



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월02일
(11) 등록번호 10-1860813
(24) 등록일자 2018년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) C01G 51/04 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01) H01M 4/52 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-7001978
(22) 출원일자(국제) 2011년06월24일
심사청구일자 2016년06월24일
(85) 번역문제출일자 2013년01월24일
(65) 공개번호 10-2013-0096224
(43) 공개일자 2013년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/052784
(87) 국제공개번호 WO 2011/161652
국제공개일자 2011년12월29일
(30) 우선권주장
61/358,440 2010년06월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070010155 A*
JP06342657 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38
(72) 발명자
슈웨들 시몬
독일 67059 루트비히스하펜 비자엠.-그렌츠바이크-스
트라쎄 65
히브스트 할무트
독일 69198 슈리샤임 브라니히스트라쎄 23
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
김진희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 리튬 혼합 금속 산화물의 제조 방법 및 캐소드 재료로서의 이의 용도

(57) 요약

금속 원자로서 실질적으로 리튬, 망간, 코발트 및 니켈을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물의 제조 방법으로서,

- 1종 이상의 전이금속 화합물 및 1종 이상의 리튬 염 (L)을 포함하는 혼합물 (A)를 연속 혼합하면서 그리고 산소의 존재하에 열처리하여 실질적으로 리튬 포함 혼합 금속 산화물 및 리튬 포함 혼합 금속 산화물 수산화물을 포함하는 중간체 (B)로서 명명된 혼합물을 제조하는 단계로서, 여기서 망간, 코발트 및 니켈은 (1-a-b):a:b의 비로 포함되고, 망간, 코발트 및 니켈의 모든 이온에 대해 평균한 산화 상태가 4-1.75a-1.75b 이상이며 여기서 $0 \leq a \leq 0.5$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 이고, 리튬 염 (L)은 열처리 동안 용융되지 않는 것인 단계, 및
- 중간체 (B)를 혼합 없이 그리고 산소의 존재하에 열처리하는 단계를 포함하는 방법.

(72) 발명자

램퍼트 조단 케이트

독일 67063 루드빅샤펜 로이슈너스트라췌 42

슈웨더 마크

미국 오하이오주 44256 메디나 컨트리 클럽 드라이
브 3231

페트로빅 이반

미국 뉴저지주 08540 프린스턴 맥콤 로드 46

명세서

청구범위

청구항 1

금속 원자로서 리튬, 망간, 코발트 및 니켈을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물의 제조 방법으로서,

a) 1종 이상의 전이금속 화합물 및 1종 이상의 리튬 염(L)을 포함하는 혼합물(A)을 연속 혼합하면서 그리고 산소의 존재하에 열처리하여 리튬 포함 혼합 금속 수산화물 및 리튬 포함 혼합 금속 산화물 수산화물을 포함하는 중간체(B)로서 명명된 혼합물을 제조하는 단계로서, 중간체(B)가 제조될 때 망간, 코발트 및 니켈은 $(1-a-b):a:b$ 의 비로 포함되고, 망간, 코발트 및 니켈의 모든 이온에 대해 평균한 산화 상태가 $4-1.75a-1.75b$ 이상이며 여기서 $0 \leq a \leq 0.5$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 이고, 리튬 염(L)은 열처리 동안 용융되지 않는 것인 단계, 및

b) 중간체(B)를 혼합 없이 그리고 산소의 존재하에 열처리하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중간체(B)의 열처리는 터널 킬른(tunnel kiln) 및/또는 챔버로(chamber furnace)에서 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 중간체(B)의 열처리는 산소 포함 가스 스트림을 재료의 주된 유동 방향에 대해 수직으로 또는 반대 방향으로 도입하면서 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 혼합물(A)의 열처리는 회전식 튜브로(tube furnace) 및/또는 회전식 벌브로(bulb furnace)에서 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 혼합물(A)의 열처리는 산소 포함 가스 스트림을 재료의 주된 유동 방향으로 도입하면서 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 리튬 염(L)은 수산화리튬인 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 리튬 염(L)은 탄산리튬인 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 혼합물(A)은, 물, 1종 이상의 리튬 염(L) 및 1종 이상의 전이금속 화합물을 포함하고 적어도 리튬 염(L)이 완전히 용해된 현탁액의 분무 건조를 포함하는 방법에 의해 얻어지는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 혼합물(A)은, 1종 이상의 리튬 염(L)을 1종 이상의 전이금속 화합물과 혼합하여 출발 혼합물을 제조하는 단계 및 이후 이러한 방식으로 제조된 출발 혼합물에 물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻어지는 것인 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 원자로서 실질적으로 리튬, 망간, 코발트 및 니켈을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물의 제조 방법, 이러한 리튬 혼합 금속 산화물의 2-단계 제조를 제어하는 방법 및 이러한 방식으로 제조된 화합물의 리튬 이온 배터리에서 캐소드 재료로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 점점더 모바일 세상이 됨에 따라, 휴대용 전기 기기들이 보다 큰 역할을 수행하고 있다. 재충전식 배터리, 특히 리튬 이온 배터리가 수년간 일상 생활의 실제로 모든 분야에서 사용되고 있다. 현대식 고에너지 리튬 이온 배터리의 애노드는 오늘날 전형적으로 흑연을 포함하지만 금속 리튬, 리튬 합금 또는 리튬 화합물에 기초할 수도 있다. 현대식 리튬 이온 배터리의 캐소드의 제작을 위해, 최근에는 다양한 리튬 전이금속 산화물, 특히 리튬 니켈 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 망간 산화물 및 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(이하 "Li-NMC 산화물"로 언급됨)이 사용되고 있다.

[0003] 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하고 이하에서 "과화학량론적(superstoichiometric) Li-NMC 산화물"로서 언급되는 "Li-NMC 산화물"이 알려져 있다. 그러나, 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1 이하이고 이하에서 "아화학량론적(substoichiometric) Li-NMC 산화물"로서 언급되는 Li-NMC 산화물이 또한 알려져 있다. Li-NMC 산화물의 제조 방법은 이미 업계에 공지되어 있다.

[0004] US 2007/0202405 A1은 식 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_\delta$ (여기서 $0 < z \leq 0.91$, $0.1 \leq x \leq 0.55$, $0.2 \leq y \leq 0.9$, $0.5 \leq x+y \leq 1$, $1.9 \leq \delta \leq 3$)의 과화학량론적 Li-NMC 산화물의 제조를 위한 하소 단계로 실질적으로 구성된 공정을 기재하고 있다. 실시예에 나타난 바와 같이, 이러한 하소는 950 내지 990°C의 온도에서 10 내지 12시간 동안 수행된다.

[0005] JP-A-2000-173599는 식 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (여기서 $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.3$, 및 $x=y+z$, 그리고 M은 Al, Mn, Mg, Fe, V, Ca, Ti, 및 Cr로부터 선택된 하나 이상의 원소임)의 리튬 포함 혼합 금속 산화물의 제조를 위한 2 단계를 포함하는 공정을 기재하고 있다. 이러한 혼합 금속 산화물이 M으로서 Mn을 포함한다면, 이러한 산화물은 아화학량론적 Li-NMC 산화물이다. 상기 공정에서는, $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z$ 수산화물 및 수산화리튬의 혼합물이 제1 단계에서 연속 탈수처리되고, 여기서 온도는 수산화리튬의 융점 또는 이보다 낮은 온도일 수 있다. 제2 단계에서, 하소는 정류 상태(steady state)로 수행된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 짧은 공정 시간 및 저온에서 수행될 수 있는, 과화학량론적 Li-NMC 산화물의 효율적인 제조 방법을 제공하는데 있다. 우선, 캐소드 재료로서 사용시 높은 정도의 안전성을 갖는 Li-NMC 산화물이 이러한 공정에 의해 입수가능하다. 둘째, 이러한 Li-NMC 산화물은 캐소드 재료로서 높은 고유 용량(specific capacity)을 가진다.

[0007] 본 발명의 추가 목적은 과화학량론적 Li-NMC 산화물의 2-단계 제조를 제어하는 방법으로서, 짧은 공정 시간 및 저온에서 수행될 수 있는 그러한 방식으로 상기 제조 공정을 제어하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 앞서 언급한 본 발명의 목적은

[0009] a) 1종 이상의 전이금속 화합물 및 1종 이상의 리튬 염 (L)을 포함하는 혼합물 (A)를 연속 혼합하면서 그리고 산소의 존재하에 열처리하여 실질적으로 리튬 포함 혼합 금속 수산화물 및 리튬 포함 혼합 금속 산화물 수산화물을 포함하는 중간체 (B)로서 명명된 혼합물을 제조하는 단계로서, 여기서 망간, 코발트 및 니켈은 (1-a-

b):a:b의 비로 포함되고, 망간, 코발트 및 니켈의 모든 이온에 대해 평균한 산화 상태(oxidation state)가 4-1.75a-1.75b 이상이며 여기서 $0 \leq a \leq 0.5$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 이고, 리튬 염 (L)은 열처리 동안 용융되지 않는 것인 단계, 및

- [0010] b) 중간체 (B)를 혼합 없이 그리고 산소의 존재하에 열처리하는 단계
- [0011] 를 포함하는, 금속 원자로서 실질적으로 리튬, 망간, 코발트 및 니켈을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물의 제조 방법에 의해 달성된다.
- [0012] 앞서 언급한 본 발명의 목적은 금속 원자로서 실질적으로 리튬, 망간, 코발트 및 니켈을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물의 2-단계 제조를 제어하는 방법으로서, 여기서 제어 파라미터 (P)는, 실질적으로 리튬 포함 혼합 금속 수산화물 및 리튬 포함 혼합 금속 산화물 수산화물을 포함하고 또한 금속 이온 망간, 코발트 및 니켈을 (1-a-b):a:b의 비로 포함하며 연속 혼합하면서 산소 존재하의 열처리로부터 얻어질 수 있는 혼합물의 망간, 코발트 및 니켈의 모든 이온에 대해 평균한 산화 상태이고, 4-1.75a-1.75b의 (P) 역치값의 초과를 혼합 없이 산소 존재하의 열처리의 전환(change)이 수행되는 시점을 결정하는 것인 방법에 의해 달성된다.
- [0013] 또한, 본 발명자들은 앞서 언급한 제조 방법에서 얻어질 수 있는 과화학량론적 Li-NMC 산화물의 리튬 이온 배터 리용 캐소드 재료로서의 용도를 밝혀내었다.
- [0014] 바람직한 실시양태들은 종속 청구항 및 상세한 설명에 개시되어 있다. 바람직한 실시양태들의 조합 또한 본 발명의 범위 내이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 앞서 언급한 본 발명의 제조 방법은 실질적으로 2 단계를 포함한다. 이러한 2 단계는 시공간적으로 구분이 될 수 있고, 각 단계는 복수의 개개 하부단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 앞서 언급한 본 발명의 제조 방법은 혼합물 (A)의 열처리에 의한 중간체 (B)의 제조를 포함한다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 혼합물 (A)는 1종 이상의 전이금속 화합물 및 1종 이상의 리튬 염 (L)을 포함한다. 먼저 명명된 성분과 관련하여, 혼합물 (A)는 바람직하게는 1종 내지 4종의 전이금속 화합물, 특히 바람직하게는 1종의 전이금속 화합물을 포함한다. 마지막에 명명된 성분과 관련하여, 혼합물 (A)는 바람직하게는 1종 내지 4종의 리튬 염 (L), 특히 바람직하게는 1종의 리튬 염 (L)을 포함한다.
- [0018] 1종 이상의 전이금속 화합물은 금속 망간, 코발트 및 니켈 중 하나 이상을 포함한다. 1종 이상의 전이금속 화합물은 바람직하게는 망간, 코발트 및 니켈을 포함한다. 1종 이상의 전이금속 화합물은 특히 바람직하게는 망간, 코발트 및 니켈을 (1-a-b):a:b의 비로 포함하고, 여기서 $0 \leq a \leq 0.5$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 이다. 예를 들면, 1종 이상의 전이금속 화합물은 망간, 코발트 및 니켈을 (1-a-b):a:b의 비로 포함하고, 여기서 $0.1 \leq a \leq 0.4$ 및 $0.2 \leq b \leq 0.6$ 이다.
- [0019] 전이금속 화합물은 수산화물, 산화물, 산화물-수산화물 및 탄산염으로부터, 바람직하게는 산화물 수산화물로부터, 특히 바람직하게는 혼합 금속 산화물 수산화물로부터 선택될 수 있다.
- [0020] 1종 이상의 전이금속 화합물은 1종 이상의 도핑 원소를 추가로 포함할 수 있다. 일반적으로, 전이금속 화합물은 4종 이하의 도핑 원소를 포함한다. 바람직한 도핑 원소는 Na, K, Ca, Zn, Mg, Al, Zr 및 Ti를 포함한다. 전이금속 화합물은 바람직하게는 이들 도핑 원소 중 2종 이하, 특히 바람직하게는 1종을 넘지않도록 포함한다. 예를 들어, 전이금속 화합물은 도핑 원소(들)로서 Mg 및/또는 Al을 포함한다. 1종 이상의 전이금속 화합물에서 모든 도핑 원소들의 총 몰비는 1종 이상의 전이금속 화합물에서의 모든 금속 원자를 기준으로 일반적으로 5% 이하, 바람직하게는 2% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 전이금속 화합물이 1종 이상의 도핑 원소를 포함한다면, 이들의 비는 1종 이상의 전이금속 화합물에서의 모든 금속 원자를 기준으로 일반적으로 0.01% 이상, 바람직하게는 0.1% 이상, 특히 바람직하게는 0.5% 이상이다.
- [0021] 1종 이상의 전이금속 화합물은 일반적으로 다양한 방식으로 얻어질 수 있다. 전이금속 화합물은 바람직하게는 원소 망간, 코발트, 니켈 및 경우에 따라 도핑 원소(들)의 산화물, 산화물 수산화물 또는 수산화물의 공침(coprecipitation)에 의해 얻어진다.
- [0022] 1종 이상의 전이금속 화합물은 일반적으로 다양한 형태로 존재할 수 있다. 전이금속 화합물은 바람직하게는 입자 형태, 특히 바람직하게는 실질적으로 구형의 입자 형태로 존재한다. 거시적으로, 전이금속 화합물은 일반적

으로 분말 형태로, 예를 들어 자유 유동 분말로서 존재한다. 자유 유동 분말 중에서, 응집물이 없는 것이 특히 바람직하다. 미시적 관점에서, 응집물이 없음은 예를 들어 공침시 형성되는 입자가 함께 케이크화되지 않음을 의미한다.

- [0023] 1종 이상의 전이금속 화합물은 일반적으로 다양한 입자 크기를 가질 수 있다. 전이금속 화합물은 바람직하게는 2 내지 50 μm 의 D50, 특히 바람직하게는 5 내지 20 μm 의 D50을 가진다. D50은 또한 평균 입자 크기로서 언급되며 샘플의 50 부피%에 의해 초과되고 샘플의 나머지 50 부피%에 의해 도달되지 못하는 입자 크기의 중간값(median)으로서 정의된다.
- [0024] 리튬 염 (L)은 일반적으로 임의의 가능한 리튬 염일 수 있다.
- [0025] 일 실시양태에서, 리튬 염 (L)은 당업자에게 공지된 용이 수용성(readily water-soluble) 리튬 염들 중 하나이다. 바람직한 용이 수용성 리튬 염은 20°C 및 대기압에서 30 g/l를 초과하는 수용해도를 가지며, 이에 용액 중에 고농도 리튬 이온이 존재할 수 있고, 이는 과산화량론적 Li-NMC 산화물의 제조에 특히 유리하다. 특히 바람직한 용이 수용성 리튬 염은 수산화리튬 및 리튬 수산화물 수화물이다.
- [0026] 또 다른 실시양태에서, 리튬 염 (L)은 당업자에게 공지된 난수용성(sparingly water-soluble) 리튬 염들 중 하나이다. 바람직한 난수용성 리튬 염은 20°C 및 대기압에서 20 g/l 미만의 수용해도를 가진다. 특히 바람직한 난수용성 리튬 염은 탄산리튬이다. 난수용성 리튬 염은 일반적으로 다양한 입자 크기, 즉 상이한 D50 값 및 D99 값을 가질 수 있다. 난수용성 리튬 염은 바람직하게는 1 내지 80 μm 의 D50, 특히 바람직하게는 2 내지 20 μm 의 D50을 가진다. 난수용성 리튬 염은 바람직하게는 200 μm 미만의 D99, 특히 바람직하게는 60 μm 미만의 D99를 가진다. D99는 샘플의 1 부피%에 의해 초과되고 샘플의 나머지 99 부피%에 의해 도달되지 못한 값이다.
- [0027] 혼합물 (A)는 일반적으로 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 용이 수용성 리튬 염이 리튬 염 (L)로서 사용되는 실시양태에서, 혼합물 (A)는 바람직하게는 물, 1종 이상의 리튬 염 (L) 및 1종 이상의 전이금속 화합물을 포함하는 현탁액의 분무 건조를 포함하는 방법에 의해 얻어지고, 적어도 리튬 염 (L)은 현탁액에서 완전히 용해된다.
- [0028] 리튬 염 (L)로서 용이 수용성 리튬 염이 사용되든, 난수용성 리튬 염이 사용되든, 용이 수용성 리튬 염과 난수용성 리튬염의 혼합물이 사용되는 상관없이, 혼합물 (A)는 1종 이상의 리튬 염 (L)을 1종 이상의 전이금속 화합물과 혼합하여 얻어질 수 있다. 여기서, 혼합물 (A)는 바람직하게는 1종 이상의 리튬 염 (L)을 1종 이상의 전이금속 화합물과 혼합하여 출발 혼합물을 제조하고 이후 이러한 방식으로 제조된 출발 혼합물에 물을 첨가하여 얻어진다. 이는 특히 난수용성 리튬 염이 리튬 염 (L)로서 또는 리튬 염 (L)의 일부로서 사용되는 경우에 특히 바람직하다. 이와 관련하여, 물의 첨가는 출발 혼합물에 대한 안정화 효과를 가진다. 안정화의 결과로서, 예를 들어 혼합물이 진동을 겪을 때 발생하는 탈혼합(demixing) 성향이 감소된다. 사용되는 리튬 염 (L)에 따라, 다양한 양의 물이 첨가될 수 있다. 첨가되는 물의 양은 혼합물 (A)의 총 중량을 기준으로 일반적으로 0.1% 내지 4%, 바람직하게는 0.5% 내지 2.5%, 특히 바람직하게는 1.5% 내지 2% 이다.
- [0029] 혼합물 (A)의 열처리는 일반적으로 일 단계로, 또는 시공간적으로 서로 분리될 수 있는 복수의 하부단계로 수행될 수 있다. 실질적으로 일 단계로 혼합물 (A)의 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0030] 혼합물 (A)의 열처리는 본 발명에 따르면 혼합하면서 수행된다. 여기서, 용어 혼합은 혼합될 샘플이 매우 균일한 조성(균일성)이 달성되도록 하는 방식으로 이동하는 기계적 혼합 공정을 지칭한다.
- [0031] 혼합물 (A)의 열처리는 본 발명에 따르면 연속 혼합하면서 수행된다. "연속"이란 표현은 실질적인 중단 단계가 없음을 의미한다.
- [0032] 연속 혼합은 일반적으로 복수 개 그리고 복수 종류의 혼합 장치들에 의해 수행될 수 있다. 연속 혼합은 바람직하게는 회전식 튜브로(tube furnace) 및/또는 회전식 벌브로(bulb furnace)에서 수행된다. 회전식 튜브로 중에서, Fe-Ni-Cr에 기초한 고온 재료 또는 SiO_2 , MgO 및/또는 Al_2O_3 에 기초한 세라믹 재료가 생성물과 접촉하는 로의 일부분을 위해 사용되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 회전식 튜브상의 회전축에 실질적으로 평행하게 배열된 새김눈(indentations) 및 리프팅 블레이드와 같은 장치가 구비된 회전식 튜브로가 사용된다. 이는 혼합물의 최적의 혼합을 촉진하고, 가스상과 혼합물의 반응을 도우며 응집물 형성을 저지한다.
- [0033] 연속 혼합은 원칙적으로 재료의 수송과 함께 또는 재료의 수송없이 수행될 수 있다. 연속 혼합은 바람직하게는 재료를 수송하면서 수행된다.

- [0034] 본 발명에 따르면, 혼합물 (A)의 열처리는 산소의 존재하에 수행된다. 여기서, 산소는 순수한 산소로서, 공기의 구성분으로서 또는 다른 산소 포함 가스 혼합물의 구성분으로서 존재할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 산소 포함 가스 스트림은 0.1 부피% 이상의 산소, 바람직하게는 1 부피% 이상의 산소, 특히 바람직하게는 5 부피% 이상의 산소를 포함하는 가스 스트림이다. 예를 들어, 산소 포함 가스 스트림은 공기의 스트림이다. 일반적으로, 산소 포함 가스 스트림은 재료의 주된 유동 방향에 대해 다양한 방향으로 이송될 수 있다. 이를 위해, 재료의 주된 유동 방향은 혼합물 (A)가 연속 혼합 도중 혼합 장치를 통해 실질적으로 이동하는 방향이다. 혼합물 (A)의 열처리는 바람직하게는 산소 포함 가스 스트림을 실질적으로 재료의 유동 방향으로 도입하면서 수행된다.
- [0035] 일반적으로, 재료의 유동 방향은 회전식 튜브로에서 실효성이 있다. 회전식 벌브로는 일반적으로 배치식으로 작동되며, 즉 하소될 재료를 초기에 도입하고, 추후 회전식 벌브를 가열한 다음 벌브를 냉각하고 마지막으로 하소된 재료를 꺼내는 방식으로 작동된다. 회전식 튜브로 및/또는 회전식 벌브로에서 혼합물 (A)의 열처리는 바람직하게는 산소 포함 가스 스트림을 실질적으로 재료의 주된 유동 방향으로 도입하면서 수행된다. 이러한 열처리는 특히 바람직하게는 회전식 튜브로에서 산소 포함 가스 스트림을 실질적으로 재료의 주된 유동 방향으로 도입하면서 수행된다.
- [0036] 혼합물 (A)의 열처리는 일반적으로 혼합물 (A)의 중량을 기준으로 산소 포함 가스 스트림의 다양한 부피 유량 (volume flow)으로 수행될 수 있다. 부피 유량은 사용된 리튬 염 (L)에 의존한다. 혼합물 (A)에 포함된 리튬 염 (L)이 용이 수용성 리튬염이면, 산소 포함 가스 스트림은 바람직하게는 혼합물 (A)의 열처리시 혼합물 (A)의 중량을 기준으로 10 내지 300 리터 산소/시간/kg의 부피 유량, 특히 바람직하게는 30 내지 100 리터 산소/시간/kg의 부피 유량으로 설정된다. 혼합물 (A)에 포함된 리튬 염 (L)이 난수용성 리튬 염이라면, 산소 포함 가스 스트림은 바람직하게는 혼합물 (A)의 열처리시 혼합물 (A)의 중량을 기준으로 6 내지 180 리터 산소/시간/kg의 부피 유량, 특히 바람직하게는 30 내지 80 리터 산소/시간/kg의 부피 유량으로 설정된다.
- [0037] 본 발명에 따르면, 혼합물 (A)의 열처리는 혼합물 (A)에 포함된 리튬 염(들) (L)이 용융되지 않는 그러한 방식으로 수행된다. 리튬 염 (L)이 수산화리튬 또는 리튬 수산화물 수화물이면, 이러한 열처리는 바람직하게는 250 내지 400℃의 온도, 특히 바람직하게는 310 내지 390℃의 온도, 예를 들어 340 내지 360℃의 온도에서 수행된다. 리튬 염 (L)이 탄산리튬이면, 이러한 열처리는 바람직하게는 300 내지 710℃의 온도, 특히 바람직하게는 450 내지 675℃의 온도, 예를 들어 520 내지 580℃의 온도에서 수행된다.
- [0038] 중간체 (B)는 본 발명에 따르면 실질적으로 리튬 포함 혼합 금속 수산화물 및 리튬 포함 혼합 금속 산화물 수산화물을 포함하는 혼합물로서, 망간, 코발트 및 니켈이 (1-a-b):a:b의 비로 포함되고 망간, 코발트 및 니켈의 모든 이온에 대해 평균한 산화 상태가 $4-1.75a-1.75b$ 이상이고 여기서 $0 \leq a \leq 0.5$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 인 혼합물이다. 중간체 (B)는 1종 이상의 리튬 염(L)의 잔사(residue)를 포함할 수 있다.
- [0039] 금속 원자로서 실질적으로 리튬, 망간, 코발트 및 니켈을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물이 본 발명에 따라 중간체 (B)의 열처리에 의해 제조된다.
- [0040] 중간체 (B)의 열처리는 일반적으로 일 단계로 수행되거나 또는 시공간적으로 분리될 수 있는 복수의 하부단계로 수행될 수 있다. 중간체 (B)의 열처리는 바람직하게는 실질적으로 일 단계로 수행된다.
- [0041] 중간체 (B)의 열처리는 본 발명에 따르면 혼합 없이 수행된다.
- [0042] 일반적으로, 중간체 (B)의 열처리는 다양한 개수 및 종류의 로에서 수행될 수 있다. 이러한 열처리는 바람직하게는 터널 킬른(tunnel kiln) 및/또는 챔버로(chamber furnace)에서 수행된다. 가능한 터널 킬른은 예를 들어, 롤링 화로(rolling hearth furnace) 또는 푸시-쓰로우로(push-through furnace)이다.
- [0043] 일반적으로, 중간체 (B)의 열처리는 중간체 (B)의 전체량에 대해 수행될 수 있거나 또는 중간체 (B)를 개개 부분 양으로 분할하여 수행될 수 있다. 이러한 열처리는 바람직하게는 중간체 (B)를 개개 부분 양으로 분할하고 이를 개개 용기안으로 도입하면서 수행된다. 용기는 일반적으로 다양한 종류의 용기일 수 있다. 이러한 용기는 바람직하게는 실질적으로 산화 세라믹으로 제조된 용기, 특히 바람직하게는 산화알루미늄 또는 알루미늄노실리케이트로 제조된 용기이다.
- [0044] 예를 들어, 중간체 (B)의 열처리는 (B)를 부분 양으로 분할하고 이를 실질적으로 산화 세라믹으로 제조된 개개 용기에 도입하고 터널 킬른 및/또는 챔버로에서 처리하면서 수행된다. 이러한 방식으로, 심지어 연속 작업에서조차, 즉, 중간체 (B)를 특정 푸싱 속도로 터널 킬른 및/또는 챔버로 안으로 도입하고 다시 여기서 꺼낼 때, 로에서 열처리되는 재료의 체류 시간이 실질적으로 동일하거나 거의 차이가 나지 않도록 할 수 있다.

- [0045] 본 발명에 따르면, 중간체 (B)의 열처리는 산소의 존재하에 수행된다. 여기서, 산소는 순수한 산소로서, 공기의 구성분으로서 또는 다른 산소 포함 가스 혼합물의 구성분으로서 존재할 수 있다. 이를 위해, 산소 포함 가스 스트림은 0.1 부피% 이상의 산소, 바람직하게는 1 부피% 이상의 산소, 특히 바람직하게는 5 부피% 이상의 산소를 포함하는 가스 스트림이다. 예를 들어, 산소 포함 가스 스트림은 공기의 스트림이다. 일반적으로, 산소 포함 가스 스트림은 재료의 주된 유동 방향에 대해 다양한 방향으로 이송될 수 있다. 중간체 (B)의 열처리는 바람직하게는 산소 포함 가스 스트림을 재료의 주된 유동 방향에 대해 실질적으로 수직으로 또는 반대 방향으로 도입하면서 수행된다.
- [0046] 언급될 수 있는 용기는 예를 들어 도가니, 바람직하게는 세라믹 재료로 제조된 도가니, 특히 내화성 세라믹 재료로 제조된 도가니이다.
- [0047] 일반적으로, 재료의 유동 방향은 터널 킬른에서 실효성이 있다.
- [0048] 챔버로는 일반적으로 정류 상태 방식으로, 즉 예를 들어, 가열될 하나 이상의 용기를 우선적으로 로에 도입하고, 이후 로를 온도에 이르게 하고 용기(들)를 냉각 후 다시 꺼내는 방식으로 작동된다. 중간체 (B)의 열처리는 바람직하게는 터널 킬른 및/또는 챔버로에서, 즉 산소 포함 가스 스트림을 재료의 주된 유동 방향에 대해 실질적으로 수직으로 또는 반대 방향으로 도입하면서 수행된다. 이러한 열처리는 특히 바람직하게는 터널 킬른에서 산소 포함 가스 스트림을 재료의 주된 유동 방향에 대해 실질적으로 수직으로 또는 반대 방향으로 도입하면서 수행된다.
- [0049] 중간체 (B)의 열처리는 일반적으로 연속식으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 이러한 열처리가 배치식으로 수행된다면, 로에서 가스 교환이 동일하거나 상이한 시간 간격으로 이루어질 수 있다. 공기가 공정 가스로서 사용되면, 로에서 이러한 가스 교환은 공기 교환으로 언급된다. 가스 교체율은 일반적으로 표준 조건(0℃, 1013 mbar)을 기준으로 로에서 폐쇄된 용적 및 도입되는 가스 유량으로부터 계산된다. 예를 들어, 로에서 폐쇄된 용적이 100 리터이고 도입되는 가스 유량이 1000 l/h이면, 가스 교체율은 10회일 것이다. 이러한 측정은 일반적으로 로에 연결된 가스 공급 라인에서의 유량계(가스 유량 측정 장비)에 의해 수행된다.
- [0050] 중간체 (B)의 열처리는 일반적으로 다양한 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 열처리는 바람직하게는 500 내지 1200℃의 온도에서, 특히 바람직하게는 725 내지 975℃의 온도에서 수행된다.
- [0051] 본 발명의 상술된 방법으로부터 얻어질 수 있는 최종 생성물은 금속 이온으로서 실질적으로 리튬, 망간, 코발트 및 니켈을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물이다. 최종 생성물은 바람직하게는 하기 식의 화합물이다:
- [0052]
$$\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Ni}_b)_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}\text{R}_z',$$
- [0053] 여기서, $-0.05 \leq x \leq 0.75$
- [0054] $0 \leq a \leq 0.5$
- [0055] $0.1 \leq b \leq 0.8$
- [0056] $0 \leq y \leq 0.05$
- [0057] $-0.1 \leq x < z < 0.1$
- [0058] $0 \leq z' < 0.04,$
- [0059] M은 Na, K, Ca, Zn, Mg, Al, Zr, Ti로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속이고,
- [0060] R은 불소 및 수소로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이다.
- [0061] 최종 생성물은 특히 바람직하게는 $0 \leq z' < 0.01$ 인 앞서 기재된 화학식의 화합물이다.
- [0062] 예를 들어, 최종 생성물은 $a = 0.2$ 및 $b = 0.5$ 인 앞서 기재된 화학식의 화합물이다.
- [0063] 추가 실시양태에서, 최종 생성물은 예를 들어, $a = 0.2$ 및 $b = 0.4$ 인 앞서 기재된 화학식의 화합물이다.
- [0064] 추가 실시양태에서, 최종 생성물은 예를 들어, $a = 0.333$ 및 $b = 0.333$ 인 앞서 기재된 화학식의 화합물이다.
- [0065] 추가 실시양태에서, 최종 생성물은 예를 들어, $a = 0.1$ 및 $b = 0.5$ 인 앞서 기재된 화학식의 화합물이다.

- [0066] 추가 실시양태에서, 최종 생성물은 예를 들어, $a = 0.1$ 및 $b = 0.45$ 인 앞서 기재된 화학식의 화합물이다.
- [0067] 본 발명에 따라 얻어진 최종 생성물은 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료로서 사용될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 제조 방법은 짧은 공정 시간 및 저온에서 수행될 수 있는 과산화량론적 Li-NMC 산화물의 효율적인 제조 방법이다. 본 발명의 제조 방법으로부터 얻어진 Li-NMC 산화물은 캐소드 재료로서 높은 정도의 안전성과 높은 고유 용량을 가진다.
- [0069] 본 발명의 제조 방법을 수행할 때, 특히 혼합물 (A)의 열처리시 비교적 저온이 사용되기 때문에 생성물과 접촉하는 로 재료의 부식이 아주 미미한 수준으로 존재한다. 또한, 본 발명의 제조 방법으로부터 얻어진 최종 생성물은 리튬 분포의 높은 균일성을 가지고 입자 응집을 나타내지 않으며, 이에 따라 후속적인 밀링 단계가 일반적으로 불필요하다. 또한, 중간체 (B)는 일반적으로 앞서 언급한 (B)의 필수조건을 충족하지 않는 다른 중간체보다 높은 충전 밀도(tamped density)를 가지기 때문에 중간체 (B)의 열처리시 상당히 보다 우수한 로 활용이 가능하다.
- [0070] 상술한 제조 방법 이외에, 본 발명은 또한 금속 이온으로서 실질적으로 리튬, 망간, 코발트 및 니켈의 이온을 포함하고 총 전이금속에 대한 리튬의 화학량론적 비가 1을 초과하는 리튬 혼합 금속 산화물의 2-단계 제조를 제어하는 제어 방법을 제공한다. 이러한 제어 방법에서, 제어 파라미터 (P)는, 실질적으로 리튬 포함 혼합 금속 수산화물 및 리튬 포함 혼합 금속 산화물 수산화물을 포함하고 또한 금속 망간, 코발트 및 니켈을 $(1-a-b):a:b$ 의 비로 포함하며 연속 혼합하면서 산소 존재하의 열처리로부터 얻어질 수 있는 혼합물의 망간, 코발트 및 니켈의 모든 이온에 대해 평균한 산화 상태이다. 본 발명에 따르면, $4-1.75a-1.75b$ 의 (P) 역치값의 초과는 혼합 없는 열처리로의 전환이 수행되는 시점을 결정한다.
- [0071] 이러한 제어 방법은, 저온에서 그리고 짧은 공정 시간으로 수행되고 동시에 캐소드 재료로서 사용시 높은 정도의 안전성과 높은 고유 용량을 가진 리튬 혼합 금속 산화물을 생성하는 그러한 방식으로 앞서 언급한 리튬 혼합 금속 산화물의 2-단계 제조가 수행가능하도록 해준다.
- [0072] 앞서 언급한 리튬 혼합 금속 산화물의 2-단계 제조의 모든 공정 파라미터가 이러한 제어 방법에 의해 설정되는 경우, 다른 모든 공정 파라미터가 변하지 않는 한, 공정 파라미터 (P)를 단지 이따금 체크하면서 이러한 2-단계 제조를 실시하는 것으로 충분하다.
- [0073] 실시예
- [0074] 예를 들어, 레이저 광 산란(Malvern Mastersizer 2000, ISO 13320:2009)에 의해 D50 및 D99를 측정하고, 구형 입자인 것으로 가정하여 말번 소프트웨어(Malvern Application Version 5.60)에 의해 입자 크기를 평가한다. 측정 방법을 위해 문헌[Koichi Iinoya, Hiroaki Masuda, Kinnosuke Watanabe, "Powder and bulk solids handling processes: instrumentation and control", New York: Marcel Dekker, 1988, ISBN 0-8247-7971-1, pages 164 to 173]을 참조하기 바란다.
- [0075] 앞서 언급한 산화 상태를 후술하는 요오드-티오설페이트 법에 의해 결정할 수 있다: 소정 양의 샘플을 증류 플라스크에 도입하고 20 중량% 농도의 염산과 혼합하였다. 증류 플라스크를 용액이 비등할 때까지 주의깊게 가열한다. 생성된 증류물 및 염소 증기를, 10 중량% 농도의 요오드화칼륨 용액이 존재하는 수용기 안으로 통과시켰다. 염산이 대부분 증발할 때까지 증류를 계속하였다. 이후, 증류물을 1 몰의 황산으로 산성화시키고 방출된 요오드를 0.1 몰의 나트륨 티오설페이트 용액으로 역적정하였으며, 종말점을 인지하기 위해 전분을 첨가하였다. 샘플 중 전이금속 망간, 코발트 및 니켈의 평균 산화 상태는 $2 + n_{thio}/n_{metal}$ 에 따라 티오설페이트 용액(n_{thio} (몰)/g 샘플)의 소비와 샘플의 금속 함량(망간 + 코발트 + 니켈의 합(몰)/g; n_{metal})으로부터 계산될 수 있다.
- [0076] 재료의 전기화학적 데이터를 결정하기 위해, N-메틸피롤리돈(NMP)을 첨가하면서 80%의 리튬 혼합 금속 산화물, 10%의 카본 블랙(Super P Li) 및 10%의 폴리비닐리덴 플루오라이드 공중합체(Kynar Flex[®] 2801)를 친밀하게 혼합하여 페이스트를 형성하였다. 30 μm 두께의 알루미늄 호일(활성재 로딩: 5 내지 7 mg/cm²)에 페이스트를 코팅하여 전극을 제조하였다. 105℃에서 건조 후, 원형 전극(직경: 20 mm)을 스탬핑하여 시험 전지에 장착하였다. 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트(1:1 질량비 기준)중의 LiPF₆의 1 mol/l 용액을 전해질로서 사용하였다. 시험 전지의 애노드는 유리섬유지(fiberglass paper)로 구성된 격리판에 의해 캐소드로부터 분리된 리튬 호일을 포함하였다.

- [0077] 시험 전지를 원형화시키기 위해, 전지를 포텐쇼스탯(potentiostat)에 연결하고, 150 mAh/g의 용량에 대한 충전/방전 전류(C 비)를 계산하였으며, 즉 1 C는 150 mA/g(캐소드 재료)에 상응한다. 충전 및 방전 작업을 위한 스위칭-오프 전압은 각각 4.3 V 및 3.0 V로 설정되었다.
- [0078] 전지를 우선 0.1 C (15 mA/g)에서 2 사이클 동안 활성화시킨 다음 0.2 C (30 mA/g; 5 사이클)에서 용량(5회 방전 용량의 평균)을 측정하였다. 이후, 방전 전류를 5 사이클에 걸쳐 6.5 C로 증가시켰으며(단계: 0.4 C; 0.8 C; 1.6 C; 3.2 C; 6.5 C), 충전 전류는 0.2 C에서 유지되었다.
- [0079] 6.5 C에서 방전 용량은 정격 전류 부하(current load rating)의 척도(measure)로서 작용한다.
- [0080] 충전 밀도는 탬핑(tamping) 체적계(예를 들어 루트빅사펜 소재의 J. Engelsmann AG 사의 STAV II)를 사용하여 측정되었으며, 탬핑 이전의 샘플 부피는 25 ml이고 측정 이전에 샘플을 2000회 탬핑시켰다.
- [0081] 망간, 코발트 및 니켈의 모든 이온에 대해 평균한 산화 상태는 이하에서 "평균 산화 상태"로서 언급되어진다. 평균 산화 상태는 상술한 요오드-티오설페이트 법에 의해 결정되었다. D50 값, D99 값, 충전 밀도 및 전기화학적 데이터는 상술된 방법들에 의해 결정되었다.
- [0082] 본 발명에서, % 데이터는 달리 언급이 없는 한 항상 중량%를 의미한다.
- [0083] 실시예 1: 리튬 염 (L)로서 리튬 히드록시드 일수화물로부터 출발하여 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ ($a = 0.33$; $b = 0.33$)의 제조
- [0084] 800.0 g의 구형 공침된 혼합 금속 옥시히드록시드(20.6%의 Ni, 21.0%의 Co, 19.4%의 Mn, D50 = 10 μm)를, 1830 ml의 탈이온수 중의 388.15 g의 리튬 히드록시드 일수화물(58.1%의 LiOH)의 용액에 현탁시키고 60°C에서 질소하에 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 현탁액을 대략 305°C의 입구 온도 및 108-110°C의 출구 온도에서 작동 가스로서 공기를 사용하여 분무 건조시켰다. 그 결과, 분무 건조된 분말로서 902.8 g의 혼합물 (A1)이 얻어졌다. 이후, 127.9 g의 혼합물 (A1)을 375°C에서 회전식 튜브로의 실험실 버전에서 30분간 하소시켰으며, 가열 및 냉각 속도는 12 K/min 였다. 혼합물 (A1)을 기준으로 공기 유량을 313 l(공기)/h.kg 또는 66 l(산소)/h.kg로 설정하였다. 이러한 방식으로 93.4 g의 중간체 (B1)이 얻어졌다. (B1)의 평균 산화 상태를 측정 한 결과 2.998이었으며 이는 값 $4-1.75a-1.75b = 2.845$ 를 초과했다. 이후, 60.0 g의 중간체 (B1)을 Al_2O_3 도가니에서 675°C에서 1시간 동안 그리고 900°C에서 6시간 동안 하소시켰으며, 가열 및 냉각 속도는 3 K/min 였다. 도가니에서 층 높이(bed height)는 2.5 cm였다. 그 결과, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ 의 조성을 갖는 최종 생성물 (C1)을 57.8 g 수득하였다. 평균 산화 상태, 충전 밀도, 조성 및 전기화학적 데이터에 대한 세부 사항은 하기 표 1 및 3에 나타나 있다.

표 1

[0085] 실시예 1에 대한 조성, 평균 산화 상태 및 충전 밀도

실시예	재료	Li (g/ 100 g)	Ni (g/ 100 g)	Co (g/ 100 g)	Mn (g/ 100 g)	평균 산화 상태	x	충전 밀도 (kg/l)
1	A1	6.4	15.9	16.2	15.0	2.665	1.13	0.942
1	B1		18.1	18.5	17.1	2.998	n.d.	1.35
1	C1	7.9	19.4	19.8	18.3	3.077	1.14	2.56

[0086] n.d.: 미측정

[0087] 실시예 2: 리튬 염 (L)로서 탄산리튬으로부터 출발하여 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ ($a = 0.33$, $b = 0.33$)의 제조

[0088] 2213.05 g의 구형 공침된 혼합 금속 옥시히드록시드(20.6%의 Ni, 21.0%의 Co, 19.4%의 Mn, D50 = 10 μm)를 990.08 g의 탄산리튬(D50 = 5 μm , D99 = 40 μm 미만)과 혼합하고 생성된 혼합물을 57.66 g의 물을 첨가하여 안정화시켰다. 그 결과 안정화된 원료 혼합물로서 3259.0 g의 혼합물 (A2)가 얻어졌다. 이후, 136.0 g의 혼

합물 (A2)를 550℃에서 회전식 튜브로의 실험실 버전에서 30분간 하소시켰다. 사용된 재료의 질량을 기준으로 공기 유량을 294 l(공기)/h.kg 또는 62 l(산소)/h.kg으로 설정하였다. 그 결과 99.7 g의 중간체 (B2)가 얻어졌다. (B2)의 평균 산화 상태를 측정한 결과 2.982였으며 이는 값 $4-1.75a-1.75b = 2.845$ 를 초과했다. 이후, 87.8 g의 중간체 (B2)를 Al₂O₃ 도가니에서 675℃에서 1시간 동안 그리고 900℃에서 6시간 동안 하소시켰으며, 가열 및 냉각 속도는 3 K/min였다. 도가니에서 층 높이는 2.5 cm였다. 그 결과 Li_{1+x}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_{2+x}의 조성을 갖는 최종 생성물 (C2)를 84.0 g 수득하였다. 평균 산화 상태, 충전 밀도, 조성 및 전기화학적 데이터에 대한 세부 사항은 하기 표 2 및 3에 나타나 있다.

[0089] 비교예 V3: 리튬 염 (L)로서 탄산리튬으로부터 출발하여 Li_{1+x}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_{2+x} (a = 0.33, b = 0.33)의 제조

[0090] 실시예 2에서의 혼합물 (A2)와 동일한 방식으로 혼합물 (A3)을 제조하였다. 이후, 136.0 g의 혼합물 (A3)을 350℃에서 회전식 튜브로의 실험실 버전에서 30분간 하소시켰다. 사용된 재료의 질량을 기준으로 공기 유량을 294 l(공기)/h.kg 또는 62 l(산소)/h.kg으로 설정하였다. 그 결과 117.2 g의 중간체 (B3)이 얻어졌다. (B3)의 평균 산화 상태를 측정한 결과 2.777이었으며 이는 값 $4-1.75a-1.75b = 2.845$ 아래였다. 이후, 59 g의 중간체 (B3)을 Al₂O₃ 도가니에서 675℃에서 1시간 동안 그리고 900℃에서 6시간 동안 하소시켰으며, 가열 및 냉각 속도는 3 K/min이었다. 도가니에서 층 높이는 2.5 cm였다. 그 결과 Li_{1+x}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_{2+x}의 조성을 갖는 최종 생성물 (C3)을 48.6 g 수득하였다. 평균 산화 상태, 충전 밀도, 조성 및 전기화학적 데이터에 대한 세부 사항은 하기 표 2 및 3에 나타나 있다.

표 2

[0091] 실시예 2 및 비교예 V3에 대한 조성, 평균 산화 상태 및 충전 밀도

실시예	재료	Li (g/ 100 g)	Ni (g/ 100 g)	Co (g/ 100 g)	Mn (g/ 100 g)	평균 산화 상태	X	충전 밀도 (kg/l)
2	A2	5.7	14.3	14.6	13.5	2.4	1.11	1
V3	A3	5.7	14.3	14.6	13.5	2.4	1.11	1
2	B2		18.0	18.4	17.0	2.982	미측정	1.80
V3	B3		15.0	15.3	14.1	2.777	미측정	1.23
2	C2	7.7	19.1	19.5	18.0	3.1	1.13	2.68
V3	C3	7.7	19.0	19.4	17.9	3.1	1.13	2.66

표 3

[0092] 실시예 1, 2 및 V3의 캐소드 재료들에 대한 전기화학적 데이터

실시예	재료	용량 (C/10)	용량 (C/5)	용량 (6.5 C)
1	C1	145.2	144.2	100.8
2	C2	147.5	144.8	100.5
V3	C3	144.6	142.4	95.1

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

실질적으로 재료의 주된 유동 방향으로

【변경후】

재료의 주된 유동 방향으로

【식권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

실질적으로 수직으로 또는 반대방향으로

【변경후】

수직으로 또는 반대방향으로