



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월15일
(11) 등록번호 10-1329669
(24) 등록일자 2013년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 4/50 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2007-7017360
(22) 출원일자(국제) 2005년12월23일
심사청구일자 2010년12월21일
(85) 번역문제출일자 2007년07월27일
(65) 공개번호 10-2007-0100957
(43) 공개일자 2007년10월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/047383
(87) 국제공개번호 WO 2006/071972
국제공개일자 2006년07월06일
(30) 우선권주장
60/639,275 2004년12월28일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US06534216 B1*
KR1019990066306 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
보스톤-파워, 인크.
미국 매사추세츠주 웨스트보로우, 스위트 320, 웨
스트 파크 드라이브 2200 (우편번호: 01581)
(72) 발명자
람페-오너러드, 크리스티나, 엠.
미국 01702 매사추세츠 프라밍햄 살렘 엔드 로드
449
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 47 항

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 2차 배터리

(57) 요약

일 실시예에서, 액티브 캐소드 물질은 하기를 포함하는 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질이 개시된다: 리튬 코발테이트 및 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나; 및 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 실험식으로 나타낸 망간산염 첨정석, 및 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타낸 감람석 화합물 중 적어도 하나. 다른 실시예에서, 액티브 캐소드 물질은 하기를 포함하는 혼합물을 포함한다: LiCoO_2 -코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 리튬 니켈레이트; 및 $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 의 실험식으로 나타낸 망간산염 첨정석. 리튬 이온 배터리와 배터리 팩은 각각 개별적으로 전술한 바와 같은 액티브 캐소드 물질을 포함하는 캐소드를 사용한다. 리튬 이온 배터리를 형성하는 방법은 전술한 바와 같은 액티브 캐소드 물질을 형성하는 단계; 상기 액티브 캐소드 물질을 갖는 캐소드 전극을 형성하는 단계; 및 전해질을 통해 상기 캐소드와 전기적으로 접촉되는 애노드 전극을 형성하는 단계를 포함한다. 시스템은 휴대형 전자 장치, 및 전술한 바와 같은 배터리 팩 또는 리튬 이온 배터리를 포함한다.

(30) 우선권주장

60/680,271 2005년05월12일 미국(US)

60/699,285 2005년07월14일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질로서,

상기 혼합물은,

a) 리튬 코발테이트(lithium cobaltate) 및 리튬 니켈레이트(lithium nickelate) 중 적어도 하나

— 상기 리튬 코발테이트는 상기 리튬 코발테이트의 리튬 변형자(modifier) 그리고 선택적으로 코발트 변형자로 이루어진 변형된 리튬 코발테이트이고, 상기 리튬 변형자는 마그네슘(Mg)이며, 상기 코발트 변형자는 망간(Mn), 알루미늄(Al), 붕소(B), 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 스트론튬(Sr)으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이고,

상기 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트; 및 그레디언트 코팅(gradient coating) 또는 스폿-방식(spot-wise) 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 니켈레이트로 이루어진 그룹에서 선택되며, 여기서 $0.05 < x3 < 1.2$ 이고, $0 < z3 < 0.5$ 이며, M'는 코발트, 망간, 알루미늄, 붕소, 티타늄, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 —; 및

b) 망간산염 침정석(manganate spinel) 및 감람석(olivine) 화합물 중 적어도 하나

— 상기 망간산염 침정석은 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서 $0.01 \leq x1 \leq 0.3$ 이며, $0.0 < y1 \leq 0.3$ 이고, $3.9 \leq z1 \leq 4.1$ 이며, A'는 마그네슘, 알루미늄, 코발트, 니켈 및 크롬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이고,

상기 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타내며, 여기서 $0.05 \leq x2 \leq 0.2$ 또는 $0.0 \leq x2 \leq 0.1$ 이고, M은 철, 망간, 코발트 및 마그네슘으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이며, A''는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 포타슘(potassium), 니켈 및 니오븀(niobium)으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 —
를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트는 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬, 알루미늄, 망간 및 붕소로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Ni 원자 변형자를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 상기 감람석 화합물을 포함하고, 여기서 M은 철 또는 망간인, 액티브 캐소드 물질.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 감람석 화합물은 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 인, 액티브 캐소드 물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 상기 리튬 니켈레이트들 중 하나를 포함하고, $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_y)\text{O}_z$ 의 상기 망간산염 침정석을 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리튬 니켈레이트는 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬, 알루미늄, 망간 및 붕소로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Ni 원자 변형자를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

리튬 코발테이트를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 리튬 코발테이트는 LiCoO_2 인, 액티브 캐소드 물질.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 상기 리튬 니켈레이트들 중 하나를 포함하고, $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_y)\text{O}_z$ 의 상기 망간산염 침정석 및 상기 변형된 리튬 코발테이트를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 리튬 니켈레이트는 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬, 알루미늄, 망간 및 붕소로 이루어진 그룹에서 선택

된 적어도 하나의 Ni 원자 변형자를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 그레디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 상기 변형된 리튬 코발테이트, 및 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 상기 망간산염 첨정석을 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 상기 리튬 니켈레이트들 중 하나 및 상기 변형된 리튬 코발테이트를 포함하거나, 또는 상기 리튬 니켈레이트들 중 하나 또는 상기 변형된 리튬 코발테이트를 포함하고, $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 상기 감람석 화합물을 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 감람석 화합물을 포함하고, 여기서 M은 철 또는 망간인, 액티브 캐소드 물질.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 상기 리튬 니켈레이트들 중 하나를 포함하고, $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 상기 감람석 화합물을 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 리튬 니켈레이트는 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬, 알루미늄, 망간 및 붕소로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Ni 원자 변형자를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 23

제 20 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 24

제 20 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 25

제 20 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 리튬 니켈레이트는 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬, 알루미늄, 망간 및 붕소로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Ni 원자 변형자를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 상기 리튬 니켈레이트들 중 하나 및 상기 변형된 리튬 코발테이트를 포함하고, $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{n_2}\text{MPO}_4$ 의 상기 감람석 화합물을 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 29

제 27 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 상기 리튬 니켈레이트들 중 하나를 포함하고, $\text{Li}_{(1+x_1)}(\text{Mn}_{1-y_1}\text{A}'_{y_1})_{2-x_1}\text{O}_{z_1}$ 의 상기 망간산염 첨정석 및 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{n_2}\text{MPO}_4$ 의 상기 감람석 화합물을 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 31

혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질로서,

상기 혼합물은,

- a) 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트; 및 그레디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 니켈레이트로 이루어진 그룹에서 선택된 리튬 니켈레이트 — 여기서 $0.05 < x3 < 1.2$ 이고, $0 < z3 < 0.5$ 이며, M'는 코발트, 망간, 알루미늄, 붕소, 티타늄, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 —; 및
- b) $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 의 실험식으로 나타낸 망간산염 첨정석 — 여기서 x7 및 y7은 각각 개별적으로 0.0 보다 크거나 같고 1.0 보다 작거나 같으며, $3.9 \leq z7 \leq 4.2$ 임 —
- 을 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트는 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬, 알루미늄, 망간 및 붕소로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Ni 원자 변형자를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 망간산염 첨정석은 LiMn_2O_4 인, 액티브 캐소드 물질.

청구항 34

제 31 항에 있어서,

리튬 코발테이트를 더 포함하는, 액티브 캐소드 물질.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 리튬 코발테이트는 LiCoO_2 인, 액티브 캐소드 물질.

청구항 36

제 31 항에 있어서,

상기 혼합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}^{n2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타낸 감람석 화합물을 더 포함하고, 여기서 $0.05 \leq x2 \leq 0.2$ 또는 $0.0 \leq x2 \leq 0.1$ 이며, M은 철, 망간, 코발트 및 마그네슘으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이고, A"는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 포타슘, 니켈 및 니오븀으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재인, 액티브 캐소드 물질.

청구항 37

삭제

청구항 38

혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 포함하는 캐소드를 갖는 리튬 이온 배터리로서,

상기 혼합물은,

- a) 리튬 코발테이트 및 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나

— 상기 리튬 코발테이트는 상기 리튬 코발테이트의 리튬 변형자 그리고 선택적으로 코발트 변형자로 이루어진 변형된 리튬 코발테이트이고, 상기 리튬 변형자는 마그네슘(Mg)이며, 상기 코발트 변형자는 망간(Mn), 알루미늄(Al), 붕소(B), 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 스트론튬(Sr)으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이고,

상기 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트; 및 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 니켈레이트로 이루어진 그룹에서 선택되며, 여기서 $0.05 < x3 < 1.2$ 이고, $0 < z3 < 0.5$ 이며, M'는 코발트, 망간, 알루미늄, 붕소, 티타늄, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 —; 및

b) 망간산염 침정석 및 감람석 화합물 중 적어도 하나

— 상기 망간산염 침정석은 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서 $0.01 \leq x1 \leq 0.3$ 이며, $0.0 < y1 \leq 0.3$ 이고, $3.9 \leq z1 \leq 4.1$ 이며, A'는 마그네슘, 알루미늄, 코발트, 니켈 및 크롬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이고,

상기 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타내며, 여기서 $0.05 \leq x2 \leq 0.2$ 또는 $0.0 \leq x2 \leq 0.1$ 이고, M은 철, 망간, 코발트 및 마그네슘으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이며, A''는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 포타슘, 니켈 및 니오븀으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 —

를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 39

제 38 항에 있어서,

적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트는 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬, 알루미늄, 망간 및 붕소로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Ni 원자 변형자를 더 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 40

제 38 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 적어도 하나의 Li 변형자를 포함하는 상기 리튬 니켈레이트를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 41

제 38 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 상기 리튬 니켈레이트를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 42

제 41 항에 있어서,

상기 리튬 니켈레이트는 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 인, 리튬 이온 배터리.

청구항 43

제 38 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 44

제 38 항에 있어서,

상기 캐소드 물질은 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{x_2}\text{MPO}_4$ 의 감람석 화합물을 포함하고, 여기서 M은 철 또는 망간인, 리튬 이온 배터리.

청구항 45

제 44 항에 있어서,

상기 감람석 화합물은 LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 인, 리튬 이온 배터리.

청구항 46

혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 포함하는 캐소드를 갖는 리튬 이온 배터리로서,

상기 혼합물은,

a) 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트; 및 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{Li}_{x_3}\text{Ni}_{(1-z_3)}\text{M}'_{z_3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 니켈레이트로 이루어진 그룹에서 선택된 리튬 니켈레이트 — 여기서 $0.05 < x_3 < 1.2$ 이고, $0 < z_3 < 0.5$ 이며, M'는 코발트, 망간, 알루미늄, 붕소, 티타늄, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 —; 및

b) $\text{Li}_{(1+x_7)}\text{Mn}_{2-y_7}\text{O}_{z_7}$ 의 실험식으로 나타낸 망간산염 침정석 — 여기서 x_7 및 y_7 은 각각 개별적으로 0.0 보다 크거나 같고 1.0 보다 작거나 같으며, $3.9 \leq z_7 \leq 4.2$ 임 —

을 포함하고, 상기 배터리는 3.0 Ah 보다 더 큰 용량을 갖는,

리튬 이온 배터리.

청구항 47

삭제

청구항 48

리튬 이온 배터리를 형성하는 방법으로서,

a) 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 형성하는 단계

— 상기 혼합물은,

i) 리튬 코발테이트 및 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나

— 상기 리튬 코발테이트는 상기 리튬 코발테이트의 리튬 변형자 그리고 선택적으로 코발트 변형자로 이루어진 변형된 리튬 코발테이트이고, 상기 리튬 변형자는 마그네슘(Mg)이며, 상기 코발트 변형자는 망간(Mn), 알루미늄(Al), 붕소(B), 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 스트론튬(Sr)으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이고,

상기 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트; 및 그래디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{Li}_{x_3}\text{Ni}_{(1-z_3)}\text{M}'_{z_3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 니켈레이트로 이루어진 그룹에서 선택되며, 여기서 $0.05 < x_3 < 1.2$ 이고, $0 < z_3 < 0.5$ 이며, M'는 코발트, 망간, 알루미늄, 붕소, 티타늄, 마그네슘, 칼슘

및 스트론튬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 -; 및

ii) 망간산염 침정석 및 감람석 화합물 중 적어도 하나

- 상기 망간산염 침정석은 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서 $0.01 \leq x1 \leq 0.3$ 이며, $0.0 < y1 \leq 0.3$ 이고, $3.9 \leq z1 \leq 4.1$ 이며, A'는 마그네슘, 알루미늄, 코발트, 니켈 및 크롬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이고,

상기 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타내며, 여기서 $0.05 \leq x2 \leq 0.2$ 또는 $0.0 \leq x2 \leq 0.1$ 이고, M은 철, 망간, 코발트 및 마그네슘으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이며, A''는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 포타슘, 니켈 및 니오븀으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 -

를 포함함 -

b) 상기 액티브 캐소드 물질로 캐소드 전극을 형성하는 단계; 및

c) 전해질을 통해 상기 캐소드 전극과 전기적으로 접촉되는 애노드 전극을 형성하고, 이에 따라 리튬 이온 배터리를 형성하는 단계

를 포함하는 리튬 이온 배터리를 형성하는 방법.

청구항 49

3.0 Ah/cell 보다 더 큰 용량을 갖는 리튬 이온 배터리를 형성하는 방법으로서,

a) 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 형성하는 단계

- 상기 혼합물은,

i) 바륨, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 Li 원자 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트; 및 그레디언트 코팅 또는 스폿-방식 코팅으로서 LiCoO_2 로 코팅된 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 니켈레이트로 이루어진 그룹에서 선택된 리튬 니켈레이트 - 여기서 $0.05 < x3 < 1.2$ 이고, $0 < z3 < 0.5$ 이며, M'는 코발트, 망간, 알루미늄, 붕소, 티타늄, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재임 -; 및

ii) $\text{Li}_{(1+x7)}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 의 실험식으로 나타낸 망간산염 침정석 - 여기서 x7 및 y7은 각각 개별적으로 0.0 보다 크거나 같고 1.0 보다 작거나 같으며, $3.9 \leq z7 \leq 4.2$ 임 -

을 포함함 -

b) 상기 액티브 캐소드 물질로 캐소드 전극을 형성하는 단계; 및

c) 전해질을 통해 상기 캐소드 전극과 전기적으로 접촉되는 애노드 전극을 형성하고, 이에 따라 상기 리튬 이온 배터리를 형성하는 단계

를 포함하는 리튬 이온 배터리를 형성하는 방법.

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 2004년 12월 28일자로 제출된 미국 가특허 출원번호 60/639,275호, 2005년 5월 12일자로 제출된 미국 가특허 출원번호 60/680,271호, 및 2005년 7월 14일자로 제출된 미국 가특허 출원번호 60/699,285호의 장점을 청구한다. 미국 가특허 출원번호 60/639,275 및 60/680,271의 전체 특징들은 참조로 본 발명에 포함된다.

배경기술

[0002] 리튬 이온 충전식 배터리들(rechargeable batteries)과 같은 충전식 배터리들은 휴대전화들, 휴대형 컴퓨터들, 캠코더들, 디지털 카메라들, PDA들 등과 같은 배터리-전력공급되는 휴대형 전자장치들을 위한 전원으로서 널리 사용된다. 이러한 휴대형 전자장치들을 위한 통상적인 리튬 이온 배터리 팩(pack)은 병렬 및 직렬로 구성되는 다중 전지들(cells)을 사용한다. 예를 들어, 리튬 이온 배터리 팩은 각각의 블록이 병렬로 접속된 하나 이상의 전지들을 포함하는 직렬 접속된 몇몇 블록들을 포함할 수 있다. 각각의 블록은 통상적으로 블록의 전압 레벨들을 모니터링하는 전자 제어를 갖는다. 이상적인 구성으로서, 각각의 전지들이 배터리 팩에 포함되는 것이 이상

적이다. 그러나, 전지들이 노화(aged)되고 순환(cycled)되면, 전지들은 초기의 이상적인 조건들로부터 이탈하여 불균형 전지 팩(예, 이상적이지 않은 용량, 임피던스, 방전 및 충전율)을 초래한다. 전지들간의 이러한 불균형은 충전식 배터리들의 정상 동작 동안 과-충전(over-charge) 또는 과-방전(over-discharge)을 초래할 수 있고, 폭발(즉, 급속 가스 방출 및 화재 가능성)과 같은 안전성 문제들을 수반할 수 있다.

[0003] 전통적으로, 종래의 리튬 이온 충전식 배터리들은 리튬 이온 배터리 캐소드들로서 LiCoO_2 -타입 물질들을 사용했다. 그러한 LiCoO_2 -타입 액티브 캐소드 물질들을 사용하는 리튬 이온 전지가 완전히 충전되기 위해서, 일반적으로 충전 전압은 4.20V이다. 더 낮은 충전 전압을 가지면, 용량은 더 낮고, 이는 액티브 LiCoO_2 물질들의 사용효율(utilization)을 낮춘다. 한편, 더 높은 충전 전압을 가지면, 전지는 안전하지 않다. 일반적으로, LiCoO_2 -기반의 리튬 이온 전지들은 예를 들어, 높은 안전성 문제로 인해 약 3 Ah 보다 더 높은 용량과 같이, 높은 용량을 갖는 것이 목적이다. 안전성 문제를 최소화하기 위해, 충전 전압을 낮추는 것이 한가지 옵션이다. 그러나, 이는 전지 용량을 더 낮추고, 전지 에너지 밀도를 더 낮출 것이다. 높은 용량을 달성하기 위해, 충전 전압을 증가시키는 것 이외에, 하나의 배터리 팩에서 전지들의 수를 증가시키는 것은 다른 옵션일 수 있다. 그러나, 전지들의 수의 증가는 전지들간에 불균형 가능성을 증가시킬 수 있고, 전술한 것처럼 정상 동작 동안 과-충전 또는 과-방전을 초래할 수 있다.

[0004] 현재 산업상 통상적으로 사용되는 가장 큰 주류의 전지는 소위 "18650" 전지이다. 이러한 전지는 약 18mm의 외부 직경 및 65mm의 길이를 갖는다. 통상적으로, 18650 전지는 LiCoO_2 를 사용하고 1800 mAh 내지 2400 mAh의 용량을 갖지만, 2600mAh만큼 높은 전지들이 현재 사용되고 있다. 일반적으로, LiCoO_2 와 연관된 안전성 문제 때문에, 18650 전지 보다 더 큰 전지에 LiCoO_2 를 사용하는 것은 안전하지 않다고 판단된다. 종래기술에서, 18650 전지들 보다 더 큰 다른 전지들로는 예를 들어, 약 26mm의 외부 직경 및 65mm의 길이를 갖는 "26650" 전지들이 있다. 26650 전지들은 통상적으로 LiCoO_2 를 포함하지 않으며, LiCoO_2 를 사용하는 18650 전지들보다 Wh/kg 및 Wh/L 면에서 최악의 성능 특성들을 갖는다.

[0005] 따라서, 전술한 문제들을 극복하거나 최소화하는 리튬 이온 배터리들을 위한 새로운 액티브 캐소드 물질들을 개발할 필요가 있다. 특히, 예를 들어 부피 및/또는 Ah/cell에서 종래의 LiCoO_2 기질의 배터리들(예, 18650 전지들)보다 더 큰, 큰 배터리들을 제조할 수 있는 새로운 캐소드 물질들을 개발할 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명은 일반적으로 (1) 리튬 코발테이트(cobaltate)와 리튬 니켈레이트(nickelate) 중 적어도 하나, 및 망간 산염 침정석(manganate spinel)과 감람석(olivine) 화합물 중 적어도 하나의 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질, (2) 이러한 액티브 캐소드 물질을 갖는 리튬 이온 배터리, (3) 이러한 리튬 이온 배터리를 형성하는 방법, (4) 이러한 액티브 캐소드 물질을 각각 포함하는 하나 이상의 전지들을 포함하는 배터리 팩, 및 (5) 그러한 배터리 팩 또는 리튬 이온 배터리 및 휴대형 전자장치를 포함하는 시스템에 관한 것이다.

[0007] 일 실시예에서, 본 발명은 전극 물질들의 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질에 관한 것이다. 상기 혼합물은 리튬 코발테이트와 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나, 및 망간산염 침정석과 감람석 화합물 중 적어도 하나를 포함한다. 망간산염 침정석은 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{21}$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서,

[0008] $0.01 \leq x1 \leq 0.3$;

[0009] $0.0 < y1 \leq 0.3$;

[0010] $3.9 \leq z1 \leq 4.1$; 및

[0011] A'는 마그네슘, 알루미늄, 코발트, 니켈 및 크롬으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재(member)이다.

[0012] 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서,

[0013] $0.05 \leq x2 \leq 0.2$, 또는 $0.0 \leq x2 \leq 0.1$;

[0014] M은 철, 망간, 코발트 및 마그네슘으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재; 및

[0015] A''는 나트륨(sodium), 마그네슘, 칼슘, 포타슘, 니켈 및 니오븀으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이다.

- [0016] 다른 실시예에서, 본 발명은 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질에 관한 것으로서, 상기 혼합물은, LiCoO_2 -코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 리튬 니켈레이트; 및 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{z7}$ 의 실험식으로 나타낸 망간산염 침정석(여기서, $0.0 \leq x \leq 1.0$, $0.0 \leq y \leq 1.0$, $3.9 \leq z \leq 4.2$)을 포함한다.
- [0017] 본 발명은 또한 전술한 바와 같이 액티브 캐소드 물질을 포함하는 캐소드를 갖는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다. 액티브 캐소드 물질은 전극 물질들의 혼합물을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 혼합물은, 리튬 코발테이트와 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나, 및 망간산염 침정석과 감람석 화합물 중 적어도 하나를 포함한다. 망간산염 침정석과 감람석 화합물은 전술한 바와 같다. 다른 실시예에서, 혼합물은 리튬 코발테이트, LiCoO_2 -코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 리튬 니켈레이트; 및 전술한 바와 같은 망간산염 침정석을 포함하는 혼합물을 포함한다. 배터리는 약 3.0 Ah/cell 보다 더 큰 용량을 갖는다.
- [0018] 또한, 본 발명은 하나 이상의 전지들, 바람직하게는 다수의 셀들을 포함하는 배터리 팩을 포함한다. 배터리 팩의 전지(들)는 전술한 바와 같은 액티브 캐소드 물질을 포함한다. 액티브 캐소드 물질은 전극 물질들의 혼합물을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 혼합물은 리튬 코발테이트와 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나, 및 망간산염 침정석과 감람석 화합물 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 망간산염 침정석과 감람석 화합물은 전술한 바와 같다. 다른 실시예에서, 상기 혼합물은 리튬 코발테이트, LiCoO_2 -코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된 리튬 니켈레이트; 및 전술한 바와 같은 망간산염 침정석을 포함하는 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 배터리 팩은 다수의 전지들을 포함하고, 상기 전지들 중 적어도 하나의 전지는 약 3.0 Ah/cell 보다 더 큰 용량을 갖는다.
- [0019] 본 발명은 또한 전술한 바와 같은 액티브 캐소드 물질을 포함하는 캐소드를 갖는 리튬 이온 배터리를 형성하는 방법을 포함한다. 상기 방법은 전술한 바와 같은 액티브 캐소드 물질을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 액티브 캐소드 물질로 캐소드 전극을 형성하는 단계, 및 전해질을 통해 상기 캐소드 전극과 전기적으로 접촉되는 애노드 전극을 형성하고, 이에 따라 리튬 이온 배터리를 형성하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0020] 본 발명은 또한 전술한 바와 같은 배터리 팩 및 휴대형 전자장치를 포함하는 시스템을 포함한다.
- [0021] 양극 전극에서 2개 이상의 상이한 타입들의 액티브 캐소드 물질들의 신규한 혼합을 이용하는, 본 발명의 리튬 이온 배터리들은 리튬 이온 배터리 캐소드들의 액티브 물질로서 LiCoO_2 만을 사용하는 종래의 리튬 이온 배터리들보다 더 안전한 화학적 특성들을 갖는다. 특히, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 그 안전성과 에너지 밀도 및 전력 밀도 면에서 높은 용량으로 인해 휴대형 장치들에 부분적으로 사용하기 위해, 예를 들어 18650 전지들보다 더 큰, 큰 배터리들의 제조를 가능하게 한다. 또한, 본 발명은 더 적은 캐소드 비용들로 인해 및 더 적은 전자장치 비용들로 인해 부분적으로, 오늘날의 산업상 공통인 것(예, 18650 전지들)과 대비하여, 더 큰 전지들의 경제적인 제조를 허용한다. 이러한 더 높은 용량 타입 전지들은 전체 안전성을 저해하지 않으면서 더 적은 비용을 가능하게 한다. 이러한 더 높은 용량 타입 전지들은 충전 제어를 위해 필요한 전자 컴포넌트들의 수를 최소화할 수 있고, 이는 직렬 또는 병렬 접속된 다중 전지들을 이용하는 배터리 팩에 대해 전체적으로 전자 컴포넌트 비용의 감소를 가능하게 한다.
- [0022] 본 발명은 휴대형 컴퓨터들, 휴대전화들 및 휴대형 전력 장치들과 같은 휴대형 전자장치들에 사용될 수 있다. 본 발명은 또한 하이브리드 전기 자동차들을 위한 배터리들에 사용될 수 있다.

실시예

- [0032] 본 발명의 전술한 목적들과 다른 목적들, 특징들 및 장점들은 유사한 참조 부호들이 상이한 도면들을 통해 동일한 부분들을 지칭하는 첨부된 도면들에 도시된 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시예들의 이하의 보다 특정한 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 도면들은 실제 크기로 도시될 필요는 없으며, 그 대신 본 발명의 원리들을 도시하는데 중점을 둔다.
- [0033] 일 실시예에서, 본 발명은 리튬이 가역적으로 삽입 및 추출될 수 있는 리튬 이온 배터리의 전극에 사용될 수 있는 액티브 캐소드 물질 혼합물에 관한 것이다. 액티브 캐소드 물질은 리튬 코발테이트와 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나, 및 망간산염 침정석과 감람석 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 포함한다.
- [0034] 본 발명에 사용될 수 있는 리튬 니켈레이트는 Li 원자 또는 Ni 원자, 또는 이 둘다의 적어도 하나의 변형자

(modifier)를 포함한다. 본 발명에서 사용되는 것처럼, "변형자"란 용어는 LiNiO_2 의 결정 구조에서 Li 원자 또는 Ni 원자, 또는 이 둘다의 지점(site)을 차지하는 치환기(substituent) 원자를 의미한다. 일 실시예에서, 리튬 니켈레이트는 Li 원자의 변형자("Li 변형자")만을 포함한다. 다른 실시예에서, 리튬 니켈레이트는 Ni 원자의 변형자("Ni 변형자")만을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 리튬 니켈레이트는 Li 변형자 및 Ni 변형자 둘 다를 포함한다. Li 변형자의 예들은 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 및 스트론튬(Sr)을 포함한다. Ni 변형자의 예들은 Li에 대한 상기한 변형자들 및 이와 더불어 알루미늄(Al), 망간(Mn), 및 붕소(B)를 포함한다. Ni 변형자의 다른 예들은 코발트(Co) 및 티타늄(Ti)을 포함한다. 바람직하게는, 리튬 니켈레이트는 LiCoO_2 로 코팅된다. 상기 코팅은 경사(gradient) 코팅 또는 스폿-방식(spot-wise) 코팅일 수 있다.

[0035] 본 발명에 사용될 수 있는 리튬 니켈레이트의 한가지 특정한 타입은 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{1-z3}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서 $0.05 < x3 < 1.2$ 및 $0 < z3 < 0.5$ 이고, M'은 Co, Mn, Al, B, Ti, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소들이다. 바람직하게는, M'는 Mn, Al, B, Ti, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소들이다.

[0036] 본 발명에 사용될 수 있는 다른 특정 타입의 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*\text{x5Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 의 실험식으로 나타내며, 여기서 약 $0.1 \leq x4 \leq$ 약 1.3, 약 $0.0 \leq x5 \leq$ 약 0.2, $0.0 \leq y4 \leq$ 약 0.2, $0.0 \leq z4 \leq$ 약 0.2, 약 $1.5 \leq a \leq$ 약 2.1, A*는 바륨(Ba), 마그네슘(Mg) 및 칼슘(Ca)으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재, 및 Q는 알루미늄(Al), 망간(Mn) 및 붕소(B)로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부재이다. 바람직하게는, y4는 0보다 더 크다. 바람직한 일 실시예에서, $x5=0$ 이고, $0.0 < z4 \leq 0.2$ 이다. 다른 실시예에서, $z4=0$ 이고, $0.0 < x5 \leq$ 약 0.2이다. 또 다른 실시예에서, $0.0 < x5 \leq$ 약 0.2, 및 $0.0 < z4 \leq$ 약 0.2이다. 또 다른 실시예에서, $0.0 < x5 \leq$ 약 0.2, $0.0 < y4 \leq$ 약 0.2, 및 $0.0 < z4 \leq$ 약 0.2이다. $0.0 < x5 \leq$ 약 0.2, $0.0 < y4 \leq$ 약 0.2, 및 $0.0 < z4 \leq$ 약 0.2인 리튬 니켈레이트의 다양한 예들은 미국특허 제6,855,461호 및 제6,921,609호(그 전체 특징들은 참조로 본 발명에 포함됨)에서 발견할 수 있다.

[0037] 리튬 니켈레이트의 특정 예는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이다. 바람직한 특정 예는 LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이다. 스폿-방식 코팅된 캐소드는 니켈레이트 코어 입자의 상부에 완전히 코팅되지 않은 LiCoO_2 이므로, 더 높은 반응도의 니켈레이트가 불활성화되고, 이에 따라 더 안전해진다. LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 조성물은 물론, Ni:Co:Al간의 0.8:0.15:0.05 비율로부터 조성에 있어서 다소 편차가 있을 수 있다. 편차는 Ni에 대해 약 10-15%, Co에 대해 5-10%, Al에 대해 2-4%일 수 있다.

[0038] 리튬 니켈레이트의 다른 특정 예는 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 이다. 바람직한 특정 예는 LiCoO_2 코팅된 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 이다. 스폿-방식 코팅된 캐소드는 니켈레이트 코어 입자의 상부에 완전히 코팅되지 않은 LiCoO_2 를 가지므로, 더 높은 반응도의 니켈레이트가 불활성화되고, 이에 따라 더 안전해진다. LiCoO_2 로 코팅된 $\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 의 조성물은 물론, Mg:Ni:Co간의 0.03:0.9:0.1 비율로부터 조성에 있어서 다소 편차가 있을 수 있다. 편차는 Mg에 대해 약 2-4%, Ni에 대해 10-15%, Co에 대해 5-10%일 수 있다.

[0039] 본 발명에서 사용될 수 있는 다른 바람직한 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로서, "333-타입 니켈레이트"로도 지칭된다. 이러한 333-타입 니켈레이트는 전술한 바와 같이 LiCoO_2 로 선택적으로 코팅될 수 있다.

[0040] 본 발명에서 사용될 수 있는 리튬 코발레이트들의 적절한 예들은 Li 및 Co 원자들의 변형자들 중 적어도 하나에

의해 변형되는 LiCoO_2 를 포함한다. Li 변형자들의 예들은 LiNiO_2 의 Li에 대해 전술한 바와 같다. Co 변형자들의 예들은 Li에 대한 변형자들과, 알루미늄(Al), 망간(Mn) 및 붕소(B)를 포함한다. 다른 예들은 니켈(Ni)과 티

타늄(Ti)을 포함한다. 특히, $\text{Li}_{x6}\text{M}'_{(1-y6)}\text{Co}_{(1-z6)}\text{M}''_{z6}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 코발테이트들이 본 발명에 사용될 수 있으며, 여기서 $0.05 < x6 < 1.2$, $0 \leq y6 \leq 0.1$, $0 \leq z6 < 0.5$, M'는 마그네슘(Mg) 및 나트륨(Na) 중 적어도 하나의 부제, M''는 망간(Mn), 알루미늄(Al), 붕소(B), 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 스트론튬(Sr)으로 이루어진 그룹의 적어도 하나의 부제이다.

[0041] 본 발명에 사용될 수 있는 리튬 코발테이트들의 다른 예는 LiCoO_2 를 포함한다.

[0042] 화합물들은 팩킹 및 제조 특성들을 개선하기 때문에 구형 형상을 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0043] 바람직하게는, 리튬 코발테이트 및 리튬 니켈레이트 각각의 결정 구조는 독립적으로 R-3m 타입 공간 그룹(변형된 마름모를 포함하는 마름모)이다. 선택적으로, 리튬 니켈레이트의 결정 구조는 단사정계(monoclinic) 공간 그룹(예, P/2m 또는 C2/m). R-3m 타입 공간 그룹에서, 리튬 이온은 "3a" 지점($x=0$, $y=0$, $z=0$)을 차지하고, 전이 금속 이온(즉, 리튬 니켈레이트의 Ni 및 리튬 코발테이트의 Co)은 "3b" 지점($x=0$, $y=0$, $z=0.5$)을 차지한다. 산소는 "6a" 지점($x=0$, $y=0$, $z=0$), 여기서, $z0$ 는 그 변형자(들)를 포함하는 금속 이온들의 특성에 따라 가변된다)에 위치된다.

[0044] 본 발명에 사용될 수 있는 감람석 화합물들은 일반적으로 $\text{Li}_{1-x2}\text{A}''\text{x}_2\text{MPO}_4$ 의 일반식으로 표현되며, 여기서 $x2 \geq 0.05$ 또는 $x2 \geq 0.0$ 및 $x2 \geq 0.1$; M은 Fe, Mn, Co 또는 Mg로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 엘리먼트들이고, A''는 Na, Mg, Ca, K, Ni, Nb로 이루어진 그룹에서 선택된다. 바람직하게는, M은 Fe 또는 Mn이다. 보다 바람직하게는, LiFePO_4 또는 LiMnPO_4 , 또는 이 둘다가 본 발명에 사용된다. 바람직한 실시예에서, 감람석 화합물들은 탄소와 같은 높은 전기 전도도를 갖는 물질로 코팅된다. 보다 바람직한 실시예에서, 탄소-코팅된 LiFePO_4 또는 탄소-코팅된 LiMnPO_4 가 본 발명에 사용된다. M이 Fe 또는 Mn인 감람석 화합물들의 다양한 예들은 미국 특허번호 제5,910,382호에서 발견될 수 있다(그 전체 특징들은 참조로 본 발명에 포함된다).

[0045] 전형적으로, 감람석 화합물들은 충전/방전시 결정 구조에서 작은 변화를 갖고, 이는 감람석 화합물을 사이클 특성 면에서 우수하게 한다. 또한, 배터리가 고온 환경에 노출될 때에도 일반적으로 안전성이 높다. 감람석 화합물들(예, LiFePO_4 및 LiMnPO_4)의 다른 장점은 비교적 저가라는 것이다.

[0046] 망간산염 침정석 화합물들은 LiMn_2O_4 와 같은 망간 베이스를 갖는다. 망간산염 침정석 화합물들은 전형적으로 낮은 특정 용량(예, 약 120 내지 130 mAh/g 범위)을 갖지만, 전극들로 형성될 때 높은 전력 전달을 가지며, 전형적으로 더 고온들에서 화학적 반응도 면에서 안전하다. 망간산염 침정석 화합물들의 다른 장점은 비교적 저가라는 것이다.

[0047] 본 발명에 사용될 수 있는 한가지 타입의 망간산염 침정석 화합물들은 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서 A'는 Mg, Al, Co, Ni 및 Cr 중 하나 이상이고, $0.01 \leq x1 \leq 0.3$, $0.0 < y1 \leq 0.3$, $3.9 \leq z1 \leq 4.1$ 이다. 바람직하게는, A'는 Al^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 Cr^{3+} 와 같은, 보다 바람직하게는 Al^{3+} 와 같은 M^{3+} 이온을

포함한다. 한가지 특정 예는 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 를 포함한다. $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 망간산염 침정석 화합물들은 LiMn_2O_4 와 비교하여 개선된 사이클릭(cyclability) 및 전력을 가질 수 있다. 이러한

타입의 망간산염 침정석의 예들은 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 및 Al과 Mg 변형자들을 가진 그 변형예들을 포함한다.

타입 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 망간산염 침정석 화합물들의 다양한 예들은 미국 특허번호 제 4,366,215호, 제5,196,270호, 제5,316,877호에서 발견할 수 있다(그 전체 특징들은 참조로 본 발명에 포함된다).

[0048] 본 발명의 액티브 캐소드 물질들은 전술한 2개 이상의 액티브 캐소드 컴포넌트들(즉, 리튬 코발테이트, 리튬 니켈레이트, 망간산염 침정석 및 감람석 화합물)을 바람직하게는 분말 형태로 혼합함으로써 마련될 수 있다. 일

반적으로, LiFePO_4 와 같은 감람석 화합물들, $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 와 같은 망간산염 침정석 화합물들, 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 와 같은 리튬 니켈레이트는 높은 안전성을 갖는다. 일반적으로, LiCoO_2 와 같은 리튬 코발레이트들 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{x4}\text{Ni}_{1-y4-z4}\text{Co}_{y4}\text{O}_{z4}$ -타입 화합물들과 같은 리튬 니켈레이트들은 높은 에너지 밀도를 갖는다. 본 발명의 캐소드 물질들에 대한 몇몇 캐소드 컴포넌트들의 일반적인 특성들은 표 1에서 요약된다.

표 1

본 발명의 액티브 캐소드 물질들의 전형적인 특성들

캐소드 물질	밀도(g/cc)	C/20 용량(mAh/g)	1C 용량(mAh/g)	1st 사이클 효율(%)
리튬 코발레이트	5.05	150	145	96
리튬 니켈레이트	4.80	210	180	92
감람석(M=Fe)	3.30	155	140	95
망간산염 침정석	4.20	120	115	94

본 발명의 캐소드 물질들의 특성들은 용량, 사이클릭 및 안전성에 관련된다. 예를 들어, 본 발명의 캐소드 물질들은 전해질 선택 및 전극 형성과 같은 다른 외부 조건들과 충전/방전율에 따라 상이한 용량들을 나타낼 수 있다. "용량(Capacity)"이란 본 발명에서와 같이 리튬-기질 물질들의 결정 구조들로부터 가역적으로 제거될 수 있는 Li 이온들의 수로서 본 발명에서 규정된다. 본 발명에서 규정되는 바와 같이, "가역성"은 그 구조가 실질적으로 무결성을 유지하고, Li가 초기 결정 구조로 다시 삽입될 수 있는 것을 의미한다. 이론상, 이는 무한하게 작은 비율의 용량의 정의이다. 본 발명에서 기술되는 것처럼, "안전성"은 구조적 안정성 또는 구조적 무결성을 의미하고, 물질이 사이클링 동안 분해되거나, 상승된 온도들에서 기체화되거나 용이하게 분해되면, 특히 분해 또는 기체화가 전지 내부의 열폭주 습성(thermal runaway behavior)의 개시를 유도할 경우, 물질은 불안정한 것으로 고려된다. 분극 습성은 용량에 또 다른 영역을 부가하고, 리튬 이온 배터리의 성능에 대한 분극 습성의 영향들은 리튬 이온 전지와 배터리 팩의 제어 전자장치 또는 리튬 이온 전지를 이용하는 애플리케이션 디바이스 간의 상호작용에 의해 결정된다.

높은 에너지와 전력에 적합한 전극의 형성, 및 충분한 안전성은 본 발명의 액티브 캐소드 물질들의 컴포넌트들(즉, 리튬 코발레이트, 리튬 니켈레이트, 망간산염 침정석 및 감람석 화합물)의 특정 비율에 의해 달성될 수 있다.

일 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 Li 원자 또는 Ni 원자, 또는 이 둘다 중 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함한다. 바람직하게는, 리튬 니켈레이트는 전술한 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸다. 선택적으로, 리튬 니켈레이트는 전술한 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{O}_{z4}$ 의 실험식으로 나타낸다. 특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{O}_{z4}$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서 $x5$, $y4$ 및 $z4$ 는 각각 0.0 보다 크거나 같고 약 0.2 보다 작거나 같다. 리튬 니켈레이트의 특정 예들은 전술한 바와 같다.

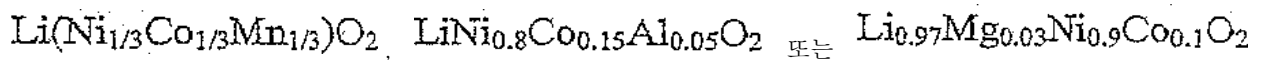
제 2 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 전술한 $\text{Li}_{x6}\text{Co}_{(1-z6)}\text{M}''_{z6}\text{O}_2$ 의 실험식으로 나타낸 리튬 코발레이트를 포함한다. 리튬 코발레이트의 특정 예들은 전술한 바와 같다.

제 3 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 전술한 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타낸 감람석 화합물을 포함한다. 감람석 화합물의 특정 예들은 전술한 바와 같다. 바람직한 실시예에서, M은 철 또는 마그네슘이다. 바람직한 실시예에서, 감람석 화합물은 탄소로 코팅된다.

[0055] 제 4 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 LiCoO_2 와 같은 리튬 코발테이트, 및 망간산염 첨정석을 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는 리튬 코발테이트와 망간산염 첨정석은 전술한 바와 같다. 바람직하게는, 리튬 코발테이트 및 망간산염 첨정석은 약 0.8:0.2 내지 약 0.4:0.6의 리튬 코발테이트:망간산염 첨정석의 비율이다. 제 4 실시예의 일 예에서, 망간산염 첨정석은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 으로 나타낸다. 제 4 실시예의

다른 예에서, 망간산염 첨정석은 $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-x7}\text{O}_4$ 로, 바람직하게는 LiMn_2O_4 로 나타낸다.

[0056] 제 5 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 전술한 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트 및 망간산염 첨정석을 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는 리튬 니켈레이트 및 망간산염 첨정석은 전술한 바와 같다. 바람직하게는, 리튬 니켈레이트와 망간산염 첨정석은 약 0.9:0.1 내지 약 0.3:0.7의 리튬 니켈레이트:망간산염 첨정석의 비율이다. 제 5 실시예의 일 예에서, 리튬 니켈레이트는



이다. 바람직하게는, 리튬 니켈레이트는 LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 또는

$\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 이다. LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 또는

$\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 가 사용되면, 리튬 니켈레이트와 망간산염 첨정석은 약 0.9:0.1 내지 약

0.3:0.7의 리튬 니켈레이트:망간산염 첨정석의 비율인 것이 바람직하다. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 가

사용되면, 리튬 니켈레이트와 망간산염 첨정석은 약 0.7:0.3 내지 약 0.3:0.7의 리튬 니켈레이트:망간산염 첨정석의 비율인 것이 바람직하다.

[0057] 제 6 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 및 LiCoO_2 코팅된

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나의 리튬 니켈레이트; 및 바람직하게

는 LiMn_2O_4 인 $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 로 나타낸 망간산염 첨정석을 포함한다. 바람직하게는, 리튬 니켈

레이트와 망간산염 첨정석은 약 0.9:0.1 내지 약 0.3:0.7의 리튬 니켈레이트:망간산염 첨정석의 비율이다.

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 가 사용되면, 리튬 니켈레이트와 망간산염 첨정석은 약 0.9:0.1 내지 약 0.5:0.5의 리튬 니켈레이트:망간산염 첨정석의 비율이다.

[0058] 제 7 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 LiCoO_2 와 같은 리튬 코발테이트, 망간산염 첨정석 및 리튬 니켈레이트를 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는, 리튬 코발테이트, 망간산염 첨정석 및 리튬 니켈레이트는 전술한 바와 같다. 바람직하게는, 리튬 코발테이트, 망간산염 첨정석 및 리튬 니켈레이트는 약 0.05 내지 약 0.8: 약 0.05 내지 약 0.7(예, 약 0.05 내지 약 0.3, 또는 약 0.3 내지 약 0.7): 약 0.05 내지 약 0.9(예, 약 0.4 내지 약 0.9, 또는 약 0.05 내지 약 0.8)의 리튬 코발테이트:망간산염 첨정석: 리튬 니켈레이트의

비율이다. 일 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타낸다. 제 2

예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 로 나타내고, 보다 바람직하게는 LiCoO_2 로경사 또는 스폿-

방식 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 나타낸다. 제 3 예에서, 리튬 니켈레이트는

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 이다. 제 4 예에서, 리튬 니켈레이트는

$\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_2$ 와 같은 Li 및 Ni 원자들의 적어도 하나의 변형자를 포함하고, 여기서 x_5 , y_4 , z_4 는 각각 0.0보다 더 크고 약 0.2 보다 작거나 같으며, 망간산염 첨정석은

$\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 으로 나타낸다. 바람직하게는, $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$

및 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 이 사용되면, 리튬 코발테이트, 망간산염 첨정석 및 리튬 니켈레이트는 약 0.05 내지 약 0.30: 약 0.05 내지 약 0.30: 약 0.4 내지 약 0.9의 리튬 코발테이트:망간산염 첨정석:리튬 니켈레이트의 비율이다. 제 5 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 이거나 선택적으로

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이고, 망간산염 첨정석은 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 으

로 나타낸다. 이러한 제 5 예에서, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 가 사용되면,

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 및 리튬 코발테이트는 약 0.05 내지 약 -0.8: 약 0.3 내지 약 -0.7: 약 0.05 내지 약 -0.8의 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2 : \text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1} :$ 리튬 코발테이트의 비율이다.

[0059]

제 8 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 2개 이상의 리튬 니켈레이트들 및 망간산염 첨정석을 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는 리튬 니켈레이트 및 망간산염 첨정석은 전술한 바와 같다. 바람직하게는, 리튬 니켈레이트들과 망간산염 첨정석은 약 0.05 내지 약 0.8: 약 0.05 내지 약 0.9의 리튬 니켈레이트:망간산염 첨정석의 비율이다. 바람직하게는, 망간산염 첨정석은 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 로 나타낸다. 일 예

에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다.

다른 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 선택적

으로, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 와 같은 Li 및 Ni 원자들의 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함하고, 여기서 $x5$, $y4$ 및 $z4$ 는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고

약 0.2보다 작거나 같다. 특정 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 및

$\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 다른 특정 예에서, 리튬 니

켈레이트들은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함하고; $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 와 같은

Li 및 Ni 원자들의 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함하며, 여기서 $x5$, $y4$ 및 $z4$ 는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 작거나 같다. 또 다른 특정 예에서, 리튬 니켈레이트들은

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를

포함하고, 망간산염 첨정석은 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 으로 나타낸다. 이러한 특정 예에서, 리튬 니켈레이트들과 망간산염 첨정석은 약 0.05 내지 약 0.8: 약 0.05 내지 약 0.7: 약 0.05 내지 약 0.9의

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$.

$\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a : \text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 비율이다.

[0060]

제 9 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 LiCoO_2 와 같은 리튬 코발테이트, 및 바람직하게는 탄소로 코

팅된, 전술한 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 로 나타낸 감람석 화합물을 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는 리튬

코발테이트 및 감람석 화합물은 전술한 바와 같다. 바람직하게는, 리튬 코발테이트 및 감람석 화합물은 약 0.9:0.1 내지 약 0.3:0.7의 리튬 코발테이트: 감람석 화합물의 비율이다. 일 예에서, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{''}\text{x}_2\text{MPO}_4$ 로 나타내고, 여기서 M은 LiFePO_4 및 LiMnPO_4 와 같은 철 또는 망간이다. 이러한 예에서, 바람직하게는, 리튬 코발테이트 및 감람석 화합물은 약 0.8:0.2 내지 약 0.4:0.6의 리튬 코발테이트:감람석 화합물의 비율이다.

[0061]

제 10 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 리튬 니켈레이트, 및 바람직하게는 탄소로 코팅되는, 전술한 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{''}\text{x}_2\text{MPO}_4$ 로 나타낸 감람석 화합물을 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는 리튬 니켈레이트 및 감람석 화합물은 전술한 바와 같다. 바람직하게는, 리튬 니켈레이트 및 감람석 화합물은 약 0.9: 0.1 내지 약 0.3:0.7의 리튬 니켈레이트: 감람석 화합물의 비율이다. 일 예에서, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{''}\text{x}_2\text{MPO}_4$ 로 나타내고, 여기서 M은 LiFePO_4 및 LiMnPO_4 와 같은 철 또는 망간이다. 제 2 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^{*}\text{x}_5\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 제 3 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x_3}\text{Ni}_{(1-z_3)}\text{M}'_{z_3}\text{O}_2$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 선택적으로, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^{*}\text{x}_5\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 와 같은 Li 및 Ni 원자들의 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함하고, 여기서 x_5 , y_4 및 z_4 는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같다. 특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 이고, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{''}\text{x}_2\text{MPO}_4$ 로 나타내며, 여기서 M은 철 또는 망간이다. 바람직하게는, 제 2 예에서, 리튬 니켈레이트 및 감람석 화합물은 약 0.9:0.1 내지 약 0.5:0.5의 리튬 니켈레이트: 감람석 화합물의 비율이다. 제 2 특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^{*}\text{x}_5\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 로 나타내고, 바람직하게는 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^{*}\text{x}_5\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 로 나타내며, 여기서 x_5 , y_4 및 z_4 는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같으며, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{''}\text{x}_2\text{MPO}_4$ 로 나타내고, 여기서 M은 철 또는 망간이다. 제 3 특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이고, 바람직하게는 LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이며, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{''}\text{x}_2\text{MPO}_4$ 이고, 여기서 M은 철 또는 망간이다. 바람직하게는, 제 3 특정 예에서, 리튬 니켈레이트와 감람석 화합물은 약 0.9:0.1 내지 약 0.3:0.7의 리튬 니켈레이트:감람석 화합물의 비율이다.

[0062]

제 11 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 2개 이상의 리튬 니켈레이트들, 및 감람석 화합물, 바람직하게는 $\text{Li}_{(1-x_2)}\text{A}^{''}\text{x}_2\text{MPO}_4$ 로 나타낸 감람석 화합물을 포함하고, 여기서 M은 철 또는 망간이다. 그 특정 예들을 포함하는 리튬 니켈레이트들 및 감람석 화합물은 전술한 바와 같다. 바람직하게는, 감람석 화합물은 탄소로 코팅된다. 이러한 실시예에서, 리튬 니켈레이트들과 감람석 화합물은 약 0.05 내지 약 0.9: 약 0.05 내지 약 0.9의 리튬 니켈레이트들: 감람석 화합물의 비율이다. 일 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^{*}\text{x}_5\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 다른 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x_3}\text{Ni}_{(1-z_3)}\text{M}'_{z_3}\text{O}_2$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 선택적으로, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x_4}\text{A}^{*}\text{x}_5\text{Ni}_{(1-y_4-z_4)}\text{Co}_{y_4}\text{Q}_{z_4}\text{O}_a$ 와 같은 Li 및 Ni 원자들의 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함하고, 여기서 x_5 , y_4 및 z_4 는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같다.

특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}\text{x5Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 의 실험식으로 나타내고, 여기서 x5, y4 및 z4는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같다. 제 1 특정 예에서, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}^{*}\text{x2MPO}_4$ 로 나타내고, 여기서 M은 LiFePO_4 및 LiMnPO_4 와 같은 철 또는 망간이며, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함하고, $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}\text{x5Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 와 같이, Li 및 Ni 원자들 중 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함하며, 여기서 x5, y4 및 z4는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같다. 본 예에서, 리튬 니켈레이트들과 감람석 화합물은 약 0.05 내지 약 0.8: 약 0.05 내지 약 0.7: 약 0.05 내지 약 0.9의 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: 리튬 니켈레이트: 감람석 화합물의 비율인 것이 바람직하다.

[0063]

제 12 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 리튬 니켈레이트, LiCoO_2 와 같은 리튬 코발테이트, 및 전술한 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}^{*}\text{x2MPO}_4$ 로 나타낸 감람석 화합물을 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는 리튬 니켈레이트, 리튬 코발테이트 및 감람석 화합물은 전술한 바와 같다. 본 실시예에서, 리튬 니켈레이트, 리튬 코발테이트 및 감람석 화합물은 약 0.05 내지 약 0.8: 약 0.05 내지 약 0.7: 약 0.05 내지 약 0.9의 리튬 코발테이트:감람석 화합물:리튬 니켈레이트의 비율인 것이 바람직하다. 일 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}\text{x5Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 다른 예에서, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트를 포함한다. 선택적으로, 리튬 니켈레이트들은 $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}\text{x5Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 와 같이, Li 및 Ni 원자들 중 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함하고, 여기서 x5, y4 및 z4는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 작거나 같다. 제 1 특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}\text{x5Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타내고, 바람직하게는 x5, y4 및 z4가 각각 개별적으로 0.0 보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같은 $\text{Li}_{x4}\text{A}^{*}\text{x5Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타내며, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}^{*}\text{x2MPO}_4$ 로 나타내고 여기서 M은 철 또는 망간이다. 이러한 특정 예에서, 리튬 니켈레이트, 리튬 코발테이트 및 감람석 화합물은 약 0.05 내지 약 0.30: 약 0.05 내지 약 0.30: 약 0.4 내지 약 0.9의 리튬 코발테이트: 감람석 화합물: 리튬 니켈레이트의 비율인 것이 바람직하다. 제 2 특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 이고, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}^{*}\text{x2MPO}_4$ 로 나타내며, 여기서 M은 철 또는 망간이다. 제 2 특정 예에서, 바람직하게는 리튬 니켈레이트, 리튬 코발테이트 및 감람석 화합물은 약 0.05-0.8: 약 0.3-0.7: 약 0.05-0.8의 리튬 니켈레이트:감람석:리튬 코발테이트의 비율이다. 제 3 특정 예에서, 리튬 니켈레이트는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이고, 바람직하게는 LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이며, 감람석 화합물은 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}^{*}\text{x2MPO}_4$ 로 나타내고, 여기서 M은 철 또는 망간이다.

[0064]

제 13 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 망간산염 침정석, 감람석 화합물, 바람직하게는 M이 철 또는 망간인 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}^{*}\text{x2MPO}_4$ 로 나타낸 감람석 화합물, 및 리튬 니켈레이트를 포함한다. 그 특정 예들을 포함하는 망간산염 침정석, 감람석 화합물 및 리튬 니켈레이트는 전술한 바와 같다. 본 실시예에서, 망간산염 침정석, 감람석 화합물 및 리튬 니켈레이트는 약 0.05-0.9: 약 0.05-0.9: 약 0.05-0.9의 망간산염 침정석: 감람석: 리튬 니켈레이트의 비율인 것이 바람직하다. 일 예에서, 망간산염 침정석은 $\text{Li}_{(1+x1)}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 으로 나타낸다. 다른 예에서, 망간산염 침정석은 바람직하게는 LiMn_2O_4 인

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 나타낸다. 제 1 특정 예에서, 망간산염 첨정석은 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 으로 나타내고, 리튬 니켈레이트는

$\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트와 같이, Li 및 Ni 원자들 중 적어도 하나의 변형자를 포함하며, 여기서 x_5 , y_4 및 z_4 는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같다.

제 2 특정 예에서, 망간산염 첨정석은 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 으로 나타내고, 리튬 니켈레이트는

$\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{(1-z3)}\text{M}'_{z3}\text{O}_2$ 로 나타내며, 바람직하게는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 보다 바람직하게는

LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이다. 제 3 특정 예에서, 망간산염 첨정석은

$\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 로 나타내고, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 이다.

제 4 특정 예에서, 망간산염은 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 바람직하게는 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 및 Al과 Mg로 변형

된 그 변형예들이고, 리튬 니켈레이트는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 및 LiCoO_2 로 코팅된

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된다.

[0065] 제 14 실시예에서, 본 발명의 액티브 캐소드 물질은 전술한 바와 같은 2개 이상의 리튬 니켈레이트들을 포함한다. 일 예에서, 상기 액티브 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 를 포함한다. 특정 예에서, 액

티브 캐소드 물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 및 $\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 로 나타낸 리튬 니켈레이트와 같이 Li와 Ni 원자들 중 적어도 하나의 변형자를 포함하는 리튬 니켈레이트를 포함하며, 여기서 x_5 , y_4 및 z_4 는 각각 개별적으로 0.0보다 더 크고 약 0.2보다 더 작거나 같다. 바람직하게는, 본 예에서,

리튬 니켈레이트들은 약 0.7:0.3 내지 약 0.3:0.7의 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$:

$\text{Li}_{x4}\text{A}^*_{x5}\text{Ni}_{(1-y4-z4)}\text{Co}_{y4}\text{Q}_{z4}\text{O}_a$ 비율이다. 다른 특정 예에서, 액티브 캐소드 물질은

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함하고, 보다 바람직하게는 LiCoO_2 코

팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 포함한다. 바람직하게는, 본 예에서, 리튬 니켈레이트들은 약 0.8:0.2

내지 약 0.2:0.8의 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 비율이다.

[0066] 본 발명의 다른 실시예는 전술한 본 발명의 액티브 캐소드 물질들을 사용하는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다. 바람직하게는, 배터리는 약 2.2 Ah/cell 보다 더 큰 용량을 갖는다. 보다 바람직하게는, 배터리는 약 3.3 Ah/cell 보다 더 크거나 같거나; 약 3.5 Ah/cell 보다 더 크거나 같거나; 약 3.8 Ah/cell 보다 더 크거나 같거나; 약 4.0 Ah/cell 보다 더 크거나 같거나; 약 4.2 Ah/cell 보다 더 크거나 같거나; 약 3.0 Ah/cell 내지 약 6 Ah/cell; 약 3.3 Ah/cell 내지 약 6 Ah/cell; 약 3.5 Ah/cell 내지 약 5 Ah/cell; 약 3.8 Ah/cell 내지 약 5 Ah/cell; 및 약 4.0 Ah/cell 내지 약 5 Ah/cell과 같이, 약 3.0 Ah/cell 보다 더 큰 용량을 갖는다.

[0067] 일 실시예에서, 본 발명의 배터리들은 다음을 포함하는 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 포함한다: 리

튬 코발테이트 및 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나; 및 전술한 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Mn}_{1-y}\text{A}'_{y1})_{2-x}\text{O}_{z1}$ 의 실험식

으로 나타낸 망간산염 첨정석 및 전술한 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타낸 감람석 화합물 중 적

어도 하나. 다른 실시예에서, 본 발명의 배터리들은 다음을 포함하는 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 포함한다: LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 그

룹에서 선택되는 리튬 코발테이트 및 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나; 및 전술한 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{z7}$ 의 실험식을 갖는 망간산염 첨정석. 또 다른 실시예에서, 본 발명의 배터리들은 다음을 포함하는 혼합물을 포함하

는 액티브 캐소드 물질을 포함한다: LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 및

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된 리튬 니켈레이트; 및 전술한

$\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{z7}$ 의 실험식을 갖는 망간산염 첨정석. 배터리들은 각각 바람직하게는 약 3.0 Ah/cell 보다 더 큰, 전술한 바와 같은 용량을 갖는다.

[0068] 바람직한 실시예에서, 본 발명의 배터리들을 위해 형성되는 전지는 18650 전지들의 경우에서처럼 현재 산업상 사용되는 것보다 Ah/cell 면에서 더 큰 포맷을 사용한다.

[0069] 도 1은 알루미늄 막에 코팅된 양극 전극(1), 구리 막에 코팅된 음극 전극(2), 양극 전극과 음극 전극 사이에 위치한 분리기(3), 권선 컴포넌트들을 포함하는 캔(4), 캔에 크립프된(5b) (캔으로부터) 전기적으로 절연된(5a) 상부(상부는 전류 인터럽트-디바이스 CID, 및 구멍(5c)을 포함할 수 있음), 애노드를 상기 상부에 전기적으로 접속시키는 니켈 납, 및 캐소드를 캔(6)에 전기적으로 접속시키는 알루미늄 납을 포함하는 원통형 형상의 리튬 이온 배터리(10)를 나타낸다. PTC 스위치(7)는 캔의 내부 또는 외부에 위치될 수 있다. 또한, 절연체들은 막들이 서로 접촉되는 것을 방지하고 캔으로부터 막 단부들을 전열시키도록 캔의 상부(8) 및 하부(9)에 위치된다.

[0070] 음의 액티브 물질(애노드)은 리튬이 물질에 삽입되거나 물질로부터 제거되도록 허용하는 임의의 물질을 포함할 수 있다. 이러한 물질들의 예들은 예를 들어, 비-흑연(non-graphitic) 탄소, 인공적인 탄소, 중성 흑연, 열분해 탄소들, 피치 코크스(pitch coke), 니들 코크스, 석유 코크스와 같은 코크스들, 흑연, 유리질(vitreous) 탄소들, 또는 페놀 수지들, 푸란(furan) 수지들 또는 이와 유사한 것들을 탄화시킴으로써 획득되는 열 처리 유기 폴리머 화합물, 탄소 섬유들, 및 활성 탄소와 같이, 탄소질 물질들을 포함한다. 추가적으로, 금속 리튬, 리튬 합금들, 및 합금 또는 그 화합물은 음극 액티브 물질들로서 사용가능하다. 특히, 합금을 형성하도록 허용되는 금속 엘리먼트 또는 반도체 엘리먼트, 또는 리튬을 가진 화합물은 이에 제한됨이 없이 실리콘 또는 주석과 같은 IV족 금속 엘리먼트 또는 반도체 엘리먼트일 수 있다. 특히, 코발트 또는 철/니켈과 같은 전이 금속으로 도핑된 비정질 주석은 이러한 타입의 배터리들에서 애노드 물질로 매우 유망한 금속이다. 철 산화물, 루테튬 산화물, 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물, 티타늄 산화물, 및 주석 산화물과 같이, 비교적 낮은 전위에서, 리튬이 산화물로부터 제거 또는 산화물에 삽입되도록 허용하는 산화물들은 음극 액티브 물질들로서 유사하게 사용될 수 있다.

[0071] 본 발명의 배터리들 또는 전지들의 양극 전극은 전술한 본 발명의 액티브 캐소드 물질들을 포함한다. 특히, 본 발명의 배터리들은 다음의 2개 이상의 장점들을 포함하는 액티브 캐소드 물질들을 사용한다: 리튬 니켈레이트들

(예, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 또는 리튬 코발테이트들(예,

LiCoO_2)의 높은 특정 용량; 감람석 화합물들(예, LiFePO_4) 또는 망간 첨정석들(예, LiMn_2O_4)의 비교적 높은 안전성. 본 발명의 액티브 캐소드 물질들이 본 발명의 리튬 배터리들에 사용하기 위해 양극 전극 구조에 사용될 때, 결과적인 배터리들은 충분히 안전하고 Wh/kg 및/또는 Wh/L 면에서 높은 용량을 갖는다. 본 발명의 전지들은 전형적으로 현재 이용가능한 18650 전지들(즉, 183665 형태 인자)과 비교하여, 절대 부피와 Ah/cell 면에서 더 큰 형태 인자를 갖는다. 증가된 전지 크기와 용량은 혼합된 캐소드의 비교적 더 높은 안전성에 의해 적어도 부분적으로 가능해진다. 리튬 배터리들을 위한 본 발명의 전지들은 전지들이 유사한 용량 또는 더 높은 용량들을 가짐에도 불구하고, 캐소드 물질로서 단독으로 LiCoO_2 만을 사용하는 상응하는 전지들보다 더 안전한 특성들을 가질 수 있다.

[0072] 혼합물에서 캐소드 컴포넌트들 중 각각의 캐소드 컴포넌트는 고유한 화학제를 갖기 때문에, 각각의 화학제의 SEI 형성을 위해 적합한 첨가제들을 갖는 전해질을 갖는 것이 특히 중요하다. 예를 들어, 망간산염 첨정석과 리튬 코발테이트를 포함하는 캐소드들, 및 흑연을 포함하는 애노드들을 갖는 배터리들을 위해 적합한 전해질은

이러한 타입들의 화합물들에 적합한 LiBOB, PS 및 VC의 첨가제들을 포함할 수 있다.

- [0073] 비수용액(non-aqueous) 전해질들의 예들은 비수용매, 고체 전해질(전해질 염을 포함하는 무기 전해질 또는 폴리머 전해질)에서 전해질 염(electrolyte salt)을 용해시킴으로써 마련되는 비수용액 전해액, 및 폴리머 화합물 또는 이와 유사한 것에서 전해액을 혼합 또는 용해시킴으로써 마련되는 고체 또는 겔-형 전해질을 포함한다.
- [0074] 비수용액 전해액은 유기 용매에 염을 용해시킴으로써 마련된다. 유기 용매는 이러한 타입의 배터리들을 위해 일반적으로 사용되는 임의의 적절한 타입을 포함할 수 있다. 이러한 유기 용매들의 예들은 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ -부티롤에톤, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥살렌, 4-메틸-1,3-디옥살렌, 디에틸 에테르, 설펜, 메틸설펜(methylsulfolane), 아세토니트릴, 프로피오니트릴(propionitrile), 애니솔(anisole), 아세테이트, 부티레이트(butyrate), 프로피오네이트 등을 포함한다. 프로필렌 카보네이트와 같은 사이클릭 카보네이트들, 또는 디메틸 카보네이트와 디에틸 카보네이트와 같은 체인 카보네이트들을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 유기 용매들은 단독으로 또는 2가지 이상의 타입들의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0075] VC(비닐 카보네이트), VEC(비닐 에틸렌 카보네이트), EA(에틸렌 아세테이트), TPP(트리페닐포스페이트), LiBOB, LiBETI, LiTFSI, BP(바이페닐), PS(프로필렌 설펜아이트), ES(에틸렌 설펜아이트), AMC(알릴메틸카보네이트(allylmethylcarbonate)), 및 APV(디비닐에디페이트(divinyladipate))와 같은, 첨가제들 또는 안정화기들이 전해질에 존재할 수도 있다. 이러한 첨가제들은 배터리가 형성(formation), 사이클 효율성, 안전성 및 수명 면에서 더 높은 성능을 갖도록, 애노드 및 캐소드 안정화기들 또는 방염제들(flame retardants)로서 사용된다. 혼합물에서 캐소드 컴포넌트들 중 각각 하나는 고유한 화학제들을 갖기 때문에, 각각의 화학제의 SEI 형성을 위해 적합한 첨가제들을 갖는 전해질을 갖는 것이 특히 중요하다. 예를 들어, 첨정석과 코발테이트 혼합 캐소드 및 흑연 애노드를 갖는 리튬 이온 배터리를 위한 적절한 전해질은 LiBOB, PS 및 VC 안정화기들의 첨가제들을 포함할 수 있고, 그 각각은 개별적인 화합물의 SEI 형성물들을 위해 적합할 수 있다.
- [0076] 고체 전해질은 물질이 리튬 이온 전도도를 갖기 때문에 무기 전해질, 폴리머 전해질 등을 포함할 수 있다. 무기 전해질은 예를 들어, 리튬 질화물, 리튬 요오드화물 등을 포함할 수 있다. 폴리머 전해질은 전해질 염 및 전해질 염이 용해된 폴리머 화합물로 구성된다. 폴리머 전해질을 위해 사용되는 폴리머 화합물들의 예들은 폴리에틸렌 산화물 및 교차-결합된 폴리에틸렌 산화물과 같은 에테르-기질의 폴리머들, 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate) 에테르-기질의 폴리머들, 아크릴레이트-기질의 폴리머들 등을 포함한다. 이러한 폴리머들은 단일하게, 또는 2가지 이상의 종류의 코폴리머 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0077] 겔 전해질의 매트릭스는 전술한 비수용 전해액을 흡수함으로써 겔화(gelated)되는 한 임의의 폴리머일 수 있다. 겔 전해질을 위해 사용되는 폴리머들의 예들은 폴리비닐리디엔 플루오르화물(PVDF), 폴리비닐리디엔-코-헥사플루오로프로피렌(PVDF-HFP) 등과 같은 탄화불소 폴리머들을 포함한다.
- [0078] 또한, 겔 전해질을 위해 사용되는 폴리머들의 예들은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 폴리아크릴로니트릴의 코폴리머를 포함한다. 공중합화(copolymerization)를 위해 사용되는 단위체들의 예들은 비닐 아세테이트, 메틸 메타아크릴레이트, 부틸 메타아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아이타코닉 산(itaconic acid), 수소첨가 메틸 아크릴레이트, 수소첨가 에틸 아크릴레이트, 아크리아미드(acrylamide), 비닐 클로라이드, 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride), 및 비닐리덴 클로라이드를 포함한다. 겔 전해질을 위해 사용되는 폴리머들의 예들은 아크릴로니트릴(acrylonitrile)-부타디엔 코폴리머 고무, 이크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머 수지, 아크릴로니트릴-클로리네이트(chlorinated) 폴리에틸렌-프로필렌디엔-스티렌 코폴리머 수지, 아크릴로니트릴-비닐 클로라이드 코폴리머 수지, 아크릴로니트릴-메타아크릴레이트 수지, 및 아크릴로니트릴-아크릴레이트 코폴리머 수지를 추가로 포함한다.
- [0079] 겔 전해질을 위해 사용되는 폴리머들의 예들은 폴리에틸렌 산화물, 폴리에틸렌 산화물의 코폴리머, 및 교차 결합된 폴리에틸렌 산화물과 같은 에테르 기질의 폴리머들을 포함한다. 공중합화를 위해 사용되는 단위체들의 예들은 폴리프로피렌 산화물, 메틸 메타아크릴레이트, 부틸 메타아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트를 포함한다.
- [0080] 특히, 산화-환원 안정성의 관점에서, 탄화불소 폴리머는 겔 전해질의 매트릭스를 위해 사용되는 것이 바람직하다.
- [0081] 전해질에 사용되는 전해질 염은 이러한 타입의 배터리들을 위해 적합할 수 있는 임의의 전해질 염일 수 있다. 전해질 염들의 예들은 LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCl , LiBr 등

을 포함한다.

- [0082] 도 1을 다시 참조하면, 본 발명의 일 실시예에서, 분리기(3)는 음극 전극(2)으로부터 양극 전극(1)을 분리시킨다. 분리기(3)는 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 이 두가지의 적층된 조합물과 같이, 이러한 타입의 비-수용 전해질 2차 배터리들의 분리기들을 형성하기 위해 일반적으로 사용되는 임의의 막-형 물질을 포함할 수 있다. 또한, 고체 전해질 또는 겔 전해질이 배터리(10)의 전해질로서 사용되면, 분리기(3)가 제공될 필요는 없다. 유리 섬유 또는 셀룰로오스 물질로 이루어진 미세 다공성 분리기가 특정 경우들에 사용될 수도 있다. 분리기 두께는 전형적으로 9 내지 25 μ m이다.
- [0083] 양극 전극(2)은 전형적으로 약 3 wt%의 전도체(예, 아세틸렌 블랙), 및 약 3 wt%의 바인더(예, PVDF)와 함께, 약 94 wt%의 캐소드 물질을 혼합함으로써 형성된다. 상기 혼합은 슬러리를 마련하기 위해, 용매(예, N-메틸-2-피롤리돈(pyrrolidone)(NMP))에 분산된다. 그 다음, 이러한 슬러리는 전형적으로 약 20 μ m의 두께를 갖고 약 100-150 $^{\circ}$ C에서 건조되는, 알루미늄 전류 콜렉터 막의 양 표면들에 인가된다. 그 다음, 건조된 전극은 압축된 양극 전극을 획득하기 위해, 롤 프레스에 의해 기입(calendared)된다.
- [0084] 음극 전극은 전형적으로, 음극 액티브 물질로서 약 93 wt%의 흑연, 약 3 wt%의 전도성 탄소(예, 아세틸렌 블랙), 및 약 4 wt%의 바인더(예, PVDF)를 혼합함으로써 마련된다. 그 다음, 음극 전극은 전형적으로 10-15 μ m 두께의 구리 전류 콜렉터 막이 사용되는 것을 제외하고는 양극 전극에 대해 전술한 것과 유사한 프로세스에서 상기 혼합으로부터 마련된다.
- [0085] 음극 및 양극 전극과 미세 공극들을 가진 폴리머 막(예, 폴리에틸렌)으로 형성된 약 25 μ m의 분리기는 나선형 타입 전극 엘리먼트를 형성하기 위해 나선형으로 권선되고 적층된다. 바람직하게는, 이러한 롤은 장방형 형상을 갖는다.
- [0086] 하나 이상의 양극 납 전류 동반 탭들(tabs)은 양극 전류 콜렉터에 부착된 다음, 배터리 상부에 용접된다. 또한, 구멍은 예를 들어 배터리의 상부에서, 이용가능하다. 니켈 금속으로 이루어진 음극 납은 음극 전류 콜렉터를 배터리 캔의 하부에 접속시킨다.
- [0087] 예를 들어, VC, LiBOB, PF, LiTFSI, BP와 같은 각각 0.5-3 wt%의 적절한 첨가제들 및 1M LiPF₆를 가진 PC, EC, DMC, DEC 용매들을 포함하는 전해질은 나선형으로 권선된 "젤리 롤(jelly roll)"을 갖는 배터리 캔(4)에 진공 충전되고, 그 다음 배터리는 절연 밀봉 가스킷(gasket)(8)을 통해 밀봉된다. 안전성을 향상시키기 위해, 안전 밸브(5c), 전류 인터럽트 디바이스, 및 PTC 디바이스가 배터리 상부에 존재할 수도 있다. 도 1에 도시된 것처럼, 18mm의 외부 직경 및 65mm의 높이를 가진 원통형 비수용 전해질 리튬 이온 2차 배터리는 산업상 사용되는 전형적인 리튬 이온 전지들이다.
- [0088] 도 2에 도시된 바와 같은 장방형 형상을 가진 전지에 대해, 전극들이 예를 들어, 17 또는 18mm의 두께, 44 또는 36mm의 폭, 65mm의 높이를 갖는 장방형 형상을 가진 전지를 형성하도록 마련되고 권선된다는 점을 제외하고는, 본 발명의 원통형 전지에 대해 전술한 것과 유사한 방법이 사용될 수 있다.
- [0089] 본 발명의 전지들 또는 배터리들은 원통형 또는 프리즘형(적층 또는 권선된)일 수 있고, 바람직하게는 프리즘형일 수 있으며, 보다 바람직하게는 장방형인 프리즘형 형상일 수 있다. 본 발명은 모든 타입들의 프리즘형 캔들을 사용할 수 있지만, 이하에서 기술되는 2가지 특징들로 인해 부분적으로 장방형 캔이 바람직하다.
- [0090] 도 5a-도 5d에 도시된 것처럼, 183665 형태 인자와 같은 장방형 형상의 이용가능한 내부 부피는 동일한 외부 부피의 적층물들과 비교할 때 2개의 18650 전지들의 부피보다 더 크다. 특히, 도 5a-도 5b는 2개의 18650 전지들에 대한 원통형 단면(도 5b)과 장방형 단면(도 5a)의 비교를 도시한다. 부가적인 가용 공간은 12%이다. 배터리 팩에 조립될 때, 장방형 전지는 배터리 팩에 의해 차지되는 더 많은 공간을 완전히 사용한다. 이것은 오늘날 산업상 발견되는 것에 비해 전지 용량을 감소시키지 않고 주요한 성능 특징들을 증가시킬 수 있는 내부 전지 컴포넌트들에 대한 새로운 설계 변화들을 가능하게 한다. 따라서, 팩 레벨에서 여전히 높은 용량을 달성하면서, 보다 높은 안전성이지만 상대적으로 보다 낮은 용량의 컴포넌트들에서의 혼합과 같은 설계 특징들이 가능할 수 있다. 또한, 더 큰 가용 부피로 인해, 상대적으로 더 긴 사이클 수명을 갖는 더 얇은 전극들을 사용하도록 선택할 수 있다. 또한, 보다 얇은 전극들은 보다 높은 속도 성능(rate capability)을 갖는다. 더욱이, 장방형(또는 프리즘형) 캔은 더 큰 탄력성(flexibility)을 갖는다. 예를 들어, 장방형 형상은 충전시에 적층 압력이 증가함에 따라 탄력성을 감소시키는 원통형 형상 캔에 비해 허리 지점에서 보다 굽혀질 수 있다. 증가된 탄력성은 전극들에서 기계적 피로도를 감소시키고 더 긴 사이클 수명을 가능하게 한다. 또한, 분리기

공극 클로깅(pore clogging)은 상대적으로 더 낮은 적층 압력에 의해 개선된다.

[0091] 상대적으로 더 높은 안전성을 허용하는 특히 바람직한 특징은 그 단면이 도 5c에 도시된 프리즘형 캔에 비해 장방형 형상의 캔에서 이용가능하다. 장방형 형상은 배터리에 필요한 전해질의 양을 최소화하는 젤리 롤에 대해 적절한 적합성(snug fit)을 제공한다. 비교적 낮은 전해질 양은 오용 시나리오(misuse scenario) 동안 이용가능한 반응 물질을 감소시키게 되고, 이에 따라 더 높은 안전성을 갖게 한다. 또한, 더 적은 전해질 양으로 인해 비용이 더 감소된다. 그 단면이 도 5d에 도시된 적층형 전극 구조를 갖는 프리즘형 캔의 케이스에서, 전해질을 필요로 함이 없이 전체 부피 사용이 가능하지만, 이러한 타입의 캔 설계는 보다 어렵기 때문에, 제조 관점에서 보다 고비용이다.

[0092] 다른 실시예에서, 본 발명은 본 발명의 리튬 이온 배터리들에 대해 전술한 바와 같이 하나 이상의 전지들을 포함하는 배터리 팩에 관한 것이다.

[0093] 바람직한 실시예에서, 배터리 팩은 다수의 전지들을 포함하고, 각각의 전지들은 전술한 액티브 캐소드 물질을 포함한다. 본 발명의 배터리 팩들의 전지들은 직렬 또는 병렬로 서로 접속되거나, 직렬 및 병렬로 접속된다(예, 병렬인 2개의 전지들 및 직렬인 3개의 전지들을 가진 팩들, 소위 2p3s 구성). 특정 실시예에서, 본 발명의 배터리 팩의 각 전지는 다음을 포함하는 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 포함한다: 리튬 코

발테이트 및 리튬 니켈레이트 중 적어도 하나; 및 전술한 $\text{Li}_{1+x1}(\text{Mn}_{1-y1}\text{A}'_{y1})_{2-x1}\text{O}_{z1}$ 의 실험식으로 나

타낸 망간산염 첨정석 및 전술한 $\text{Li}_{(1-x2)}\text{A}''_{x2}\text{MPO}_4$ 의 실험식으로 나타낸 감람석 화합물 중 적어도 하나. 다른 특정 실시예에서, 배터리 팩의 각각의 전지는 다음을 포함하는 혼합물을 포함하는 액티브 캐소드 물질을 포함한다: LiCoO_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 그

룹에서 선택되는 리튬 니켈레이트 및 리튬 코발테이트 중 적어도 하나; 및 전술한 $\text{Li}_{1+x7}\text{Mn}_{2-y7}\text{O}_{z7}$ 의 실험식을 갖는 망간산염 첨정석. 바람직하게는, 배터리 팩에 포함된 전지들 중 적어도 하나의 전지는 약 3.0 Ah/cell 보다 더 큰 용량을 갖는다.

[0094] 보다 바람직한 실시예에서, 배터리 팩은 다수의 전지들을 포함하고, 본 발명의 배터리 팩의 전지들은 직렬로만 접속되고 전지들이 병렬로 접속되지 않는다. 이러한 구성은 도 3 및 도 4에서 개념적으로 입증된다. 배터리 팩의 비-평행 특징은 소프트웨어에 과잉 알고리즘들의 포함 및 프로브 단자들로 인해 고비용으로서 장애가 되는 병렬 접속된 전지들에 대한 개별적인 전지 파라미터들의 검출을 위한 외부 회로를 포함시킬 필요 없이, 저비용으로 배터리 팩의 각 전지의 모니터링과 개별적인 제어를 가능하게 한다.

[0095] 도 3은 직렬로 접속된 본 발명의 3개의 전지들을 나타내는 본 발명의 일 실시예를 도시한다. 보다 안전한 성능 특성들로 인해 이러한 전지들은 액티브 캐소드 물질의 선택으로서 LiCoO_2 를 사용하는 전지들에 비해 더 크게 제조될 수 있다. 이것은 병렬 접속된 더 적은 전지들을 갖는, 팩들로의 전지들의 접속을 허용한다.

[0096] 도 4는 본 발명의 3개의 전지들(32)이 서로 직렬 접속된 본 발명의 배터리 팩(30)의 상면도를 도시한다.

[0097] 하나의 특정 실시예에서, 본 발명의 배터리 팩들은 현재 랩톱 시장에서 전형적으로 사용되는 종래의 18650 타입 전지들에서 볼 수 있는 것처럼, 2개의 전지들이 병렬 접속되고 3개의 전지들이 직렬로 접속되는 2p3s 구성을 갖는다. 다른 실시예들에서, 본 발명의 배터리 팩들은 간략화를 위해 본 발명에 의해 가능한 더 큰 전지 용량의 장점을 갖고, 이에 따라 보다 저비용의 개선된 안정성을 갖는 최종 배터리 팩의 장점을 갖는, 3s 또는 4s 구성들을 갖는다.

[0098] 바람직하게는, 배터리 팩에 포함된 전지들은 도 2에 일반적으로 도시된 것처럼 장방형 형상의 캔(20)을 갖는다. 이러한 형상의 선택은 도 5에 도시되고, 전지 캔 내부에 불필요한 전해질 없이 제조가 상대적으로 용이하게, 총 부피 사용을 포함한다. 배터리 팩에서 전지들의 용량은 전형적으로 약 3.3 Ah보다 더 크거나 같다. 전지들의 내부 임피던스는 약 50mΩ 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30mΩ 미만이다.

[0099] 전술한 본 발명의 새로운 배터리 설계는 더 큰 전지 크기들을 사용할 수 있고, 2개의 병렬 18650 전지들(2p 블럭)을 잠재적으로 대체할 수 있다. 이러한 구성을 이용하는 장점은 2개 대신 블럭에서 단지 1개의 전지만을 모니터링할 수 있고, 이는 18650 전지들의 2p 블럭에 대한 케이스이다. 이러한 타입의 모니터링은 전지들의 소트들, 하나의 결함 및 하나의 비결함 전지를 갖는 블럭에 대해 검출될 수 없는 에러들과 같은 결함들의 검출을 허

용할 수 있다. 또한, 비용적인 장점들은 PTC 및 CID 디바이스들과, 배터리 팩 단위로 회로를 제어하기 위해 병렬로 전지들을 접속시키는 전기 배선과 같이, 상대적으로 적은 배터리 컴포넌트들을 사용함으로써 달성될 수 있다.

[0100] 18650 전지들에서 용량을 증가시키기 위해, Sony, Sanyo, MBI, LG, 및 Samsung과 같은 회사들은 90년대 초반에 이들의 구현 이래로 전지에서 액티브 물질(흑연 및 코발테이트)의 팩킹 레벨을 점진적으로 증가시켜왔다. 더 높은 정도의 팩킹은 전극 폭 면에서 전극 치수들을 증가시키고, 증가된 전극들의 조밀도, 증가된 전극들의 두께, 애노드 용량/캐소드 용량 비율의 과잉용량(overcapacity)에서의 적은 공차, 및 배터리 스틸 캔에서 젤리 롤의 보다 긴밀한 고정에 의해 부분적으로 달성되었다. 그러나, 이러한 방법들의 한가지 단점은 뒤늦게 필드에서의 증가된 레벨의 안전 사고들로 알 수 있는 것처럼 안전하지 못했다. 다른 단점은 감소된 사이클 수명이다. 또한, 전형적인 18650 전지 캔은 스틸로 제조된다. 이러한 타입 전지의 용량이 증가함에 따라, 캔에서 젤리 롤의 팩킹 정도와 함께, 전극들의 두께와 밀도도 증가하였다. 18650 전지의 애노드 및 캐소드 전극들에서 흑연 및 금속 산화물 입자들은 리튬이 삽입(intercalate) 및 제거(de-intercalate)됨에 따라 충전 및 방전시 이들의 치수들이 연속적으로 변화된다. 많은 금속 산화물 물질들은 리튬이 구조물로부터 제거될 때, 격자 파라미터들의 증가로 인해, 이들의 크기를 증가시킨다. LiCoO_2 및 LiNiO_2 는 리튬이 구조물로부터 점진적으로 제거될 때 이들의 c-축을 증가시키는 캐소드 물질들의 2가지 예들이다. 유사하게, 리튬이 흑연에 삽입될 때, c-축 격자 파라미터가 증가된다. 이것은 LiCoO_2 -기질 및 흑연-기질 전극들을 포함하는 배터리를 충전시, 애노드 및 캐소드 전극들이 이들의 두께를 증가시킨다는 것을 의미한다. 이것은 일반적으로 스틸 캔 한계 팽창(limit expansion)으로서, 전지에서 증가된 적층 압력을 유도한다. 원통형의 종래의 LiCoO_2 -기질의 리튬 전지들에서 2가지 전형적인 타입들의 저하는 다음과 같은 것으로 판단된다: (1) 강한 원통형 스틸 캔에 의해 받는 증가된 적층 압력은 전극들이 분리기 공극들을 막히도록 하고, (2) 상대적으로 두꺼운 전극들의 기계적 피로도는 감소된 전기 전도도를 유도하는 나쁜 접촉도로 인해 전극들이 보다 일찍 저하되도록 한다.

[0101] 한편, 전술한 본 발명은 하나가 높은 용량을 갖고 다른 하나가 상대적으로 보다 높은 안전성을 갖는, 2개 이상의 액티브 물질 컴포넌트들을 갖는 캐소드에 대한 전극 물질들의 조합이 그러한 전지들, 특히 장방형 형상의 전지들을 사용하는 배터리 팩들에서 높은 용량을 달성하는 동시에, 높은 안전성의 리튬 이온 배터리들을 허용할 수 있다는 것을 인식한다. 또한, 전지들이 충분히 안전하고 상업화 목적들을 위해 충분히 높은 용량을 가질 뿐만 아니라, 매우 높은 사이클 수명을 나타낸다. 약 64mm 높이, 약 36mm 폭, 및 약 18mm 두께의 외부 치수를 갖는 장방형 형상의 전지들(도 4 참조)은 LG와 SANYO의 상업적으로 이용가능한 18650 전지들보다 더 높은 전압, 양호한 사이클 수명 및 양호한 속도 성능을 나타낸다(도 6 참조). 또한, 우수한 사이클 수명, 높은 안전성, 및 높은 용량을 갖는 더 큰 전지들이 본 발명을 이용함으로써 제조될 수 있다. 전력전지들(powercells)에 대해서도, 본 발명은 종래기술의 1865 타입 또는 26mm 직경의 전력 전지들을 대체할 수 있다고 판단된다. 또한, HEV-타입 배터리들이 본 발명의 장점을 가질 수 있다.

[0102] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 휴대형 전자 장치 및 전지 또는 배터리(예, 리튬 이온 배터리), 및 전술한 바와 같은 배터리 팩을 포함하는 시스템을 포함한다. 휴대형 전자 장치들의 예들은 휴대형 컴퓨터들, 전력 툴들, 장난감들, 휴대전화들, 캠코더들, PDA들, 및 하이브리드-전기 자동차들을 포함한다. 일 실시예에서, 시스템은 본 발명의 배터리 팩을 포함한다. 배터리 팩의 특징들은 전술한 바와 같다.

[0103] 본 발명은 이하의 예들로 예시되며, 이는 임의의 방식으로 제한하려는 의도가 아니다.

[0104] 예시

[0105] 예 1-3 및 비교예

[0106] 방전 용량, 평균 방전 전압, 제 1 충전 효율에 대한 제 1 방전, 및 물질 밀도를 포함하는 공지된 액티브 캐소드 물질 성능 특성들을 이용하여, 캐소드 물질들의 혼합물들로부터 형성되는 배터리들에 대해 성능 특징들이 비교될 수 있다. 전술한 바와 같은 리튬 이온 배터리에 대해, 리튬 코발테이트(x%), 망간산염 첨정석(y%), 및 리튬 니켈레이트(z%)를 포함하는 액티브 캐소드 물질들의 혼합물로 이루어진 캐소드가 사용된다. 망간산염 첨정석 및 리튬 니켈레이트 캐소드 물질들은 상기 상세한 설명에서 언급된 바람직한 타입이다. 이러한 캐소드 물질들에 대한 성능 특징들은 이들의 대표 분류에서 개별적인 캐소드 물질들을 대표하는 것이며, 용량, 평균 방전 전압, 제 1 사이클 효율, 및 밀도는 다음과 같다: 리튬 코발테이트 - 145 mAh/g, 3.70V, 96.0%, 4.9 g/cm³; 망간산염 첨정석 - 115 mAh/g, 3.80V, 94.0%, 4.1g/cm³; 리튬 니켈레이트 - 180 mAh/g, 3.50V, 92.0%, 4.6 g/cm³.

$x=40$, $y=60$, 및 $z=0$ 인 경우에 대해, 본 예의 결과적인 액티브 캐소드 물질은 127 mAh/g, 3.75V, 94.8%, 및 4.4 g/cm³의 특성들을 갖는다.

[0107] 고정된 용량 5 Ah 리튬 이온 전지를 설계하고 용량 요구조건이 충족되도록 배터리의 중량이 가변될 수 있도록 하는 것은 상이한 캐소드 시나리오들에서 비교를 위해 주요한 배터리 성능 및 비용 특징들의 계산을 가능하게 한다. 배터리 설계에서 고정되어야 하는 추가적인 주요 파라미터들은 전지 단면 면적(4.4x6.4cm), 전지 두께(1.85cm), 캐소드 코팅 면적(2079cm²), 캐소드 전극 면적(2x1099cm²), 애노드 코팅 면적(2181cm²), 애노드 전극 면적(2x1127cm²), 분리기 면적(2416cm²), Al 케이스 두께(500 μ m), 및 밀도(3.70 g/cm³), 코팅된 캐소드 형성(94% 액티브 물질, 3% 전도성 탄소, 3% 바인더), 캐소드 전도성 탄소 물질 밀도(1.50 g/cm³), 캐소드 바인더 물질 밀도(1.80 g/cm³), 캐소드 공극율(20%), 캐소드 Al 막 두께(15 μ m) 및 밀도(2.70 g/cm³), 코팅된 애노드 형성(93% 액티브 물질, 2% 전도성 탄소, 5% 바인더), 애노드 액티브 물질 용량(330mAh/g) 및 밀도(2.20g/cm³), 제 1 충전 효율에 대한 제 1 애노드 방전(93%), 애노드 전도성 탄소 물질 밀도(1.50g/cm³), 애노드 바인더 물질 밀도(1.80 g/cm³), 애노드 공극율(30%), Cu 애노드 막 두께(12 μ m) 및 밀도(8.90 g/cm³), 애노드/캐소드 용량 비율(1.1), 분리기 두께(25 μ m) 및 공극율(45%), 전해질 밀도(1.20g/cm³), 전지 절연체 및 탭 중량(1.00g), 코팅 용매 동질성(identity)(NMP) 및 분율(60 부피%), 및 연관된 물질 비용 파라미터들을 포함한다.

[0108] 본 예에서 기술된 캐소드 물질의 사용으로부터 형성되는 리튬 이온 배터리는 표 2에서 나타난 바와 같은 특성들을 갖는다.

표 2

캐소드 물질	에너지 밀도 (Wh/L)	비용(\$/Wh)	3 전지들의 팩에 대한 전지 물질 비용(\$)	LiCoO ₂ 에 대한 장점
예 1 ($x=40$, $y=60$, $z=0$)	407	0.176	13.76	에너지 밀도, 비용, 안전성
예 2 ($x=15$, $y=15$, $z=70$)	406	0.162	12.64	에너지 밀도, 비용, 안전성
예 3 ($x=20$, $y=60$, $z=20$)	404	0.166	12.85	에너지 밀도, 비용, 안전성
예 4 ($x=100$)	401	0.208	15.97	

[0110] 예 4: LiCoO₂/LiMn₂O₄를 포함하는 액티브 캐소드 물질을 갖는 높은 용량의 장방형 전지

[0111] LiCoO₂/LiMn₂O₄에 대한 70:30의 중량 비율을 가진 94 wt% 혼합 캐소드, 3 wt%의 탄소 블랙 및 3 wt%의 PVDF가 교반(stirring) 하에서 NMP에 혼합된다. 전극 슬러리(slurry)는 15 μ m 두께의 Al 전류 콜렉터에 코팅된다. Al 전류 콜렉터는 56mm의 폭 및 1568mm의 길이의 치수를 갖는다. 상기 전극 슬러리는 Al 전류 콜렉터의 양 측면들에 코팅된다. 코팅 길이는 측면 1 및 측면 2에 대해 1510mm 및 1430mm이다. 프로세스 매체 NMP는 수 분 동안 150℃에서 코팅된 전극을 가열함으로써 제거된다. 전극은 코팅된 밀도를 제어하도록 가압된다. 2-측면 코팅은 모든 실시예에서 동일하다. 총 전극 두께는 140 μ m이다. 합성 캐소드 밀도는 3.6 g/cc이다. 약 3mm의 폭, 55mm의 길이 및 0.2mm의 두께를 가진 2개의 Al 탭들은 코팅되지 않은 Al 전류 콜렉터에 용접된다.

[0112] 93 wt%의 흑연, 2 wt%의 탄소 블랙 및 5 wt%의 PVDF 바인더가 교반 하에서 NMP에 혼합된다. 전극 슬러리는 12 μ m 두께 Cu 전류 콜렉터에 코팅된다. Cu 전류 콜렉터는 57.5mm의 폭 및 1575mm의 길이의 치수를 갖는다. 상기 전극 슬러리는 Cu 전류 콜렉터의 양 측면들에 코팅된다. 코팅 길이는 측면 1 및 측면 2에 대해 각각 1495mm 및 1465mm이다. 프로세스 매체 NMP는 수 분 동안 150℃에서 코팅된 전극을 가열함으로써 제거된다. 전극은 코팅된 밀도를 제어하도록 가압된다. 2-측면 코팅은 모든 실시예에서 동일하다. 총 전극 두께는 130 μ m이다. 합성 애노드 밀도는 1.8 g/cc이다. 약 3mm의 폭, 55mm의 길이 및 0.2mm의 두께를 가진 2개의 Ni 탭들은 코팅되지 않은 Cu 전류 콜렉터에 용접된다.

- [0113] 캐소드 및 애노드는 25 μ m의 두께, 60mm의 폭 및 310cm의 길이를 가진 미세 다공성 분리기에 의해 분리된다. 상기 캐소드 및 애노드는 젤리-롤로 용접된다. 젤리-롤은 프리즘형 형태로 가압된다.
- [0114] 가압된 젤리-롤은 0.4mm의 Al 두께를 가진 프리즘형 Al 케이스로 삽입된다. 상기 케이스는 약 64mm 높이, 36mm 폭 및 18mm 두께의 외부 치수를 갖는다. 양극 탭은 상부 Al 캡에 용접되고, 음극 탭은 Al 케이스를 관통하는 접속부에 용접된다. Al 캡은 Al 케이스에 용접된다. 약 10 g 1M LiPF₆ EC/PC/EMC/DMC 전해액이 진공 하에서 전지에 추가된다. 형성 이후, 전지는 완전히 밀봉된다.
- [0115] 이러한 전지는 C/5 방전율에서 4.4 Ah의 용량을 갖는다. 공칭 전압은 3.7V이다. 총 전지 중량은 약 89g이다. 전지 에너지 밀도는 약 183 Wh/kg 및 440 Wh/liter이다.
- [0116] 예 5A(전조(prophetic) 예): LiCoO₂/LiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄를 포함하는 액티브 캐소드 물질을 가진 전지
- [0117] 본 예에서, LiCoO₂/LiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄를 포함하는 액티브 캐소드 물질을 가진 프리즘형 전지가 설계된다. 이러한 전지는 예 4에서 전술한 것과 유사한 프로시저로 제조될 수 있다. 본 예에서, 캐소드 혼합물은 LiCoO₂/LiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄에 대해 70:30의 중량 비율을 가진 94 wt%의 혼합 캐소드, 3 wt%의 탄소 블랙 및 3 wt%의 PVDF를 포함한다. 전극 슬러리는 15 μ m 두께의 Al 전류 콜렉터에 코팅된다. Al 전류 콜렉터는 56mm의 폭 및 1913mm의 길이의 치수를 갖는다. 상기 전극 슬러리는 Al 전류 콜렉터의 양 측면들에 코팅된다. 코팅 길이는 측면 1 및 측면 2에 대해 각각 1913mm 및 1799mm이다. 프로세스 매체 NMP는 수 분 동안 150℃에서 코팅된 전극을 가열함으로써 제거된다. 전극은 25% 부피의 공극율을 제어하도록 가압된다. 2-측면 코팅은 모든 실시예에서 동일하다. 단일 코팅 층의 두께는 50 μ m이다. 합성 캐소드 밀도는 3.36 g/cc이다. 약 5mm의 폭, 64mm의 길이 및 0.1mm의 두께를 가진 Al 탭은 코팅되지 않은 Al 전류 콜렉터에 용접된다.
- [0118] 93 wt%의 흑연, 2 wt%의 탄소 블랙 및 5 wt%의 PVDF 바인더가 교반 하에서 NMP에 혼합된다. 전극 슬러리는 12 μ m 두께 Cu 전류 콜렉터에 코팅된다. Cu 전류 콜렉터는 58mm의 폭 및 1940mm의 길이의 치수를 갖는다. 상기 전극 슬러리는 Cu 전류 콜렉터의 양 측면들에 코팅된다. 코팅 길이는 10mm Cu를 코팅되지 않게 남겨두면서, 측면 1 및 측면 2에 대해 각각 1903mm 및 1857mm이다. 프로세스 매체 NMP는 수 분 동안 150℃에서 코팅된 전극을 가열함으로써 제거된다. 전극은 37% 부피의 공극율을 제어하도록 가압된다. 2-측면 코팅은 모든 실시예에서 동일하다. 단일 코팅 층의 두께는 53 μ m이다. 계산된 합성 애노드 밀도는 1.35 g/cc이다. 5mm의 폭, 64mm의 길이 및 0.5mm의 두께를 가진 Ni 탭은 코팅되지 않은 Cu 전류 콜렉터에 용접될 수 있다.
- [0119] 캐소드 및 애노드는 25 μ m의 두께, 60mm의 폭 및 4026mm의 길이를 가진 미세 다공성 분리기에 의해 분리된다. 상기 캐소드 및 애노드는 젤리-롤로 용접된다. 젤리-롤은 프리즘형 형태로 가압된다.
- [0120] 가압된 젤리-롤은 0.5mm의 Al 두께를 가진 사각형 Al 케이스로 삽입된다. 상기 케이스는 약 64mm 높이, 44mm 폭 및 17mm 두께의 외부 치수를 갖는다. 양극 탭은 상부 Al 탭으로 용접되고, 음극 탭은 Al 케이스에 용접된다. Al 캡은 Al 케이스로 용접된다. 약 12.3 g 1M LiPF₆ EC/EMC/DMC 전해액이 진공 하에서 전지에 추가된다. 형성 이후, 전지는 완전히 밀봉된다.
- [0121] 이러한 전지는 C/5 방전율에서 4.5 Ah의 계산된 용량을 갖는다. 계산된 공칭 전압은 3.7V이다. 계산된 총 전지 중량은 약 96g이다. 계산된 전지 에너지 밀도는 약 174 Wh/kg 및 350 Wh/L이다.
- [0122] 예 5B(전조 예): LiCoO₂/LiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄/LiNi_{0.8}Al_{0.05}Co_{0.15}O₂를 포함하는 액티브 캐소드 물질을 가진 전지
- [0123] 본 예에서, LiCoO₂/LiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄/LiNi_{0.8}Al_{0.05}Co_{0.15}O₂를 포함하는 액티브 캐소드 물질을 가진 프리즘형 전지가 설계된다. 이러한 전지는 예 4에서 전술한 것과 유사한 프로시저로 제조될 수 있다:
- [0124] LiCoO₂:LiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄:LiNi_{0.8}Al_{0.05}Co_{0.15}O₂에 대해 10:50:40의 중량 비율을 가진 94 wt% 혼합 캐소드, 3 wt%의 탄소 블랙 및 3 wt%의 PVDF가 교반 하에서 NMP에 혼합된다. 전극 슬러리는 15 μ m 두께의 Al 전류 콜렉터에 코팅된다. Al 전류 콜렉터는 56mm의 폭 및 1913mm의 길이의 치수를 갖는다. 상기 전극 슬러리는 Al 전류 콜렉터의 양 측면들에 코팅된다. 코팅 길이는 측면 1 및 측면 2에 대해 1913mm 및 1799mm이다. 프로세스 매체 NMP는 수 분 동안 150℃에서 코팅된 전극을 가열함으로써 제거된다. 전극은 25% 부피의 공극율을 제어하도록 가압된다. 2-측면 코팅은 모든 실시예에서 동일하다. 단일 코팅 층의 두께는 56 μ m이다. 계산된 합성 캐소드 밀도는 3.2 g/cc이다. 약 5mm의 폭, 64mm의 길이 및 0.1mm의 두께를 가진 Al 탭은 코팅되지 않은 Al 전류 콜렉터에 용접된다.

- [0125] 93 wt%의 흑연, 2 wt%의 탄소 블랙 및 5 wt%의 PVDF 바인더가 교반 하에서 NMP에 혼합된다. 전극 슬러리는 12 μ m 두께 Cu 전류 콜렉터에 코팅된다. Cu 전류 콜렉터는 58mm의 폭 및 1940mm의 길이의 치수를 갖는다. 상기 전극 슬러리는 Cu 전류 콜렉터의 양 측면들에 코팅된다. 코팅 길이는 10mm Cu가 코팅되지 않게 남겨두면서, 측면 1 및 측면 2에 대해 각각 1903mm 및 1857mm이다. 프로세스 매체 NMP는 수 분 동안 150℃에서 코팅된 전극을 가열함으로써 제거된다. 전극은 37% 부피의 공극율을 제어하도록 가압된다. 2-측면 코팅은 모든 실시예에서 동일하다. 단일 코팅 층의 두께는 60 μ m이다. 계산된 합성 애노드 밀도는 1.35 g/cc이다. 5mm의 폭, 645mm의 길이 및 0.5mm의 두께를 가진 Ni 탭은 코팅되지 않은 Cu 전류 콜렉터에 용접된다.
- [0126] 캐소드 및 애노드는 25 μ m의 두께, 60mm의 폭 및 4026mm의 길이를 가진 미세 다공성 분리기에 의해 분리된다. 상기 캐소드 및 애노드는 젤리-롤로 용접된다. 그 다음, 젤리-롤은 프리즘형 형태로 가압된다.
- [0127] 가압된 젤리-롤은 0.5mm의 Al 두께를 가진 사각형 Al 케이스로 삽입된다. 상기 케이스는 약 64mm 높이, 44mm 폭 및 17mm 두께의 외부 치수를 갖는다. 양극 탭은 상부 Al 캡에 용접되고, 음극 탭은 Al 케이스에 용접된다. Al 캡은 Al 케이스에 용접된다. 약 12.3 g 1M LiPF₆ EC/EMC/DMC 전해액이 진공 하에서 전지에 추가된다. 형성 이후, 전지는 완전히 밀봉된다.
- [0128] 이러한 전지는 C/5 방전율에서 5 Ah의 계산된 용량을 갖는다. 계산된 공칭 전압은 3.67V이다. 계산된 총 전기 중량은 약 101g이다. 계산된 전기 에너지 밀도는 약 181 Wh/kg 및 362 Wh/L이다.
- [0129] 예 6: 전기 테스트들
- [0130] 예 4의 전지는 다음과 같이 순환된다(즉, 충전 및 방전된다):
- [0131] 전지는 4.2V의 전압에 대해 0.7C의 일정 전류로 충전된 다음, 4.2V의 일정 전압을 이용하여 충전된다. 일정 전압 충전은 전류가 44mA에 도달할 때 종료된다. 30분 동안 개방 회로 상태에 머무른 이후, C/5의 일정 전류로 방전된다. 방전은 전지 전압이 2.75V에 도달할 때 종료된다. 이러한 프로시저들은 3회 반복된다.
- [0132] 그 다음, 전지는 4.2V의 전압에 대해 0.7C의 일정 전류로 충전된 다음, 후속적으로 4.2V의 일정 전압을 이용하여 충전된다. 일정 전압 충전은 전류가 44mA에 도달할 때 종료된다. 30분 동안 개방 회로 상태에 머무른 이후, 1C의 일정 전류로 방전된다. 방전은 전지 전압이 2.75V에 도달할 때 종료된다. 이러한 프로시저들은 사이클 수명 데이터를 획득하기 위해 연속적으로 반복된다.
- [0133] 속도 성능 테스트를 위해, 8개 전지들이 전술한 것처럼 충전되고, 방전은 C/5 내지 2C의 값 범위에서 상이한 전류 비율들을 이용하여 2.75V로 수행된다.
- [0134] 비교예로서, 한국 서울의 LG 18650("LG") 및 SANYO 18650 전지가 전술한 프로시저들로 테스트된다. 전지들은 전형적으로 23℃(실온) 및 60℃에서 테스트된다. 전지 테스트들의 결과들은 도 6-도 9에 도시된다. 도 6-도 9에서 알 수 있는 것처럼, 본 발명의 전지는 더 높은 전압(도 6), 실온에서 양호한 사이클 수명(도 7), 60℃에서 양호한 사이클 수명(도 8), 및 양호한 속도 성능(도 9)을 나타낸다.
- [0135] 등가물들
- [0136] 본 발명은 그 바람직한 실시예들을 참조로 특정하게 도시되고 기술되었지만, 형태 및 세부사항들에서 다양한 변화들이 첨부된 청구범위에 의해 강조되는 본 발명의 사상을 벗어남이 없이 이루어질 수 있다는 것은 통상의 당업자에 의해 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 오늘날 상업적으로 사용되고 구체적으로는 18650 타입 리튬 이온 배터리를 나타내는 통상적인 원통형 형상의 리튬 이온 배터리의 단면도이다.
- [0024] 도 2는 본 발명의 리튬 이온 배터리를 위한 장방형(oblong) 형상의 캔(can)의 일 예를 나타내는 개념도이다.
- [0025] 도 3은 본 발명의 전지들이 배터리 팩에서 함께 배치될 때 바람직하게 접속되는 방법을 나타내는 개념적 회로도이다.
- [0026] 도 4는 본 발명의 배터리 팩의 상부 사진도이다.

[0027] 도 5a-5d는 병렬로 2개의 18650 전지들(도 5b), 권선형 젤리 롤(wound jelly roll) 전극 구조를 포함하는 프리즘형 전지(도 5c), 및 적층형 전극 구조를 포함하는 프리즘형 전지(도 5d)를 포함하는 오늘날 사용되는 상업적인 배터리들의 전형적인 비교예들과, 본 발명의 배터리(도 5a)를 포함하는 상이한 배터리 형태 인자(form factor)들의 상이한 공간 사용효율들을 비교하는 개념도들이다.

[0028] 도 6은 실온에서 대조 배터리와 본 발명의 배터리의 전형적인 충전 곡선들을 나타내는 그래프이다.

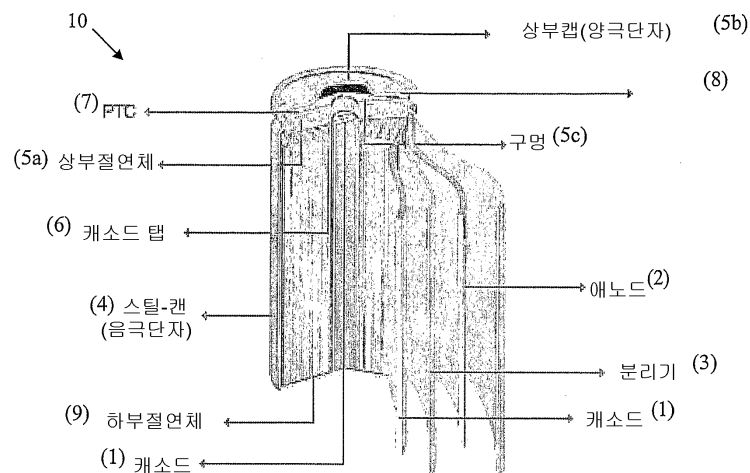
[0029] 도 7은 본 발명의 배터리와 2개의 대조 배터리들의 실온에서 충전-방전 사이클링 동안: 사이클링 조건들: 0.7C 일정한 충전 이후 4.2V의 일정한 전압 충전 및 그 이후 2.75V로의 1C 방전 동안, 비교 용량 유지도를 나타내는 그래프이다.

[0030] 도 8은 도 7에서 기술된 조건들 하에서 대조 배터리와 본 발명의 배터리의 60℃ 충전-방전 사이클링 동안 비교 용량 유지도를 나타내는 그래프이다.

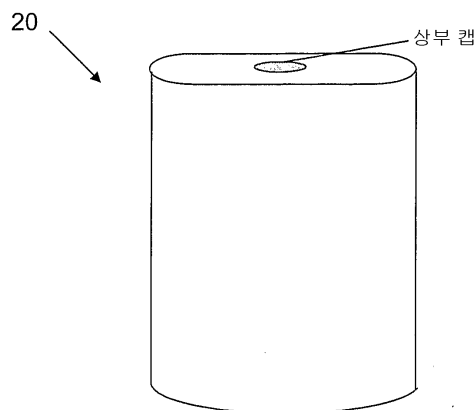
[0031] 도 9는 2개의 상업적인 18650 대조 배터리들과 본 발명의 8개의 배터리들의 평균 및 표준 편차에 대한 레이트 용량을 나타내는 그래프로서, 여기서 상기 배터리들은 도 7에 기술된 충전 조건들 하에서 충전되고, 도면에 나타난 비율들에서 2.75V로 방전된다.

도면

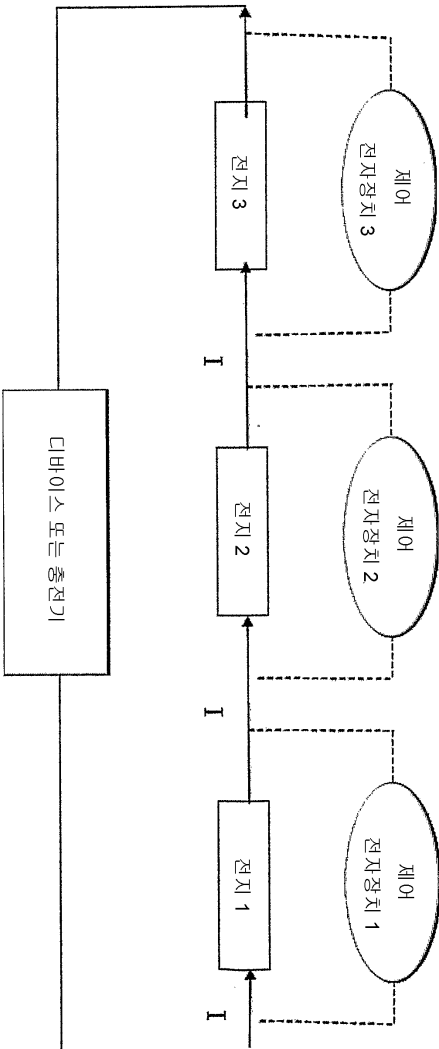
도면1



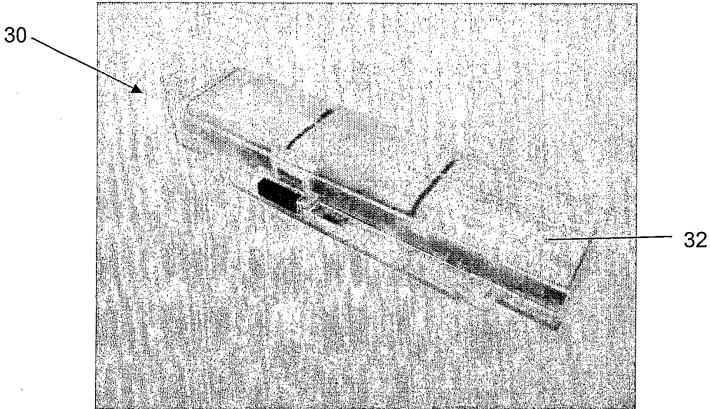
도면2



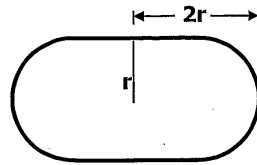
도면3



도면4

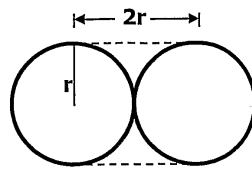


도면5a



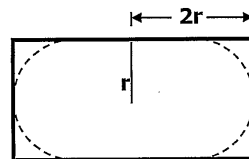
$$\begin{aligned}\text{사용된 전지 공간} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \text{총 공간} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \% \text{ 사용 효율} &= 100.0\%\end{aligned}$$

도면5b



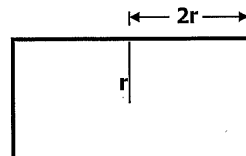
$$\begin{aligned}\text{사용된 전지 공간} &= 2\pi r^2 \\ \text{총 공간} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \% \text{ 사용 효율} &= (2\pi)/(\pi + 4) \\ &= 88.0\%\end{aligned}$$

도면5c



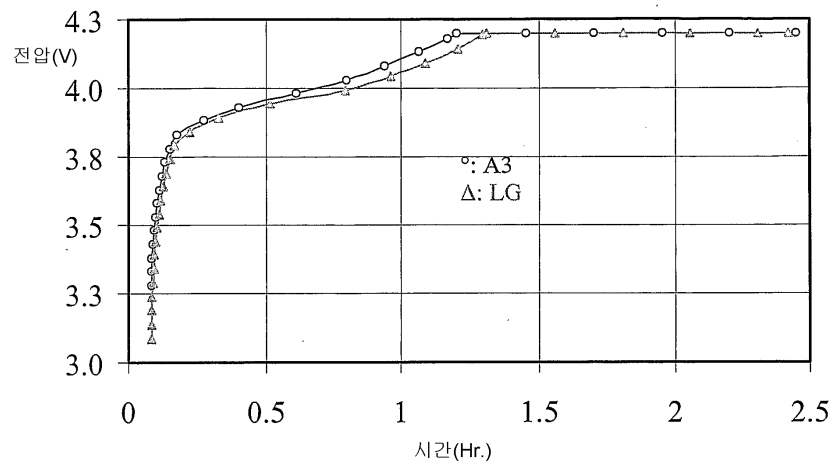
$$\begin{aligned}\text{사용된 전지 공간} &= \pi r^2 + 4r^2 \\ \text{총 공간} &= 8r^2 \\ \% \text{ 사용 효율} &= (\pi + 4) / 8 \\ &= 89.3\%\end{aligned}$$

도면5d

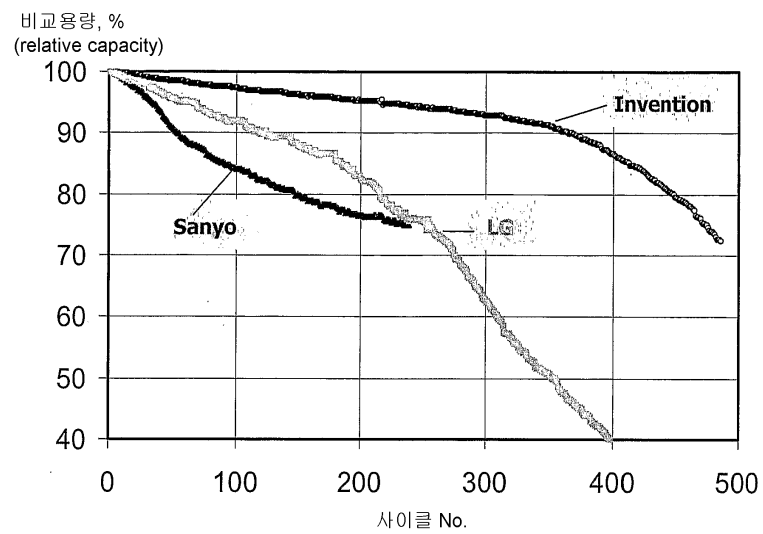


$$\begin{aligned}\text{사용된 전지 공간} &= 8r^2 \\ \text{총 공간} &= 8r^2 \\ \% \text{ 사용 효율} &= 100.0\%\end{aligned}$$

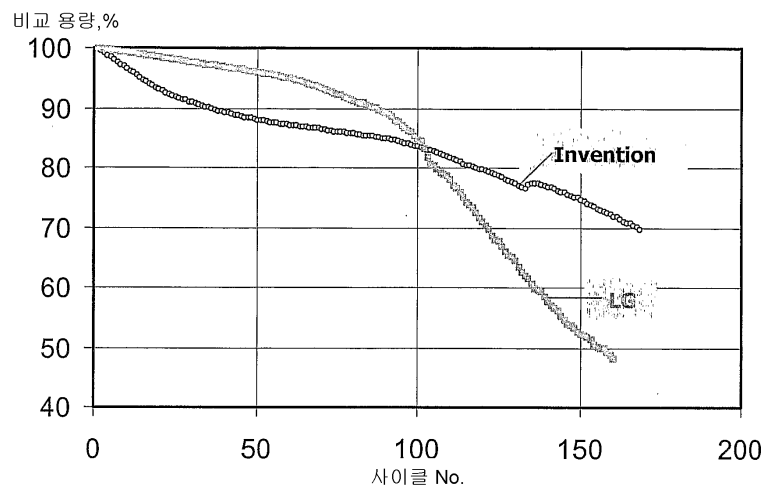
도면6



도면7



도면8



도면9

