(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0014789
(43) 공개일자 2016년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7002303(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년01월21일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2010-7018198
원출원일자(국제) 2009년01월21일
심사청구일자 2014년01월20일
(85) 번역문제출일자 2016년01월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/031552
(87) 국제공개번호 WO 2009/092098
국제공개일자 2009년07월23일
(30) 우선권주장
61/021,844 2008년01월17일 미국(US)

(71) 출원인
에이일이삼 시스템즈 인코포레이티드
미국 02451 매사추세츠주 월섬 웨스트 스트리트 200
(72) 발명자
벡 래리
미국 미시간주 48103 앤 아버 휘트먼 써클 4730
폴렌 앤소니 이.
미국 매사추세츠주 02478 벨몬트 헐 스트리트 95
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

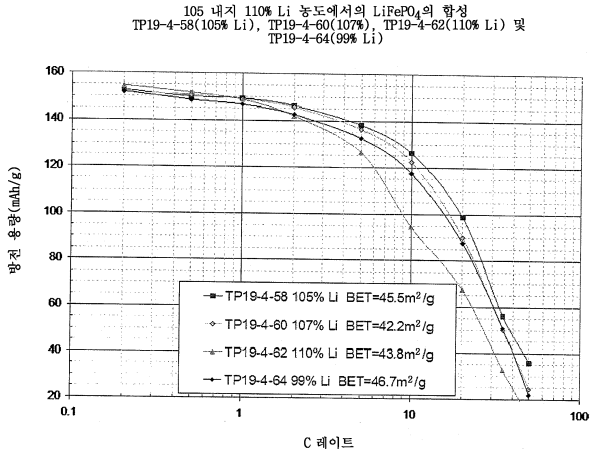
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 배터리용 혼합 금속 감람석 전극 재료**

(57) 요 약

리튬(Li), 전기활성 금속(M) 및 인산염(PO_4)을 포함하는 하나 이상의 상을 갖는 전기활성 재료를 포함하는 양극 재료가 제공되는데, 완전히 리튬화된 상태에서 전체 조성물은 Li:M의 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이고 (PO_4):M의 비가 약 1.0 내지 약 1.132 범위이며, M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이며, 하나 이상의 상은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함한다. 일부 경우에서, 전기활성 감람석 전이 금속 인산염 및 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상을 포함하는 복합 캐소드 재료는 리튬 이온 배터리에 사용된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류(Coo. C1.)
H01M 4/36 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
쉬 촨징
미국 미시간주 48103 앤 아버 사우쓰 집 로드 #283 331
왕 리야
미국 미시간주 48105 앤 아버 힐웨이 코트 4822
솔테스 필립
미국 미시간주 48138 그로스 일 파크 레인 17994

특허청구의 범위

청구항 1

리튬(Li), 전기활성 금속(M) 및 인산염(PO_4)을 포함하는 하나 이상의 상(phase)을 갖는 전기활성 재료를 포함하는 양극 재료로서,

완전히 리튬화된 상태에서 전체 조성물(overall composition)은 Li:M의 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이고 (PO_4):M의 비가 약 1.0 내지 약 1.14 범위이며, M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이며, 하나 이상의 상은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함하는, 양극 재료.

명 세 서

배 경 기 술

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 2008년 1월 17일에 출원된 미국 특허 출원 제61/021,844호의 출원일의 이익을 주장하며, 이의 전문은 본원에 참조로 인용되어 있다.

[0003] 배경

[0004] 배터리(battery)는 전기화학 반응으로부터 에너지를 생산한다. 배터리는 통상적으로 양극 및 음극; 상기 두 전극 사이에서 앞과 뒤로의 이온의 움직임을 지원하는 이온 전해질 용액; 및 상기 두 개의 전극이 접촉하지는 않지만 이온들을 상기 두 전극 사이에서 앞과 뒤로 움직이게 보장하는 다공성 분리막을 포함한다.

[0005] 현대의 휴대용 전자 기기는 거의 예외없이 동력원으로서 재충전가능한 리튬(Li) 이온 배터리에 의존한다. 이로 인해 에너지 저장 능력, 전력 용량(power capabilities), 사이클 수명 및 안전 특성을 증가시키고, 비용을 감소시키려는 노력이 계속되고 있다. 리튬 이온 배터리 또는 리튬 이온 전지(cell)는 상당한 양의 리튬을 리튬 금속의 포텐셜을 초과하는 리튬 화학 포텐셜(lithium chemical potential)로 저장할 수 있는 음극을 갖는 재충전가능한 배터리를 의미한다. 리튬 이온 배터리가 충전될 때, 리튬 이온은 양극으로부터 음극으로 이동한다. 방전 시에는, 이들 이온들은 그 과정 중에 에너지를 방출하면서 양극으로 되돌아 간다.

[0006] 전형적인 Li 이온 배터리에서, 전지는 양극(또는 캐소드)용 금속 산화물, 음극(또는 애노드)용 탄소/흑연 및 전해질용의 유기 용매 중 리튬 염을 포함한다. 더욱 최근에는, 리튬 금속 인산염이 캐소드 전기활성 재료로서 사용되고 있다. 인산철리튬이 이차 배터리용의 안전하고 확실한 캐소드 재료로서 현재 인식되고 있다. 이것이 현재 상용의 리튬 이온 배터리에서 사용되고 있는 보다 유해한 산화 코발트 리튬을 대신하는 차세대 대체물이다.

[0007] 인산철리튬(LFP) 기재의 캐소드 재료를 사용하는 Li 이온 배터리는 현재 무선 수동공구 및 탑재된 UPS 디바이스에서 볼 수 있다. 최근에, 항공 및 재충전가능한 전기 차량(REV), 플러그-인(plug-in) 하이브리드 전기 차량(PHEV)식 자동차 및 버스를 비롯한 차량에서 배터리팩이 실현되고 있다.

[0008] 현재, 배터리 응용 분야에서는 배터리 방전율 용량(battery discharge rate capabilities)에서의 개선 및 대응하는 충전 시간의 감소에 대한 요구가 계속되고 있다.

[0009] 개요

[0010] 하나의 양태에서, (감람석 리튬 전이 금속 인산염에 대한 화학량론적 조성물에 비해) 리튬이 풍부한 전체 조성물(overall composition)을 갖는 양극 재료가 제공된다.

[0011] 하나의 양태에서, (감람석 리튬 전이 금속 인산염에 대한 화학량론적 조성물에 비해) 리튬 및 인산염이 풍부한 전체 조성물을 갖는 양극 재료가 제공된다. 하나의 실시 양태에서, 조성물은 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상

(secondary phase)을 포함한다.

[0012] 하나 이상의 양태에서, 리튬(Li), 전기활성 금속(M) 및 인산염(PO_4)을 포함하는 하나 이상의 상을 갖는 전기활성 재료를 포함하는 양극 재료가 제공되는데, 완전히 리튬화된 상태에서 전체 조성물은 Li:M의 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이고 (PO_4):M의 비가 약 1.0 내지 약 1.132 범위이며, M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이며, 하나 이상의 상은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함한다.

[0013] 하나 이상의 양태에서, 전체 조성물은 (PO_4):M의 비가 약 1.0이고 Li:M의 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.07 범위이다.

[0014] 하나 이상의 양태에서, 전체 조성물은 (PO_4):M의 비가 약 1.0이고 Li:M의 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.05 범위이다.

[0015] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및 Zr로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 도판트 금속(Z)을 추가로 포함한다.

[0016] 일부 양태에서, 전기활성 재료는 하나 이상의 도판트 금속을 5몰% 이하로 포함하며, M은 Fe이며, Li:M은 약 1.05 내지 약 1.12 범위이며, (PO_4):M은 약 1.0 내지 약 1.03 범위이다.

[0017] 일부 양태에서, 전기활성 재료는 하나 이상의 도판트 금속을 5몰% 이하로 포함하며, M은 Fe이며, Li:M은 약 1.1 내지 약 1.15 범위이며, (PO_4):M은 약 1.03 내지 약 1.05 범위이다.

[0018] 일부 양태에서, 전기활성 재료는 하나 이상의 도판트 금속을 5몰% 이하로 포함하며, M은 Fe이며, Li:M은 약 1.15 내지 약 1.2 범위이며, (PO_4):M은 약 1.05 내지 약 1.07 범위이다.

[0019] 일부 양태에서, 전기활성 재료는 하나 이상의 도판트 금속을 5몰% 이하로 포함하며, M은 Fe이며, Li:M은 약 1.2 내지 약 1.3 범위이며, (PO_4):M은 약 1.07 내지 약 1.1 범위이다.

[0020] 하나 이상의 양태에서, 하나 이상의 도판트 금속은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염 중의 하나 이상의 리튬 또는 전기활성 금속을 대체한다.

[0021] 일부 다른 양태에서, 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염은 화학식 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$를 가지며, x는 약 0.001 내지 약 0.05 범위이며, $(Li_{1-x}Z_x)$:M은 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이다.

[0022] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염 상 및 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상을 포함한다. 하나 이상의 양태에서, 이차 상은 인산리튬 또는 피로인산리튬을 포함한다.

[0023] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 감람석 전이 금속 인산염 상 및 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상을 포함하는 복합 캐소드 재료가 제공된다. 하나 이상의 양태에서, 이차 상은 인산리튬 또는 피로인산리튬을 포함한다.

[0024] 하나 이상의 양태에서, 외부 회로와 전기적으로 연결되어 있는 양극 집전판과 전자적으로 접촉하는 양극; 외부 회로와 전기적으로 연결되어 있는 음극 집전판과 전자적으로 접촉하는 음극; 캐소드와 애노드 사이에 위치하고 이들과 이온적으로 접촉하는 분리막; 및 양극 및 음극과 이온적으로 접촉하는 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공되는데, 상기 양극은 리튬(Li), 전기활성 금속(M) 및 인산염(PO_4)을 포함하는 하나 이상의 상을 갖는 전기활성 재료를 포함하고, 완전히 리튬화된 상태에서 전체 조성물은 Li:M의 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이고 (PO_4):M의 비가 약 1.0 내지 약 1.132 범위이며, M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이며, 하나 이상의 상은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함한다. 하나 이상의 양태에서, Li:M 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.1 범위이다.

[0025] 특정 양태에서, 리튬 이차 전지의 전기활성 재료는 V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및 Zr로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 도판트 금속(Z)을 추가로 포함한다.

[0026] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 하나 이상의 도판트 금속을 약 5몰% 이하로 포함한다. 하나의 양태에서, 하나 이상의 도판트 금속은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염 중의 하나 이상의 리튬 또는 전기활성 금속을 대체한다. 예를 들어, 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염은 화학식 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$를 가지며, x는 약 0.001 내

지 약 0.05 범위이며, $(Li_{1-x}Z_x)$:M의 비는 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이다.

[0027] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염 상 및 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상을 포함한다.

[0028] 하나 이상의 양태에서, 리튬 이차 전지의 음극은 리튬 층간 삽입(intercalation) 화합물 또는 리튬 금속 합금을 포함한다. 하나의 양태에서, 음극은 탄소를 포함한다. 또 다른 양태에서, 음극은 흑연질 탄소를 포함한다. 여전히 또 다른 양태에서, 탄소는 흑연, 구상 흑연, 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead) 및 탄소 섬유로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0029] 하나 이상의 양태에서, 양극 재료를 포함하는 양극이 제공된다. 양극 재료는 리튬(Li), 전기활성 금속(M) 및 인산염(PO_4)을 포함하는 하나 이상의 상을 갖는 전기활성 재료를 포함하는데, 완전히 리튬화된 상태에서 전체 조성물은 Li:M의 비가 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이고 (PO_4):M의 비가 약 1.0 내지 약 1.132 범위이며, M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이며, 하나 이상의 상은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함한다.

[0030] 특정 양태에서, Li:M의 비는 약 1.0 초과 내지 약 1.1 범위이다.

[0031] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 V, Nb, Ti, Al, Mg, Mn, Co, Ni 및 Zr로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 도판트 금속(Z)을 추가로 포함한다. 하나의 양태에서, 전기활성 재료는 하나 이상의 도판트 금속을 약 5몰% 이하로 포함한다. 하나의 양태에서, 하나 이상의 도판트 금속은 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염 중의 하나 이상의 리튬 또는 전기활성 금속을 대체한다. 예를 들어, 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염은 화학식 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$를 가지며, x는 약 0.001 내지 약 0.05 범위이며, $(Li_{1-x}Z_x)$:M은 약 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이다.

[0032] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염 상 및 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상을 포함한다.

[0033] 하나 이상의 양태에서, 양극은 결합제 및 전자 도전성 재료를 추가로 포함한다.

[0034] 임의의 특정 작동 방식 또는 이론에 결부되는 것은 아니지만, 리튬과 인산염이 풍부한 상이 복합 재료에 대한 리튬 도전율을 향상시키기 때문에, 이러한 이차 상의 존재는 리튬 이온 캐소드로서 상기 복합 재료를 사용하는 데 이로움을 줄 수 있다. 더욱이, 코어 감람석 결정의 부분 커버링(covering)으로서 이차 리튬과 인산염이 풍부한 상의 존재는 결정질 소결을 지연시키고 나노미터(100nm 미만)의 입자 크기의 조절을 달성하는데 또한 사용될 수 있고, 캐소드 재료로서 사용될 때 유리한 특성을 보여줄 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 하기 상세한 설명을 참조하면서 하기 도면을 고려할 때 본 발명의 더욱 완전한 이해와 이것의 많은 이점을 알 수 있을 것이며, 이러한 설명은 단지 예시적인 목적을 위해 제시되고 첨부된 청구범위의 범위를 제한고자 하는 의도가 없다:

도 1은 10몰% 이하의 과량의 리튬을 갖는 인산철리튬 기재의 조성물에서 방전 용량(mAh/g) 대 방전율(C)의 플롯이다.

도 2는 Li/Fe의 비는 변하지만 P/Fe의 비는 1.064에서 일정하게 유지된 $LiFePO_4$ 기재의 조성물에 대한 다양한 충전 및 방전 조건 하에서 리튬 이온 전지 용량을 예시하는 막대 그래프이다.

도 3은 하나 이상의 실시 양태에 따른 복합 캐소드 재료에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 하나의 양태에서, 양극에 리튬 풍부 또는 리튬과 인산염이 풍부한 상을 소량(10중량% 미만) 도입하면 리튬 이온 배터리의 에너지 저장 용량이 더욱 커진다. 복합 캐소드 재료는 이차 리튬 이온 배터리 분야에서 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상의 존재와 고성능 및 우수한 가역 용량 유지(reversible capacity retention) 사이에서 강한 상관관계를 보여 준다. 임의의 특정 작동 방식에 결부됨이 없이, 리튬 풍부 상은 양극의 감람석 전기활성

재료와 접촉하는 층을 형성함으로써 하이-레이트(high-rate)(고성능) 리튬 층간 삽입을 특히 향상시킬 수 있다.

[0037] 통상적인 지식은, 과량의 리튬은 이것이 안전성에 대한 잠재적인 위험성이 있기 때문에 리튬 이온 배터리에는 바람직하지 않다는 것을 시사하고 있다. 충전 동안에 애노드를 완전히 리튬화시키기에 불충분한 양의 리튬을 갖는 배터리 시스템은 이것이 용량 감소를 초래할 수 있기 때문에 바람직하지 않는 반면, 과량의 리튬을 첨가하면 전형적으로 층간 삽입 탄소 형태인 음극에서 과량의 리튬이 리튬 금속으로 도금될 수 있기 때문에 문제가 있는 것으로 생각된다. 양극 재료로부터 제거된 리튬의 양이 수용되는 음극의 용량을 초과한다면, 과량의 리튬은 음극의 탄소 입자의 외부 표면에 금속성 리튬으로서 침착되거나 도금될 것이다. 리튬 금속은 가연성이어서, 배터리에서 화염 또는 열 폭주(thermal runaway)의 위험성을 증가시킨다.

[0038] 따라서, 놀랍게도 리튬이 풍부하거나, 리튬 및 인산염이 풍부한 전체 조성물을 갖는 캐소드 전기활성 재료는, 특히 10C 이하, 심지어 50C 이하의 높은 방전율에서 리튬의 전체 충전 용량을 증가시킨다는 것을 발견하게 되었다.

[0039] 하나의 양태에서, 양극 재료는 1.0으로 표준화된 전기활성 금속 M에 비해 과량의 리튬 및/또는 인산염을 갖는 전체 조성물을 갖는다. 통상의 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염은 일반 화학식 $LiMPO_4$를 가지며, M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni을 포함하는 하나 이상의 전기활성 금속이며, 리튬 대 전기활성 금속 대 인산염의 화학량론적 비는 1.0:1.0:1.0이다.

[0040] 본 명세서에서 사용된 "과량의 리튬" 또는 "리튬 풍부"는 전체 조성물 중의 리튬의 양이 화학량론적 감람석 화합물 $M^1M^2PO_4$(여기서, M^1:M^2:PO_4는 1:1:1이고, 예를 들어 리튬은 M^1 자리를 차지하며, 철은 M^2 자리를 차지함)를 형성하는데 필요한 양을 초과하는 것을 의미한다. 본 명세서에서 사용된 "과량의 인산염" 또는 "인산염 풍부"는 전체 조성물 중의 인산염의 양이 화학량론적 감람석 화합물 $M^1M^2PO_4$(여기서, M^1:M^2:PO_4는 1:1:1이다)를 형성하는데 필요한 양을 초과하는 것을 의미한다. 전체 조성물 중의 과량의 리튬 및 과량의 인산염이 비화학량론적 감람석 리튬 전기활성 금속 인산염을 제공할 필요는 없다. 이 보다는, 과량의 리튬 및/또는 인산염은 예를 들어 이차 상 등으로서 전체 조성물 중에 존재한다.

[0041] 본 명세서에 사용된 "전기활성 금속"은 전지의 작동하는 전기화학 포텐셜 내에서 전기화학 반응을 수행할 수 있는 금속을 의미한다. 추가적인 명확성을 위해, 특정 금속들을 도핑 원소(Z)로서 지칭하지만, 이것이 배터리 재료의 전기 저장 용량의 대부분을 유발하는 것으로 생각되지 않는다. 구체적으로, 도판트 원소들은 전기화학적 활성 금속에 비해 매우 낮은 수준, 바람직하게는 0.1 내지 5%로 도입된다. 이론에 의해 결부되는 것을 바라지 않지만, 본 명세서에 명확하게 열거된 도판트 금속 대부분은 전기활성 금속(M)의 작동 전압과는 상당히 다를 수 있는 안정적인 산화 상태를 가지며, 따라서 이러한 도판트 금속들은 재료의 전기 저장 용량에 직접적으로 기여하는 것으로 생각되지 않는다. 더욱이, 특정 양태에서, 전기활성 금속 및/또는 도판트 금속으로서 특정 금속들을 이용할 수 있다. 예를 들어, 철이 주요 전기활성 금속인 하나의 양태에서, Co, Ni, Mn, Cr과 같은 전기활성 금속은 이의 함량이 낮을 때(예를 들어, 철의 함량의 10% 미만일 때), 도판트 금속으로서 이용할 수 있다. 또한, Co, Ni, Mn 및 Cr의 산화환원 포텐셜이 철보다 약 0.5V 이상 높기 때문에, 이러한 금속들은 일반적으로 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$의 산화환원 안정 상태에서 또는 이 근처에서 작동하는 배터리 전지에 의미있는 전기 저장 용량을 제공하지 않을 것이다.

[0042] 따라서, 본 명세서에서 사용된 "감람석 구조" 또는 "감람석계 구조"는 화학량론적, 비화학량론적 및/또는 도핑된 구조(예를 들어, 리튬/인산염 풍부 상) 모두를 지칭할 수 있다.

[0043] 하나 이상의 양태에서, 양극 재료는 $Li:M:(PO_4)$의 전체 조성을 가지며, 여기서 M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni를 포함하는 하나 이상의 금속이며, Li:M의 비는 1.0 초과 내지 약 1.3 범위이며, (PO_4):M의 비는 약 1.0 내지 약 1.14 범위이다. 양극 재료는 약 100% 초과 내지 약 130%의 화학량론적 양의 리튬 및 약 114% 이하의 화학량론적 양의 인산염을 함유할 수 있다. 대안적으로, 양극 활성 조성물은 약 30몰% 이하의 과량의 리튬 및 약 14몰% 이하의 과량의 인산염을 포함한다. 최적 양극 용량을 제공하는 최적 리튬 부하량은, 감람석계 인산철리튬 유형의 전기활성 재료의 정확한 조성 및 작동 방전율에 따라 다를 수 있다. 최적 리튬 부하량은 또한 조성물의 인산염 부하량에 좌우될 것이다. 양극 재료에서 인산염의 초과량이 크면 클수록, 충전 용량을 최적화하는데 필요한 리튬의 양은 더욱 커진다.

[0044] 하나 이상의 양태에서, 양극 재료는 $Li:M:(PO_4)$의 전체 조성을 가지며, 여기서 M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni를 포

함하는 하나 이상의 금속이며, Li:M의 비는 약 1.0 초과 내지 약 1.07 범위이며, (PO_4):M의 비는 약 1.0이다. 다르게 설명하자면, 양극 재료는 약 100% 초과 내지 약 107%의 화학량론적 양의 리튬을 포함한다. 대안적으로, 캐소드 활성 조성물은 약 7몰% 이하의 과량의 리튬을 포함한다. 최적 양극 용량을 제공하는 최적 리튬 부하량은 감람석계 인산철리튬 유형의 전기활성 재료의 정확한 조성 및 작동 방전율에 따라 다를 수 있다. 예를 들어, 전체 조성물이 과량의 인산염을 함유하지 않을 때, 전극 용량을 최적화하기 위해서는 더욱 적은 과량의 리튬을 필요로 한다.

[0045] 결정질 $LiFePO_4$는 양호한 리튬 도전성 화합물이다. 그러나, 이것은 또한 전자 절연체이다. 전자 도전율을 개선시키기 위해, 하이퍼밸런트(hypervalent)(n>3) 전이 금속의 소량의 도판트가 감람석 인산철리튬 기재의 화합물에 포함될 수 있으며, 이것은 복합물의 총 전자 도전율에 기여한다. 도핑된 감람석 화합물의 도전율은 약 10^{-3} 내지 10^{-4}S/cm 범위일 수 있다. 부가적으로, 일차 감람석 결정질 크기를 100nm 미만의 디멘젼으로 조절하면 리튬 수송 키네틱(kinetics) 및 인산철리튬 유형 재료의 도전율 둘다가 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 화합물의 조성 및 제조에 관한 상세한 설명(하이퍼밸런트 전이 금속 도핑 및 감람석 입자 크기 제어를 달성하는 방법 둘다 포함)은 이의 전문을 참고로 본원에 인용하고 있는 미국 특허 출원 제2004/0005265호(현재 미국 특허 제7,338,734호)에서 볼 수 있다.

[0046] 하나 이상의 양태에서, 과량의 리튬 및/또는 인산염을 갖는 양의(positive) 전기활성 재료는 감람석 구조 화합물 $LiMPO_4$를 포함할 수 있으며, 여지서 M은 전기활성 금속 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 중 하나 이상이며, 상기 화합물은 Li, M 또는 P-자리에서 임의로 도핑된다. 리튬-전기 활성 금속-인산염 화합물은 금속, 준금속 또는 할로겐으로 임의로 도핑될 수 있다. Li-자리의 결핍은 금속 또는 준금속의 첨가에 의해 보상될 수 있으며, P-자리의 결핍은 할로겐의 첨가에 의해 보상될 수 있다.

[0047] 본 명세서에서 사용된 "도판트 금속"은 양극 조성물의 전기활성 감람석 재료의 결정 격자 속으로 도핑될 수 있는 금속이지만, 적은 농도(전기활성 금속의 농도와 비교하여)로 존재하거나 또는 전기활성 금속과는 상당히 다른 산화 환원 포텐셜을 가져서 도판트 금속은 전기화학 전지에서 전기 저장 용량에 크게 기여하지 않는다.

[0048] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 리튬(Li), 전기활성 금속(M)(여기서, M은 Fe이다) 및 인산염(PO_4)을 포함하며, V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및 Zr과 같은 하나 이상의 도판트 금속을 5몰% 이하로 추가로 포함하는 전체 조성물을 갖는다. 일부 양태에서, Li:M이 약 1.05 내지 약 1.12 범위이며, (PO_4):M이 약 1.0 내지 1.03 범위이다. 일부 다른 양태에서, Li:M이 약 1.1 내지 약 1.15 범위이며, (PO_4):M이 약 1.03 내지 1.05 범위이다. 일부 다른 양태에서, Li:M이 약 1.15 내지 약 1.2 범위이며, (PO_4):M이 약 1.05 내지 1.07 범위이다. 일부 다른 양태에서, Li:M이 약 1.2 내지 약 1.3 범위이며, (PO_4):M이 약 1.07 내지 1.1 범위이다.

[0049] 하나 이상의 양태에서, 전기활성 재료는 리튬(Li), 전기활성 금속(M)(여기서, M은 Fe이다) 및 인산염(PO_4)을 포함하며, V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및 Zr과 같은 하나 이상의 도판트 금속을 5몰% 이하로 추가로 포함하는 전체 조성물을 갖는다. 일부 양태에서, Li:M이 약 1.05 내지 약 1.15 범위이며, (PO_4):M이 약 1.033이다. 일부 다른 양태에서, Li:M이 약 1.1 내지 약 1.15 범위이며, (PO_4):M이 약 1.045이다. 일부 다른 양태에서, Li:M이 약 1.12 내지 약 1.17 범위이며, (PO_4):M이 약 1.064이다. 일부 다른 양태에서, Li:M이 약 1.2 내지 약 1.3 범위이며, (PO_4):M이 약 1.132이다.

[0050] 일부 양태에서, 양의 전기활성 재료는 둘 이상의 전기활성 금속을 포함하는 열적으로 안정한 전기활성 금속 인산염을 포함한다. 하나 이상의 양태에서, 양의 활성 재료는 V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및 Zr 중 하나 이상과 같은 금속 도판트를 포함하는 감람석 구조를 갖는 도핑된 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함한다. 하나 이상의 양태에서, 양의 활성 재료는 10몰% 이하의 바나듐 또는 약 5몰%의 바나듐을 포함하는 감람석 구조를 갖는 도핑된 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함한다. 일부 양태에서, 양의 활성 재료는 감람석 구조를 가지며 화학식 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$을 갖는 도핑된 리튬 전기활성 금속 인산염을 포함하며, 상기 화학식에서 M은 Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 중의 하나 이상이며, Z는 V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및 Zr 중 하나 이상과 같은 금속 도판트이며, x는 0.005 내지 0.05 범위이다. 하나의 예시적인 양태에서, 전기활성 재료는 M이 Fe이며 Z가 Nb, Zr 또는 Ti인 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$이다.

[0051] 상기 조성물이 인산염을 크게 과량으로 함유하지 않는 경우, 양극 조성물에서 리튬은 약 7몰% 이하의 과량일 수 있다. 다른 양태에서, 조성물은 3 내지 5몰% 과량의 리튬을 함유한다. 과량의 인산염의 양을 증가시키면, 최적 충전 용량을 갖는 조성물을 수득하는데 사용된 리튬의 양 또한 증가한다.

[0052] 하이퍼밸런트 전이 금속으로의 도핑은 재충전가능한 리튬 이온 배터리 응용 분야에서 생성된 감람석 재료를 유리하게 사용할 수 있게 한다. 도판트의 유리한 역할은 수배일 수 있고, 감람석 분말의 전자 도전율을 증가시키고, 감람석 나노인산염 입자의 소결을 제한하여 배터리의 빠른 충전/방전 동안에 리튬 용량의 완전한 활용을 허용할 수 있게 한다. 그러나, 전기활성 금속의 도핑이 없다고 할지라도 감람석 재료를 기재로 한 복합 캐소드 재료는 고려되고 있다.

[0053] 양의 전기활성 재료는 통상 다상(multiphase) 재료이다. 하나 이상의 양태에서, 캐소드 재료는 전기활성의 감람석 전기활성 금속 인산염 상 및 리튬과 인산염이 풍부한 이차 상을 포함한다. 이차 상은 인산리튬, 예를 들어 Li_3PO_4 또는 피로인산리튬, 예를 들어 $Li_4(P_2O_7)$을 포함할 수 있다. 리튬 풍부 상은 피로인산리튬 상, 즉 $Li_x(PO_y)$ 상(여기서, x는 3 이하이고, y는 4 이하이다), 예를 들어 $Li_4(P_2O_7)$ 또는 $Li_2(P_2O_6)$이고, 인산리튬 상은 부분적으로 결정질 또는 무정형일 수 있다. 존재할 수 있는 인산리튬 및/또는 피로인산리튬 이차 상 및/또는 임의의 다른 이차 상은 전자적 및/또는 이온적 도전성일 수 있다. 작동의 임의의 특정 방식 또는 이론에 의해 결부됨이 없이, 도전성 이차 상은 전극의 전체 도전율(overall conductivity) 및 전지의 전체 레이트 성능(overall rate performance)을 개선시키는데 도움을 줄 수 있다.

[0054] 하나 이상의 양태에서, 이차 상은 조성물 중에 약 10중량% 이하로 포함되어서, 일차 감람석 상의 특정 양이온 리튬 층간 삽입 용량을 크게 유지하고, 복합 전극 재료의 전자 도전율에 부정적인 영향을 미치지 않는다.

[0055] 인산철리튬 유형의 복합 캐소드에 인산리튬 풍부 이차 상이 존재하여 수 개의 이점을 가질 수 있다. 먼저, Li_3PO_4는 양호한 리튬 이온 도전체(약 10^{-7}S/cm)로서 공지되어 있다. 그러므로, 복합 캐소드 재료는 인산리튬 이차 상, Li_3PO_4 또는 산소 결핍된 피로인산리튬 상, $Li_x(PO_y)$(여기서, x는 3 이하이고, y는 4 이하이다) 중의 어느 하나와 매우 긴밀하게 접촉하는 감람석 코어(예를 들어, 인산철리튬 유형)를 함유한다. 일부 양태에서, 이차 인산리튬 상은 감람석 코어 재료에 의해 적어도 부분적으로 덮여지거나 피복될 수 있다.

[0056] 리튬과 인산염이 풍부한 상이 복합 재료의 리튬 도전율을 증진시키기 때문에, 상기 이차 상의 존재는 리튬 이온 캐소드로서의 상기 복합 재료의 사용을 유리하게 한다. 감람석 결정화 동안에 동일 위치에서 제조된 인산리튬 풍부 상은 리튬 이온 전지의 초기 충전/방전 동안에 더욱 전형적으로 형성된 SEI(solid electrolyte interface; 고체 전해질 계면) 유형으로 간주될 수 있다. SEI 층의 목적은 빠른 이온 층간 삽입을 용이하게 하고, 전지의 작동 동안의 손상으로부터 리튬 층간 삽입 재료를 보호하는 것이다. 두 개의 성질은 복합 감람석 전극 재료의 인산리튬 상에 의한 것일 수 있다.

[0057] 이차 상의 부가적 및/또는 대안적인 역할은 고온 고체상 합성 과정 동안에 코어 감람석(예를 들어, 인산철리튬 유형) 결정의 소결에 장애가 될 수 있다. 나노미터 체계로 입자 크기를 조절하여 감람석 캐소드에 대한 빠른 리튬 확산을 가능하게 할 수 있다. 코어 감람석 결정을 적어도 부분적으로 덮는 이차 상의 존재는 감람석의 나노인산염 입자 집합체의 입자 경계에서 긴밀한 접촉을 막고 더 큰 크기(100nm 초과)의 감람석 단결정으로의 상기 집합체의 소결을 막는다. 이것은 리튬 이온 배터리의 고성능 제품에 상당한 이점을 제공할 수 있고, 복합 캐소드 재료에 대한 우수한 하이 레이트 캐소드 용량(10C에서 또는 50C 이하에서)에 기여할 수 있다.

[0058] 양극 재료에서의 이차 리튬과 인산염이 풍부한 상의 양 및 조성은 양극의 특성에 기여할 수 있다. 인산삼리튬, 즉 결정질 Li_3PO_4와 같은 일부 인산리튬은 전자적으로 절연성이다. 그러므로, 상당한 분율(예를 들어, 10중량% 초과)의 인산리튬을 갖는 임의의 복합물은 복합 전극에서 더 높은 저항(임피던스)을 초래할 수 있다. 이것은 다시 특히 빠른 충전율 및 방전율에서 최적 가역 용량보다 더 낮은 가역 용량을 초래할 수 있다. 그러므로, 배터리 전지로부터 최대 성능을 달성하기 위해 최적 부하 조건으로 이차 인산리튬 상의 분율을 조절하는 것이 중요할 수 있다.

[0059] 또한, 주요 출발 전구체(예를 들어, 인산철 이수화물 및 탄산리튬)가 잘 혼합되는 정도가, 예상된 생성 비의 형성에 무시할 수 없는 키네틱 한계를 제공할 수 있다. 예를 들어, 출발 전구체가 비균일하게 혼합되고 온도 램프가 충분히 빠를 가능성이 있다면, 대략의 Li/Fe 및 P/Fe 비 둘다가 출발 혼합물에서 1보다 낮을 때라도 아마도 감람석 결정화는 이차 상[예를 들어, Li_xPO_y (여기서 x는 3 이하이고, y는 4 이하이다)]을 형성할 수 있을 것

이다.

[0060] 도핑된 감람석 전기활성 화합물을 포함하는 양의 전기활성 재료는 탄산리튬, 인산암모늄 및 옥살산철을 포함하지만, 이것으로 한정되지 않는 리튬 염, 철 화합물 및 인 염의 출발 재료로부터 제조될 수 있는데, 상기 출발 재료에는 낮은 부가적 농도의 V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및 Zr과 같은 도판트 금속이 통상적으로 금속 산화물 또는 금속 알콕사이드로서 첨가되어 있다. 분말 혼합물은 낮은 산소(예를 들어 불활성) 환경에서 300℃ 내지 900℃의 온도, 예를 들어 약 600℃ 내지 700℃의 온도에서 가열된다. 이러한 화합물들은 실온에서 및 실온 근처에서 전자 도전율이 증가하는데, 이것이 특히 리튬 저장 재료로서의 이것의 용도에 유리하다. 이러한 화합물의 조성 및 제조에 관한 추가적인 상세한 설명은 참고로 이의 전문을 본원에 인용하고 있는 미국 특허 출원 제2004/0005265호에서 찾아 볼 수 있다.

[0061] 다른 양태에서, 리튬 전기활성 금속 인산염의 합성 공정은 리튬 원료, 인산철 및 하나 이상의 부가적인 도판트 금속 원료를 포함하는 재료의 혼합물을 환원 대기 하에서 밀링하고 가열하는 단계를 포함한다. 예시적인 출발 재료는 탄산리튬, 인산철 및 산화바나듐을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다. 상기 혼합물은 환원 대기 하의 대기압에서 약 550 내지 700℃의 온도로 가열한 후, 통상적으로 불활성 대기 하에서 실온으로 냉각시킨다. 이러한 화합물의 조성 및 제조에 대한 추가적인 상세한 설명은 참고로 이의 전문을 본원에 인용하고 있는 미국 특허 제7,282,301호에서 볼 수 있다.

[0062] 양극(캐소드)은 적절한 캐스팅 용매 중에서 중합체 결합제의 용액에 균일하게 분산된 캐소드 활성 화합물 및 도전성 첨가제를 함유한 반액체 페이스트를 집전판 호일(foil) 또는 그리드(grid)의 양 면에 도포하고, 상기 도포된 양극 조성물을 건조시킴으로써 제조된다. 알루미늄 호일 또는 팽창된 금속 그리드와 같은 금속성 기판이 집전판으로서 사용된다. 활성 층의 집전판에의 접착을 증가시키기 위해, 접착층(예를 들어, 박막 탄소 중합체 층간피복물(intercoating))이 도포될 수 있다. 건조된 층은 캘린더링되어 두께와 밀도가 균일한 층을 제공한다. 전극에 사용된 결합제는 비수성 전해질 전지용 결합제로서 사용되는 임의의 적합한 결합제일 수 있다.

[0063] 리튬 이온 전지의 조립에 있어서, 음극 활성 재료는 리튬을 가역적으로 포획할 수 있는 임의의 재료일 수 있다. 하나의 양태에서, 음의(negative) 활성 재료는 탄소질 재료일 수 있다. 탄소질 재료는 비흑연질 또는 흑연질일 수 있다. 작은 입자 크기의 흑연화된 천연 또는 합성 탄소가 음의 활성 재료로서 작용할 수 있다. 비록 비흑연질 탄소 재료 또는 흑연 탄소 재료가 사용될 수 있다고 할지라도, 흑연질 재료, 예를 들어 천연 흑연, 구상 천연 흑연, 메조카본 마이크로비드 및 탄소 섬유, 예를 들어 메조상 탄소 섬유가 바람직하게 사용된다.

[0064] 비수성 전해질이 사용되고, 이것은 비수성 용매 중에 용해된 적절한 리튬염을 포함한다. 전해질은 양극과 음극을 이격시키는 다공성 분리막 내로 주입될 수 있다. 하나 이상의 양태에서, 미세다공성 전자 절연 분리막이 사용된다.

[0065] 양극 활성 재료는 임의의 배터리 형상으로 결합될 수 있다. 사실상, 실린더(젤리 롤), 정방형, 직각(프리즘) 코인형, 버튼 등과 같은 다른 형상 및 크기가 사용될 수 있다.

[0066] 실시예 1. 리튬 풍부 양극을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 제조

[0067] $LiFePO_4$를 제조하기 위해, 옥살산철, 탄산리튬, 인산이수소암모늄[모두 알드리치 케미칼스(Aldrich Chemicals)로부터 입수됨] 및 옥살산니오븀[알파 케미칼(Alfa Chemical)로부터 입수됨]을 스테인레스 강철 연마 매질 및 아세톤을 함유한 플라스틱 밀링 병(plastic milling jar)에서 3일 동안 혼합한 다음, 회전 증발기를 사용하여 건조시켰다. 제조사에 의해 제공된 분석 증명서에서의 금속 분석에 기초한 최종 생성물에서 각 금속의 목적 몰%를 제공하도록 상기 재료들을 선택한다. 건조된 분말을 불활성 대기 하의 튜브 노(tube furnace)에서 600℃에서 가열시켰다. 가열 램프(ramp)는 600℃까지 분당 5 내지 10℃이며, 생성물은 10 내지 20시간 동안 최종 온도에서 유지되었다. 최종 생성물을 밀링하고, 이어서 물의 부재 하에 저장시켰다.

[0068] 아토피나(AtoFina)로부터 키나르(Kynar®) 2801로서 구매가능한 PVDF-HFP 공중합체 0.0225g을 아세톤 1.496g에 용해시키고, 상기 기술된 바에 따라 제조된 도핑된 $LiFePO_4$ 0.1612g 및 도전성 탄소[슈퍼 피(Super P) 또는 인사코(Ensaco)] 0.00204g의 무수 혼합물을 상기 생성된 용액에 분산시킴으로써 양극 슬러리를 제조하였다. 다이 캐스팅 장치를 사용하여 알루미늄 포일 집전판의 한 면 상에서 캐스팅된 위그-엘-버그(Wig-L-Bug)를 사용하여 상기 페이스트를 바이알에서 균질화시키고 오븐에서 건조시켜 캐스팅 용매를 제거하고, 캘린더링 장치를 사용하여 조밀화시켰다.

[0069] 양극 및 음극으로서의 리튬 호일을 적절한 디멘젼으로 절단하고, 이것들 사이에 미세다공성 폴리올레핀 분리막

셀가드(Celgard®) 2500[셀가드 엘엘씨(Celgard LLC)]을 삽입시켜서 리튬 호일에 대한 스와겔록 유형 반 전지(Swagelok type half cell)을 형성하였다. 용량에 따른 제1 충전 용량(FCC)을 C/5, C/2, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C, 35C 및 50C 레이트에서 측정하였다. 도 1은 화학량론적 생성물을 제조하는데 필요한 리튬 99%(+1% Nb), 105%, 107% 및 110%를 함유한 리튬 전기활성 금속 인산염을 갖는 양극 활성 재료를 포함하는 전지에 대한 방전 용량 대 C 레이트(rate)의 플롯이다. 모든 전지들은 낮은 레이트, 예를 들어 0.1 내지 1C에서 필적할만한 방전 용량을 나타내었다. 그러나, 높은 레이트, 예를 들어 2 내지 10C에서, 105% Li 및 107% 리튬으로 제조된 전지는 99% Li 재료보다 더욱 높은 방전 용량을 나타내었다. 105% Li를 사용하여 제조된 전지의 경우에, 99% Li 전지에 비해 증가된 방전 용량이 50C까지 관측되었다. 넓은 범위의 방전율에 걸쳐 유사한 개선된 방전율이 103% Li 캐소드 재료를 사용한 전지에서 관측된 바 있었다. 비교하면, 110% Li 전지는 더욱 양호한 성능을 나타내지 않았지만, 더욱 높은 레이트에서는 99% Li 전지보다 나빠졌다.

[0070] 성능과 표면적과는 상관관계가 있는 것으로 보이지 않으며, 이것은 용량과 레이트의 개선은 전극 재료의 입자 크기의 변화에 의하지 않는다는 것을 제시한다. 임의의 작동 이론 또는 방식에 결부됨이 없이, 더 높은 리튬 함량에서 관측된 성능의 개선은 리튬 함유 이차 상에 의한 것일 수 있다. 특히, 이것은 도전성 이차 상(예를 들어, 리튬 이온 도전 상)의 존재에 의한 것일 수 있다.

[0071] 실시예 2. 리튬 및 인 풍부 양극을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 제조

[0072] 합성되고, 시험되어 표 1 및 이어서 도 2 및 3에 기재된 복합 캐소드 모두를 도핑성 전이 금속을 첨가하여 합성하였으며; 여기서 바나듐은 보고된 재료 중에 2 내지 5%의 몰 분율(철과 비교하여)로 도핑되었다. 인산철 이수화물(ICP 기준으로 약 95%), 탄산리튬(99% 초과), 산화바나듐(99.9% 초과) 및 비닐 기재의 공중합체를 포함하는 출발 재료를 이소프로판올 용매(0.3중량% 미만의 H_2O)에 분산시켜 고형물이 25 내지 35중량%인 슬러리를 제조하였다. 이어서, 슬러리를 24 내지 72시간 동안 YSZ 매질(5mm)과 함께 밀링하고, 계속하여 알콜 용매를 증발시켜 건조시켰다. 회수된 건조 분말을 순수한 질소 또는 5%의 H_2(N_2 중)의 유동 하에 650 내지 700℃의 최종 온도에서 반응시켰다. 가열 램프는 분당 5 내지 10℃이었으며, 생성물은 0 내지 2시간 동안 상기 최종 온도에서 유지되었다.

[0073] 생성된 분말을 5중량%의 아세틸렌 블랙(HS-100) 및 5중량%의 비닐리덴 플루오라이드 수지[쿠레하(Kureha)](동일 중량의 N-메틸-2-피롤리돈을 가짐)와 블렌딩시키고, 알루미늄 호일 상에 캐스팅시켰다. 건조된 캐소드는 1 내지 1.5mAh/cm^2의 활성 부하량을 가졌다. 코인 셀을 조립하고, 셀가드 2320 분리막, 애노드로서 순수한 리튬 디스크 및 50:50 에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트 용매 중의 1.3M $LiPF_5$을 갖는 캐소드의 1cm의 디스크에서 시험하였다.

[0074] 소정 범위의 인산염 함량으로 캐소드 재료를 합성하였다. 출발 재료를, 최종 생성물에서 목적하는 비율의 리튬, 철 및 인산염을 제공하기에 적절한 양으로 사용하였다. 각각의 전구체의 ICP 원소 분석에 기초하여 최종 생성물에서 각 금속의 목적 몰%를 제공하도록 재료들을 선택하였다. 주어진 P/Fe 비(1.00의 화학량론적 비를 초과하여 존재하는 인산염 함량의 측정치) 하에서, 리튬 함량을 변화시켰으며, 제1 충전 및 C/5 및 10C의 방전율들에서의 용량을 측정하였다. 캐소드 성능(용량) 값을 전극 재료의 합성에 사용된 Li/Fe(몰/몰) 비 및 Fe/P(몰/몰) 비와 함께 표 1에 요약하고 있다. 각각의 인산철 전구체의 경우, 선택된 Li/Fe/P 제형으로 생성된 생성물에 대한 최적 캐소드 용량이 초래되었다. 인산철 전구체에 대한 더 높은 P/Fe 비에서는 최적 캐소드 용량을 달성하기 위해서 대응하게 더욱 많은 리튬을 필요로 하였다. 따라서, 각각의 유의한 인산철 전구체로부터 제조된 캐소드 재료의 최적 에너지 저장 용량은 합성 동안에 첨가된 탄산리튬 제제(reagent)의 양과 관련됨을 알게 되었다.

[0075] [표 1]

상이한 Li/Fe 비 제형들에 대한 인산철 제제 재료 및 생성된 캐소드 용량의 확인

시료 번호	P/Fe	Li/Fe	FCC*	C/5*	10C*
1	0.998	1.033	146	150	124
2	1.033	1	60	80	79
		1.05	144	147	130
		1.1	146	148	131
		1.15	147	150	129
3	1.045	1	61	75	70
		1.05	105	114	103
		1.1	146	148	127
		1.15	149	149	131
4	1.064	1.02	51	64	55
		1.07	97	106	88
		1.12	145	147	111
		1.17	146	148	124
5	1.132	1.05	126	119	56
		1.1	132	124	56
		1.3	143	133	82

* 캐소드 비용량(mAhr/g)
FCC는 제1 충전 용량이며; C/5는 시간당 이론적인 전지 용량의 1/5의 레이트에서의 방전 용량이며; 10C는 시간당 이론적인 셀 용량의 10배의 레이트에서의 방전 용량이다.

[0076]

[0077] 대표적인 인산철 전구체(시료 4)에 대한 4개의 상이한 제형(Li/Fe)에 대해 이의 캐소드 용량(mAh/g)을 도 2에 요약하고 있다. 당해 실시예에서, 낮은 레이트(C/5)에서의 최적 캐소드 용량은 1.1를 초과하는 Li/Fe 비에서인 반면, 더 높은 Li 함량(Li/Fe 1.17)에서는 더 높은 방전율(10C)에서 용량을 추가적으로 개선시킨다. 따라서, 리튬 함량의 증가는 요구가 더 큰 10C 방전 하에서 성능의 개선을 제공하고, 이것은 조성물이 인산리튬 이차 상의 존재로부터 이점을 얻을 수 있다는 것을 제시하는 것이다.

[0078] 상기 데이타는 또한 성능의 개선을 여전히 나타내면서 첨가될 수 있는 리튬의 양에는 상한치가 있을 수 있다는 것을 제시한다. 예를 들어, 합성시 당해 실시예에 기재된 가장 높은 P/Fe 비를 가지며 Li/Fe 비가 1.3인 인산철 전구체 시료 7로 합성된, 표 1에 기재된 복합 캐소드를 참조할 수 있다. 이러한 제형에서, 이론적인 수율의 인산철리튬 및 Li_3PO_4에 기초한 Li_3PO_4의 계산된 분율은 약 15중량%이다. 분명히, 이러한 복합 전극 재료에서 높은 레이트의 용량(high rate capacity)은 다른 인산철 전구체에서 달성된 것 만큼 양호하지 않으며, 이것은 본 발명에서 요약된 복합 캐소드에서 인산리튬 이차 상의 유리한 존재에 대한 실질적인 한계가 있다는 것을 나타낸다.

[0079] 생성된 캐소드 재료의 추가적인 분석으로 최고 P/Fe 및 높은 Li/Fe 비를 함유한 시료는 이차 상을 포함한다는 것을 알 수 있다. 캐소드 시료의 XRD 분석은, 캐스트 재료가 주로 트리필라이트와 같은 인산철리튬임을 보여 주지만, 특정 시료에서는 소량(약 15용적% 이하)의 인산리튬(Li_3PO_4)이 있음을 또한 보여 준다(도 3 참조). 그러나, Li/Fe 및 P/Fe의 비가 1를 초과하는 모든 캐소드 재료의 XRD 분석은 결정질 Li_3PO_4의 존재를 보여 주지 않는다. 익히 공지된 바와 같이, 소량의 상 불순물이 분말 XRD에 의해 항상 나타나는 것은 아니며, 일반적으로 심지어 긴 주사 조건 하에서도 잘 특성화될 수 있도록 불순물이 총 시료의 5%중량 초과로 포함되어야만 할 것으로 예상된다. 일반적으로, 1보다 큰 Li/Fe 및 P/Fe 비로 합성된 캐소드 재료는 대부분의 감람석 인산철리튬 유형 상 및 소량의 리튬과 인산염이 풍부한 상의 합성물을 포함할 것이다. 일부 경우에서, 이러한 이차 상은 결정질 Li_3PO_4를 함유할 수 있지만, 무정형 상 또한 고려되고 있다. 또한, 현재의 고온 고체 상태 반응 및 반응물의 비균일 분포 하에서 인산철리튬 및 인산리튬 풍부 이차 상은 P/Fe 및/또는 Li/Fe 몰비가 1보다 작을 수 있는 제형에서도 공존할 수 있는 것으로 가정된다. 비평형 상태에서, 이러한 두 상들의 빠른 결정화 키네틱은 한계 제제(limiting reagent: P 또는 Li 중 어느 하나)에서 경쟁할 수 있으며, 인산리튬 풍부 이차 상이 측정가능한 약간의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이러한 캐소드 재료의 형성에 필요한 환원 조건에서, 일부의 리튬 풍부 상은 피로인산리튬, $Li_x(PO)_y$ 상(여기서, x는 3 이하이고, y는 4 이하이다), 예를 들어 $Li_4(P_2O_7)$ 또는 $Li_2(P_2O_6)$을 포함하도록 환원될 수 있고, 인산리튬 상은 부분적으로 결정질 또는 무정형일 수 있을 것으로 기대된다.

[0080] 복합 캐소드 재료에서 이차 리튬 풍부 및 인산염 풍부 상의 존재를 원소 분석에 의해 또한 확인하였다. 합성된 생성물의 Li/Fe 및 P/Fe 비가 출발 합성 혼합물에서 계산된 화학량론적 값과 일치함을 확인하기 위해서 수 개의 복합 재료에서 ICP-AES를 실시하였다. 수 개의 이러한 재료를 또한 차가운 탈이온수로 세정하였다. 세정수 및 생성된 세척된 생성물을 계속하여 ICP-AES로 분석하였다. 모든 시료에서 소량의 리튬 및 인이 세정수에서 검출

되었으며(그러나, 철은 적거나 없었음), 세척된 생성물의 Li/Fe 및 P/Fe 비는 세척되지 않은 재료보다 낮음을 알게 되었다. 세정수에서의 리튬 및 인의 화학량론적 값은 세척에 의해 분석된 모든 시료에서 약 3이었다. 이것은 냉수에서의 결정질 감람석 격자의 무시할 정도의 용해도 및 Li_3PO_4의 작지만 측정가능한 용해도와 일치한다.

[0081] 또한, 합성되고 시험되어 표 1 및 이어지는 도면들에 기재된 합성 재료가 인산철리튬에 기반을 두고 있다고 할지라도, 이차 리튬과 인산염이 풍부한 상은 유사하게 10몰% 이하의 V, Nb, Ti, Al, Mn, Co, Ni, Mg 및/또는 Zr로 임의로 도핑된, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 중 하나 이상의 전이 금속을 포함하는 다른 감람석 화합물을 포함하지만 이것으로 한정되지 않는 다른 인산염 기재 전극 재료에게 이점을 줄 것으로 생각된다. 또한, 이차 리튬과 인산염이 풍부한 상은 유사하게 NaSICON 유형 재료로서 지칭되는 $A_3M_2(PO_4)_3$ 재료, 예를 들어 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 다른 인산염 기재 전극 재료에게 이점을 줄 것이다.

[0082] 실시예 3. 도핑되지 않은 감람석 캐소드 재료를 갖는 리튬 이온 이차 전지의 제조

[0083] 과량의 Li 및 인을 함유할 때, 즉 Li/Fe 몰비가 1보다 크고, P/Fe 몰비가 1보다 클때, 리튬 저장 용량의 증가의 이점이 또한 입증된 부가적인 캐소드 재료를 도핑 원소의 부가없이 합성하였다. 재료들을 실시예 2에 기재된 바에 따라 합성하되, 철 및 인산염의 원료는 결정질 인산제2철 이수화물(약 95중량%의 순도)이었고, 리튬 원료는 탄산리튬(99중량% 초과의 순도)이었으며, 비닐 기재 공중합체는 이소프로판올 용매(0.3중량% 미만의 H_2O)에 분산되었다. 실시예 2에서 기술된 바와 같이, 슬러리를 고온에서 밀링하고, 건조시키고, 반응시켰다.

[0084] 생성된 나노인산염 캐소드 재료를 리튬 배터리 전지에서 시험하였을 때(실시예 2에 기술된 바에 따라), 캐소드 분말의 생성된 비용량(specific capacity)은 더 높은 리튬 함량으로 합성된 재료에서 이점을 보여 주었다. 인산염 대 철의 비가 1.02이고, 합성 혼합물에서 리튬 대 철의 몰비가 0.98 내지 1.00일 때, 생성된 캐소드 분말의 가역 용량은 C/5의 낮은 방전율에서 135 내지 140mAhr/g이었다. 인산염 대 철의 비가 1.02로 동일하지만 리튬 대 철의 몰비가 1.05 내지 1.06으로 증가하면, 생성된 캐소드 분말의 가역 용량은 동일하게 느린 방전율에서 145 내지 150mAhr/g이었다.

[0085] 실시예 4. 티탄-도핑된 감람석 캐소드 재료를 갖는 리튬 이온 이차 전지의 제조

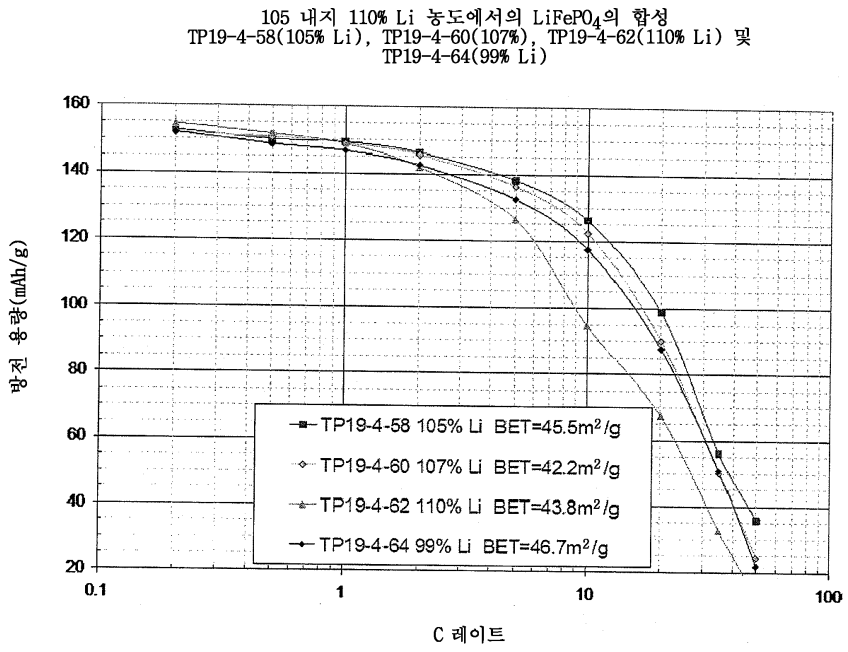
[0086] 본 발명의 또 다른 양태에서, 실시예 2에 기술된 바에 따르지만, 도판트로서 바나듐 대신에 티탄을 사용하여 캐소드 재료를 합성하였다. 재료들을 합성하되, 철 및 인산염의 원료는 결정질 인산제2 철 이수화물(약 95중량%의 순도)이었고, 리튬 원료는 탄산리튬이었으며, 비닐 기재 공중합체가 이소프로판올 용매(0.3중량%의 H_2O)에 분산되었다. 합성 혼합물에서 Ti/Fe의 몰비가 0.025 내지 0.05가 되도록 티탄을 첨가하되, 티탄은 티탄 테트라이소프로폭사이드(99중량%의 순도) 또는 이산화티탄(99중량%의 순도)의 형태이었다. 실시예 2에서 기술된 바와 같이, 합성 혼합물을 고온에서 밀링하고, 건조시키고, 반응시켰다.

[0087] 나노인산염 캐소드 재료를 리튬 배터리 전지에서 시험하였을 때(실시예 2에 기술된 바와 같이), 캐소드 분말의 생성된 비용량은 철 함량에 비하여 과량의 리튬 및 과량의 인산염(즉, Li/Fe>1 및 P/Fe>1)을 갖는 재료에서 이점을 보여 주었다. 티타늄 대 철의 몰비가 0.05이고, 리튬 대 철의 몰비가 1.02 내지 1.00이고, 인산염 대 철의 비가 1.02가 되도록 제조된 그러한 하나의 티탄 도핑된 감람석 재료는 10C의 방전율에서 약 110mAhr/g의 가역적 리튬 저장 용량을 나타내었다. 비교로써, 동일하게 Ti/Fe가 0.05이고 P/Fe가 1.02이지만, Li/Fe가 1.05 내지 1.06인 증가된 리튬 함량을 갖도록 합성된 또 다른 티탄 도핑된 감람석 재료는 동일한 방전율에서 130mAhr/g의 가역적 리튬 저장 용량을 나타내었다.

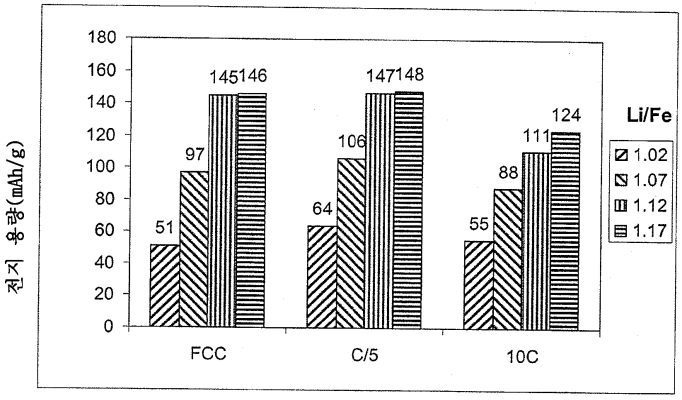
[0088] 상술된 상세한 설명 및 실시 양태를 고찰하면, 당업자들은 본 발명의 본질로부터 벗어남이 없이 본 발명의 실시에서 변형 및 등가의 대체가 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 상기에서 명백하게 기술된 실시 양태에 의해 한정되는 것을 의미하지 않는다.

도면

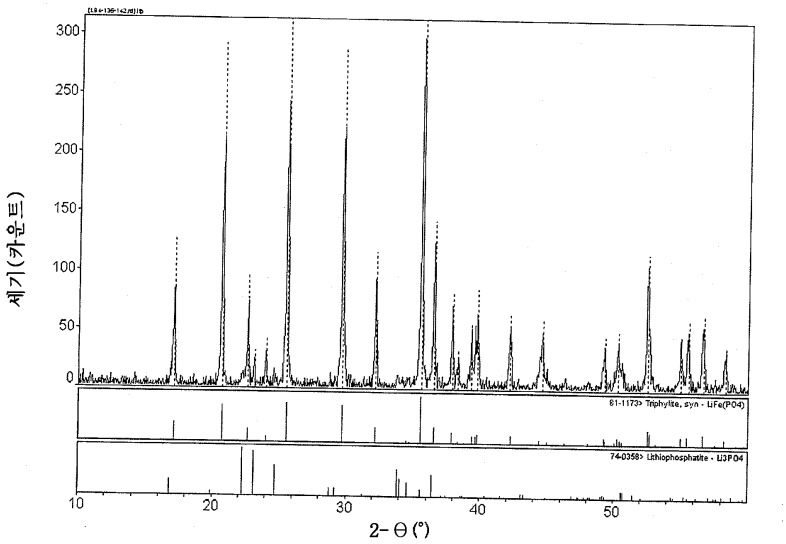
도면1


105 내지 110% Li 농도에서의 $LiFePO_4$의 합성
TP19-4-58(105% Li), TP19-4-60(107%), TP19-4-62(110% Li) 및
TP19-4-64(99% Li)
방전 용량(mAh/g)
160
140
120
100
80
60
40
20
0.1
1
10
100
C 레이트
TP19-4-58 105% Li BET=45.5m²/g
TP19-4-60 107% Li BET=42.2m²/g
TP19-4-62 110% Li BET=43.8m²/g
TP19-4-64 99% Li BET=46.7m²/g

도면2


전지 용량(mAh/g)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
51
97
145146
64
106
147148
55
88
111
124
FCC
C/5
10C
Li/Fe
1.02
1.07
1.12
1.17

도면3


300
250
200
150
100
50
0
세기(카운트)
81-1173> Triphylite, syn - LiFe(PO4)
74-0358> Lithiophosphatite - Li3PO4
10
20
30
40
50
2- θ (°)