(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
H01M 4/58

(45) 공고일자 2004년11월26일
(11) 등록번호 10-0458099
(24) 등록일자 2004년11월11일

(21) 출원번호 10-1999-7002302
(22) 출원일자 1999년03월18일
번역문 제출일자 1999년03월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US1997/015544
(86) 국제출원출원일자 1997년09월04일
(65) 공개번호 10-2000-0036230
(43) 공개일자 2000년06월26일
(87) 국제공개번호 WO 1998/12761
(87) 국제공개일자 1998년03월26일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/717,979 1996년09월23일 미국(US)

(73) 특허권자 발렌스 테크놀로지, 인코포레이티드
미국, 네바다 89015, 헨더슨, 코네스토거 웨이 301

(72) 발명자 사이디 모하메드-야지드
미국 워싱턴주 98033 커클랜드 레이몬드 우딘바일 로드 아파트 씨313 9200

바커 제레미
미국 워싱턴주 98033 커클랜드 노스 이스트 98 웨이 15709

(74) 대리인 나영환
장수길
이상섭
김영

심사관 : 김수미

(54) 리튬 함유 및 리튬 층간삽입 인산염, 및 리튬 2차 배터리에서 양극 또는 음극 재료로서의 이들의 사용 방법

요약

본 발명은 제1 전극, 이 제1 전극에 대한 카운터 전극인 제2 전극을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 제1 전극은 적어도 하나의 E가 금속인 공칭 일반식 $Li_3E'_aE'_b(PO_4)_3$, 바람직하게는 $Li_3M'M'(PO_4)_3$의 인 화합물을 포함한다. E' 와 E' 는 서로 동일하거나 또는 상이하다. E' 와 E' 가 동일하면, 이들은 하나 이상의 산화 상태를 갖는 금속인 것이 바람직하다. E' 와 E' 가 상이하면, 이들은 E' 와 E' 중 적어도 하나가 하나 이상의 산화 상태를 갖는 금속군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 더욱 상세히 말해서, 전극, 바람직하게는 양극을 갖는 재충전 가능한 리튬 배터리가 개시되어 있으며, 이 양극은 $M'M'(PO_4)_3$의 리튬 층간삽입 금속 인산염으로부터 형성되고, M', M' 는 Ti, Fe, V, Al, Mo 및 Cr 으로부터 선택된 금속이다.

대표도

도 5

명세서

기술분야

본 발명은 전극 활성 물질로서 사용 가능한 개선된 재료와, 이러한 개선된 재료를 제조하기 위한 방법 및 배터리에서 전기화학 전지용으로 상기 재료로부터 형성된 전극에 관한 것이다.

배경기술

리튬 배터리는 전기화학적 활성(전기활성) 물질을 포함하는 하나 이상의 리튬 전기화학 전지로부터 제조된다. 이러한 전지는 애노드(음극), 캐소드(양극) 및 공간적으로 이격된 양극과 음극 사이에 위치한 전해질을 포함하는 것이 일반적이다. 금속 리튬으로 된 애노드와 금속 칼코겐화물 캐소드 활성 물질을 포함하는 배터리는 공지되어 있다. 전해질은 하나 이상의 용매, 통상 비수성(비양성자성) 유기 용매에 용해된 리튬염으로 구성되는 것이 일반적이다. 기타 다른 전해질은 고체 전해질인데, 통상적으로 이온 전도성 매체를 포함하는 중합체 매트릭스로 불리며, 통상 전기적으로 절연되고 그 자체적으로는 이온 전도성 매체인 중합체와 조합되는 금속성 파우더 또는 염이다. 종래 기술에 의하면, 전지의 방전시, 전지의 음극은 애노드로 정의된다. 금속성 리튬 애노드와 금속 칼코겐화물 캐소드를 갖는 전지는 초기 상태로 충전된다. 방전시, 금속성 애노드로부터의 리튬 이온은 액체 전해질을 통해 캐소드의 전기화학 활성(전기활성) 물질로 흐르며, 이 때 외부 회로로 전기 에너지를 방출한다.

최근 리튬 금속 애노드를 층간삽입(intercalation) 애노드, 예컨대 리튬 금속 칼코겐화물 또는 리튬 금속 산화물로 교체하기 위한 시도가 있었다. 코크스, 흑연과 같은 카본 애노드도 층간삽입물이다. 전지에 전기활성 커플을 형성하기 위해서, 리튬 함유 층간삽입 캐소드를 갖는 음극 전해질이 사용된다. 초기 상태에 있는 전지는 충전되지 않는다. 전기화학 에너지를 전달하는 데 사용하기 위하여, 이러한 전지는 리튬을 리튬 함유 캐소드로부터 애노드로 전달하도록 충전되어야만 한다. 방전시, 리튬은 애노드로부터 다시 캐소드로 전달된다. 이어서 재충전시, 리튬은 애노드로 다시 전달되어 여기서 재층간삽입된다. 후속하는 충전 및 방전시, 리튬 이온(Li^+)은 전극들 사이에서 운반된다. 이러한 재충전 가능한 배터리는 유리 금속류를 갖지 않기 때문에, 재충전 가능 이온 배터리 또는 로킹 체어 배터리(rocking chair batteries)라 불린다. 미국 특허 번호 제5,418,090호, 제4,464,447호, 제4,194,062호 및 제5,130,211호를 참조하라.

바람직한 양극 활성 물질로는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ 및 $LiNiO_2$를 들 수 있다. 코발트 화합물은 비교적 비싸고, 니켈 화합물은 합성하기 어렵다. 비교적 경제적인 양극은 $LiMn_2O_4$이다. 이 재료의 합성 방법은 공지되어 있으며, 리튬 함유 화합물과 망간 함유 화합물의 화학량론적 반응을 포함한다. 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 망간 산화물($LiMn_2O_4$) 및 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 모두는 이러한 캐소드를 구성하는 전지의 충전 용량이 크게 손실된다는 일반적인 단점을 갖는다. 즉, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ 및 $LiNiO_2$로부터 이용 가능한 초기 용량(amp hours/gram)은 전기화학적 반응에서의 리튬 결합의 1 원자 단위보다 작기 때문에 이론적 용량보다 적다. 이러한 초기 용량값은 제1 사이클 작동 동안 크게 감소하기 때문에, 이러한 용량은 작동의 연속 사이클마다 더 감소하게 된다. $LiMn_2O_4$에 대한 비용량(specific capacity)은 최대 148 밀리앰프 시간/그램이다. 이론적 용량(모든 리튬은 $LiMn_2O_4$로부터 추출되는 것으로 가정)과 리튬의 단지 0.8 원자 단위가 전지의 작동 동안 측정될 때에 추출되는 경우의 실제 용량과의 사이에는 큰 차이가 있다는 것이 명확하다. $LiNiO_2$와 $LiCoO_2$의 경우, 약 0.5 원자 단위의 리튬이 셀 작동 동안 역순환된다. 용량 감소를 막기 위한 많은 시도가 있었는데, 예를 들어, 나가우라(Nagaura)등의 미국 특허 제4,828,834호에 기술되어 있다. 그러나, 현재 공지되고 일반적으로 사용되는 알칼리 전이 금속 산화 화합물은 비교적 용

량이 작다. 따라서, 전지에서 사용할 때 용량이 크게 손실되는 단점 없이, 허용 가능한 용량을 갖는 리튬 함유 칼코젠화물 전극재를 얻는 데 어려움이 남아 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 물질의 화학식 단위 당 높은 비율의 리튬을 갖는 신규한 리튬 함유 인산염 물질을 제공한다. 전기화학적 상호반응에 따라, 이러한 물질은 리튬 이온을 층간탈리(deintercalate)하고 리튬 이온을 역 사이클링할 수 있다. 본 발명은 신규한 리튬 함유 인산염, 바람직하게는 리튬 금속 인산염으로 형성된 전극을 구비하는 재충전 가능한 리튬 배터리를 제공한다. 또한 신규한 인산염을 제조하는 방법과 전기화학 전지에서 이러한 인산염을 이용하는 방법이 제공된다. 따라서, 본 발명은 전해질, 적합한 활성 물질을 갖는 제1 전극, 및 신규한 인산염 재료를 갖는 제2 전극을 포함하는 재충전 가능한 리튬 배터리를 제공한다. 신규한 재료는 적합한 음극 활성 물질와 함께 리튬 이온을 가역적으로 사이클링하는 양극 활성 물질로서 사용되는 것이 바람직하다. 인산염은 인산염의 화학식 단위 당 2 원자 단위인 과잉 비율의 리튬 인산염을 가지며, 전기화학적 작용에 따라 화학식 단위 당 리튬 이온의 비율은 더 경감되는 것이 바람직하다. 리튬 함유 인산염은 공칭 일반식 $Li_a E'_b E'_c (PO_4)_3$ 으로 표시되며, 초기 상태에서의 'a'는 약 3이며, 사이클링 동안 $0 \leq a \leq 3$에서 변하고, b 및 c는 모두 0보다 크고, b+c는 약 2이다. 일 실시예에 있어서, 원소 E' 와 E' 는 동일하다. 다른 실시예에 있어서, E' 와 E' 는 상이하다. E' 와 E' 중 적어도 하나는 리튬 인산염 화합물에 초기에 존재하는 것보다 더 높은 산화 상태를 가질 수 있는 원소이다. 따라서, E' 와 E' 중 적어도 하나는 하나 이상의 산화 상태를 갖는다. E' 와 E' 는 모두 하나 이상의 산화 상태를 가지며, 인산염 화합물에 초기에 존재하는 상태로부터 산화 가능하다. E' 와 E' 중 적어도 하나는 금속 또는 반금속(semi-metal)인 것이 바람직하다. E' 와 E' 중 적어도 하나는 금속인 것이 바람직하다. 금속 인산염은 공칭 일반식 $Li_3 M'_b M'_c (PO_4)_3$ 로 표시되며, M' 와 M' 는 각각 금속이고, b+c 는 약 2 이며, M' 와 M' 는 E' 와 E' 에 대해 주어진 산화력과 산화 상태 조건을 만족한다. 상기 조건을 만족하는 많은 조합이 가능하다. 예를 들어, 일 실시예에 있어서, M' 와 M' 는 각각 전이 금속이다. 다른 실시예에 있어서, 식 $Li_3 M'M'(PO_4)_3$ 은 2개의 상이한 금속 M' 와 M' 로 구성되며, M' 는 비전이 금속(non-transition metal)과 반금속으로부터 선택될 수 있다. 다른 실시예에 있어서, 이러한 전이 금속은 단지 하나의 산화 상태를 가지며, 최종 화합물 $Li_3 M'M'(PO_4)_3$ 에서의 산화 상태로부터 산화 가능하지 않다. 이 경우, M' 는 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 칼륨 및 다른 I 족 및 II 족 금속과 같은 금속으로부터 선택될 수 있다. 이 경우 M' 는 하나 이상의 산화 상태를 갖는 금속이며, 최종 생성물에서의 산화 상태로부터 산화 가능하고, M' 는 전이 금속인 것이 바람직하다. 다른 실시예에 있어서, 비전이 금속은 하나 이상의 산화 상태를 갖는다. 하나 이상의 산화 상태를 갖는 반금속의 예로는 전지레늄과 텔루륨이 있으며, 하나 이상의 산화 상태를 갖는 다른 비전이 금속으로는 주석과 납이 있다. 금속성 원소에는 금속과 규소(Si), 텔루륨(Te), 전지레늄(Se), 안티몬(Sb), 비소(As)를 비롯한 반도체와 같은 반금속이 포함된다. 금속 인산염은 리튬을 층간탈리 및 재층간삽입하기 위한 능력을 나타내는 공칭 일반식 $Li_{3-x} M'M'(PO_4)_3$ $(0 \leq x \leq 3)$으로도 표시된다. $Li_{3-x} M'_y M'_{2-y} (PO_4)_3$ 는 M' 과 M' 의 상대적인 양이 $0 < y < 2$ 에서 변할 수 있으며, 일부 M' 와 M'는 각각 존재한다는 것을 의미한다. 값 x 및 y 에 대한 동일한 기준이 $Li_{3-x} E'_y E'_{2-y} (PO_4)_3$ 에 적용된다. 카운터 전극의 활성 물질은 본 발명의 리튬 금속 인산염과 상용성이 있는 어떠한 물질이라도 가능하다. 리튬 금속 인산염이 양극 활성 물질로서 사용되는 경우, 금속성 리튬은 음극 활성 물질로서 사용될 수 있으며, 여기서 리튬은 전지의 사용 동안 금속성 음극으로부터 층간탈리 및 첨가된다. 음극은 비금속성 층간삽입 화합물인 것이 바람직하다. 음극은 금속 산화물, 특히 전이 금속 산화물, 금속 칼코겐화물, 카본, 흑연 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 활성 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 애노드 활성 물질은 흑연을 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 리튬 금속 인산염은 음극 재료로서 사용될 수도 있다.

본 발명은 광범위하게 사용되는 캐소드 활성 물질에 의해 용량 문제를 해결한다. 본 발명의 바람직한 $Li_3 M'M'(PO_4)_3$ 활성 물질을 갖는 전지의 용량은 예컨대 $LiMn_2O_4$ 에 비해 크게 향상된 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 리튬 금속 인산염을 포함하는 최적화된 전지는 현재 사용되는 리튬 금속 산화 화합물에 비해 크게 향상된 성능을 잠재적으로 갖는다. 본 발명의 신규한 리튬 금속 인산염 화합물은 제조하기가 비교적 용이하고, 상업적으로 제품화하기가 쉬우며, 비용이 저렴하고, 매우 양호한 비용량(specific capacity)을 갖는 이점을 갖는다.

본 발명의 목적, 특징 및 이점은 사이클링 동안 일체성을 유지하는 개선된 충전 및 방전 특성, 대용량의 방전 능력을 갖는 개선된 리튬계 전기화학 전지 또는 배터리를 포함한다. 다른 목적은 대용량의 방전이라는 이점과 용량이 비교적 덜 감소되는 점을 겸비한 캐소드 활성 물질을 제공하는 것이다. 또 본 발명의 목적은 공기와 습기에 용이하게 반응하는 현재의 양극에 비해 더 경제적이고 비교적 더 편리하고 빠르며 안전하게 제조될 수 있다는 것이다. 다른 목적은 대용량을 용이하게 제공하는 상업적 규모의 생성물인 캐소드 활성 물질을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

이들 그리고 다른 목적, 특징 및 이점들은 바람직한 실시예의 개시, 청구의 범위 및 첨부 도면으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 1 몰 농도의 $LiPF_6$ 염을 포함하고 2:1 의 중량비로 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 갖는 전해질에 리튬 금속 카운터 전극과 조합하여 본 발명의 리튬 금속 인산염 물질, $Li_3 V_2 (PO_4)_3$ 를 채택하는 전지를 위한 EVS(전기화학적 전압 분광기) 전압/용량 프로파일을 나타낸 도면이다. 리튬 금속 인산염을 포함하는 전극과 리튬 금속 카운터 전극은 용매와 염에 의해 침투된 유리 섬유 분리기에 의해 이격되어 있다. 조건은 ±10 mv 단계이고, 대략 3.0 및 4.2 볼트 사이이며, 임계 제한 전류 밀도는 0.05 mA/cm^2 이하이다.

도 2는 도 1과 관련하여 기술된 전지에 대한 EVS 미분 용량 좌표의 작도를 나타낸 도면이다.
도 3은 3.0 내지 4.3 볼트의 범위에서 제곱 센티미터당 ±0.2 밀리앰프에서 사이클링하는 정전류를 이용하는 리튬 금속 애노드와 함께 사이클링된 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 전압/용량 좌표의 작도를 나타낸다.
도 4는 도 1과 관련하여 기술된 바와 같이 전해질을 이용하여 리튬 금속 애노드로 사이클링된 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 다중 정전류 사이클링과 3.0 내지 4.2 볼트, 제곱 센티미터당 ±0.25 밀리앰프에서의 사이클링된 충전 및 방전에 기초한 2개의 그래프를 나타낸 도면이다. 2개의 그래프에서, 도 4의 (A)는 리튬 금속 인산염/리튬 금속 전지의 양호한 재충전력을 나타내며, 도 4의 (B)는 전지의 양호한 사이클 및 용량을 나타낸다.
도 5는 본 발명을 채택한 얇은 배터리 또는 전지의 단면을 나타낸 도면이다.
도 6은 CuKα 방사, λ=1.5418Å 를 이용하여 본 발명에 따라 제공된 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 X-레이 편광 분석 결과를 나타낸 도면이다.

실시예

실시예 I $Li_3M'M'(PO_4)_3$ 화합물 활성 물질을 형성하기 위한 바람직한 수순이 개시된다. $Li_3M'M'(PO_4)_3$를 제조하기 위한 방법은 $Li_3V_2(PO_4)_3$($Li_3M_2(PO_4)_3$)의 형성에 의해 예시될 것이다. 기본 수순은 리튬 화합물 바람직하게는 탄산리튬(Li_2CO_3), 금속 산화물, 바람직하게는 오산화바나듐(V_2O_5), 인산 유도체, 바람직하게는 인산암모늄 염, 인산암모늄, $NH_4H_2(PO_4)_3$, 또는 $(NH_4)_2H(PO_4)_3$ 사이의 반응을 행하는 것을 포함하였다. 전구체 출발 물질 각각은 Aldrich Chemical Company and Fluka 를 포함하는 다수의 화학 회사로부터 입수 가능하였다. $Li_3V_2(PO_4)_3$는 Li_2CO_3, V_2O_5 및 $(NH_4)_2HPO_4$의 대략적인 화학량론적 혼합물로 제조하였다. 그러나, 5% 과잉의 리튬 (탄산리튬으로서)을 (Li_2O)과 같이 임의의 리튬 손실을 최소화시키는 데 사용하였다. 전구물질은 초기에 대략 30분 동안 메탄올 용액 중에서 친밀하게 혼합하여 분쇄시켰다. 친밀하게 혼합된 화합물들을 건조시켜 펠렛으로 압착시켰다. 반응은 오븐에서 분당 1℃의 바람직하게 램프된 가열 속도로 최대 약 725℃의 온도까지 가열하고, 약 12시간 동안 725℃에서 유지하여 행해졌다. 가열은 최대 약 875℃ 까지 동일한 램프 속도(분당 1℃)로 계속하였다. 혼합물은 약 24시간 동안 이 온도에서 유지하였다. 전체 반응은 순수한 수소 가스를 흐르게 하여 환원 분위기를 조성하였다. 유속은 오븐의 크기, 및 환원 분위기를 유지하는 데 필요한 양에 좌우하였다. 이 예에서 사용된 오븐의 크기에 따라, 분당 25 입방 센티미터의 유속을 사용하였다. 오븐은 24시간 주기의 막바지에 냉각시키고, 이러한 냉각은 분당 약 3℃의 속도로 행하였다. 전체 수순을 추가로 24 시간 반복하였다. 이 반복된 수순은 환원 분위기하에 행하였다. 환원 분위기를 제공하는 데 수소 가스를 선택하였지만, 다른 환원 분위기 제공 수단도 사용될 수 있다.
상기 합성 경로의 일반적 관점은 다양한 출발 물질에 적용될 수 있다. 예컨대, LiOH 와 $LiNO_3$ 염은 리튬의 공급원으로서의 Li_2CO_3를 대체할 수 있다. 이 경우, 제1 단계에 대한 온도는 상이한 융점으로 인해 변하며, LiOH 인 경우에는 450℃ 이고 $LiNO_3$ 인 경우에는 700℃ 이다. 인산염 음이온의 산화력과 결합된 산화바나듐 V_2O_5 (V^{+5})은 강한 환원제, 예컨대 수소 분위기에 의해 상쇄될 것이 요구된다. 또는, 보다 낮은 산화 상태의 바나듐 착체, 예컨대 V_2O_3가 사용될 수 있다. 이것은 3+ 상태의 바나듐이다. 그러나, PO_4의 존재 때문에, 어느 정도의 산화는 일어날 것이다. 따라서, 환원제가 사용된다. 예컨대, 90:10의 Ar:H_2 혼합물이 사용될 수 있다. 전구체를 포함하는 다른 리튬 금속 인산염에도 동일하게 고려된다. 선택된 전구체의 상대적인 산화 강도와, 염의 융점은 환원제의 선택, 그의 환원능, 유속 및 반응 온도의 선택과 같은 일반적인 방법으로 조절될 것이다.
최종 생성물의 색상은 귤녹색으로 보였고, CuKαX-레이 회절 패턴은 도 6에 도시된 바와 같이 이 물질로 예상되는 모든 피크를 포함하였다. X-레이 회절은 λ=1.5418Å인 CuKα방사선을 이용하여 행하였다. 도 6에 도시된 패턴은 단일 산화물 화합물 $Li_3V_2(PO_4)_3$과 일치한다. 이것은 분산각 2θ, X 축으로 환산한 피크의 위치에 의해 입증된다. X-레이 패턴은 고체 상태 반응이 사실상 전체가 완료되었다는 것을 나타내는 전구체 산화물의 존재로 인해 피크를 전혀 나타내지 않았다. 원자 흡수 분광기에 의한 리튬과 바나듐에 대한 화학 분석은 중량 % 기준으로 리튬은 5.17%, 바나듐은 26% 를 나타내었다. 이것은 예상했던 결과인 리튬 5.11%, 바나듐 25%에 가깝다.
화학 분석과 X-레이 패턴은 본 발명의 생성물이 실제로, 더욱 일반적인 공칭 일반식 $Li_3M'M'(PO_4)_3$에 대응하는 공칭 일반식 $Li_3V_2(PO_4)_3$이었음을 입증한다. '공칭 일반식'이란 용어는 원자 종류의 상대적 비율이 대략 2% 내지 5%, 통상 1% 내지 3% 에서 미세하게 변할 수 있다는 사실을 칭한다.
실시예 II
상기에 직접 제조된 $Li_3V_2(PO_4)_3$는 전기화학 전지에서 시험하였다. 양극은 상기 '양극' 섹션하에서 기술된 바와 같이 제조하였다. 음극은 금속 리튬이었다. 전해질은 1 몰 $LiPF_6$이 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 2:1 중량 비율의 혼합물이었다. 전지는 도 1, 2, 3, 4A 및 4B 에 도시된 바와 같이 약 3.0 과 4.3 볼트사이에서 사이클링시켰다.
도 1은 본 발명의 $Li_3M'M'(PO_4)_3$ 양극 활성 물질계이고, 실시예에서 기술된 바와 같은 리튬 금속 카운터 전극을 이용한 시험 전지의 전압 프로파일을 나타낸다. 도 1에 도시된 데이터는 전기화학 전압 분광(EVS) 기술에 기초한다. 전기화학 및 운동 데이터는 전기화가학 전압 분광(EVS) 기술을 이용하여 기록하였다. 이러한 기술은 문헌 [1989년 D217, Synth Met 28, 바커(J. Barker); 1989년, Synth. Met. 32, 43; 1994년 J. Power Sources, 52, 185; 1995년 Electrochemica Acta, Vol.40, No.11, 1603] 에 기술된 바와 같이 당업계에 공지되어 있다. 도 1은 매우 높은 그리고 예상하지 못한 정도의 본 발명의 활성 물질인 $Li_3M'M'(PO_4)_3$, 구체적으로 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 리튬 이온 반응의 가역성을 명확히 나타낸다. 양극은 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 활성 물질을 약 16.8 밀리그램 포함하였다. 바인더와 전도성 카본 희석제를 포함하는 전체 전극 중량은 약 31.2 밀리그램이었다. 양극은 제1 방전에 대해 그램당 약 136

밀리앰프 시간의 성능을 나타내었다. 도 1에 있어서, 내부 용량은 필수적으로 그램당 136 밀리앰프 시간이고, 외부 용량은 그램당 131 밀리앰프 시간이며, 사실상 용량의 변화는 없었다. 도 2는 도 1에 기초한 EVS 미분 용량 좌표의 작도를 나타낸다. 도 2에 도시된 바와 같이, 피크의 상대적인 대칭 특성은 양호한 전기적 가역성을 나타내며, 작은 피크 분리(충전/방전)가 있었고, 제로 축 위와 아래의 피크들 사이에 양호한 일치성이 있었다. 축 위의 모든 피크(전지 충전)는 대응하는 축 아래의 피크(전지 방전)를 가지기 때문에, 가역 반응에 관련되는 피크는 사실상 없었으며, 축 위와 아래 피크들 사이에는 사실상 분리가 없었다.

도 3은 캐소드(양극)에서 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 활성 물질 약 16.8 밀리그램을 기준으로 약 3.0 내지 4.3 볼트에서 제곱 센티미터당 0.20 밀리앰프로 사이클링하는 제1 정전류의 결과를 나타낸다. 제조 및 조립된 초기 상태하에서, 양극 활성 물질은 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 이었다. 리튬은 전지의 충전 동안 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 로부터 층간탈리되었다. 완전히 충전되면, 약 2 단위의 리튬이 최초 리튬 바나듐 인산염의 화학식 단위에서 제거되었다. 그 결과, 양극 활성 물질은 $Li_{3-x}V_2(PO_4)_3$ 에 대응하고, 여기서 x 는 전지의 작동에 있어서 0보다 크고 3보다 작고, x 는 캐소드 재료가 Li/Li^+ 와 대비하여 약 4.2 볼트인 경우 대략 2 였다. 충전된 상태에 있어서, $Li_1V_2(PO_4)_3$ 와 대비한 전기화학 전위는 약 4.2 볼트이엇다. $Li_3V_2(PO_4)_3$ 에서 2 리튬을 층간탈리시키면 $Li_1V_2(PO_4)_3$ 가 되며, 이는 16.8 밀리그램의 활성 물질을 기준으로 약 2.2 밀리앰프 시간에 상응하는, 그램당 약 127 밀리앰프 시간을 나타내었다. 이어서, 전지를 방전시키는데, 이 때 일정량의 리튬이 $Li_1V_2(PO_4)_3$ 로 재층간삽입되었다. 평균 전압은 Li/Li^+ 대비 약 3.8 볼트이었다. 재층간삽입은 약 1.54 원자 단위의 리튬 층간삽입에 비례하여 그램당 대략 101 밀리앰프 시간에 상응하였다. 곡선의 바닥은 대략 3.0 볼트에 상응하였다.

도 4는 0.25 mA/cm^2 및 3.0 내지 4.2 볼트에서 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 대 리튬 금속 전극의 정전류 다중 사이클링에 의해 얻은 데이터를 나타내며, 여기서 사용된 전해질 및 전극은 상술한 바와 같이 형성하였고, 초기 비용량은 115 mA/cm^2 이었다. 도 4는 2개의 부분 그래프이며, 이 때 도 4(A)는 $Li/Li_3V_2(PO_4)_3$ 전지의 뛰어난 재충전 가능성을 나타내고, 도 4(B)는 전지의 양호한 사이클링 및 용량을 나타낸다. 113 사이클 후에 도시된 성능은 양호하고, $Li_3M'M'(PO_4)_3$ 의 전극 형태가 매우 바람직하다는 것을 나타낸다.

주목할 것은 본 발명의 방법에 의해 얻어진 형태는 획득 가능한 이론적 용량보다 적은 용량을 나타낸다는 것이다. 이것은 제조 방법과 전지 구성이 주목할 만한 재료에 대해 아직 최적화되지 않았기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 이 재료는 이론적 용량을 고려하여 알 수 있는 바와 같이, 광범위하게 사용된 $LiMn_2O_4$, Li_1CoO_2 및 $LiNiO_2$ 를 대체하기 위한 활성 물질로서 매우 바람직하다. $Li_3V_2(PO_4)_3$ 에 대한 이론적 비용량은 그램당 약 190 밀리앰프 시간이다. 이것은 최초 출발 물질로부터 3개의 리튬 모두를 추출하는 것에 기초한다. 실제로, 이론적 용량은 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 화합물로부터 추출된 리튬 원자 단위 각각에 대한 약 66 밀리앰프 시간에 대응하는 그램당 약 197 밀리앰프 시간에 더 가깝다. 이러한 추출된 리튬 단위가 66 밀리앰프 시간에 대응한다고 가정하면, 도 1에 도시된 바와 같이, 그램당 136 밀리앰프 시간의 추출된 전하는 $Li_2V_2(PO_4)_3$ 로부터 2 단위를 약간 초과하는 리튬을 추출하는 것에 대응한다. 주목할 것은 칼륨의 화학적 층간탈리는 칼륨 금속 인산염으로부터 발생하지 않았다는 것이다. 이제까지, 리튬 함유 금속 인산염으로부터 리튬을 층간탈리하려는 시도는 없었다. 따라서 본 발명에 의해 입증된 전기화학 반응은 이제까지 제안된 바 없기 때문에 주목할 만하다. 본 발명의 생성물은 상호연결된 틈을 이룬 공간의 골격 구조인 나시콘 (Nasicon($Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$)) 구조에 견줄 수 있다. 또한, 실제 케이지 구조인 랑베나이트(Langbeinite) 형 ($K_2Mg_2(SO_4)_3$) 구조가 있다. 이러한 구조들은 이동성 금속 이온이 결정을 통해 이동하는 것을 허용하지 않는다. 일부 나시콘 형 구조는 이온 전도성을 갖지만, 전기 전도성은 매우 낮다. 일부 나시콘 형 구조는 고체 전해질로서 이용 가능하지만, 전극 재료로서는 이용할 수 없다. 일부 나시콘 구조는 자신들의 구조에 산화성 금속을 갖지 않기 때문에, 이온이 추출될 수 없다. 따라서, 이러한 구조물 및 화합물은 이온 배터리, 로킹 체어 배터리 응용에 대해 소용없다. 공지 기술과 대조적으로, 본 발명은 산화성 금속을 갖는 리튬 금속 인산염 화합물을 제공한다. 이러한 금속은 하나 이상의 산화 상태를 가질 수 있다. 이 금속은 자신의 가장 높은 산화 상태보다 낮은 산화 상태로 리튬 금속 인산염 화합물 중에 존재한다. 따라서, 이러한 금속은 하나 이상의 Li^+ 이온을 추출할 수 있는 능력을 제공하도록 산화성이다. 이는 $V^{+3}V^{+3}$ 으로부터 $V^{+4}V^{+5}$ 까지 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 중의 V의 산화에 의해 명백해진다. 주목할 것은 $LiVV(PO_4)_3$ 와 $LiVFe(PO_4)_3$ 의 형성에 기초하여, 이러한 리튬 인산염 화합물에 Li를 추출/삽입할 수 있는 다른 조합이 있다는 것이다. 이러한 모든 조합에 대한 산화 상태는 검증되지 않았지만, 하나의 예로서 생각된다. 제거된 또는 첨가된 Li^+ 의 양은 E', E' 또는 M', M' 의 상대적 산화 상태를 결정할 것이다. $Fe^{+3}Fe^{+3}$ 내지 $Fe^{+4}Fe^{+5}$ 의 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 에서의 Fe; $Mn^{+3}Mn^{+3}$ 내지 $Mn^{+4}Mn^{+4}$ 의 $Li_3Mn_2(PO_4)_3$ 에서의 Mn; $Fe^{+2}Ti^{+3}$ 내지 $Fe^{+3}Ti^{+4}$ 에 대한 다른 $Li_3M_1M_2(PO_4)_3$; $Co^{+2}Mn^{+2}$ 내지 $Co^{+3}Mn^{+4}$; $Cu^{+2}Mn^{+2}$ 내지 $Cu^{+3}Mn^{+4}$ 및 $Fe^{+3}V^{+3}$ 내지 $Fe^{+4}V^{+5}$.

이 기술에 의해 제조된 리튬 이온 배터리는 방전 상태에서 제조하고, 사용전에 전하를 컨디셔닝(예비충전)할 필요가 있다. 초기 상태(예비충전된 상태)에 있어서, 리튬 이온 배터리의 애노드는 리튬이 사실상 없어야 하고, 흑연의 경우에서와 같이 이온이 없는 경우도 있다. 따라서 이러한 배터리는 $LiMn_2O_4$ 또는 리튬 금속을 함유하는 배터리에 비해 본래 더욱 안정적이며 상대적으로 덜 반응적이다.

사용 가능한 전위차를 달성하기 위해, 캐소드(양극)는 전기화학적으로 산화되고, 애노드(음극)는 환원된다. 따라서, 충전 동안 일정량(x)의 리튬 이온(Li^+)은 양극 $Li_{3-x}M'_yM'_{2-y}(PO_4)_3$ 에 남고, 양극은 산화되어 전위를 증가시키고, 충전 동안 Li 이온은 음극, 바람직하게는 탄소계 음극에 수용 또는 삽입되어 환원된다. 그 결과, 음극은 리튬 금속 전위인 0 볼트에 매우 가까운 전위를 갖는다. 통상적인 흑연 전극은 6개의 카본 각각에 대해 1개의 리튬 원자를 삽입할 수 있는데, 즉 Li_0C_6 내지 Li_1C_6 이다. 방전시 가역이 일어나고, 일정량(x)의 리튬(Li^+) 이온이 음극에 남아 전위를 증가시킨다. 방전시, 리튬 이온은 양극에 다시 수용(삽입)되어, 환원되고, 그 전위도 감소하게 된다. $Li_3M'_yM'_{2-y}(PO_4)_3$ 화합물이 음극으로 사용되었다면, 충전 동안, Li 이온은 음극으로 전달될 것이고, Li_{3-x}

$M'_{y}M'_{2-y}(PO_4)_3$ 의 경우, M', M' 또는 M'과 M' 모두는 이론적으로 더 높은 산화 상태를 달성할 것이다. 방전시 Li^+ 이온은 다시 양극으로 전달될 것이다.
본 발명이 일부 실시예로서 기술되었지만, 본 발명을 한정하는 것은 아니며 다음 청구의 범위에 개시된 범위로만 한정된다.
배타적 특성 및 특권이 기재된 본 발명의 실시예는 다음 청구의 범위에서 정의된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 리튬 금속 인산염 화합물을 포함하는 제1 전극 구성부, 리튬을 함유하지 않는 카운터 전극, 및 상기 제1 전극과 카운터 전극 사이의 전해질을 제공하는 단계와;
(b) 상기 리튬 금속 인산염 화합물로부터 리튬 이온을 전기화학적으로 층간탈리(deintercalation)하고, 상기 이온을 상기 카운터 전극에 전달하여 전기화학전지를 충전시키는 단계와;
(c) 상기 리튬 금속 인산염 화합물에 재층간삽입(intercalation)하기 위해 상기 카운터 전극으로부터 전달된 리튬 이온의 적어도 일부를 전기화학적으로 층간탈리함으로써, 방전 동안 상기 전지로부터 전기화학 에너지를 얻는 단계를 포함하며,
상기 단계 (a)에서, 상기 리튬 금속 인산염 화합물은 공칭 일반식 $Li_{3-x}M'_{y}M'_{2-y}(PO_4)_3$ ($0 \le y \le 2$)로 표시되고, 여기서 상기 전지의 초기 또는 비충전 상태에서 x는 0이며, (1) M' 와 M' 는 서로 동일하거나 또는 상이하고, 하나 이상의 리튬 원자 단위가 상기 초기 상태 화합물로부터 제거되는 조건 ($1 < x \le 3$ 임), 및 (2) M' 와 M' 는 상이하고, 하나 이상의 리튬 원자 단위가 상기 초기 상태 화합물로부터 제거되는 조건 ($1 \le x \le 3$ 임) 중 적어도 한 조건을 만족하고,
상기 단계 (b) 이후 및 단계 (c) 전에, 상기 리튬 금속 인산염 화합물은 상기 공칭 일반식 $Li_{3-x}M'_{y}M'_{2-y}(PO_4)_3$ ($0 \le y \le 2$)으로 표시되며, 여기서 x 는 0보다 크고 3보다 작거나 같으며, 상기 단계 (c) 후에, 단계 (b) 와 (c) 가 순서대로 반복되는 것을 특징으로 하는 전기화학 전지의 작동 방법.

청구항 2.
제1항에 있어서,
상기 전극들 사이에 전달된 리튬 이온의 x값이 사이클링(충전 및 방전) 동안 $0 \le x \le 3$ 의 범위에서 변하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.
제1항에 있어서,
상기 리튬 금속 인산염이 $Li_3V_2(PO_4)_3$, $Li_3VTi(PO_4)_3$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 및 $Li_3FeV(PO_4)_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.
공칭 일반식 $Li_3E'E'(PO_4)_3$ 의 인 화합물을 포함하며, 여기서 상기 E' 와 E' 중 적어도 하나는 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이 금속인 활성 물질을 포함하는 전극.

청구항 5.
제4항에 있어서,
상기 E' 와 E' 중 하나가 상기 전이 금속 군으로부터 선택되며, 상기 E' 와 E' 중 다른 하나가 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti) 및 칼슘(Ca)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6.
$0 \le x \le 3$ 의 범위를 갖는 $Li_{3-x}V_2(PO_4)_3$, $0 \le x \le 3$ 의 범위를 갖는 $Li_{3-x}VTi(PO_4)_3$, $0 \le x \le 3$ 의 범위를 갖는 $Li_{3-x}FeV(PO_4)_3$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성 물질을 갖는 제1 전극과;
상기 제1 전극에 대한 카운터 전극인 제2 전극과;
상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 있는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 7.
$0 \le y \le 2$ 의 범위를 가지며 M' 는 V 이고 M' 는 전이 금속인 공칭 일반식 $Li_{3-x}M'_{y}M'_{2-y}(PO_4)_3$ 의 활성 물질을 갖는 제1 전극과;
상기 제1 전극에 대한 카운터 전극인 제2 전극과;
상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 있는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 8.
제7항에 있어서,
상기 M'이 티타늄(Ti), 철(Fe), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 9.
$0 \le y \le 2$ 의 범위를 가지며, M' 와 M'이 서로 동일하거나 또는 상이하고, M' 와 M' 가 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되는 공칭 일반식 $Li_{3-x}M'_{y}M'_{2-y}(PO_4)_3$ 의 활성 물질을 갖는 제1 전극과;

상기 제1 전극에 대한 카운터 전극인 제2 전극과;
상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 있는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 10.

0≤y≤2 의 범위를 가지며, M' 은 Fe 이고 M' 는 Fe 가 아닌 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 공칭 일반식 $Li_{3-x}M'_{y}M'_{2-y}(PO_4)_3$ 의 활성 물질을 갖는 제1 전극과;
상기 제1 전극에 대한 카운터 전극인 제2 전극과;
상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 있는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 11.

0≤y≤2 의 범위를 가지며, M' 는 Ti 이고 M' 는 Ti 가 아닌 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 공칭 일반식 $Li_{3-x}M'_{y}M'_{2-y}(PO_4)_3$ 의 활성 물질을 갖는 제1 전극과;
상기 제1 전극에 대한 카운터 전극인 제2 전극과;
상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 있는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 12.

양극 (positive electrode)과 음극 (negative electrode)을 포함하며,
상기 음극은 예비충전 상태에서 층간삽입물로 구성된 활성 물질을 포함하고, 상기 양극은 y≤0≤2, 0≤x≤3 의 범위를 갖는 공칭 일반식 $Li_{3-x}E'_{y}E'_{2-y}(PO_4)_3$ 의 인 화합물을 포함하는 활성 물질을 가지며, 여기서 상기 E' 와 E' 는 서로 동일하거나 또는 상이한 것으로서, 금속과 반금속으로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되고, 상기 인 화합물은 배터리의 충전 사이클 동안 리튬 이온을 층간탈리하고,
상기 음극 활성 물질은 상기 충전 사이클 동안 상기 층간탈리된 리튬 이온을 층간삽입하고, 이어서 방전 사이클 동안 리튬 이온을 층간탈리하며, 상기 인 화합물은 상기 방전 사이클 동안 리튬 이온을 재층간삽입하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 13.

제12항에 있어서,
상기 E'가 전이 금속이고, 상기 E'가 비전이 금속 또는 반금속인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 14.

제12항에 있어서,
상기 음극 활성 물질은 카본, 흑연 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 15.

제12항에 있어서,
상기 배터리의 충전 사이클 동안 상기 인 화합물 중에서 상기 E' 와 E' 중 적어도 하나의 산화 상태가 상기 충전 사이클 동안 상기 인 화합물로부터 제거된 리튬 이온(x) (0＜x≤3)과 관련하여 증가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 16.

제12항에 있어서,
상기 화합물이 제1 조건으로 y≤0≤2, x=0 인 일반식 $Li_{(3-x)}E'_{y}E'_{2-y}(PO_4)_3$ 으로 표시되고, 제2 조건으로 0＜x≤3 인 $Li_{(3-x)}E'_{y}E'_{2-y}(PO_4)_3$ 으로 표시되며,
상기 E' 와 E' 중 적어도 하나는 상기 제1 조건의 인 화합물 중의 산화 상태보다 더 높은 산화 상태를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

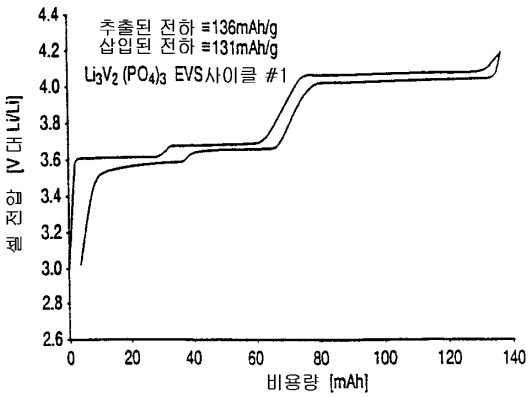
청구항 24.

삭제

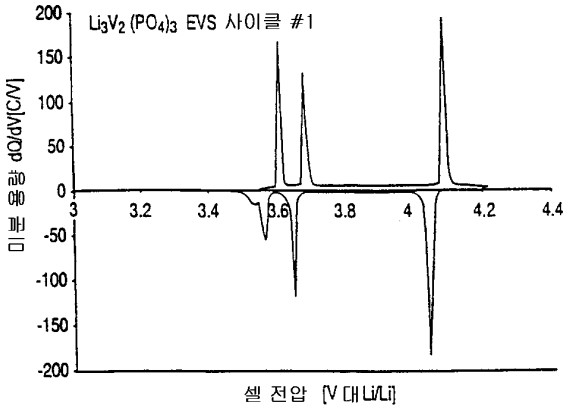
청구항 25.
삭제
청구항 26.
삭제
청구항 27.
삭제
청구항 28.
삭제

도면

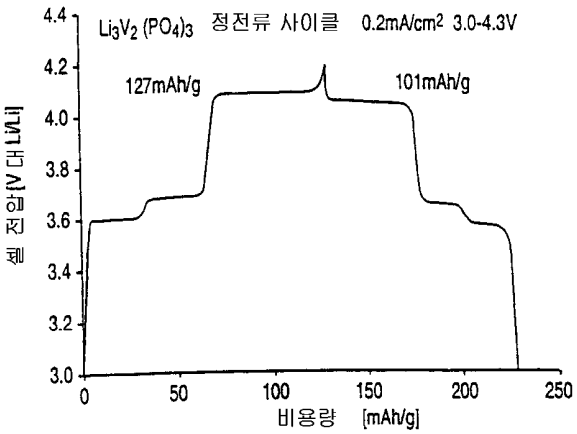
도면1



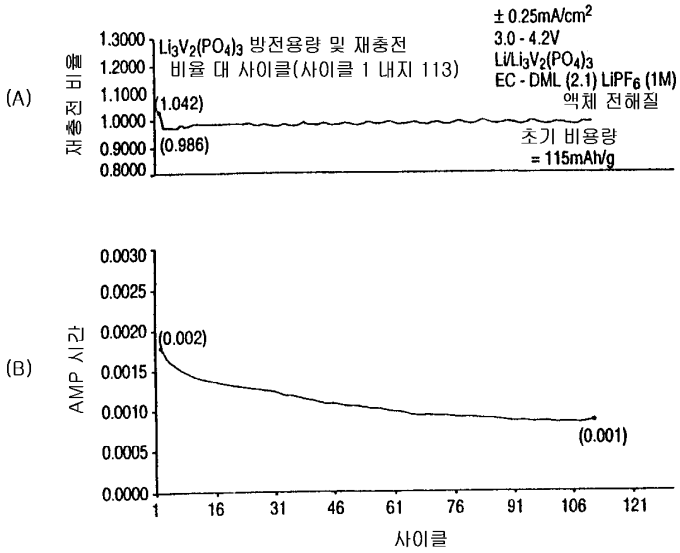
도면2



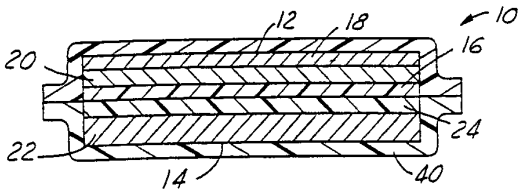
도면3



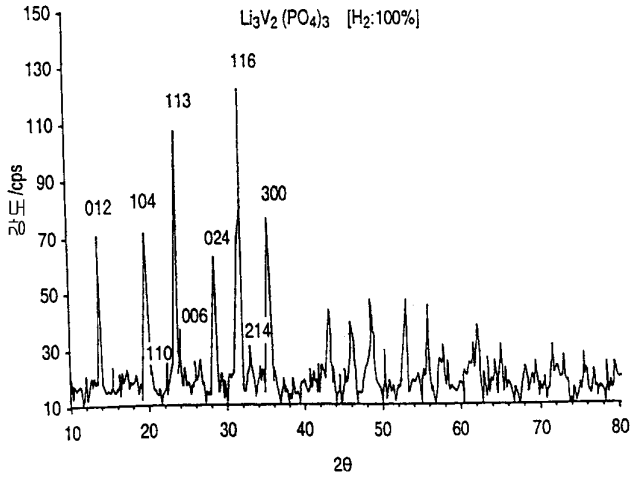
도면4


(A)
재충전 비율
1.3000
1.2000
1.1000
1.0000
0.9000
0.8000
$Li_3V_2(PO_4)_3$ 방전용량 및 재충전
비율 대 사이클(사이클 1 내지 113)
(1.042)
(0.986)
± 0.25mA/cm²
3.0 - 4.2V
$Li/Li_3V_2(PO_4)_3$
EC - DML (2.1) $LiPF_6$ (1M)
액체 전해질
초기 비용량
= 115mAh/g
(B)
AMP 시간
0.0030
0.0025
0.0020
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
(0.002)
(0.001)
1
16
31
46
61
76
91
106
121
사이클

도면5


10
12
18
16
20
24
22
14
40

도면6


$Li_3V_2(PO_4)_3$ [H_2:100%]
강도/cps
150
130
110
90
70
50
30
10
012
104
113
006
110
024
116
214
300
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ