



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월28일  
(11) 등록번호 10-1206128  
(24) 등록일자 2012년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
COIG 45/00 (2006.01) COIG 53/00 (2006.01)  
COIG 51/00 (2006.01) HO1M 4/48 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7010092  
(22) 출원일자(국제) 2004년10월20일  
심사청구일자 2009년10월16일  
(85) 번역문제출일자 2006년05월24일  
(65) 공개번호 10-2006-0097734  
(43) 공개일자 2006년09월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/034750  
(87) 국제공개번호 WO 2005/056480  
국제공개일자 2005년06월23일  
(30) 우선권주장  
10/723,511 2003년11월26일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002343356 A  
JP2003034538 A  
WO1993004996 A1  
EP0672622 A

(73) 특허권자  
쓰리엠 이노베티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
에버만, 케빈, 더블유.  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427  
스캔란, 제롬, 이.  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427  
굿브레이크, 크리스, 제이.  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427  
(74) 대리인  
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 3 항

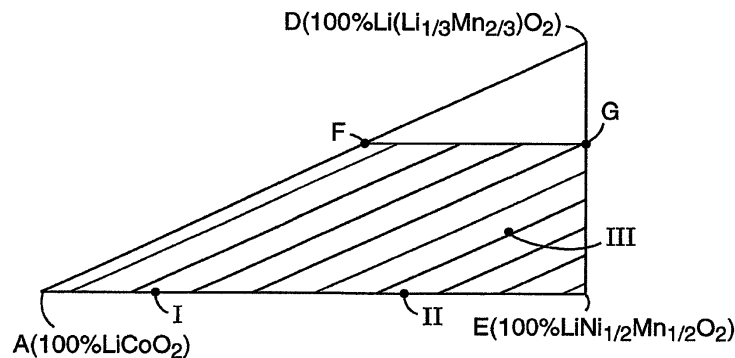
심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전지 캐소드 재료용 리튬-니켈-코발트-망간 혼합금속 산화물의 고체상 합성

(57) 요약

코발트, 망간 및 니켈을 함유하는 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물은 코발트-, 망간-, 니켈- 및 리튬-함유 산화물 또는 산화물 전구체를 습식 분쇄하여 잘 분포된 코발트, 망간, 니켈 및 리튬을 함유하는 미세 분쇄된 슬러리를 형성하고, 이 슬러리를 가열하여 코발트, 망간 및 니켈을 함유하고 실질적으로 단일상 O3 결정구조를 갖는 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제공함으로써 제조될 수 있다. 습식 분쇄는 건식 분쇄보다 현저히 짧은 분쇄 시간을 제공하고, 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물의 형성을 촉진시키는 것으로 보인다. 이러한 습식 분쇄 공정에서의 시간 단축은 가열 단계에서 슬러리를 건조시키는 데에 요구되는 시간을 더욱 더 벌충시킨다.

대표도 - 도2



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

a) 코발트-, 망간-, 니켈- 및 리튬-함유 산화물 또는 산화물 전구체를 습식 분쇄하여 잘 분포된 코발트, 망간, 니켈 및 리튬이 함유된 미세 분쇄된 슬러리를 형성하는 단계와,  
b) 상기 슬러리를 가열하여 코발트, 망간 및 니켈을 함유하고 실질적으로 단일상 O3 결정 구조를 갖는 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제공하는 단계를 포함하는,  
코발트, 망간 및 니켈을 함유하는 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 리튬-전이금속 산화물 화합물의 입자를 전도성 탄소 및 결합제와 혼합하는 단계 및 얻어진 혼합물을 지지 기질위로 코팅하여 리튬-전이금속 산화물 캐소드를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 캐소드, 전기적으로 상용성의 애노드, 세퍼레이터 및 전해질을 용기 내에 배치하여 리튬 이온 전지를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본원 발명은 리튬-이온 전지용 캐소드로서 유용한 화합물의 제조에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬-이온 전지는 전형적으로 애노드, 전해질 및 리튬-전이금속 산화물의 형태로 리튬을 함유하는 캐소드를 포함한다. 사용되어 온 전이금속 산화물은 이산화 코발트, 이산화 니켈 및 이산화망간을 포함한다.

**발명의 상세한 설명**

[0003] 코발트, 망간 및 니켈이 고체 격자 내에 각각 존재하는 리튬-전이금속 산화물 화합물은 4-금속 또는 4가(quaternary) 캐소드 화합물로 지칭될 수 있다. 이들 금속을 적당량 포함하는 단일상 격자는 특히 바람직한 리튬-이온 전지 캐소드를 제공할 수 있다. 예를 들어, 단일상으로 성공적으로 형성된다면 (만일 다중상이 존재하면, 전지 성능이 나빠진다), 다음의 화학식 1 내지 3의 4가 화합물이 중요하다.

**화학식 1**

[0004]  $LiNi_{0.1}Mn_{0.1}Co_{0.8}O_2$

**화학식 2**

[0005]  $Li(Co_{(1/3)}Mn_{(1/3)}Ni_{(1/3)})O_2$

**화학식 3**

[0006]  $Li(Li_{0.08}Co_{0.15}Mn_{0.375}Ni_{0.375})O_2$

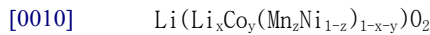
[0007] 이들 세가지 화합물 내의 등몰량의 망간 및 니켈 함량이 특히 바람직하며, 더 안정된 결정 격자의 형성에 기여

한다고 믿어지고 있다.

[0008] 불행하게도, 리튬-함유 결정 격자 중에 전이금속인 코발트, 망간 및 니켈을 함유하는 단일상 4가 화합물을 형성하기 어려울 수 있다. 단일상을 달성하는 것은 전이금속 망간 또는 니켈의 하나 또는 그 이상을 배제시킴으로써 더 용이할 수 있다 (예를 들어, 3가지 금속 또는 3원 시스템, 예컨대  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  또는 2가지 금속 또는 2원 시스템, 예컨대  $\text{LiCoO}_2$ 를 만드는 것). 그러나, 이 또한 전지 성능을 저하시키거나 다른 문제들이 개입될 수 있다. 단일상 4가 화합물의 달성은, 발명의 명칭이 "LITHIATED OXIDE MATERIALS AND METHODS OF MANUFACTURE"인 미국특허출원 No. 2003/0022063 A1 (폴센 (Paulsen) 등)에서 제안 및 채택되고, 발명의 명칭이 "CATHODE COMPOSITIONS FOR LITHIUM-ION BATTERIES"인 미국 특허출원 No. 2003/0027048 A1 (루(Lu) 등)의 실시예 19 및 20에서 채택된 혼합 수산화물의 공-침전에 의하여 성취될 수 있다. 그러나, 공침전은 여과, 반복적인 세척 및 건조가 요구되어 상대적으로 제한된 산출량을 보여주고 제작비용이 비싸다.

[0009] 폴센 등은 또한 하기 식을 갖는 특정 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제조하기 위한 고에너지 볼 분쇄(milling) 및 소결 방법을 그 실시예 6에서 기술 및 사용하고 있다.

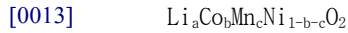
**화학식 4**



[0011] 여기서,  $0.4 \leq z \leq 0.65$ ,  $0 < x \leq 0.16$  이고  $0.1 \leq y \leq 0.3$ 이다.

[0012] 발명의 명칭이 "LITHIUM SECONDARY BATTERY"인 미국 특허 6,333,128 B1 (스나가와(Sunagawa) 등)는 실시예 A1 내지 A9에서 화학식 5의 특정 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제조하기 위한 분말 혼합, 베이킹, 및 제트 분쇄 방법을 채택하고 있다.

**화학식 5**



[0014] 여기서,  $0 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq c \leq 0.4$  이고  $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ 이다.

[0015] 이들 폴센 등 및 스나가와 등의 방법은 고체상 반응을 포함하며 공침전에 기초한 방법보다 더 높은 산출량 및 더 낮은 제조 비용을 효과적으로 제공한다.

[0016] 그러나, 상기 기술한 방법을 사용하여 폴센 등과 스나가와 등의 화합물의 일부를 반복하고자 할 때, 원하는 단일상 구조를 얻기 보다는 다중상 화합물을 얻었다. 또한, 고체상 반응을 사용하여 상기 언급한 화학식 1 내지 3의 화합물(이들은 화학식 4 및 5의 범위 밖에 있음)을 제조하고자 할 때, 바람직한 단일상 구조가 아닌 다중상 화합물을 얻었다. 약 15중량% 과량의 리튬을 사용하여, 본 출원인은 고체상 반응에 의하여  $\text{LiCoO}_2$ 과  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  사이의 고용체(solid solution) 중의 화합물을 제조할 수 있었다. 과량의 리튬은 단일상 물질의 형성을 촉진하였으나, 결과물은 불량한 전기화학적 성능을 보였다.

[0017] 본 출원인은

[0018] a) 코발트-, 망간-, 니켈- 및 리튬-함유 산화물 또는 산화물 전구체를 습식 분쇄하여 잘 분포된 코발트, 망간, 니켈 및 리튬을 함유하는 미세 분쇄된 슬러리를 형성하는 단계, 및

[0019] b) 이 슬러리를 가열하여 코발트, 망간 및 니켈을 함유하고 실질적으로 단일상 O3 결정구조를 갖는 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제공하는 단계에 의하여, 코발트, 망간 및 니켈을 함유하는 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제조할 수 있음을 발견하였다.

[0020] 습식 분쇄는 건식 분쇄보다 현저히 더 짧은 분쇄 시간을 제공하고 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물의 형성을 촉진하는 것으로 보인다. 습식 분쇄 단계에서의 시간 단축은 가열 단계 동안에 슬러리를 건조하는데에 요구될 수 있는 시간을 더 벌충해준다.

[0021] 다른 태양으로, 본 발명은 앞서 기술한 리튬-전이금속 산화물 화합물의 입자를 전도성 탄소 및 결합제와 혼합하고 얻어진 혼합물을 지지 기질 위에 코팅하는 추가 단계를 포함하는 리튬-이온 전지 캐소드의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 또 다른 태양으로, 본 발명은 앞서 기술한 캐소드, 전기적으로 상용성의 애노드, 세퍼레이터 및 전해질을 용기

내에 배치하는 것을 포함한 리튬-이온 전지의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 다른 태양으로, 본원 발명은 화학식 6의 리튬-전이금속 산화물 화합물 (및 하나 이상의 화합물을 포함하는 리튬 이온 전지)을 제공한다.

**화학식 6**

[0024]  $Li_aCo_bMn_cNi_{1-b-c}O_2$

[0025] 여기서,  $0 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.52 < b \leq 0.98$ ,  $0.01 \leq c \leq 0.47$  및  $0.53 < b+c \leq 0.99$  이다.

[0026] 다른 태양으로, 본 발명은 하기의 단일상 화합물로 이루어진 군에서 선택된 화합물로 실질적으로 이루어진 리튬-전이금속 산화물 조성물 (및 하나 이상의 조성물을 포함하는 리튬 이온 전지)을 제공한다.

[0027] <화학식 1>

[0028]  $LiNi_{0.1}Mn_{0.1}Co_{0.8}O_2$

[0029] <화학식 2>

[0030]  $Li(Co_{(1/3)}Mn_{(1/3)}Ni_{(1/3)})O_2$

[0031] <화학식 3>

[0032]  $Li(Li_{0.08}Co_{0.15}Mn_{0.375}Ni_{0.375})O_2$

[0033] 본 발명의 이들 및 다른 태양은 이하의 상세한 설명으로부터 명백할 것이다. 그러나, 어떠한 경우에도 상기 요약들이 발명의 보호받고자 하는 내용을 제한하는 것으로 해석되어서는 안되며, 이 보호받고자 하는 내용은 오로지 첨부된 특허청구범위에 의해서 정의되어야 한다 (이들은 출원절차 동안에 보정될 수 있다).

**실시예**

[0053] **X-선 회절**

[0054] 각 샘플에 대한 분말 x-선 회절 (XRD) 패턴을 구리 타겟 X-선 튜브 및 회절된 빔 모노크로메이터를 장착한 지멘스 D500 회절기를 사용하여 수집하였다. 충분히 두껍고 넓어서 X-선 빔에 의해 조사되는 분말의 부피가 일정하도록 하는 편평한 사각형 분말-베드로서 샘플을 제조하였다. 이 데이터를 문헌[A. C. Larson and R. B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000)]에서 기술된 리트펠트 정제 프로그램의 GSAS 버전을 사용하여 분석하였다. GSAS 프로그램에 의하여 계산된 두개의 통계치 Rp 및  $Chi^2$ 를 사용하여, 의도하는 단일상 결정 구조의 모델에 대한 데이터로의 적합 정도 (quality of fit) (Rp의 경우에 대하여 핏팅(fitting)시 잔여 오차(residual error)이고  $Chi^2$ 의 경우에는 적합도(goodness-of-fit)로 표현됨)를 결정하였다.  $Chi^2$ 가 1 (1.000)에 가까울수록, 모델의 데이터로의 적합도는 더 양호하다. Rp 및  $Chi^2$ 는 일반적으로 비교려 상(들)이 존재할 경우 더 커진다. 단위셀의 격자 상수 또는 치수도 GSAS 프로그램을 사용하여 계산되었다.

[0055] **전기화학 셀 제조**

[0056] 산화물 분말 2.0 부, N-메틸 피롤리디논 2.3 부, N-메틸 피롤리디논 중 10 중량%의 카이나(KYNAR; 엘프 아토켄으로부터 입수가능)™ 461 폴리비닐리덴 플루오라이드 용액 1.1 부, 및 슈퍼-P™ 전도성 탄소 (MMM 카본 (Carbon) 제, 벨기에 소재) 0.11부를 함께 배합함으로써 분말을 제제화하였다. 이 현탁액을 1시간 이상 동안 고진단하에서 교반하고 다음에 알루미늄 호일 상에서 노치 바(notch bar)를 사용하여 피복하여 90% 활성, 5% 폴리비닐리덴 플루오라이드, 5% 전도성 탄소 코팅을 제공하였다. 이 코팅을 진공하에서 150°C에서 4시간 동안 건조시키고, 다음에 금속성의 두께 380 마이크로미터, 직경 17mm의 Li 호일 애노드, 2층의 두께 50마이크로미터의 셀가드(CELLGARD)™ 2400 세퍼레이터(웨스트-셀라네제로부터 상업적으로 입수가능), 및 전해질로서 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 1:2 부피 혼합물 내의 1 몰랄  $LiPF_6$ 를 사용하여 2325 코인셀(반쪽 셀)로 전환시켰다.

[0057] 캐소드를 평가하기 위하여 사용된 전기 화학 셀 10의 분해 사시도를 도 3에 나타내었다. 스텐레스 강철 캡 24 및 특수 내산화 케이스 26은 셀을 포함하고, 각각 음극 및 양극 단자로서 작용한다. 캐소드 12는 상기와 같이 제조된다. 리튬 호일 애노드 14는 또한 기준 전극으로서 작용한다. 이 셀은 캐소드 아래쪽에 알루미늄 스페이서 플레이트 16를 구비하고 애노드 아래쪽에 구리 스페이서 플레이트 18을 구비한 2325 코인 셀 하드웨어를 특색으로 삼고 있다. 셀을 밀봉하였을 때 타이트하게 압착시킨 적층구조가 형성되도록 스페이서 16 및 18을 선택한다. 세퍼레이터 20을 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 1:2 부피 혼합물에 용해한 LiPF<sub>6</sub>의 용액 1M로 웨팅(wetting)시켰다. 가스켓 27을 밀봉셀로 사용하여 두 단자를 분리하였다. 일정 전류 사이클러를 사용하여 실온 및 "C/5" (5시간 충전 및 5시간 방전) 속도로 셀을 주기반복수행하였다.

[0058] **실시예 1**

[0059] 금속 함유 전구체를 여러 비로 조합하여 최종 산화물 조성물 LiNi<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>를 제공하였다. 전구체를 검정함으로써 정확한 1회분처리를 수행하였다. 이 검정은 600℃에서 밤새 전구체의 소량을 베이킹함으로써 물을 완전히 포함하지 않는 단일상 산화물을 얻음으로써 수행하였다. 최종 상 조성의 지식과 조합하여 가열전 및 후의 중량을 측정하는 것을 이용하여 각 전구체 중의 금속 몰 당 질량을 계산하였다. 이 방법은 적어도 +/- 0.1 중량부 정밀도의 1회분 처리를 허용한다. 전구체 NiCO<sub>3</sub> (스펙트럼 케미칼로부터 입수 가능, 22.44 부) 및 MnCO<sub>3</sub> (스펙트럼 케미칼로부터 입수 가능, 21.48부)을 반경 12.7mm 말단 실린더형 지르코늄 산화물 매개 지르코아 (ZIRCOA)<sup>TM</sup> 333 부 (지르코아 사로부터 입수 가능) 및 유사한 6.35mm 지르코아 지르코늄 산화물 매개 1000부와 함께 1 리터 고밀도 폴리에틸렌 스웨코 (SWECO)<sup>TM</sup> 분쇄 용기 (mill jar) (스웨코로부터 입수 가능) 내에 두었다. 탈이온수 200부를 분쇄 용기 내에 첨가하고, 니켈 및 망간 카보네이트를 스웨코 M 18-5 분쇄기 (스웨코로부터 입수)내에서 24시간 동안 습식 분쇄하였다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (68.12부, 펜실베니아주 필라델피아 소재 FMC로부터 입수), Co(OH)<sub>2</sub> (알파 애사(Alpha Aesar)로부터 입수, 137.97 부) 및 추가로 100 부 탈이온수를 분쇄 용기에 첨가하고, 추가 4시간 동안 분쇄하였다. 얻어진 습식 분쇄된 슬러리를 파이렉스<sup>TM</sup> 케이크 팬(코닝 인크 제) 내로 쏟아붓고, 70℃에서 밤새 공기 건조하였다. 건조된 케이크를 팬으로부터 긁어내고, 매개와 분리하고 25 메쉬(707 $\mu$ m) 스크린을 통하여 과립화하였다. 얻어진 스크린 분말을 청결한 폴리에틸렌 병 내에 넣고 두껍을 테이프로 봉하였다.

[0060] 스크린한 분말 15 부를 알루미늄 도가니 내에 넣고 실온에서 900℃까지 산소 중에서 1시간 주기를 걸쳐 가열하고 900℃에서 3시간 동안 유지하고 냉각하였다. 얻어진 소성 분말을 XRD 분석을 위하여 리트펠트 정체를 이용하여 얻었다. 관찰된 XRD 패턴은 소성된 분말은 단일상을 갖는다는 것을 나타내었다.

[0061] 상기 기술된 바와 같이, 소성 분말을 사용하여 전기화학 셀 내에 캐소드를 형성하였다. 전기화학 셀은 146 mAh/g의 용량을 가졌다. 이 셀을 4.3 V로 충전 및 방전한 후의 비가역적인 제1 사이클 용량 손실은 5%였다.

[0062] **실시예 2**

[0063] 실시예 1로부터 습식 분쇄된 슬러리를 15부를 다음과 같이 "램프-소크(ramp-soak)" 사이클을 사용하여 산소 내에서 가열하였다. 이 슬러리를 알루미늄 도가니 내에 넣고, 오븐 내에서 가열하였는데, 온도를 20분에 걸쳐 실온에서 250℃까지 높이고 1시간 동안 250℃에서 유지하고 20분동안 750℃까지 높이고 750℃에서 추가 1시간동안 유지하고, 900℃까지 20분동안 높이고 900℃에서 세시간 동안 유지하였다. 이 소성된 샘플을 로 내에서 밤새 냉각하고, 리트펠트 정체를 이용하여 XRD 분석을 위해 얻었다. 관찰된 LiNi<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>의 XRD 패턴은 샘플이 단일상을 가졌음을 보여주었다.

[0064] **비교예 1**

[0065] Co(OH)<sub>2</sub> (알파 애사로부터 입수, 7.63 부), NiCO<sub>3</sub> (스펙트럼 케미칼로부터 입수, 1.27 부) 및 MnCO<sub>3</sub> (1.17 부, 스펙트럼 케미칼로부터 입수)의 분말을 실시예 2에서 사용한 바와 같이 약 100 ml 부피를 갖고 15mm 구 한 개 및 7개의 6mm 구인 지르콘 분쇄 매개를 함유하는 탱스텐 카바이드 분쇄 용기 내에서 조합하였다. 이 성분을 스펙스 모델 8000-D 듀얼 셰이커 믹서 [SPEX Model 8000-D Dual Shaker Mixer; 스펙스 서티프렙 인크(SPEX CertiPrep Inc.)로부터 입수가능] 상에서 30분동안 건식 분쇄하였다. 리튬을 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (FMC 제, 3.79부)의 형태로 전이 금속 혼합물에 첨가하였다. 리튬 첨가 후에, 추가의 건식 분쇄를 15분 동안 수행하였다.

[0066] 분쇄 후에, 이 혼합물을 알루미늄 도가니로 옮기고, 900℃의 온도로 소성하고, 1시간 동안 이 온도를 유지하였

다. 이렇게하여 화학식  $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ 의 화합물을 얻고, 이를 XRD 분석하여 적어도 2상을 갖는다는 것을 알아냈다.

[0067] **비교예 2**

[0068] 니켈, 망간, 및 코발트 니트레이트의 수용액을 1:8:1의 Ni:Co:Mn 몰비로 조합하였다. 이 혼합물을 1.6 M LiOH의 와류적으로 교반된 수용액(이는  $\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8}(\text{OH})_2$ 의 생성에 대하여 20% 과량으로 존재함) 내에 떨어뜨렸다.

얻어진 슬러리를 여과하고 습식 케이크 내의 잔여 Li이 존재하는 금속 중 0.2 원자% 미만일 때까지 바스켓 원심분리기 내에서 연속적으로 세척하였다. 다음으로, 500 마이크론의 체를 통과하도록 깨지고 분쇄될 때까지, 세척한 수산화물 재료의 케이크를 120°C 미만에서 건조시켰다. 금속 함량에 대해 이 분말을 검정하였다. 이 분말 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 100ml 텡스텐 카바이드 분쇄기(프리취 게엠베하(Fritsch GmbH)로부터 입수 가능) 내에 Li: Ni: Co: Mn 몰비 10: 1: 8: 1로 조합하였다. 실시예 2에서 사용된 바와 같은 10개의 5mm의 작은 구인 지르콘 분쇄 매개를 용기 내에 첨가하였다. 이 용기를 스펙스™ 서티프렙™ 믹서/밀 (스펙스 서티프렙 인크로부터 입수 가능) 내에 10분간 셰이킹하였다. 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니 내로 옮기고 1시간 동안 480°C에서, 1시간 동안 750°C에서 끝으로 1시간 동안 900°C에서 가열처리하였다. 얻어진 분말을 막자에서 갈고, 리트펠트 정제를 이용하여 XRD로 시험하였다. 얻어진 XRD 패턴은 단일상을 갖는 화학식 1의  $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ 의 화합물을 얻었음을 보여주었다. 이는 실시예 1 및 2에서 얻은 동일한 생성물이었으나, 실시예 1 및 2에서 요구되지 않는 지나치게 오랜 세척과 건조 단계를 요구하였다.

[0069] 이제까지 본 발명의 많은 실시형태를 기술하였다. 그럼에도 불구하고 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않고도 다양한 변경을 할 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 다른 실시형태도 다음의 청구범위 내에 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0034] 도 1은 다양한 리튬-전이금속 산화물 조성을 보여주는 삼각 피라미드 플롯이다.

[0035] 도 2는 도 1로부터의 특정 리튬-전이금속 산화물 조성을 보여주는 삼각 플롯이다.

[0036] 도 3은 전기화학 셀의 분해된 사시도이다.

[0037] 이들 도면 중의 같은 도면부호를 갖는 것은 같은 요소를 가리킨다. 도면의 요소들은 일정한 비율로 그린 것은 아니다.

**발명의 상세한 설명**

[0039] 본원에 개시되는 리튬-전이금속 산화물 화합물은 리튬-이온 전지 캐소드를 제조하는 데에 특수한 용도를 갖는다. 분쇄된 성분요소에 충분한 에너지를 주면서 코발트-, 망간-, 니켈- 및 리튬-함유 산화물 또는 산화물 전구체를 함께 습식 밀링하여, 이들 성분들이 잘 분포된 코발트, 망간, 니켈 및 리튬을 함유하는 미세 분쇄 슬러리를 형성시킴으로써 이들 화합물을 제조한다. 이들 산화물 또는 산화물 전구체는 한꺼번에 함께 혼합할 필요가 없다. 본 출원인은, 더 적은 표면적 또는 더 큰 입자 직경의 재료를 함께 먼저 분쇄하여 표면적을 증가시키거나 입자 크기를 감소시켜 후에 첨가되는 성분의 표면적 또는 입자 크기를 맞춤으로써, 더 짧은 시간에 더 균질하고 미세 분쇄된 최종 혼합물을 생성할 수 있음을 발견하였다. 분쇄 용기 중에 집괴되기 쉬운 아주 표면적이 큰 성분 (예컨대 수산화물)은 유사한 고 표면적으로 이미 분쇄되어 있는 다른 성분과 더 균질하게 배합될 수 있다. 균질하고 미세 분쇄된 최종 분쇄 혼합물은 단일상 소성된(fired) 생성물의 형성을 촉진하는 데 도움을 줄 수 있다. 예를 들어, "망간과 니켈을 먼저하고 리튬을 나중에 하는" 것으로 지칭될 수 있는 분쇄 계획에서, 망간- 및 니켈- 함유 산화물 또는 산화물 전구체를 함께 습식 분쇄하여 잘 분포된 망간 및 니켈을 함유하는 미세 분쇄된 제1 슬러리를 형성할 수 있고, 다음에 코발트 함유 산화물 또는 산화물 전구체를 첨가하여 잘 분포된 코발트, 망간 및 니켈을 함유하는 미세 분쇄된 제2 슬러리를 형성할 수 있고, 다음에 리튬 함유 산화물 또는 산화물 전구체를 첨가하여 잘 분포된 코발트, 망간, 니켈 및 리튬을 함유하는 미세 분쇄된 제3 슬러리를 형성할 수 있다. "코발트, 망간 및 니켈을 먼저하고 리튬을 나중에 하는" 것으로 기술될 수 있는 분쇄 계획을 사용하여, 리튬의 첨가 이전에, 잘 분포된 코발트, 망간 및 니켈을 함유하는 슬러리의 형성을 촉진시킬 수 있다.

[0040] "망간 및 니켈을 먼저하고, 코발트 및 리튬을 나중에", "망간 및 니켈을 먼저하고, 코발트를 나중에" (리튬은 망간 및 니켈 다음, 코발트 이전에 첨가됨), "니켈 및 코발트는 처음에 망간 및 니켈은 나중에", "리튬 및 코발

트는 처음에 망간 및 니켈은 나중"에"와 같은 분쇄 계획 및 당업자에게 명백할 다른 변경도 채택될 수 있다.

- [0041] 적합한 코발트-, 망간- 및 니켈-함유 산화물 또는 산화물 전구체는 코발트 수산화물 (Co(OH)<sub>2</sub>), 코발트 산화물 (예를 들어 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 CoO), 망간 카보네이트 (Mn<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 망간 산화물 (MnO), 망간 사산화물 (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 망간 수산화물 (Mn(OH)<sub>2</sub>), 염기 망간 카보네이트 (Mn<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* xMn(OH)<sub>2</sub>), 니켈 카보네이트 (Ni<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 니켈 수산화물 (Ni(OH)<sub>2</sub>), 및 염기 니켈 카보네이트 (Ni<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> \* xNi(OH)<sub>2</sub>)를 포함하고, 바람직하게 망간 또는 니켈 전구체 중 적어도 하나는 카보네이트이다.
- [0042] 적합한 리튬-함유 산화물 및 산화물 전구체로 리튬 카보네이트(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 및 리튬 수산화물 (LiOH)를 포함한다. 필요하다면, 전구체의 수화물을 사용할 수 있다.
- [0043] 산화물 또는 산화물 전구체의 각각의 양은 전형적으로 목적하는 최종 화합물의 조성에 기초하여 선택한다. 다양한 범위의 목적 최종 화합물을 제조할 수 있다. 도 1 및 도 2에서 보여진 플롯은 목적물을 선택하는 데 도움을 준다. 도 1은 삼각 피라미드 플롯으로서, 꼭지점 A, B, C 및 D 각각이 조성 LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> 및 Li(Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub>을 나타낸다. 따라서, 꼭지점 A, B 및 C는 각각 지정한 화학정량으로 이들 전이금속을 함유하는 이가 리튬-전이금속 산화물 화합물에 대한 최대 코발트, 망간 및 니켈 함량을 나타낸다. 모서리 BC의 중간에 위치한 지점 E는 LiMn<sub>1/2</sub>Ni<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>을 나타낸다. ABC 위쪽에 위치한 플롯 내의 점들은 리튬이 삽입(intercalation)된 화합물을 나타낸다. 도 2는 점 A, D 및 E에 의하여 정의된 평면을 나타내는 삼각 플롯이다. 도 2 중의 사다리꼴 영역 AEFG (꼭지점 A 및 D에 가장 가까운 점들은 제외하고, 예를 들어 약 0.01 전이금속 몰 단위 이내의 것은 제외)은 특히 바람직한, 등량의 망간 및 니켈을 함유하는 조성을 도시하고 있다. 이 바람직한 조성의 집단(set)은 화학식 Li<sub>a</sub>[Co<sub>x</sub>(Ni<sub>1/2</sub> Mn<sub>1/2</sub>)<sub>1-x</sub>]O<sub>2</sub>로 표현될 수 있다 (여기서, 0 ≤ a ≤ 1.2 이고 0.1 ≤ x ≤ 0.98이다). 화학식 1, 2, 및 3의 화합물이 영역 AEFG 내의 점들로서 표현된다.
- [0044] 매개 분쇄 (예를 들어, 볼 분쇄, 어트리터 분쇄, 수평 분쇄 또는 수직 분쇄), 무매개 분쇄 (예를 들어 해머 분쇄, 제트 분쇄, 또는 고압 분산 분쇄) 및 코발트-, 망간- 및 니켈- 함유 산화물 또는 산화물 전구체를 적합하게 분쇄하고 서로 혼합시키는 다른 기술을 비롯한 다양한 습식 분쇄 기술을 사용할 수 있다. 매개 분쇄를 사용할 때, 적합한 매개는 세라믹 매개 (예를 들어 세라믹 봉 또는 볼)을 포함한다. 물이 바람직한 습식 분쇄의 액체 이나 저비점 알콜, 톨루엔 및 아세톤과 같은 다른 물질도 필요에 따라 사용될 수 있다. 볼 분쇄는 최종 슬러리가 잘 분포된 코발트, 망간, 니켈 및 리튬을 함유하도록 충분한 시간 및 충분한 강도로 수행해야 한다. 바람직하게는, 슬러리는 상대적으로 작은 입자, 예를 들어 전자 주사 현미경(SEM) 화상을 사용하여 측정할 때 평균 입자 직경이 약 0.3 μm 미만, 바람직하게는 약 0.1 μm 미만의 비교적 작은 입자를 함유할 때까지 분쇄한다. 슬러리 전반에 걸쳐 완전히 고른 분포와 최소의 평균 입자 직경은 요구되지 않는다. 그러나, 주어진 단일 금속 성분의 입자가 0.5μm보다 큰 것은 피하는 것이 바람직하다. 분쇄가 수행되는 정도는 단지, 가열 단계의 종기에서 얻고자 하는 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제공하기에 충분할 필요가 있을 것이다. 적합한 혼합 시간 (및 사용될 경우 적합한 매개)는 전형적으로, 출발 물질 및 사용되는 혼합 장비와 같은 요소에 부분적으로 의존할 것이다. 종종 일부 실험 방법은 적합한 분쇄 시간 또는 매개를 결정하기 위한 생산 설비에 도움을 주어 원하는 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물을 얻을 수 있도록 한다.
- [0045] 필요하다면, 최종 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제공하기 위해서 소성하기 전에 다른 전이금속 산화물 또는 산화물 전구체를 리튬-전이금속 산화물 조성물 내에 포함시킬 수 있다. 대표적인 예로 철, 바나듐, 알루미늄, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브데늄, 니오븀 및 이들의 조합을 포함한다. 이들 기타 전이금속 산화물 또는 산화물 전구체는 사용되는 다른 요소와 함께 첨가하여 슬러리를 형성하거나, 슬러리가 형성된 후에 첨가될 수 있다.
- [0046] 슬러리와 매개(사용된다면)를 분리하고 충분한 시간동안 그리고 충분한 온도에서 슬러리를 소성, 베이킹, 소결 또는 다르게는 가열하여 원하는 단일상 화합물을 형성함으로써, 슬러리를 리튬-전이금속 산화물 화합물로 전환한다. 가열 사이클은 바람직하게 급속 가열 속도, 예를 들어 시간당 10 °C 이상을 사용한다. 바람직한 가열 사이클은 900 °C 이상의 온도까지 10 °C/분 이상이다. 공기가 바람직한 가열 분위기이나, 다른 가스, 예컨대 산소 또는 이산화탄소, 일산화탄소 및 수소의 혼합물도 필요하다면 사용될 수 있다.
- [0047] 약 1050 °C 이상의 온도가 사용되면, 세라믹 로 및 더 오랜 냉각 시간이 필요할 수 있다. 이러한 더 높은 온도는 단일상 리튬-전이금속 산화물 화합물을 얻는데 도움을 줄 수 있으나, 자본 비용을 높이고 산출량을 감소시킬 수도 있다. 1100 °C 정도의 온도가 사용되면, 리튬-전이금속 산화물 화합물을 사용하여 만든 리튬 이온 전지는

비가역적인 제1 사이클 성능 소실이 조금 증가하는 것을 보일 수 있다. 바람직하게는 최대 가열 온도는 1050°C 미만, 더 바람직하게는 1000°C 미만, 가장 바람직하게는 900°C 이하이다.

[0048] 얻어진 리튬-전이금속 산화물 화합물은 바람직하게는 원하는 평균 입자 직경을 갖는 미세-분쇄된 입자의 형태로 형성되거나 상기 형태로 전환된다. 예를 들어, 산화물이 로터리 소결기 또는 기타 적합한 소성 장비를 사용하여 소성되고 크기별로 분류하여 원하는 것보다 큰 입자는 다시 습식 분쇄(또는 필요하다면 건식 분쇄)하고, 원하는 것보다 더 작은 입자는 소결기에서 더 소성되는 피드백 메커니즘을 사용하여 리튬-전이금속 산화물 화합물을 제조할 수 있다. 이런 방식으로, 적합한 입자 크기 분포를 얻을 수 있다.

[0049] 리튬-전이금속 산화물 화합물을 캐소드 내에서 단독으로 사용할 수 있고, 또는 다른 캐소드 재료 예컨대 리튬 산화물, 술피드, 할라이드, 등과 조합하여 캐소드 첨가제로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 리튬-전이금속 산화물 화합물을 통상의 캐소드 재료 예컨대 리튬 이산화 코발트와 조합하거나  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬 및  $\text{LiFePO}_4$ 과 같은 화합물과 조합할 수 있다. 첨가되는 다른 캐소드 재료의 양은 다른 캐소드 재료로부터 사용가능한 리튬의 몰수에 애노드에 의하여 비가역적으로 소모되는 리튬의 몰수와 부합되도록 선택된다. 비가역적으로 소모되는 리튬의 몰수는 개별 애노드의 성질의 함수이다.

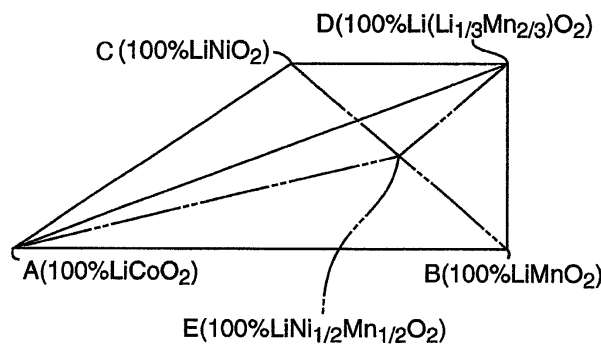
[0050] 캐소드는 애노드와 전해질을 조합하여 리튬 이온 전지를 형성한다. 적합한 애노드의 예로 리튬 금속, 흑연, 난흑연화 탄소(hard carbon) 및 발명의 명칭이 "ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY"인 미국 특허 6,203,944 (터너(Turner) '944호) 및 발명의 명칭이 "ELECTRODE MATERIAL AND COMPOSITIONS"인 PCT 공개된 특허출원 WO 00103444 (터너(Turner) PCT)에서 개시된 유형의 리튬 합금 조성물을 포함한다. 이 전해질은 액체, 고체 또는 겔일 수 있다.

[0051] 고체 전해질의 예는 중합체 전해질, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소 함유 공중합체 및 이들의 조합을 포함한다. 액체 전해질의 예는 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 이 전해질은 대표적으로 리튬 전해질 염으로 제공된다. 적합한 염의 예로  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , 및  $\text{LiClO}_4$ 를 포함한다. 바람직하게는, 전지 용량은 전지가 충전되고 방전된 후에도 75 mA/g 방전 속도에서 적어도 100 사이클 동안에도 4.4 내지 2.5 볼트 사이에서 실질적으로 감소되지 않는다.

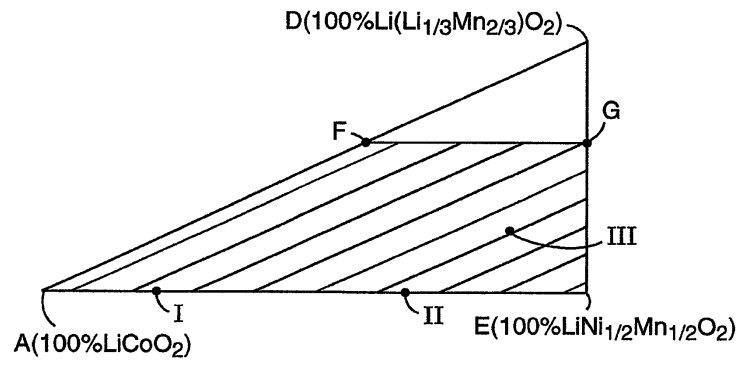
[0052] 본원 발명은 다음의 실시예에서 더 설명될 것이며, 여기서 다르게 나타내지 않으면 모든 부와 퍼센티지는 중량부, 중량%이다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

