 또는 K에 의해 부분적으로 대체된 Li를 나타내며; M은 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물 단독 또는 30% 이하의 원자 백분율의 Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속에 의해 부분적으로 대체된, 및/또는 Ni 또는 Co 이외의 10% 이하의 원자 백분율의 하나 이상의 동일 원자가 또는 다른 원자가 금속에 의해 부분적으로 대체된, 및/또는 5% 이하의 원자 백분율의 Fe(III)에 의해 부분적으로 대체된 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물을 나타내며; XO<sub>4</sub>는 PO<sub>4</sub> 단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의 SO<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub> 및 MoO<sub>4</sub>로부터 선택된 적어도 하나의 그룹에 의해 부분적으로 대체된 PO<sub>4</sub>를 나타내며; 0<x≤2 및 0<y≤2, 계수 x 및 y는 산화물 치약의 전자중성을 확보하기 위해 독립적으로 선택되며; 상기 재료는 불순물로 존재하는 대략 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 가진다.

[0010] 다른 비 제한적인 양태에서, 본 발명은 또한 리튬화 금속 폴리머(LMP) 기술 배터리의 전기화학적 특성들을 개선하는 방법을 제안하며 배터리는 식 A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>을 가진 화합물의 입자들을 포함하는 리튬화 또는 부분 리튬화 산소음이온-기초 재료를 포함하며, 입자들은 이의 표면의 적어도 일부 상에 열분해에 의해 증착된 탄소를 포함하며, A는 Li 단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의 Na 또는 K에 의해 부분적으로 대체된 Li를 나타내며; M은 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물 단독 또는 30% 이하의 원자 백분율의 Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속에 의해 부분적으로 대체된, 및/또는 Ni 또는 Co 이외의 10% 이하의 원자 백분율의 하나 이상의 동일 원자

가 또는 다른 원자가 금속에 의해 부분적으로 대체된, 및/또는 5% 이하의 원자 백분율의 Fe(III)에 의해 부분적으로 대체된 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물을 나타내며;  $XO_4$ 는  $PO_4$  단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의  $SO_4$ ,  $SiO_4$  및  $MoO_4$ 로부터 선택된 적어도 하나의 그룹에 의해 부분적으로 대체된  $PO_4$ 를 나타내며;  $0 < x \leq 2$  및  $0 < y \leq 2$ , 계수 x 및 y는 산화물 착물의 전자중성을 확보하기 위해 독립적으로 선택되며; 상기 방법은 (i) (a) 식  $A_xM(XO_4)_y$ 을 가진 화합물의 입자들을 포함하는 리튬화 또는 부분 리튬화 산소음이온-기초 재료, (b) 식  $A_xM(XO_4)_y$ 을 가진 화합물의 입자들을 포함하는 리튬화 또는 부분 리튬화 산소음이온-기초 재료(입자들은 이의 표면의 적어도 일부 상에 열분해에 의해 증착된 탄소를 포함한다) 또는 (c) (a) 또는 (b)의 전구체들로부터 존재하는 칼슘의 수준을 측정하는 단계; 및 (ii) 불순물로서 존재하는 대략 1000ppm 미만, 바람직하게는 대략 500ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 300ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 수준의 칼슘을 함유하는 재료 (a), (b) 또는 전구체 (c) 중에서 선택하는 단계를 포함한다.

[0011] 한 실시태양에서, 상기한 방법은, 재료의 합성 동안 및(또는) 세정 단계 동안, 다소 석회질인 물의 사용을 포함하여 불순물로서  $C-A_xM(XO_4)_y$  생성물에 존재하는 칼슘의 수준은 대략 1000ppm 미만, 바람직하게는 대략 500ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 300ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만일 것이다.

[0012] 한 실시태양에서, 탄소 필름은 분말 모양이 아닌 균일하고, 접착성인 증착물이다. 탄소 필름은 재료의 총 중량과 비교하여 대략 0.03중량% 내지 대략 15중량%, 바람직하게는 대략 0.5중량% 내지 대략 5중량%를 차지한다. 한 실시태양에서, 본 발명의 재료는, 캐소드용 재료로 사용될 때,  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  결합의 특징을 나타내는 대략 3.4-3.5V vs.  $Li^+/Li^0$ 의 적어도 충전/방전 평탄부분(charge/discharge plateau)을 제공한다.

[0013] 다른 비 제한적인 양태에서, 본 발명은 열 처리에 의한  $C-LiMPO_4$ 의 합성을 위한, 수화가능한  $MPO_4$  재료를 제안하며, 이 재료는 불순물로서 존재하는 대략 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 가지며, M은 Fe(II)의 적어도 70% 원자 백분율을 차지하는 금속이다. 한 실시태양에서, 열 처리에 의한  $C-LiMPO_4$ 의 합성을 위한  $MPO_4$  재료는 불순물로서 존재하는 대략 500ppm 미만, 바람직하게는 대략 300ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 수준의 칼슘을 특징으로 한다.

[0014] 다른 비 제한적인 양태에서, 칼슘을 포함하는 불순물은  $MPO_4$  재료의 표면상에 필수적으로 존재한다.

[0015] 한 구체적인 실시태양에서, M은 Fe(II)를 나타내며, 열 처리에 의한  $C-LiFeO_4$ 의 합성을 위한, 수화가능한,  $FePO_4$  재료는 불순물로서 존재하는 대략 1000ppm 미만, 바람직하게는 대략 500ppm 미만, 바람직하게는 대략 300ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 수준의 칼슘을 특징으로 한다.

[0016] 다른 비 제한적인 양태에서, 칼슘을 포함하는 불순물은  $FePO_4$  재료의 표면상에 필수적으로 존재한다.

[0017] 본 발명의 이런 양태들과 다른 특징들은 본 발명의 특정 실시태양들의 다음 설명을 검토함으로써 기술분야의 전문가에게 명백해질 것이다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명의 내용 중에 포함되어 있다.

### 도면의 간단한 설명

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 여러 실험들에 따라, 발명자들은, 놀랍게도 LMP 배터리들에서 ASI의 증가가 칼슘-함유 불순물들의 존재와 관련이 있다는 것을 관찰하였다.

[0020] 이런 개념의 한 비 제한적인 실시태양에서, 발명자들은 고체상 열 처리에 의해 합성된  $C-LiFePO_4$ 를 사용하였다. 이런 고체상 열 처리는 Li, Fe 및  $PO_4$ 의 원료들을 유기 화합물과 혼합하는 단계로 이루어진다. 더욱 구체적으로, 탄산리튬( $Li_2CO_3$ ), 인산철( $FePO_4$ ) 및 폴리머는 혼합된 후 회전 가마에서 환원 분위기에서 가열되고,

가마로부터 나오자마자, C-LiFePO<sub>4</sub> 캐소드 재료가 얻어진다. 이런 구체적인 실시예에서, 발명자들은 불순물로서 존재하는 칼슘의 기원은 제 1 재료 FePO<sub>4</sub>로부터인 것으로 관련지었는데, 이는 수성 매질에서 용해도가 나쁜 칼슘-함유 불순물들, 특히 인산칼슘 또는 탄산칼슘을 함유할 수 있기 때문이다. 이런 칼슘-함유 불순물들은 C-LiFePO<sub>4</sub> 생성물에서 결국 발견된다.

[0021] 이런 비 제한적인 실시태양에서, 본 발명자들은 LMP 배터리들의 사이클링 동안 ASI의 증가를 관찰하였다. 일단의 C-LiFePO<sub>4</sub>는 단지 불순물로서 존재하는 소량, 즉, 화학적 미세분석(플라즈마 건 등)에 의해 측정된 대로 단지 수백 ppm의 칼슘을 함유하였다. 이런 놀라운 효과에 대한 설명을 할 수 있으며, 이것이 본 발명에 대한 제한요소가 되지 않는다. 특정한 일단의 FePO<sub>4</sub>의 제조 동안에, 합성 동안 및/또는 세척 단계 동안 석회수를 사용하는 것이 가능하며 이것이 생성물 C-LiFePO<sub>4</sub>을 합성하기 위한 원료로 사용된 FePO<sub>4</sub>의 표면상에 나쁜 수용성의 칼슘염, 특히 탄산 칼슘 및 인산 칼슘(예를 들어, CaHPO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, 등)의 증착물을 생성한다. 불순물로서 존재하는 이런 칼슘은 C-LiFePO<sub>4</sub>의 표면상에 완전히 또는 부분적으로, 예를 들어, 리튬을 포함하거나 포함하지 않을 수 있는 인산 칼슘의 형태이나 이에 제한되지 않는 형태로 발견된다고 추측할 수 있다. 불순물로서 존재하는 칼슘을 함유하는 C-LiFePO<sub>4</sub>의 표면의 XPS 분석은 재료의 표면상에서 이의 존재를 확인시켰다.

[0022] LMP 기술에서 불순물로서 칼슘의 존재의 유해한 효과들의 관찰은, 액체 전해질과 반대로, 전해질과 캐소드 사이의 이온 전달을 제한하는 계면의 형성을 수반하는 전해질의 매우 강한 점도에 의해 설명될 수 있다. 또한, 폴리에터를 기초로 한 폴리머 전해질은 용매로서 강한 정전용량을 가지기 때문에, 본 발명에 대한 어떠한 방식으로도 제한이 되지 않으며, 칼슘 기초 불순물들은 서로 작용하거나 적어도 부분적으로 용해된다고 생각될 수 있다. 이런 효과는 LMP 배터리들에서 전해질로서 현재 사용되는 비스(트라이플루오로-메테인-설폰일)이미드("LiTFSI")의 리튬 염을 사용함으로써 강화될 수 있으며, 사실상, TFSI 음이온은 칼슘과 같은 2가 양이온을 포함하는 용액에 여러 양이온을 흡수할 수 있다. 폴리머 전해질은, 비결정 구조, 즉, 무조직 구조를 갖는 경우, 염을 분리하고 용해할 수 있는 유일한 구조인 도체이다. 임의의 결정 성장 프라이머는 폴리머의 결합 에너지의 증가를 일으킬 것이며 재료의 이온 전도성에 유해한 결과들을 가진다. 이런 비결정 구조는 유리전이온도 T<sub>g</sub>보다 높은 온도에 놓게 함으로써만 얻어지며, 따라서 유리전이온도는 가능한 한 최저이어야 한다. T<sub>g</sub>의 값은 폴리머에서 염용해물의 양 및 소정의 음이온에 대한 양이온의 성질에 따라, 변할 수 있다. 따라서 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>의 표면상에 존재하는 2가 칼슘을 포함하는 불순물은 전해질과의 계면에서 전해질의 유리전이온도를 국소적으로 증가시킬 수 있어서, 미세결정으로 정의된 화합물들은 높은 용융점에서 형성되어 계면들의 저항을 증가시키고 따라서 ASI를 증가시킨다.

[0023] 이것이 한 구체적인 실시태양에서, 본 발명의 방법이 재료들의 합성 및(또는) 세척 단계 동안, 다소 석회질인 물의 사용을 포함하는 이유이며 그 결과 불순물로서 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> 생성물에 존재하는 칼슘의 수준은 대략 1000ppm 미만, 바람직하게는 대략 500ppm 미만, 더욱 바람직하게는 대략 300ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만일 것이다. 이 분야의 전문가는 어떠한 추가의 노력 없이 약한 석회질 또는 석회질이 아닌 물을 얻을 수 있을 것이다.

[0024] 따라서 본 발명에 보고된 여러 실험들의 목적은 대체로 유사한 일단의 C-LiFePO<sub>4</sub>을 사용하는 배터리들 성능에 예상치 못한 저하의 원인을 확인하고 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>를 함유하는 리튬화 금속 폴리머 기술 배터리들을 위한 최적화된 화합물을 확인하는 것이었다.

[0025] 한 구체적인 실시태양에서, "C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> 재료"로서 이 설명에서 메모리로 지정된 본 발명의 재료는 올리빈 구조를 가지며 이의 표면의 적어도 일부 상에 열분해에 의해 증착된 탄소를 지니는 식 A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>을 가지는 화합물의 입자들로 구성되며,

[0026] - A는 Li 단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의 Na 또는 K에 의해 부분적으로 대체된 Li를 나타내며;

[0027] - M은 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물 단독 또는 30% 이하의 원자 백분율의 Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속에 의해 부분적으로 대체된, 및/또는 Ni 또는 Co 이외의 10% 이하의 원자 백분율의 하나 이상의 동일 원자가 또는 다른 원자가 금속에 의해 부분적으로 대체된, 및/또는 5% 이하의 원자 백분율의 Fe(III)에 의해 부분적으로 대체된 Fe(II) 또는 Mn(II) 또는 이의 혼합물을 나타내며;

[0028] -  $XO_4$ 는 산소음이온이며  $PO_4$  단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의  $SO_4$ ,  $SiO_4$  및  $MoO_4$ 로부터 선택된 적어도 하나의 그룹에 의해 부분적으로 대체된  $PO_4$ 를 나타내며;

[0029] -  $0 < x \leq 2$  및  $0 < y \leq 2$ , 계수 x 및 y는 산화물 착물의 전자중성을 확보하기 위해 독립적으로 선택된다;

[0030] 상기 재료는 불순물로 존재하는 대략 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0031] 한 구체적인 실시태양에서, 상기 재료  $C-A_xM(XO_4)_y$ 는 불순물로서 존재하는 대략 500ppm 미만, 바람직하게는 대략 300ppm 미만 및 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 함량의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0032] 제 2 구체적인 실시태양에서, 본 발명의 재료  $C-A_xM(XO_4)_y$ 는 올리빈 구조를 가지며 이의 표면의 적어도 일부 상에 열분해에 의해 증착된 탄소를 지니는 식  $A_xM(XO_4)_y$ 을 가지는 화합물의 입자들로 구성되며,

[0033] - A는 Li 단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의 Na 또는 K에 의해 부분적으로 대체된 Li를 나타내며;

[0034] - M은 Fe(II) 단독 또는 Mn, Ni 및 Co로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속들의 30% 이하의 원자 백분율의 원자들로 대체된 및/또는 10% 이하의 원자 백분율의 Mg, Mo, Nb, Ti, Al, Ta, Ge, La, Y, Yb, Sm, Ce, Cu, Hf, Cr, Zr, Bi, Zn, B, Ca 및 W로부터 선택된 하나 이상의 동일 원자가 또는 다른 원자가 금속에 의해 부분적으로 대체된 및/또는 5% 이하의 원자 백분율의 Fe(III)에 부분적으로 대체된 Fe(II)를 나타내며;

[0035] -  $XO_4$ 는 산소음이온이며  $PO_4$  단독 또는 10% 이하의 원자 백분율의  $SO_4$ ,  $SiO_4$  및  $MoO_4$ 로부터 선택된 적어도 하나의 그룹에 의해 부분적으로 대체된  $PO_4$ 를 나타내며;

[0036] -  $0 < x \leq 2$  및  $0 < y \leq 2$ , 계수 x 및 y는 산화물 착물의 전자중성을 확보하기 위해 독립적으로 선택된다;

[0037] 상기 재료는 불순물로 존재하는 대략 1000ppm 미만 수준의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0038] 한 구체적인 실시태양에서, 상기 재료  $C-A_xM(XO_4)_y$ 는 불순물로서 존재하는 대략 500ppm 미만, 바람직하게는 대략 300ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 함량의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0039] 제 3 구체적인 실시태양에서, 재료  $C-A_xM(XO_4)_y$ 는 올리빈 구조를 가지며 이의 표면의 적어도 일부 상에 열분해에 의해 증착된 탄소를 지니는 식  $LiMPO_4$ 를 가진 화합물의 입자들로 구성된  $C-LiMPO_4$ 이며, M은 적어도 70% 원자 백분율의 Fe(II)를 나타내며 불순물로서 존재하는 대략 1000ppm 미만, 바람직하게는 대략 500ppm 미만, 바람직하게는 대략 300ppm 미만 및 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 함량의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0040] 제 4 구체적인 실시태양에서, 재료  $C-A_xM(XO_4)_y$ 는 올리빈 구조를 가지며 이의 표면의 적어도 일부 상에 열분해에 의해 증착된 탄소를 지니는 식  $LiFePO_4$ 를 가진 화합물의 입자들로 구성된  $C-LiFePO_4$ 이며, 불순물로서 존재하는 대략 1000ppm 미만, 바람직하게는 대략 500ppm 미만, 바람직하게는 대략 300ppm 미만 및 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 함량의 칼슘을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명에 따른 재료의 불순물로서 존재하는 칼슘의 수준은, 예를 들어, 호리바 사이언티픽 컴퍼니로부터의 ICP 분광계와 같은 화학적 미세분석(유도 결합 플라즈마 분광계 등)을 수행하는 것을 가능하게 하는 산업계에서 현재 사용된 장비, 특히 플라즈마 건을 사용하여 측정될 수 있다. 분석은 주로 습식 미네랄화, 샘플 산 용해로 이루어지며, 그런 후에 얻은 용액이 에어로졸의 형태로 플라즈마 속으로 주입된다. 다른 원소들의 수준은 이후에 광학 방출 분광계 또는 질량분광계를 기초로 탐지기들을 사용하여 측정한다.

[0042] 본 발명에 따른 재료의 특성들은 Fe를 부분적으로 대체하기 위해 원소(들)를 적절하게 선택함으로써 적합하게 될 수 있다. 예를 들어, 산화물 착물이 식  $LiFe_{1-(x+y)}M'_{x}M''_{y}PO_4$ 을 가지는 재료에서, Mn, Ni 및 Co로부터의 M'의 선택이 캐소드 재료의 방전 전위를 조절하는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, Mg, Mo, Nb, Ti, Al, B, Zr, Ca 및 W로부터의 M''의 선택은 캐소드 재료의 동역학 성질들이 조절되게 할 수 있다.

[0043] 본 발명의 재료들 중에서, 산화물 착물  $A_xM(XO_4)_y$  식  $LiFe_{1-(x+y)}M'_{x}M''_{y}PO_4$ ,  $x+y \leq 0.3$ 을 가지는 것들이 특히 바람직하다.

[0044] 본 발명의 내용 내에서, "입자들"이라는 표현은 소립자들 또는 소립자들로 구성된 덩어리를 뿐만 아니라 소위 제 2 입자들을 포함한다. 소립자들의 크기는 바람직하게는 10nm 내지  $3\mu m$ 이어야 한다. 덩어리 입자들의 크기는 바

람직하게는 100nm 내지 30 $\mu$ m이어야 한다. 이런 입자 크기 및 탄소 증착물의 존재는 재료에 비 상승표면 (specific raised surface)을 제공하며, 이는 통상적으로 5 내지 50m<sup>2</sup>/g이다.

[0045] 본 발명의 한 특정 실시태양에서, 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>는 마이크론 크기, 주로 대략 1 $\mu$ m 초과 및 바람직하게는 대략 1 $\mu$ m 내지 대략 5 $\mu$ m의 제 1 입자들로 구성된다. 제 2 입자들의 크기는 바람직하게는 1 $\mu$ m 내지 대략 10 $\mu$ m이어야 한다.

[0046] 본 발명의 다른 특정 실시태양에서, 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>는 대략 1 $\mu$ m 내지 대략 5 $\mu$ m 사이의 입자 크기 D<sub>50</sub>의 분포를 가진 제 1 입자들로 구성되어 제 2 입자들의 분포 크기 D<sub>50</sub>은 대략 1 $\mu$ m 내지 대략 10 $\mu$ m이다.

[0047] 본 발명의 다른 특정 실시태양에서, 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>는 소립자들의 크기가 10nm 내지 3 $\mu$ m이며 덩어리 입자들의 크기가 100nm 내지 30 $\mu$ m이다.

[0048] 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>는 여러 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 열수 처리(WO 05/051840 비교), 고체상 열 처리(WO 02/027823 및 WO 02/027824 비교) 또는 용융(WO 05/062404 비교)에 의해 얻어질 수 있다.

[0049] 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>에 대한 합성의 한 바람직한 방식에서, 합성은 다음 화합물 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 원료들로부터 필요한 비율로 균형잡힌, 열역학적 및 동역학적 혼합물을 기체 분위기 속에 넣음으로써 반응을 일으켜 실행된다:

[0050] a) A를 구성하는 원소(들)의 화합물들의 하나 이상의 원료;

[0051] b) M을 구성하는 원소(들)의 화합물들의 하나 이상의 원료;

[0052] c) 원소(들) X의 원료 화합물;

[0053] d) 산소에 대한 원료 화합물; 및

[0054] e) 도체 탄소의 원료 화합물.

[0055] 합성은 A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub> 형태의 화합물을 구성하는데 바람직한 원자가의 정도에 전이 금속의 산화 상태를 설정하기 위해서 기체 분위기의 조성물, 합성 반응의 온도 및 다른 원료 화합물들 a), b), d) 및 e)에 대해 원료 화합물 c)의 수준을 제어하면서 가마에서 연속적으로 수행되며 상기 방법은 화합물 열분해 단계 e)를 포함한다.

[0056] 이런 실시태양에서, 최적의 조건하에서, 역류를 순환하는 기체 흐름 및 고체 생성물들의 흐름, 가마를 빠져나오자마자 회수한 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>는 대략 200ppm 미만의 물을 함유한다.

[0057] 합성의 한 특정한 방식에서, 원료 화합물 a)는, 예를 들어, 산화 리튬 또는 수산화 리튬, 탄산 리튬, 중성 인산염 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 산성 인산염 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 리튬의 오르쏘실리케이트, 메타실리케이트 또는 폴리실리케이트, 황산 리튬, 옥살산 리튬 및 아세트산 리튬 및 이들의 임의의 것의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 리튬 화합물이다. 원료 화합물 b)는, 예를 들어, 산화철(III) 또는 자철광, 3가 인산 철, 인산 수산화 철 및 인산 수산화 리튬 또는 3가 질산 철, 인산 철, 수화되거나 되지 않은 남철광, Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 아세트산 철((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Fe), 황산 철(FeSO<sub>4</sub>), 옥살산 철, 인산 철 및 암모늄(NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub>) 및 이들의 임의의 것의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 철 화합물이다. 원료 화합물 c)는 인산 및 이의 에스터, 중성 인산염 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 산성 인산염 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 모노- 또는 다이-인산 암모늄, 3가 인산 철, 인산 망간 및 암모늄(NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub>)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 인 화합물이다. 모든 이런 화합물들은 또한 산소의 원료이며 이들 중 어떤 것들은 Li, Fe 및 P 중에서 적어도 2개 원소의 원료들이다. 산화물 착물 A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>의 입자들의 표면상의 탄소의 증착물은 원료 화합물 e)의 열분해에 의해 얻어진다. 화합물 e)의 열분해는 화합물 A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>를 형성하기 위해 화합물 a) 내지 d)의 합성 반응과 동시에 수행될 수 있다. 또한 화합물 e)의 열분해는 합성 반응 다음 단계에서 수행될 수 있다.

[0058] 산화물 착물 입자들 A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>의 표면상의 전도성 탄소의 층의 증착물은 매우 다양한 범위일 수 있는 원료 화합물 e)의 열분해에 의해 얻을 수 있다. 적절한 원료 화합물은 액체 또는 기체 상태인 화합물, 액체 용매에서 용액의 형태로 사용될 수 있는 화합물 또는 열 분해의 과정 동안 액체 또는 기체 상태가 되는 화합물이며, 따라서, 원료 화합물은 산화물 착물 입자들에 의해 다소 완전히 덮일 수 있다.

[0059] 원료 화합물 e)는, 예를 들어, 액체, 고체 또는 기체 탄화수소 및 이들의 유도체(특히 타르 또는 페치와 같은 폴리사이클릭 방향족 종들), 페닐렌 및 이들의 유도체, 다가 화합물(예를 들어 당 및 탄화수소 및 이들의 유도체), 폴리머, 셀룰로오스, 전분 및 이들의 에스터 및 에터 및 이들의 임의의 것의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 폴리머들의 예로서, 폴리올레핀뿐만 아니라 폴리부타디엔, 폴리바이닐 알코올, 폴리바이닐 부티랄, 페놀의 응축 생성물(및 알데히드 반응을 통해 얻은 것들을 포함), 푸르푸릴 알코올, 스티렌, 다이바이닐벤젠, 나프탈렌, 페닐렌, 아크릴로나이트릴 및 바이닐 아세테이트로부터 유도된 폴리머를 언급할 수 있다.

[0060] 화합물 e)가 CO 또는 기체 탄화수소일 때, 유리하게는 전구체 a) 내지 c)의 적어도 하나에 존재하는 전이 금속 원소 또는 전구체 혼합물에 첨가된 전이 금속 화합물에 의해 촉매작용을 받아 불균화 반응이 일어난다.

[0061] 원료 화합물 e)가 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌, 부테인, 1,3 부타디엔, 또는 1-부텐과 같은 기체 또는 기체 혼합물일 때, 열 분해는, 바람직하게는 불활성 캐리어 기체의 존재하에서, 대략 100 내지 대략 1300°C의 온도 및 더욱 구체적으로 대략 400 내지 대략 1200°C의 온도에서 오븐에서 크래킹에 의해 실행된다(예를 들어 US 2002/195591 및 US 2004/157126 비교).

[0062] 탄소 증착은 JP 2006-302671에 기술된 대로 탄화수소로부터의 CVD에 의해 수행될 수 있다.

[0063] 합성의 한 특정 방식에서, 재료 C-LiFePO<sub>4</sub>는 인산 철(FePO<sub>4</sub>), 탄산 리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 및 유기 탄소 원료 화합물로부터 고체상 열처리에 의해 제조된다.

[0064] 본 발명에 따른 재료 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>는 금속 리튬 애노드 및 가소화될 수 있거나 되지 않는 고체 폴리머 전해질을 사용하는, 리튬화 금속 폴리머 기술 배터리(LMP)에서 캐소드로서 특히 유용하다.

[0065] 한 구체적인 실시태양에서, 캐소드는 바람직하게는 포집기에 사용된 복합 재료로 구성되며, 복합 재료는 C-A<sub>x</sub>M(XO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>, 접합제로서 염화되거나 되지 않을 수 있는 폴리머 용매(바람직하게는 전해질 용매는 폴리머로 제조될 것이다) 및 전자 전도를 선호하는 재료를 포함한다. 전자 전도를 선호하는 재료는 램프블랙(lampblack)(케친블랙(Ketjenblack 등), 흑연, 탄소 섬유(예를 들어, 탄소 나노튜브 또는 VGCF 탄소 섬유(증기 성장 탄소 섬유)의 형태)를 포함하는 그룹으로부터 유리하게 선택되며 탄소 나노튜브와 그래핀의 성장은 기체상에서 실행된다.

[0066] 폴리머 용매는 폴리에터 단편들을 포함하는 폴리머들 중에서 유리하게 선택되며, 이 폴리머에 리튬 염을 용해하면 고체 폴리머 전해질을 제조하는 것이 가능하다. 전해질을 형성하기 위해 본 발명의 내용 안에서 사용될 수 있는 폴리에터의 예로서, 폴리(산화 에틸렌) 및, 산화 에틸렌과 적어도 하나의 치환된 옥시렌으로부터 얻어지며 산화 에틸렌으로부터 유도된 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-의 적어도 60% 반복 단위(recurrent unit)를 포함하는 코폴리머를 언급할 수 있다. 치환된 옥시렌으로부터 유도된 반복 단위는 -O-CH<sub>2</sub>-CHR- 단위(옥시렌 CH<sub>2</sub>-CHR-O의 유도체)로부터 유도될 수 있으며 여기서 R은 바람직하게는 1 내지 16개 탄소 원자를 가진 라디칼 알킬, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개 탄소 원자를 가진 라디칼 알킬로부터 선택된 라디칼 알킬이다. 치환된 옥시렌으로부터 유도된 반복 단위는 -O-CH<sub>2</sub>-CHR'- 단위(옥시렌 CH<sub>2</sub>-CHR'-O의 유도체)로부터 유도될 수 있으며 R'은 라디칼 중합을 할 수 있는 그룹이다. 상기 그룹은 이중 결합을 포함하는, 예를 들어, 바이닐 알릴, 바이닐벤질 또는 아크릴로일 그룹들로부터 선택될 수 있다. 이런 그룹들의 예로서, 식 CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-(O-CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, 1 < q < 6 및 P = 0 또는 1, 또는 식 CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-(OCH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, 0 < x+y < 5 및 p = 0 또는 1을 가진 그룹을 언급할 수 있다. 본 발명에서 유용한 폴리에터는 여러 치환된 옥시렌으로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다. 한 실시태양에서, 본 발명에 따라 사용된 폴리에터는 치환기들이 중합 기능을 포함하는 적어도 하나의 치환된 옥시렌으로부터 유도된 반복 단위로 이루어진다. 예로서, 알릴 글리시딜 에터를 언급할 수 있다.

[0067] 폴리머 전해질은, 예를 들어, 폴리머 용매 및 폴리머 비 용매 및/또는 폴리머 용매에 적어도 부분적으로 용해가능한 폴리머의 혼합물이나 이에 제한되지 않는 폴리머들의 혼합물로 구성될 수 있다(FR 2,881,275 및 WO 2009/079757 비교).

[0068] 한 특정 실시태양에서, 리튬 염은 LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiC<sub>4</sub>BO<sub>8</sub>, Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, Li[(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub>], LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F) 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 중에서 구체적으로 선택될 수 있다.

[0069] 이렇게 형성된 폴리머 전해질은 30중량% 이하의 액체 용매, 가소제 또는 저 분자량 폴리머에 의해 선택적으로 가소화될 수 있다.

[0070] 캐소드의 용량은 현재 캐소드의 표면의  $\text{cm}^2$  당 전기활성재료의 mg으로 표현된다.

[0071] 캐소드는 불순물로서 존재하는 대략 1000ppm 미만, 바람직하게는 대략 500ppm 미만, 바람직하게는 대략 300ppm 미만, 더욱더 바람직하게는 대략 100ppm 미만 수준의 칼슘을 가지는 본 발명으로부터의 재료  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ 로 형성된다.

[0072]  $\text{C-LiFePO}_4$  재료 및 M이 Mn, Nb 또는 Mg에 의해 부분적으로 대체된 적어도 70% 원자 백분율의 Fe를 나타내는  $\text{C-LiMPO}_4$  재료가 캐소드의 활성 재료로서 특히 바람직하다.

[0073] 상기 내용은 본 발명의 원리들의 설명으로 생각된다.

[0074] 또한, 여러 변형과 변화가 본 발명의 분야의 전문가에게 명백할 수 있듯이, 본 발명을 도시되고 설명된 정확한 실시예들 및 실시태양들에 제한하는 것은 바람직하지않으며, 결과적으로 모든 적절한 동일한 변형들은 본 발명의 범위에 연결되는 것으로 생각될 수 있다.

[0075] 실시예들

[0076] 본 발명에 따른 방법은 불순물로서 존재하는 매우 낮은 수준의 칼슘이 리튬화 금속 폴리머 기술 배터리에서 캐소드의 재료로서 사용된 재료  $\text{C-A}_x\text{M}(\text{XO}_4)_y$ 의 성능에 대한 유리한 효과를 가진다는 것을 보이기 위해서, 종래의 기술들과 비교하는 방식으로 실행되었다.

[0077] 실시예 1: 고체상 열 방법에 의한  $\text{C-LiFePO}_4$ 의 합성

[0078]  $\text{FePO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (1 몰)과  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1 몰, 순도의 수준: 99.9%), 및 50% 산화 에틸렌을 함유하는 5% 폴리에틸렌-블럭-폴리(에틸렌 글리콜)을 함유하는 혼합물을 제조하고 아이소프로필 알코올 속에 주입하고 대략 10시간 동안 교반한 후, 용매를 제거한다. 이렇게 얻은 재료에서, 폴리머는 인산염과 탄산염 입자들을 함께 보유한다.

[0079] 혼합물을 2시간 동안 700°C에서 질소의 흐름하에서 처리하여, 배터리 등급  $\text{C-LiFePO}_4$  재료를 얻었고, 그런 후에 100°C에서 진공 건조하고 최종 재료를 아르곤 분위기에서 글로브 박스에 저장하고 이슬점을 90°C로 설정하였다. 재료는  $13.4\text{m}^2/\text{g}$ 의 비 표면과 1.7중량%의 탄소 수준을 가진다.

[0080] 이런 합성은 칼슘으로서 약간의 불순물을 함유하는 선택된 일단의  $\text{FePO}_4$ 로 반복하며, 아래 표는 최종  $\text{C-LiFePO}_4$  생성물에서 미세분석(플라즈마 건)에 의해 측정된 칼슘(Ca) 수준을 제공한다.

표 1

$\text{C-LiFePO}_4$ 샘플	$\text{C-LiFePO}_4$ 에서 Ca 수준(ppm)
A	52
B	260
C	1100
D	3200

[0082] 이런 합성들은 Fe(II)가 마그네슘(Mg) 및 망간(Mn)에 대해 5% 원자 백분율로 대체되며 불순물로서 존재하는 칼슘을 함유하는 일단의  $\text{FePO}_4$ 로 반복하였다. 아래 표는 최종  $\text{C-LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$  및  $\text{C-LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$  생성물에서 미세분석(플라즈마 건)에 의해 측정된 칼슘(Ca) 수준을 제공한다.

표 2

샘플 $\text{C-LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$	$\text{C-LiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 에서 Ca 수준(ppm)	샘플 $\text{C-LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$	$\text{C-LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ 에서 Ca 수준(ppm)
A-Mg	45	A-Mn	66
B-Mg	320	B-Mn	300
C-Mg	1200	C-Mn	1050
D-Mg	2950	D-Mn	3050

[0084] 실시예 2: 리튬화 금속 폴리머 배터리들의 제조

[0085] 이런 실시예의 다른 조립된 배터리들에서, 캐소드들은 실시예 1에서 얻은 C-LiFePO<sub>4</sub> 캐소드 재료들로 형성한다. LMP 배터리들을 다음 작업 방식에 따라 제조하였다. 2.06g의 C-LiFePO<sub>4</sub>, 100,000의 분자량을 가진 1.654g의 폴리(산화 에틸렌) 및 334mg 케친블랙 탄소 분말(아크조-노벨에 의해 공급)을 지르콘 볼을 가진 튜뷸라® 혼합기를 사용하여, 아세토나이트릴에, 1시간 동안 조심스럽게 혼합하였다. 이렇게 얻은 혼합물을 가드너® 장치를 사용하여, 탄화 코팅(액소팩 어드밴스 코팅™에 의해 공급)을 가진 알루미늄 호일의 시트 상에 놓고, 중착된 필름을 12시간 동안 80°C에서 진공 건조한 후, 글로브 박스에 저장하였다. 캐소드는 4mg/cm<sup>2</sup>의 C-LiFePO<sub>4</sub>를 함유하였다.

[0086] 배터리 A1, B1, C1 및 D1("버튼" 타입 배터리)을 조립하고 캐소드로서 이런 인산염, 애노드로서 리튬 금속 필름 및 30중량%의 LiTFSI(3M사에 의해 공급)를 함유하는 폴리(산화 에틸렌) 필름을 함유하는 코팅을 가진 알루미늄 호일의 탄화 시트를 사용함으로써 샘플 A, B, C 및 D의 각각에 대해 글로브 박스에 밀봉하였다.

[0087] 배터리 A1, B1, C1 및 D1을 2 내지 3.8 볼트 vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> 80°C에서 C/4의 체제에서 내부정전 사이클링 (intentiostatic cycling)을 받게 하였다. ASI는 사용된(이 경우 1초) 전류 중단 방법에 의해 C/4 체제에서 방전의 시작시 및 5<sup>th</sup> 및 100<sup>th</sup> 사이클에서 측정하였다. 아래 표에 나타낸 결과들(Ohm cm<sup>2</sup>의 ASI)은 리튬화 금속 폴리머 기술 배터리에서 캐소드로서 사용된 C-LiFePO<sub>4</sub>에서 불순물로서 존재하는 칼슘의 유해한 역할을 확인시킨다.

표 3

C-LiFePO <sub>4</sub> 샘플	ASI 5 <sup>th</sup> 사이클	ASI 100 <sup>th</sup> 사이클
A	161	164
B	162	195
C	161	302
D	163	604

[0088] A1-Mg, B1-Mg, C1-Mg, 및 D1-Mg 배터리 및 각각 A1-Mn, B1-Mn, C1-Mn, 및 D1-Mn("버튼" 타입 배터리)을 조립하고 캐소드로서 이런 인산염, 애노드로서 리튬 금속 필름 및 30중량%의 LiTFSI(3M사에 의해 공급)를 함유하는 폴리(산화 에틸렌) 필름을 함유하는 코팅을 가진 알루미늄 호일의 탄화 시트를 사용함으로써 A-Mg, B-Mg, C-Mg, 및 D-Mg 샘플 및 각각 A-Mn, B-Mn, C-Mn, 및 D-Mn의 각각에 대해 글로브 박스에 밀봉하였다.

[0089] 이런 배터리들은 A1, B1, C1 및 D1 배터리와 동일한 특징을 나타내었고, ASI의 유사한 증가는 불순물로서 존재하는 칼슘의 양과 관련하여 볼 수 있다.

[0090] 비록 본 발명은 이의 특정 실시태양들을 참조하여 상세하게 기술되었지만, 변형 및 개선이 본 발명의 취지를 벗어나지 않고 가능하다. 본 발명에 기술되고 청구된 모든 재료들 및 (또는) 방법들은 제제화될 수 있고 본 발명의 관점에서 과도한 실험 없이 수행될 수 있다. 비록 본 발명의 재료 및 방법은 바람직한 실시태양들의 관점에서 기술되었지만, 당업자들에게 상기한 단계들의 방법 또는 방법의 단계들의 순서에 본 발명의 개념, 취지 및 범위를 벗어나지 않고 변형을 가할 수 있다는 것이 명백할 것이다. 당업자들에게 명백할 수 있는 동일한 종류 및 변화의 임의의 대체물은 본 발명에 첨부된 청구항들에 의해 정의된 대로 본 발명의 취지, 범위 및 개념 내에 있는 것으로 알아야한다.

[0091] 본 발명에서 인용한 모든 문헌들은 전문이 참조로 본 발명에 포함된다.