(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(11) 공개번호 10-2005-0086935
(43) 공개일자 2005년08월30일

(21) 출원번호 10-2005-7011747
(22) 출원일자 2005년06월22일
번역문 제출일자 2005년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/039747
국제출원일자 2003년12월15일
(87) 국제공개번호 WO 2005/011044
국제공개일자 2005년02월03일

(30) 우선권주장 10/328,563 2002년12월23일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 레, 딘 바
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 재충전 리튬 배터리용 캐소드 조성물

요약

캐소드 조성물은 본질적으로 (a) 1종 이상의 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질 및 (b) 1종 이상의 전기화학적 불활성 금속 산화물로 이루어지며; 상기 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물은 이들 사이에 본질적으로 화학적 결합이 없는 개별 상들로서만 존재한다.

대표도

도 1

색인어

재충전 리튬 배터리, 캐소드 조성물, 금속 산화물

명세서

기술분야

본 발명은 재충전 리튬 배터리용의 비-완전 탈리튬화성 (non-fully delithiatable) 캐소드(cathode) 조성물에 관한 것이다. 다른 측면에서, 본 발명은 또한 상기 조성물의 제조 방법, 그에 의해 제조된 조성물, 상기 조성물을 포함하는 리튬 전기화학 전지 및 상기 전지를 포함하는 리튬 배터리에 관한 것이다.

배경기술

재충전 (2차) 리튬 배터리 (및 그의 성분인 전기화학 전지)는 대개 애노드(anode), 전해질 및 리튬 전이금속 산화물 형태의 리튬을 함유하는 캐소드를 포함한다. 캐소드에 사용되는 리튬 전이금속 산화물의 예로는 산화리튬코발트, 산화리튬바나듐, 산화리튬니켈 및 각종 산화리튬망간을 포함한다. 황화물 또는 인산염도 또한 사용된다.

산화리튬코발트 ($LiCoO_2$)는 상업적 2차 리튬 이온 배터리에서 가장 널리 사용되는 캐소드 활성 물질이다. 그의 이론 용량은 약 280 mAh/g이다. 그러나, 현재 상업적 전지에서, 약 4.3 V (리튬에 대비해)로 사이클링 (cycling) 될때 그 용량의 단지 약 140 mAh/g만이 사용된다. 유용한 전압 범위가 증가되면 보다 많은 그의 이론 용량이 사용될 수 있지만, $LiCoO_2$를 4.3 V가 넘게 사이클링하려는 시도는 대개 반복적인 사이클링 후 용량 손실을 일으켰다. 이는 보다 높은 전압에서 산화물의 전해질과의 반응 때문인 것으로 생각된다.

몇몇 캐소드 조성물을 전해질과의 반응으로부터 보호하기 위한 시도가 있었다. 예를 들어, 스피넬 (spinel) 캐소드에서 Mn의 해리를 방지하고 충전 또는 과방전 동안 FeS_2 캐소드의 분해를 방지하는 것이 시도되었다. 그러나, 상기 시도는 일반적으로 "완전 탈리튬화성 (fully delithiatable)" (전지의 충전 동안 완전 탈리튬화되는) 캐소드 활성 물질을 포함한다. "비-완전 탈리튬화성" 캐소드 활성 물질, 예를 들어 $LiCoO_2$ (이는 대개 (예를 들어, $Li_{0.5}CoO_2$로) 충전될 때 제거된 리튬의 1/2만을 가짐)와는 달리, 충전 전압 범위를 증가시킴으로써 이들 물질에서 부가적인 용량을 얻을 수 없다. 따라서, 부가 (extra) 용량에 접근하기 위해 보다 높은 전압에서 물질을 안정화시킬 필요가 없다.

충전 또는 과방전 동안 $LiCoO_2$ 캐소드의 분해를 방지하기 위해 적어도 하나의 시도가 행해졌다. 이는 배터리 조립 후 캐소드 상에 보호 필름을 전기화학적으로 형성하는 것을 포함한다. 그러나, 상기 시도는 부가 용량을 이론적으로 획득가능한 4.3 V가 넘는 전압에서 수행되지 않았다.

리튬 전이금속 산화물 캐소드 활성 물질의 다른 처리는 이들의 구조적 및(또는) 열적 안정성을 개선시키는 것을 지향하며 일반적으로 다수의 단계 (예를 들어, 코팅, 건조 및(또는) 열 처리 단계)를 포함한다. 상기 처리는 예를 들어 알루미늄 알콕시드와 같은 출발 코팅 물질의 사용을 포함하며, 이는 저온에서 수산화물 (전기화학적 활성)을 형성하고 보다 고온에서 캐소드 활성 물질에 화학적으로 결합한다.

<발명의 개요>

따라서, 본 발명자들은 높은 전압에서 전기화학적으로 안정하고 (예를 들어, 산화 및 환원 분해에 대해 안정하고) 다수의 공정 단계를 필요로 하지 않으면서 단순하고 비용효과적으로 제조될 수 있는 재충전 리튬 배터리용의 캐소드 조성물이 필요하다는 것을 알게 되었다.

간략히, 한 측면에서, 본 발명은 본질적으로 (a) 1종 이상의 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질 및 (b) 1종 이상의 전기화학적 불활성 금속 산화물로 이루어지는 조성물을 제공하며; 여기서 상기 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물은 이들 사이에 본질적으로 화학적 결합이 없는 (혼합상이 없는) 개별 상들로만 존재한다. 바람직하게는, 상기 조성물은 본질적으로 성분 (a)의 입자와 성분 (b)의 입자의 블렌드로 이루어진다.

비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질은 전기화학적 불활성 금속 산화물의 첨가에 의해 전기화학적으로 안정화될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 캐소드 활성 물질의 입자 및 금속 산화물의 입자를 단순히 물리적으로 블렌딩하거나 혼합하면 놀랍게도 향상된 용량 및 사이클링 능력 (캐소드 활성 물질 단독에 비해)를 보이는 캐소드 조성물을 생성한다. 캐소드 조성물은 캐소드 활성 물질의 안정한 전압창 (stable voltage window)보다 더 높은 전압 (즉, 물질이 전해질과 반응하여 산화 및 환원 분해되어 용량의 급격한 강하를 보이는 지점보다 높은 전압)에서 사용될 때 특히 유리하며 물질의 부가 용량에 접근하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 상기 조성물은 높은 전압에서 전기화학적 안정성을 보이고 다수의 공정 단계를 필요로 하지 않으면서 단순하고 비용효과적으로 제조될 수 있는 재충전 리튬 배터리용 캐소드 조성물에 대한 당업계의 요구를 충족시킨다.

다른 측면에서, 본 발명은 또한 성분 (a)의 입자 및 성분 (b)의 입자를 혼합하는 (바람직하게는, 건조 블렌딩에 의해) 단계를 포함하는, 본 발명의 캐소드 조성물을 제조하는 방법; 상기 방법에 의해 생산된 조성물; 상기 조성물을 포함하는 리튬 전기화학 전지 및 1종 이상의 리튬 전기화학 전지를 포함하는 리튬 배터리를 제공한다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 상기 및 다른 특징, 측면 및 이점은 하기 상세한 설명, 청구항 및 첨부된 도면은 참고하여 보다 잘 이해될 것이다.

도 1은 비교예 1 (알루미나 없음) 및 실시예 1, 2 및 3 (다양한 양의 첨가된 알루미나)에 설명된 캐소드 조성물에 대한 용량 대 사이클 수의 플롯이다.

도 2는 비교예 1 및 실시예 2 (3.0 V 내지 4.5 V 및 4.55 V의 보다 넓은 전압창에서 사이클링 (Li에 대비해))에 설명된 캐소드 조성물에 대한 용량 대 사이클 수의 플롯이다.

도 3은 비교예 1 (3.0 V 내지 4.5 V의 보다 넓은 전압창에서 사이클링 (Li에 대비해))에 설명된 캐소드 조성물에 대한 차등 용량 대 전압의 플롯이다.

도 4는 비교예 1 (3.0 V 내지 4.55 V의 보다 넓은 전압창에서 사이클링 (Li에 대비해))에 설명된 캐소드 조성물에 대한 차등 용량 대 전압의 플롯이다.

도 5는 실시예 2 (3.0 V 내지 4.5 V의 보다 넓은 전압창에서 사이클링 (Li에 대비해))에 설명된 캐소드 조성물에 대한 차등 용량 대 전압의 플롯이다.

도 6은 실시예 2 (3.0 V 내지 4.55 V의 보다 넓은 전압창에서 사이클링 (Li에 대비해))에 설명된 캐소드 조성물에 대한 차등 용량 대 전압의 플롯이다.

도 7은 비교예 1 및 실시예 2에 설명된 캐소드 조성물에 대한 10 msec 전지 임피던스 (impedance) 대 사이클 수의 플롯이다.

도 8은 비교예 1 및 실시예 2에 설명된 캐소드 조성물에 대한 15분 전지 임피던스 대 사이클 수의 플롯이다.

도 9는 비교예 2 및 실시예 4에 설명된 캐소드 조성물에 대한 용량 대 사이클 수의 플롯이다.

도 10은 1000x 배율에서 비교예 1에 설명된 캐소드 조성물의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 11은 1000x 배율에서 실시예 2에 설명된 캐소드 조성물의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 12는 1000x 배율에서 실시예 3에 설명된 캐소드 조성물의 주사 전자 현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

본 명세서에서 사용되는 용어 "리튬 전기화학 전지" 및 "리튬 배터리"는 음극 (금속 형태 또는 다른 금속과의 합금 형태로)으로서 또는 활성 양이온 종으로서 리튬을 사용하는 전지 또는 배터리를 의미한다. 그 예로는 리튬 금속 음극을 갖는 전지 또는 배터리; 충전하는 동안 리튬 이온이 그 내부로 인터컬레이션 (intercalation)되는 활성 음극으로서 흑연을 갖는 전지 또는 배터리 및 음극으로서 리튬 합금을 갖는 전지 또는 배터리를 포함한다.

"비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질"은 구조의 변화를 겪지 않으면서 전지 또는 배터리의 충전 동안 완전 탈리튬화될 수 없는 전기화학적 활성 캐소드 물질을 의미한다 (예를 들어, $LiNiO_2$의 완전 탈리튬화는 NiO_2를 제공하며, 이는 불안정하여 NiO 및 산소로 전환됨).

"전기화학적 불활성"은 리튬을 인터컬레이션하거나 리튬 합금을 형성하지 않고 전지 또는 배터리의 충전/방전 작동 조건하에 환원 및 산화되지 않는 물질을 의미하며; "화학적 결합"은 물리적 결합 상호작용, 예를 들어 수소 결합 및 정전기적 인력을 제외한 공유 결합 및(또는) 이온 결합을 의미한다.

비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질

본 발명의 캐소드 조성물에서 유용한 캐소드 활성 물질은 비-완전 탈리튬화성의 것이다. 상기 물질의 대표적인 예로는 리튬 전이금속 산화물, 예를 들어 LiV_3O_8 및 $LiMO_2$ (여기서 M은 니켈, 알루미늄, 코발트 및 망간, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 나타냄) (예를 들어, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, 니켈과 알루미늄을 포함하는 산화물 및 니켈과 망간을 포함하는 산화물, 예를 들어 $LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$, $LiNi_{0.1}Co_{0.8}Mn_{0.1}O_2$ 및 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$)를 포함한다.

바람직한 캐소드 활성 물질은 $LiCoO_2$, 및 니켈 및 망간을 포함하는 리튬 산화물 ($LiCoO_2$ 및 $LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$가 보다 바람직하고 $LiCoO_2$가 가장 바람직함), 및 이들의 혼합물을 포함한다. "비-완전 탈리튬화성" 물질이 아니어서 본 발명의 캐소드 조성물에서 유용하지 않은 물질은 예를 들어 $LiTiO_2$, $LiTiS_2$, LiSnO, $LiMoO_3$, $LiCrO_3$, LiPbO, $LiFe_2O_3$, $LiAg_2V_4O_{11}$, $LiCF_x$, LiV_2O_5, $LiFeS_2$ 및 $LiMn_2O_4$를 포함한다.

바람직하게는, 캐소드 활성 물질은 입자 (보다 바람직하게는, 실질적인 구형 입자) 형태이다. 큰 입자가 일반적으로 바람직하다. 일반적으로, 적합한 입자는 마이크로입자 (평균 직경 약 100 ㎛ 미만, 여기서 "직경"은 실질적인 구형 입자의 직경뿐만 아니라 비-구형 입자의 최장 치수를 의미함)를 포함한다. 입자의 평균 직경은 바람직하게는 약 1 ㎛ 내지 약 20 ㎛, 보다 바람직하게는 약 5 ㎛ 내지 약 10 ㎛ 범위이다.

전기화학적 불활성 금속 산화물

본 발명의 캐소드 조성물에서 사용하기에 적합한 금속 산화물은 전기화학적으로 불활성인 것이다. 바람직하게는, 금속 산화물은 또한 전기적으로 비전도성이고, 리튬 이온 투과성이며, 밀도가 비교적 낮고, 열적으로 안정하며, 전형적인 배터리 전해질과의 반응에 대해 비교적 전기화학적 및 화학적으로 불활성이다. 금속 산화물은 특성상 소수성이거나 친수성일 수 있다.

유용한 금속 산화물의 대표적인 예로는 Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2, SnO_2, B_20_3, Fe_2O_3, ZrO_2, 및 이들의 혼합물의 소수성 및 친수성 형태를 포함한다. 바람직한 금속 산화물은 Al_2O_3, SiO_2, 및 이들의 혼합물이다 (Al_2O_3가 보다 바람직함).

바람직하게는, 금속 산화물은 입자 (보다 바람직하게는 실질적인 구형 입자) 형태이다. 작고 비교적 비응집된 입자가 일반적으로 바람직하다. 적합한 입자는 일반적으로 나노입자 (평균 직경 약 100 ㎚ 미만, 여기서 "직경"은 실질적인 구형 입자의 직경 뿐만 아니라 비구형 입자의 최장 치수를 의미함)를 포함한다. 바람직하게는, 입자의 평균 직경은 약 30 ㎚ 미만, 보다 바람직하게는 약 15 ㎚ 미만이다.

캐소드 조성물의 제조

본 발명의 캐소드 조성물은 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 바람직하게는, 2가지 성분의 각각의 입자의 치밀한 혼합물 또는 블렌드를 제공할 수 있는 혼합 방법이 이용된다 (예를 들어, 유발 (mortar) 및 유봉 (pestle), 볼 밀 (ball mill), 제트 밀 (jet mill) 및 막대 밀 (rod mill) 또는 고전단 블렌더의 사용). 혼합은 필요한 경우 1종 이상의 불활성 용매 (예를 들어, 탄화수소, 예를 들어 헵탄 및 헥산 또는 케톤, 예를 들어 2-부타논)의 존재 하에 수행될 수 있으며, 후속적으로 용매를 제거한다. 그러나, 건식 블렌딩 (바람직하게는, 제트 밀을 사용하는)이 일반적으로 바람직하다.

캐소드 조성물은 "본질적으로" 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물로 이루어진다. 즉, 캐소드 조성물은 첨가제가 캐소드 활성 물질과 금속 산화물의 치밀한 접촉을 유의하게 저해하지 않는다면 (즉, 첨가제가 금속 산화물과 반응하지 않으며 캐소드 활성 물질의 표면으로부터 금속 산화물을 대체하지 않는다면) 필요한 경우 통상의 캐소드 첨가제를 추가로 포함할 수

있다. 예를 들어, 폴리(알킬렌 옥사이드)는 금속 산화물과 착화하는 경향이 있어 캐소드 활성 물질과 긴밀하게 접촉하는 것을 방해하므로 조성물에 포함될 수 없다. 따라서, 캐소드 조성물은 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물을 포함하며, 폴리(알킬렌 옥사이드)가 존재하지 않는다.

유용한 비-저해 첨가제는 결합제, 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 (EPDM) 삼중합체, 유화 (emulsified) 스티렌-부타디엔 고무 (SBR) 등 및 전도제, 예를 들어 탄소 (예를 들어, VULCAN VXC-72 (캐보트 코포레이션 (Cabot Corporation)) 등을 포함한다. 통상의 첨가제는 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물을 혼합하기 이전에 첨가될 수 있지만, 바람직하게는 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물이 혼합된 후 첨가된다. 이는 활성 물질 및 산화물의 치밀한 혼합을 용이하게 한다. 바람직하게는, 약 50% 이상의 캐소드 활성 입자가 금속 산화물 입자와 접촉한다.

조성물 내에 포함될 수 있는 금속 산화물의 양은 입자 크기, 화학성 및 캐소드 활성 물질과 금속 산화물의 표면 형태에 따라 변할 것이다. 그러나, 상기 설명된 바람직한 입자 크기에 있어서, 금속 산화물은 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량%의 양으로 조성물 내에 존재할 수 있다. 통상의 첨가제는 약 10 중량% 이하의 양 (조성물의 총 중량을 기준으로)으로 존재할 수 있다.

선행기술의 조성물과는 달리, 본 발명의 조성물의 금속 산화물은 캐소드 활성 물질의 코어를 덮는 필름 또는 외피로서 존재하지 않으며, 본질적으로 이들 사이에 화학적 결합이 없다. 대신, 조성물은 2가지 성분의 물리적 혼합물이며, 이는 혼합된 상 (둘 사이에 화학 반응의 생성물을 포함하는)이 존재하지 않는 개별 상들로 존재한다. 금속 산화물 입자는 본질적으로 활성 캐소드 물질의 결정 격자 (crystal lattice) 내로 금속 산화물의 삽입 없이 (이는 바람직하지 않게 초기 용량을 감소시키기 쉬울 것임) 캐소드 활성 물질의 입자의 표면 상에 흡착되는 것으로 보인다. 바람직하게는, 캐소드 활성 물질의 입자의 표면은 적어도 부분적으로 금속 산화물 입자로 덮힌다 (보다 바람직하게는, 표면은 실질적으로 덮혀있지만 여전히 활성 입자로 및 활성 입자로부터의 리튬의 전달을 허용함).

전지 및 배터리

본 발명의 캐소드 조성물은 리튬 전기화학 전지 (상기 조성물, 비수성 전해질 및 애노드를 포함하는) 및 1종 이상의 전기화학 전지를 포함하는 리튬 배터리를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 상기 전지 및 배터리는 캐소드 활성 물질의 안정한 전압창 이상 (예를 들어, $LiCoO_2$에 대해 4.3 볼트 이상)으로 사이클링될 때 일반적으로 불활성 금속 산화물이 없는 상응하는 캐소드 조성물을 포함하는 동일한 전지 또는 배터리보다 더 큰 용량 및 사이클 수명을 보인다.

캐소드 조성물은 집전 장치 (current collector) 또는 전해질 또는 다른 기판에 적용될 수 있다 (예를 들어, 코팅 또는 압출에 의해). 이어서 생성된 캐소드 필름은 통상의 방식으로 전해질, 격리막 (separator) 및 애노드와 함께 전지 또는 배터리로 조립될 수 있다. 격리막은 다공성 비전도성 물질 (예를 들어, 두께 약 25 ㎛ 및 다공도 약 40%의 미세다공성 폴리에틸렌 필름)을 포함할 수 있다.

적합한 애노드의 예로는 리튬 금속, 흑연 및 리튬 합금 조성물 (예를 들어, 미국 특허 제6,203,944호 (터너 (Turner)), 발명의 명칭 "Electrode for a Litium Batteries") 및 미국 특허 제6,225,017호 (터너), 발명의 명칭 "Electrode Material and Compositions")에 기재된 종류)를 포함한다. 흑연이 흔히 사용된다.

전해질은 액체, 겔 또는 고체 (종종 액체)일 수 있다. 고체 전해질의 예로는 중합체 전해질, 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소 함유 공중합체 및 이들의 조합물을 포함한다. 액체 전해질의 예로는 에틸렌 카르보네이트, 디에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 및 이들의 조합물을 포함한다. 겔 전해질의 예는 액체 및 고체 전해질의 블렌드이다. 전해질은 일반적으로 리튬 전해질 염을 추가로 포함한다. 적합한 염의 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$ 및 $LiClO_4$를 포함한다. 전해질은 또한 1종 이상의 통상적인 첨가제 (예를 들어, 애노드-안정화 첨가제)를 추가로 포함할 수 있다.

<실시예>

본 발명의 목적과 이점은 하기 실시예에 의해 추가로 설명되지만, 실시예에 언급된 특정 물질과 그 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 상세한 내용은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

비교예 1

비처리 $LiCoO_2$

1.8 g의 $LiCoO_2$ (NIPPON C10, 니뽄 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니 엘티디 (Nippon Chemical Industrial Co. LTD, 일본 고투구; 주사 전자 현미경 (SEM)으로 평균 직경 약 5-10 ㎛인 것으로 측정됨)를 유발 및 유봉을 사용하여 0.1 g의 SUPER S 전도성 탄소 (MMB CARBON, 벨기에)과 블렌딩하였다. 여기에 1 g의 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF) 용액 (N-메틸-2-피롤리디논 (NMP) 중 10%) 및 1.5 g의 추가의 NMP (버딕 앤드 잭슨 (Burdick and Jackson), 미국 미시건주 머스케곤)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 4-블레이드 공기 구동 고전단 혼합기 내에서 20분 동안 블렌딩하였다. 생성된 용액을 15-mil (0.381 mm) 갭 (gap) 다이를 사용하여 Al 호일 상으로 코팅하였다. 이어서 코팅된 샘플을 공기 대류 오븐 내에서 120 ℃에서 1시간 동안 건조시킨 후, 진공 오븐 내에서 120 ℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 2325 코인형 (coin) 전지에서 캐소드로 사용하기 위해 16-mm 직경의 디스크를 펀칭하였다. 각 2325 전지는 알루미늄 스페이서 (31-mil (0.787 mm) 두께)의 18-mm 직경 디스크, 캐소드의 16-mm 직경 디스크, 20-mm 직경 미세다공성 격리막 (CELGARD 2400, 셀가드 인크. (Celgard Inc., 미국 노쓰캐롤라이나주 샬롯데)), 18-mm 직경 x 0.38 mm 두께 리튬 (알드리치 (Aldrich, 미국 위스콘신주 밀워키)) 및 18-mm 직경 구리 스페이서 (18-mil (0.457 mm) 두께)로 이루어졌다. 100 ㎕의 전해질 (1 중량부 에틸렌 카르보네이트 및 2 중량부 디에틸렌 카르보네이트 (그랜트 케미칼 (Grant Chemical, 미국 루이지애나주 베이턴 루즈))의 혼합물 중 1M $LiPF_6$ (스텔라 케미파 코오퍼레이션 (Stella Chemifa Corp., 일본 오사까))을 사용하였다.

전기화학 평가는 실온에서 하기 사이클링 프로토콜을 이용하여 Maccor™ 사이클러 (cycler) (매코, 인크. (Maccor, Inc., 미국 오클라호마주 툴사)) 상에서 수행하였다: 30 mA/g (캐소드 활성 물질의) 속도에서 4.5 V로 충전시킴. 4.5 V에서 전류가 0.1 mA에 이를 때까지 유지함. 30 mA/g (캐소드 활성 물질의) 속도에서 3.6 V로 방전시킴. 15분 동안 휴지시킴. 이를 반복함. 전지 성능 (캐소드 활성 물질에 기준한 비 (specific) 용량)은 도 1에 나타냈다.

실시예 1

2.5% 중량% 알루미나로 처리된 $LiCoO_2$ ($LiCoO_2$ 및 알루미나의 중량 기준으로)

캐소드 조성물 및 코인형 전지는 1.755 g의 $LiCoO_2$를 SUPER S 및 PVDF와 혼합하기 전에 유발 및 유봉을 사용하여 0.045 g의 퓸드 (fumed) 알루미나 (ALUMINUM OXIDE C, 데구사 (Degussa, 독일 프랑크푸르트))와 블렌딩한 것을 제외하고는 본질적으로 비교예 1에서와 같이 제조하였다.

전기화학 평가는 본질적으로 비교예 1에 설명된 바와 같이 수행하였다. 전지 성능은 도 1에 나타냈다.

실시예 2

5 중량% 알루미나로 처리된 $LiCoO_2$ ($LiCoO_2$ 및 알루미나의 중량 기준으로)

캐소드 조성물 및 코인형 전지는 1.71 g의 $LiCoO_2$를 SUPER S 및 PVDF와 혼합하기 전에 유발 및 유봉을 사용하여 0.09 g의 퓸드 알루미나와 블렌딩한 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 1에서와 같이 제조하였다.

전기화학 평가는 본질적으로 비교예 1에 설명된 바와 같이 수행하였다. 전지 성능은 도 1에 나타냈다.

3.0 V 내지 4.5 V 및 4.55 V의 보다 넓은 전압창에서 캐소드 조성물의 사이클링 (리튬에 대비해)

전지 사이클링은 전지 임피던스를 평가하기 위해 충전 후 전압 및 이완을 설정하여 하기 사이클링 프로토콜을 이용하여 비교예 1 및 실시예 2의 캐소드 조성물에 대해 평가하였다: 30 mA/g (캐소드 활성 물질의) 속도에서 4.5 V (또는 4.55 V)로 충전시킴. 4.5 V (또는 4.55 V)에서 전류가 0.1 mA에 이를 때까지 유지함. 10 msec 동안 또는 15분 동안 휴지시킴. 30 mA/g (캐소드 활성 물질의) 속도에서 3.0 V로 방전시킴. 15분 동안 휴지시킴. 이를 반복함. 전지 성능은 도 2 (캐소드 활성 물질에 기초한 비용량 대 사이클 수); 도 3, 4, 5 및 6 (캐소드 활성 물질에 기초한 차등 용량 대 전압) 및 도 7 및 8 (각각 10-msec 이완 (도 7) 및 15분 이완 (도 8)에 대한 전지 임피던스 대 사이클 수)에 나타냈다.

실시예 3

10 중량% 알루미나로 처리된 $LiCoO_2$ ($LiCoO_2$ 및 알루미나의 중량 기준으로)

캐소드 조성물 및 코인형 전지는 1.62 g의 $LiCoO_2$를 SUPER S 및 PVDF와 혼합하기 전에 유발 및 유봉을 사용하여 0.18 g의 퓸드 알루미나와 블렌딩한 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 1에서와 같이 제조하였다.

전기화학 평가는 본질적으로 비교예 1에 설명된 바와 같이 수행하였다. 전지 성능은 도 1에 설명하였다.

실시예 4

5 중량% 알루미나로 처리된 $LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$ ($LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$ 및 알루미나의 중량 기준으로)

캐소드 조성물 및 코인형 전지는 1.71 g의 $LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$를 SUPER S 및 PVDF와 혼합하기 전에 유발 및 유봉을 사용하여 0.09 g의 퓸드 알루미나와 블렌딩한 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 2에서와 같이 제조하였다.

전기화학 평가는 본질적으로 비교예 1에 설명된 바와 같이 수행하였다. 전지 성능은 도 9에 나타냈다.

비교예 2

비처리 $LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$

캐소드 조성물 및 코인형 전지는 $LiCoO_2$ 대신 $LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$를 사용한 것을 제외하고는 본질적으로 비교예 1에서와 같이 제조하였다

전기화학 평가는 본질적으로 비교예 1에 설명된 바와 같이 수행하였다. 전지 성능은 도 9에 나타냈다.

본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경은 본 발명의 범위와 취지를 벗어나지 않으면서 당업계의 숙련인에게 명백해질 것이다. 본 발명은 본원에 설명된 예시적 실시태양 및 실시예에 의해 부당하게 제한되는 것으로 의도되지 않으며 상기 실시예와 실시태양은 단지 예로서 제시된 것이며, 본 발명의 범위는 하기 설명된 청구의 범위에 의해서만 한정되는 것으로 의도됨을 이해해야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

본질적으로 (a) 1종 이상의 비-완전 탈리튬화성 (non-fully delithiatable) 캐소드 활성 물질 및 (b) 1종 이상의 전기화학적 불활성 금속 산화물로 이루어지고, 상기 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물은 본질적으로 이들 사이에 화학적 결합이 없는 개별 상들로서만 존재하는 것인 캐소드 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 조성물이 본질적으로 성분 (a)의 입자 및 성분 (b)의 입자의 블렌드로 이루어지는 것인 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질이 LiV_3O_8; $LiMO_2$ (여기서, M은 니켈, 알루미늄, 코발트 및 망간으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 나타냄); 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질이 $LiCoO_2$; $LiNiO_2$; 니켈 및 알루미늄을 포함하는 리튬 산화물; 니켈 및 망간을 포함하는 리튬 산화물; LiV_3O_8; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질이 $LiCoO_2$, 니켈 및 망간을 포함하는 리튬 산화물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질이 $LiCoO_2$; $LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2$; $LiNi_{0.1}Co_{0.8}Mn_{0.1}O_2$; 및 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질이 $LiCoO_2$인 조성물.

청구항 8.

제2항에 있어서, 상기 성분 (a)의 입자가 마이크로입자인 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 마이크로입자의 평균 직경이 약 1 ㎛ 내지 약 20 ㎛인 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 전기화학적 불활성 금속 산화물이 Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2, SnO_2, B_20_3, Fe_2O_3, ZrO_2, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 소수성 또는 친수성 금속 산화물인 조성물.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 전기화학적 불활성 금속 산화물이 Al_2O_3, SiO_2, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 전기화학적 불활성 금속 산화물이 Al_2O_3인 조성물.

청구항 13.

제2항에 있어서, 상기 성분 (b)의 입자가 나노입자인 조성물.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 나노입자의 평균 직경이 약 30 ㎚ 미만인 조성물.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 전기화학적 불활성 금속 산화물이 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 조성물의 약 1 내지 약 10 중량%를 구성하는 조성물.

청구항 16.

제2항에 있어서, 상기 성분 (a)의 입자의 약 50% 이상이 상기 성분 (b)의 입자와 접촉하는 것인 조성물.

청구항 17.

본질적으로 (a) LiV_3O_8; $LiMO_2$ (여기서, M은 니켈, 알루미늄, 코발트 및 망간으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 나타냄); 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질 및 (b) Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2, SnO_2, B_20_3, Fe_2O_3, ZrO_2, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 소수성 또는 친수성 전기화학적 불활성 금속 산화물로 이루어지고, 상기 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물은 본질적으로 이들 사이에 화학적 결합이 없는 개별 상들로서만 존재하는 것인 캐소드 조성물.

청구항 18.

(a) 1종 이상의 비-완전 탈리튬화성 캐소드 활성 물질의 입자 및 (b) 1종 이상의 전기화학적 불활성 금속 산화물의 입자를 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 혼합은 상기 캐소드 활성 물질 및 금속 산화물의 치밀한 접촉을 유의하게 저해하는 임의의 첨가제 없이 수행되는 것인, 캐소드 조성물의 제조 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 혼합이 건식 블렌딩에 의한 것인 방법.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 혼합이 폴리(알킬렌 옥사이드) 없이 수행되는 것인 방법.

청구항 21.

제18항의 방법에 의해 제조된 조성물.

청구항 22.

제1항 또는 제17항의 조성물을 포함하는 리튬 전기화학 전지.

청구항 23.

제22항의 1종 이상의 리튬 전기화학 전지를 포함하는 리튬 배터리.

청구항 24.

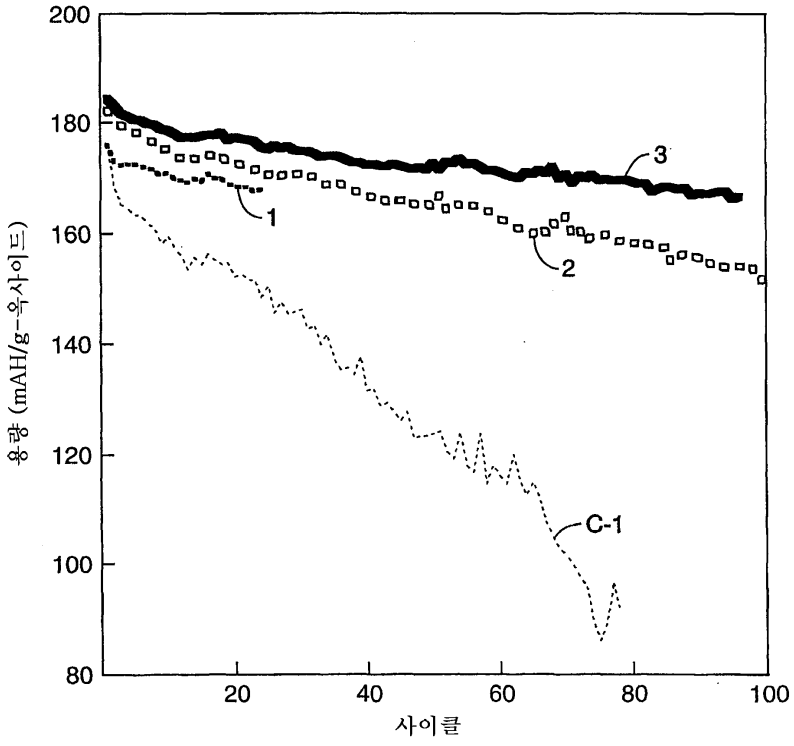
제23항에 있어서, 상기 캐소드 활성 물질의 안정한 전압창 (stable voltage window)을 초과하여 사이클링 (cycling)될 때 상기 전기화학적 불활성 금속 산화물이 없는 동일한 배터리보다 용량이 더 크고 사이클 수명이 더 긴 리튬 배터리.

청구항 25.

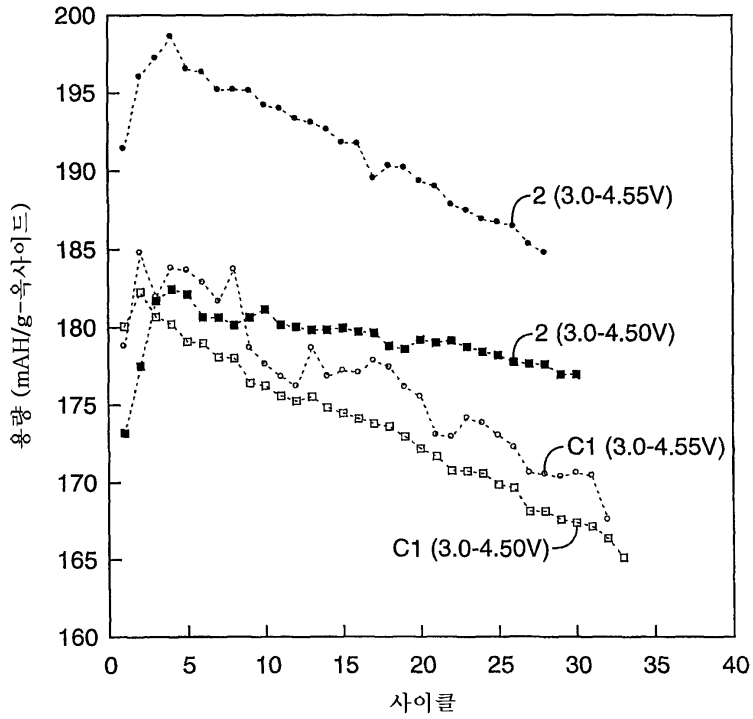
제24항에 있어서, 상기 캐소드 활성 물질은 $LiCoO_2$이고, 4.3 볼트 초과로 사이클링될 때 상기 전기화학적 불활성 금속 산화물이 없는 동일한 배터리보다 용량이 더 크고 사이클 수명이 더 긴 리튬 배터리.

도면

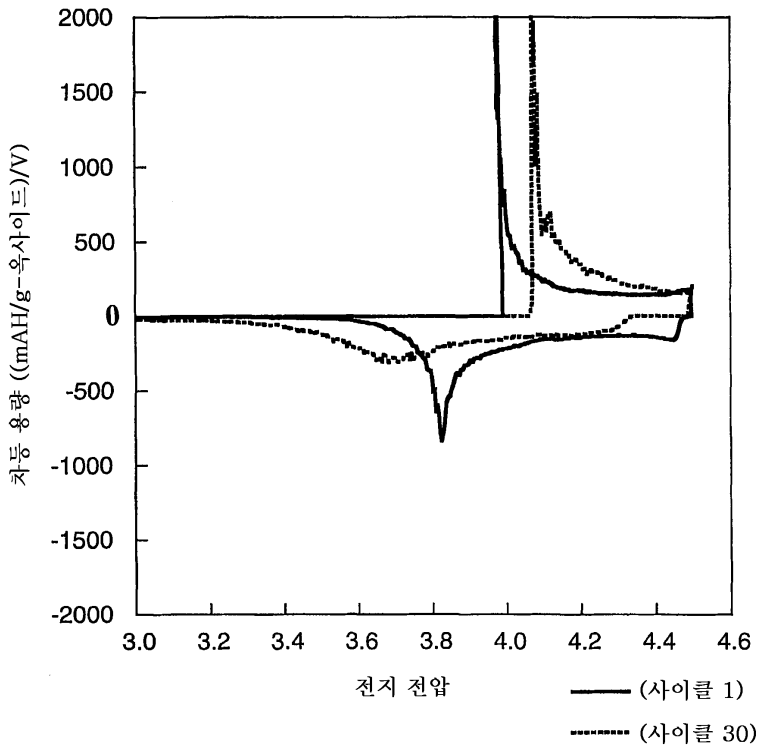
도면1



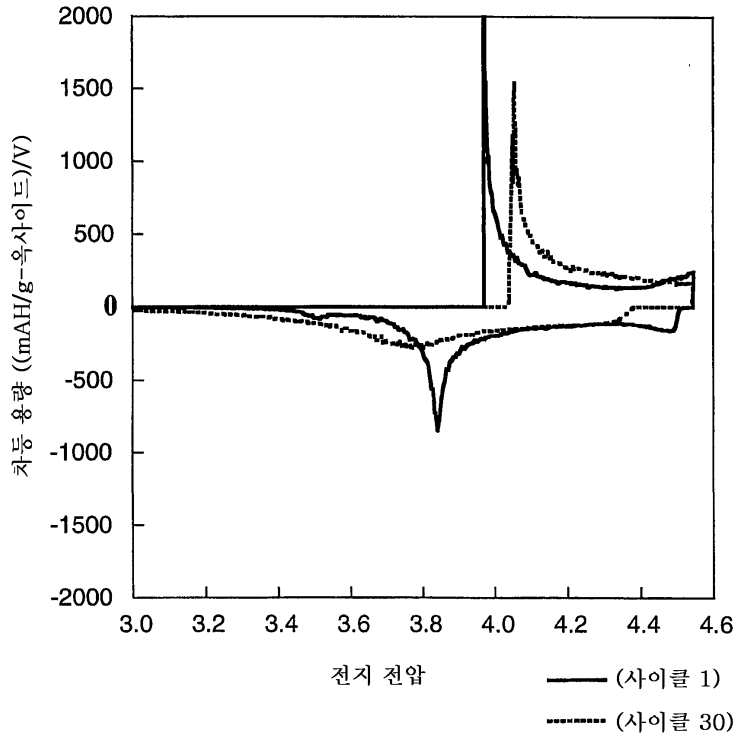
도면2


200
195
190
185
180
175
170
165
160
0
5
10
15
20
25
30
35
40
용량 (mAH/g-옥사이드)
사이클
2 (3.0-4.55V)
2 (3.0-4.50V)
C1 (3.0-4.55V)
C1 (3.0-4.50V)

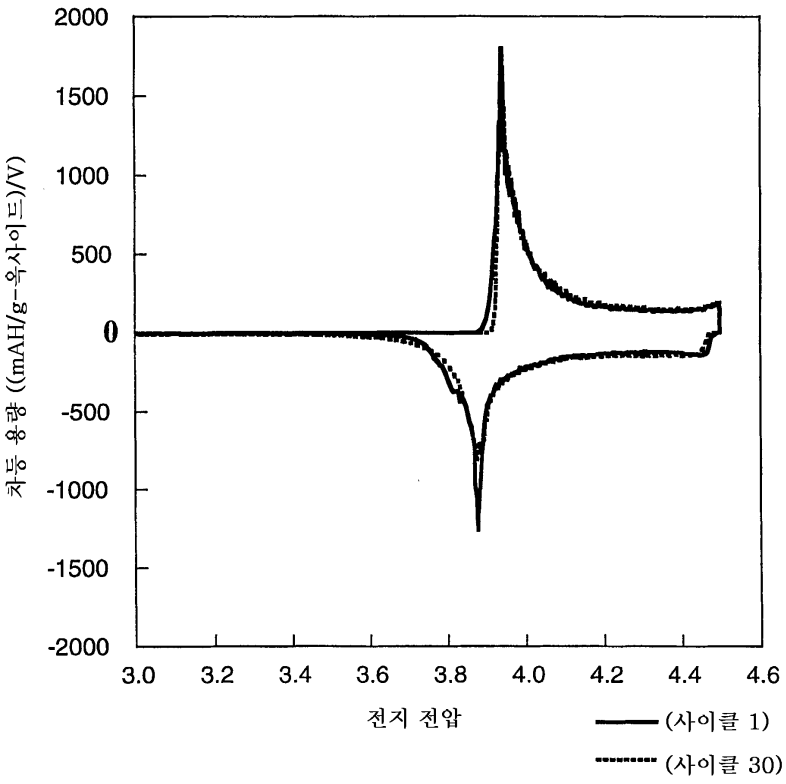
도면3


2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
4.2
4.4
4.6
차등 용량 ((mAH/g-옥사이드)/V)
전지 전압
(사이클 1)
(사이클 30)

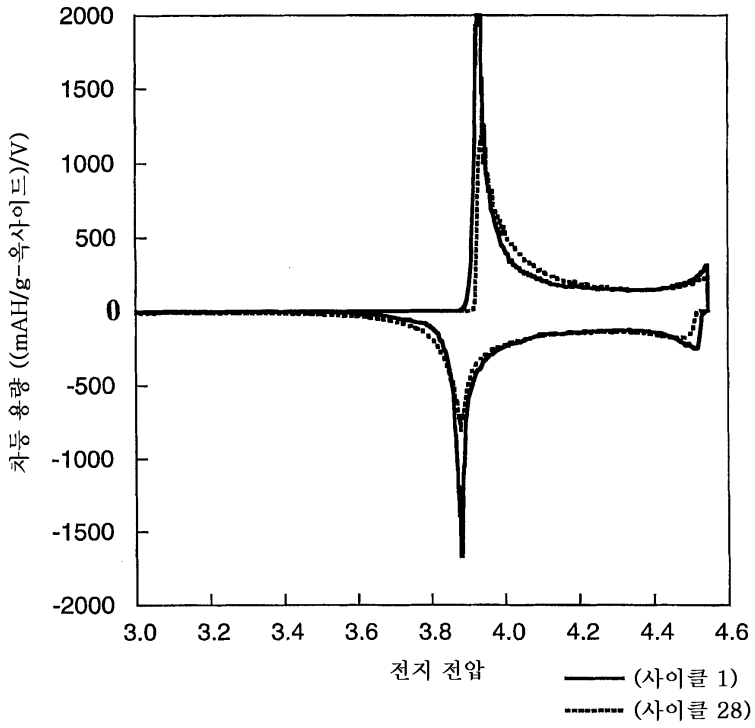
도면4


2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
4.2
4.4
4.6
차등 용량 ((mAH/g-옥사이드)/V)
전지 전압
(사이클 1)
(사이클 30)

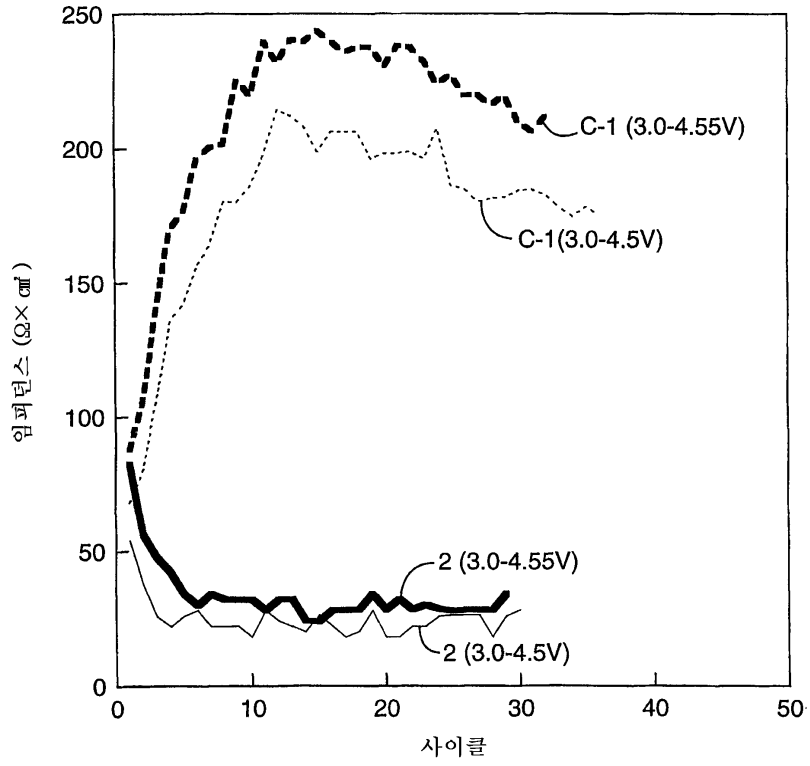
도면5


2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
4.2
4.4
4.6
차등 용량 ((mAH/g-옥사이드)/V)
전지 전압
(사이클 1)
(사이클 30)

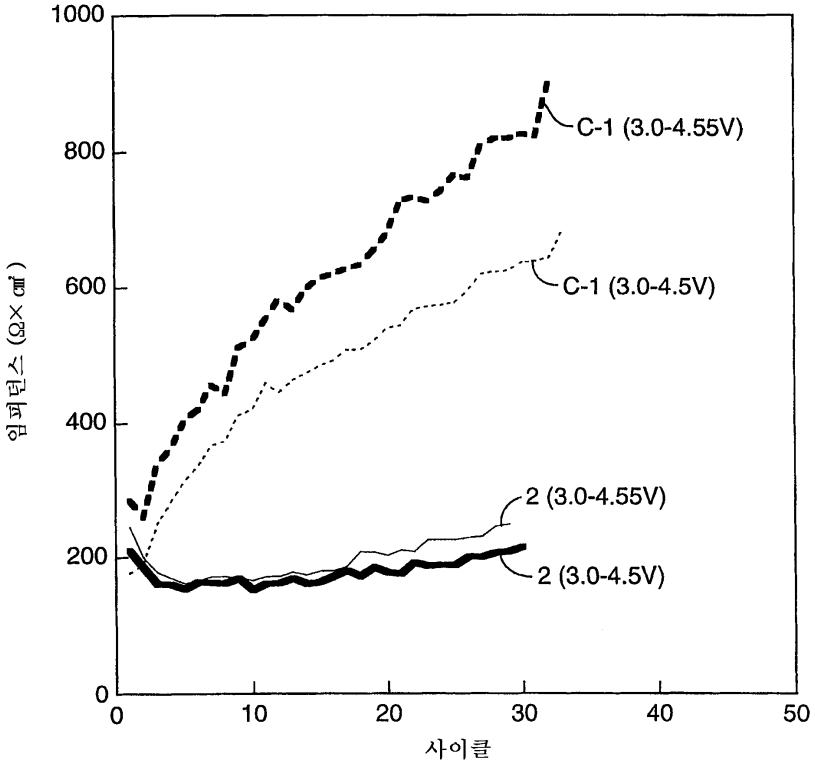
도면6


2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
4.2
4.4
4.6
차등 용량 ((mAH/g-옥사이드)/V)
전지 전압
(사이클 1)
(사이클 28)

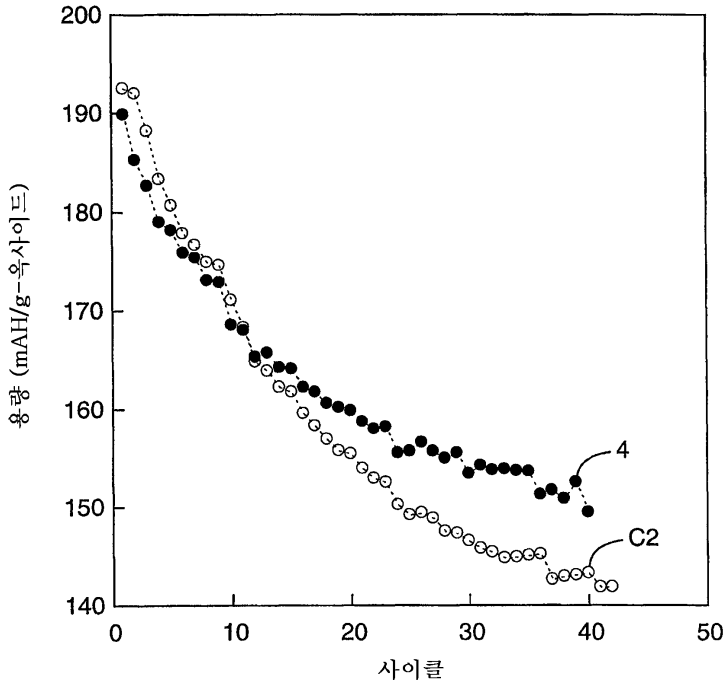
도면7


250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
임피던스 (Ω×㎠)
사이클
C-1 (3.0-4.55V)
C-1(3.0-4.5V)
2 (3.0-4.55V)
2 (3.0-4.5V)

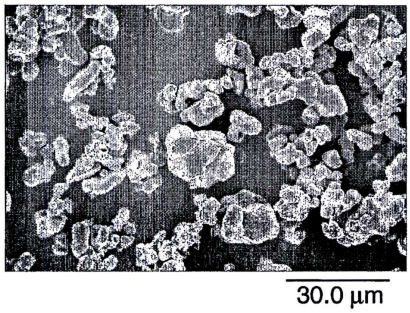
도면8


1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
사이클
임피던스 (Ω×㎠)
C-1 (3.0-4.55V)
C-1 (3.0-4.5V)
2 (3.0-4.55V)
2 (3.0-4.5V)

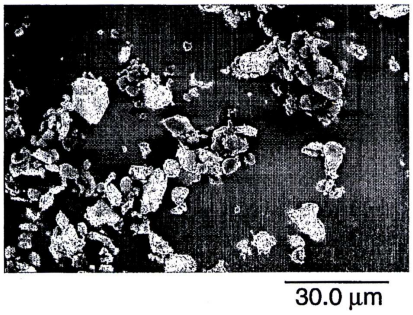
도면9


200
190
180
170
160
150
140
0
10
20
30
40
50
사이클
용량 (mAH/g-옥사이드)
4
C2

도면10



도면11



도면12

