(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C01D 15/00

(45) 공고일자 2005년03월08일
(11) 등록번호 10-0473413
(24) 등록일자 2005년02월16일

(21) 출원번호	10-2001-7005998	(65) 공개번호	10-2001-0081002
(22) 출원일자	2001년05월11일	(43) 공개일자	2001년08월25일
번역문 제출일자	2001년05월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/026758	(87) 국제공개번호	WO 2000/29331
국제출원일자	1999년11월12일	국제공개일자	2000년05월25일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아 공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 60/108,360 1998년11월13일 미국(US)

(73) 특허권자
에프엠씨 코포레이션
미국 펜실바니아 19103 필라델피아 마켓스트리트 1735

(72) 발명자
가오유안
미합중국07712뉴저지주오션알드린로드2139아파트먼트3비

야코블레바마리나
미합중국28054노스캐롤라이나주가스토니아허드슨불르바드1993지

왕휴에이치.
미합중국33511플로리다주브랜든하니스호스레인1419아파트먼트 #304

엥겔존에프.
미합중국28012노스캘롤라이나주벨몬트사무엘핀크니드라이브5204

(74) 대리인
송만호
유미특허법인

심사관 : 강형석

(54) 국부화된 입방형 스피넬 구조의 상을 가지지 않는 층상리튬 금속 산화물 및 그 제조방법

명세서

기술분야

본 발명은 리튬 및 리튬이온 2차 배터리의 양극 물질로 사용되는 리튬 금속 산화물 및 리튬 금속 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

화학식 $LiMO_2$-여기서 M은 전이 금속임-의 리튬 금속 산화물은 재충전식 리튬 및 리튬이온 전지에 있어 중요한 캐소드(양극) 재료이다. $LiMO_2$ 화합물의 예로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 및 $LiMnO_2$가 있다. 현재, 대부분의 시판용 리튬 및 리튬이온 전지에는 캐소드 재료로서 $LiCoO_2$가 사용되고 있다.

$LiMnO_2$ 화합물은 심지어는 동일 화합물 내에도 상이한 결정 구조와 상을 가질 수 있다. 예를 들면, 대체로 700℃ 이상에서 합성되는 $LiCoO_2$는 α-$NaFeO_2$와 유사한 육방 층상(layerd) 구조를 갖으나, 대체로 400℃에서 합성되는 $LiCoO_2$는 $Li_2Ti_2O_4$와 유사한 입방 스피넬형 구조를 갖는다. 이들 두 구조 모두는 본질적으로 층상 구조가 이들 층에 수직인 방향으로 약간 뒤틀렸다는 것을 제외하고는 산소에 대해 동일한 FCC(face centered cubic; 면심입방)의 밀집된 닫힌 배열을 갖는다. 부가적으로, 두 구조는 양이온 배열에 있어 서로 상이하다.

입방 스피넬형 $LiCoO_2$는 700℃ 이상의 온도로 가열되는 경우 육방 층상 $LiCoO_2$로 전환되는 것으로 확인되었다. 따라서, 이들 두 구조간의 상 변환이 가능하며 층상 구조는 단지 고온에서만 에너지 면에서 선호된다. 또한, 층상 $LiCoO_2$는 전기화학적으로 충전되는 동안 $LiCoO_2$로부터 리튬이온의 50%가 제거되는 경우 전기적으로 스피넬 $LiCo_2O_4$로 전환되려는 경향이 선호된다. A. van der Ven 등의 Phys, Rev. B 58, 2975(1998); 및 H. Wang 등의 J. Electrochem. Soc., 146, 473(1999)을 참조한다. 또한, 스피넬형 $LiCoO_2$와 스피넬 $LiCo_2O_4$는 리튬이 스피넬형 $LiCoO_2$ 내에서는 팔면체의 16c 자리에 존재하고 스피넬 $LiCo_2O_4$ 내에서는 사면체의 8a 자리에 존재하는 것을 제외하고는 본질적으로 동일한 원자 배열을 갖는다.

육방 층상 $LiMO_2$에서 입방 스피넬형 $LiMO_2$로 상 변환하려는 경향은 $LiCoO_2$에 대해서만 특이한 것이 아니다. 층상 $LiMnO_2$ 또한 전기화학적 전지 내에서 단지 몇 사이클 후에 스피넬형 $LiMnO_2$로 전환된다. 입방 스피넬형 $LiNiO_2$가 실험적으로 관찰되지는 않았지만, 실제로 $Li_{0.5}NiO_2$(50%의 리튬이 탈리된 $LiNiO_2$)가 $LiNi_2O_4$ 스피넬로 전환될 것이다.

입방 스피넬형 구조를 가지는 $LiMO_2$ 화합물의 전기화학적 성능은 특히 층상 구조에 비해 매우 불량한 것으로 밝혀졌다. 게다가, 층상 내에 또는 층상 표면상에 입방 스피넬형 구조의 상이 단지 존재하는 것도 전지의 성능에 불리한 것으로 밝혀졌다. 특히, 층상 결정구조 내의 입방 스피넬형 상의 존재는 재충전식 리튬 또는 리튬이온 전지의 충전 및 방전 사이클 동안 리튬이온의 확산을 방해한다. 또한, 입방 스피넬형 상이 에너지 면에서 선호되며, 단지 동력학적 제한만이 대규모의 상 변환을 방해하기 때문에, 국부적인 입방 스피넬형 구조의 존재가 $LiMO_2$ 화합물 내에서 상 변환이 쉽게 발생하는 원인으로 작용할 수 있다. 따라서, 심지어는 분말 X선 회절(XRD)과 같은 벌크 기법에 의해 검출될 수 없는 수준의 미소한 입방 스피넬형 상의 존재도 전지의 사이클에서 문제를 일으킬 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 육방 층상 결정 구조를 가지는 실질적인 단상(single-phase) 화합물인 리튬 금속 산화물을 제공한다. 따라서, 본 발명의 리튬 금속 산화물은 종래의 화합물보다 일관된 전기화학적 성능을 갖는다. 또한, 본 발명의 리튬 금속 산화물은 양호한 구조 안정성을 가지며 사이클링 동안에도 그 구조를 유지한다. 따라서, 본 발명의 리튬 금속 산화물은 재충전식 리튬 및 리튬이온 2차 전지용으로 유용하다.

본 발명의 리튬 금속 산화물은 화학식 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$를 가지며, 상기 식에서 M은 하나 이상의 전이 금속이고, A는 $+2.5 \le N \le +3.5$이고 $0.90 \le \alpha \le 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트(dopant)이다. 분말 X선 회절을 사용하여 측정하는 경우, 본 발명에 따르는 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 화합물은 밀러 지수(003)에 대응하는 회절 피크보다 작은 산란각에서는 회절 피크를 갖지 않는다. 또한, 분말 X선 회절을 사용하여, 밀러 지수(110)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도(integrated intensity) 대 밀러 지수(108)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비는 0.7 이상, 보다 바람직하게는 0.8 이상이다. 분말 X선 회절을 사용하여, 밀러 지수(102)에 대응하는 회

절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(006)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도는 1.0 이상, 보다 바람직하게는 1.2 이상이다. 도펀트의 평균 산화상태(N)는 약 +3이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물은 $LiCoO_2$이다. 전자 상자성 공명을 사용하여 측정하는 경우, 본 발명의 $LiCoO_2$ 화합물은 통상적으로는 1 이상의 표준 약한 피치 단위(standard weak pitch unit), 보다 통상적으로는 2 이상의 표준 약한 피치 단위의 약 g = 12에서 피크를 형성하고 약 g = 3에서 골(valley)을 형성하는 강도 변화를 갖는다.

본 발명은 또한 상기 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물 외에도 이들 화합물의 전기화학적 사이클링으로부터 얻어지는 탈리튬화(dilithiated) 형태의 화합물에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$를 가지는 화합물로부터 화학식 단위당 x개의 Li가 전기화학적 제거되어 유도된 $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물을 포함하되, 상기 식에서 M은 하나 이상의 전이금속이며, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트이다. $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물은 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 육방 층상 결정 구조를 가지는 실질적인 단상 리튬 금속 산화물이다.

본 발명은 또한 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$를 가지는 화합물로 구성되는 양극을 포함하는 리튬 및 리튬이온 2차 전지를 포함하되, 상기 식에서 M은 하나 이상의 전이금속이며, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트이다. 양극에 사용되는 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물은 실질적인 단상의 육방 층상 결정 구조를 가지며 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상을 실질적으로 포함하지 않는다.

본 발명은 또한 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 실질적인 단상의 육방 층상 결정 구조가 가지는 화합물을 제조하는 방법을 포함한다. 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$—여기서 M은 하나 이상의 전이금속이며, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트임—를 가지는 리튬 금속 산화물이 적어도 약 600℃, 바람직하게는 800℃ 이상의 온도에서 형성된다. 이어서, 8℃/분 이상, 바람직하게는 8℃/분 내지 140℃/분, 더욱 바람직하게는 10℃/분 내지 100℃/분의 냉각 속도로 리튬 금속 산화물이 냉각된다. 리튬 금속 산화물을 적어도 약 600℃, 바람직하게는 800℃ 이상의 온도에서 합성한 다음, 상기에 기재된 속도로 냉각하거나, 리튬 금속 산화물을 미리 합성한 다음, 적어도 약 600℃, 바람직하게는 800℃ 이상의 온도로 가열한 뒤, 상기에 기재된 속도로 냉각할 수 있다. 리튬 금속 산화물은 제조되는 재료 전체에 균질성이 제공되도록 균등하게 냉각되는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 방법 실시예에서, $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물은 $LiCoO_2$이고 리튬 원료 화합물과 코발트 원료 화합물을 사용하여 본 발명의 방법에 따라 제조된다. 특히, 바람직한 리튬 원료 화합물은 Li_2CO_3 및 LiOH로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직한 코발트 원료 화합물은 Co_3O_4 및 $Co(OH)_2$로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게 $LiCoO_2$는 Li_2CO_3 및 Co_3O_4로부터 제조된다.

당업자는 본 발명의 바람직한 실시예 및 대안적인 실시예를 설명하는 하기의 상세한 설명 및 첨부된 도면을 통해 상기에 기재된 본 발명의 특징과 장점 및 그 밖의 특징과 장점들을 보다 용이하게 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 비교 화합물(샘플 1)과 본 발명에 따른 화합물(샘플 2)간의 사이클 성능을 비교한 그래프.

도 2는 1.14의 보정 계수를 가지는 약한 피치의 표준 샘플의 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼을 예시하는 그래프.

도 3은 비교 화합물(샘플 1)의 EPR 스펙트럼을 예시하는 그래프.

도 4는 본 발명에 따르는 화합물(샘플 2)의 EPR 스펙트럼을 예시하는 그래프.

도 5는 비교 화합물(샘플 1)과 본 발명에 따르는 화합물(샘플 2)에 대한 열 중량 측정 분석(thermogravimetric analysis; TGA) 곡선을 예시하는 그래프.

도 6은 Cu Kα 방사선을 사용한 본 발명에 따른 화합물(샘플 2)에 대한 분말 X선 회절 패턴을 도시한 그래프.

도 7은 비교 화합물(샘플 3)과 본 발명에 따르는 화합물(샘플 4)의 사이클 성능을 비교한 그래프.

실시예

도면 및 하기의 상세한 설명에서, 바람직한 실시예들은 본 발명을 실시 가능하도록 상세하게 설명한 것이다. 본 발명이 이처럼 바람직한 특정 실시예와 관련하여 설명되더라도, 이들 바람직한 실시예로 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 반면, 본 발명은 하기의 상세한 설명 및 첨부된 도면으로부터 명백해지는 바와 같이, 다수의 대안적인 방법, 변형 및 이에 상당하는 것들을 포함한다.

본 발명은 결정의 표면상에 또는 결정 내에 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 육방 층상 결정 구조를 가지는 실질적인 단상의 리튬 금속 산화물에 관한 것이다. 본 발명의 리튬 금속 산화물은 화학식

$Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$를 가지며, 상기 식에서 M은 하나 이상의 전이 금속이고, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트이다. 전이금속(M)으로는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합물이 바람직하다.

도펀트(A)는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$, 바람직하게는 N이 약 3인 산화상태(N)를 유도하도록 선택되는 M이 아닌 구성 요소이다. 당업자들은 평균 산화상태(N)가 사용되는 도펀트의 몰량 및 사용되는 도펀트의 원자가를 기준으로 한다는 점을 쉽게 이해할 것이다. 예를 들면, 도펀트가 40%의 Ti^{4+}와 60%의 Mg^{2+}인 경우, 몰을 기준으로 한 평균 산화상태(N)는 $(0.4)(+4) + (0.6)(+2) = +2.8$이 될 것이다.

상기에서 정의된 바와 같이, 도펀트(A)는 전이금속(M)을 대신하는 데 사용되며, 리튬 금속 산화물 내의 리튬이온 대신으로는 사용되지 않는다. 즉, $\beta = 1 - \gamma$이다. 따라서, 가역 가능한 용량은 본 발명의 삽입 화합물에서 최대화된다. 본 발명에 사용 가능한 도펀트의 예에는 Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Ge, Sn 및 이들의 조합물과 같은 금속 및 비금속이 포함된다. 예를 들면, A는 동량의 도펀트 Ti^{4+}와 Mg^{2+}를 포함할 수 있다. 통상적으로, 본 발명의 화합물에서 γ는 0 이상 약 0.5 미만이다.

본 발명의 화합물의 실질적인 단상의 육방 층상 구조는 예를 들면 그들의 분말 X선 회절 패턴에 의해 특정화될 수 있다. 통상적으로, 분말 X선 회절을 사용하여 측정하는 경우, 본 발명에 따르는 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물은 바람직하게는 밀러 지수(003)에 대응하는 회절 피크보다 작은 산란각에서는 회절 피크를 갖지 않으며, 이는 본 발명의 화합물이 실질적인 단상임이 입증한다. 또한, 분말 X선 회절을 사용하여, 밀러 지수(110)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(108)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비는 0.7 이상, 보다 바람직하게는 0.8 이상이 바람직하다. 분말 X선 회절을 사용하여, 밀러 지수(102)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(006)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비는 1.0 이상, 보다 바람직하게는 1.2 이상이 바람직하다. 이들 측정값에 대한 적분 강도는 각 피크의 아랫부분에서 측정된 면적을 기준으로 한다. 대안적으로, 피크의 높이는 적분 강도의 대략적인 비교에 사용될 수 있으며, 피크의 폭이 비교적 균일하기 때문에 피크의 높이비는 비교되는 두 피크에 대한 적분 강도의 비와 대체로 같다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물은 $LiCoO_2$이다. 전자 상자성 공명을 사용하여 측정하는 경우, 본 발명의 $LiCoO_2$ 화합물은 통상적으로는 1 이상의 표준 약한 피치 단위, 보다 통상적으로는 2 이상의 표준 약한 피치 단위의 약 g = 12에서 피크를 형성하고 약 g = 3에서 골을 형성하는 강도 변화를 갖는다. 특히, 실시예에서 보다 상세하게 설명되는 도 4는 EPR 그래프의 이 부분에서의 강도 변화를 예시한다.

또한, $LiCoO_2$가 바람직한 것으로 기재되기는 하였으나, 본 발명은 $LiCoO_2$가 아닌 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$를 가지는 화합물에 적용될 수 있다. 특히, 당업자는 상기 화학식을 가지는 (예를 들면, M이 Ni 또는 Mn인) 다른 리튬 금속 산화물도 $LiCoO_2$와 유사한 층상 결정 구조를 기질 수 있음을 쉽게 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 일반적으로 이러한 $LiMO_2$ 화합물에 적용되어 결정 내에 또는 결정의 표면상에 입방 스피넬형 상의 형성 또는 변환을 억제함으로써 리튬 또는 리튬이온 2차 전지 내에서 재료의 성능을 향상시킨다.

본 발명은 또한 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 실질적인 단상의 육방 층상 결정 구조를 가지는 화합물을 제조하는 방법을 포함한다. 상기 방법에 따르면, 적어도 약 600℃, 바람직하게는 800℃ 이상의 온도에서 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$—여기서 M은 하나 이상의 전이 금속이고, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트임—를 가지는 리튬 금속 산화물이 제공된다. 상기 리튬 금속 산화물은 이러한 온도에서 물질을 합성하거나 미리 합성된 물질을 가열함으로써 상기 온도에서 형성될 수 있다.

본 발명의 리튬 금속 산화물의 화합물은 리튬, M 및 A를 함유하는 화학량론적 양의 원료 화합물들을 서로 혼합하여 상기에 기재된 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$에 대해 원하는 몰비를 제공함으로써 제조 또는 합성할 수 있다. 원료 화합물들(재료)은 순수한 구성 요소일 수 있으나, 통상적으로는 산화물 또는 이들의 염과 같은 구성 요소들을 함유하는 화합물들이다. 예를 들면, 원료 화합물들은 통상적으로 수화 또는 무수 산화물, 수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염, 염화물 또는 불화물이지만, 얻어지는 리튬 금속 산화물 내에서 구성 요소의 결함을 초래하지 않는 그 밖의 적당한 원료 화합물이면 어느 것이라도 가능하다. 리튬 금속 산화물에 대한 구성 요소들 각각은 개별적인 원료 화합물들로부터 공급될 수도 있고, 적어도 2개의 구성 요소가 동일한 원료 화합물들로부터 공급될 수도 있다. 또한, 원료 화합물들은 바람직한 임의의 순서로 혼합될 수 있다.

리튬 금속 산화물은 고체상태의 반응에 의해 제조되는 것이 바람직하지만, 분무 건조법 또는 졸-겔 유형의 반응과 같은 습식 화학반응을 단독으로 또는 고체상태의 반응과 함께 사용하여 원료 물질을 반응시키는 것도 유리할 수 있다. 예를 들면, M 및 A를 포함하는 원료 화합물을 용액으로서 물과 같은 용매 내에 준비하고, M과 A를 수산화물과 같이 잘 혼합된 화합물로서 용액으로부터 침전시킬 수 있다. 그런 다음, 혼합된 화합물은 리튬 원료 화합물과 혼합될 수 있다. 또한, 다른 원료 화합물들의 용액 내에 원료 화합물들을 현탁하고, 얻어지는 슬러리를 분무 건조하여 잘 혼합된 혼합물을 얻을 수 있다. 통상적으로, 반응 방법은 사용되는 원료 물질과 원하는 최종 산물에 따라 달리 선택될 것이다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, M이 Co인 리튬 금속 산화물(예를 들면, $LiCoO_2$)은 리튬 원료 화합물 및 코발트 원료 화합물을 사용하여 제조된다. 특히, 바람직한 리튬 원료 화합물은 Li_2CO_3 및 LiOH로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직한 코발트 원료 화합물은 Co_3O_4 및 $Co(OH)_2$로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 $LiCoO_2$가 Li_2CO_3 및 Co_3O_4로부터 제조되는 것이다.

제조된 혼합물은 반응하여 리튬 금속 산화물을 형성할 수 있다. 상기 혼합물은 600℃ 내지 1000℃의 온도에서 단상의 리튬 금속 산화물이 제조되기에 충분한 시간 동안 혼합물을 소성하여 반응시키는 것이 바람직하다. 일반적으로, 혼합물은 총 약 4시간 내지 약 48시간 동안 한 단계 이상의 소성 단계를 통해 소성된다. 혼합물의 소성에는 원료 화합물을 균일하게 가열하여 리튬 금속 산화물을 제조하는 회전식 하소기, 고정로 또는 터널로와 같은 임의의 적절한 기구가 사용될 수 있다.

리튬 금속 산화물이 그들의 최종 제조 온도에 도달했을 때 또는 미리 합성된 리튬 금속 산화물이 재가열된 후, 리튬 금속 산화물은 8℃/분 이상의 속도, 바람직하게는 8℃/분 내지 140℃/분의 속도, 더욱 바람직하게는 10℃/분 내지 100℃/분의 속도로 냉각된다. 140℃/분 이상의 속도로 냉각되는 경우에는 8℃/분 내지 140℃/분의 속도로 냉각된 리튬 금속 산화물의 강도를 갖지 못하는 높은 결정 응력 및 변형을 가지는 구조가 초래되는 것으로 밝혀졌다. 또한, 8℃/분 미만의 속도로 냉각되는 경우에는 결정 표면 상에 또는 결정 내에 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 형성됨으로써, 전기화학적 성능을 저하시키는 것으로 나타났다. 본 발명의 리튬 금속 산화물을 사용하면, 결정 내에 또는 결정 표면상에 국부적인 이질 구조의 상, 예를 들면 입방 스페넬형 상이 나타나지 않기 때문에 충전 및 방전 사이클 동안 Li^+ 이온의 확산을 방해하는 추가의 상 변환이 유도되지 않는다. 따라서, 본 발명의 육방 층상 화합물은 느린 속도로 냉각되는 종래의 화합물보다 우수하고 일관된 전기화학적 성능을 갖는다.

리튬 금속 산화물은 본 발명에 따라 균일하게 냉각(담금질)되는 것이 바람직하다. 특히, 리튬 금속 산화물은 대체로 동일한 속도로 냉각되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 평균 냉각 속도와 물질의 어느 특정 부분의 냉각 속도간의 차이는 약 10% 미만이어야 한다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 균일한 냉각은 회전식 하소기 또는 상의 깊이가 작은 고정로나 터널로를 사용하여 달성될 수 있다. 본 발명에 따라 제조되는 균일하게 냉각된 물질은 균일하게 냉각되지 못한 물질보다 그 물성에 있어서 변동이 적고 균질성이 높다.

본 발명은 또한 본 발명의 리튬 금속 산화물로 구성되는 양극을 포함하는 리튬 및 리튬이온 2차 전지를 포함한다. 통상적으로, 본 발명의 리튬 금속 산화물은 탄소질 물질 및 결합제 폴리머와 혼합되어 캐소드를 형성한다. 리튬 전지의 음극은 리튬 금속 또는 합금이거나, 약 0.0 V 내지 0.7 V 사이의 리튬 금속에 대한 전기화학적 포텐셜에서 가역적으로 리튬화 및 탈리튬화할 수 있는 임의의 물질 수 있다. 음극 물질의 예로는 H, B, Si 및 Sn을 함유하는 탄소질 물질; 주석 산화물; 주석-규소 산화물; 및 복합 주석 합금을 들 수 있다. 음극은 전기 절연 분리기(separator)를 사용하여 전지 내의 양극 물질로부터 분리된다. 전기화학적 전지는 전해질을 추가로 포함한다. 전해질은 비수용성 액체, 겔 또는 고형물일 수 있으며, 예를 들면 $LiPF_6$와 같은 리튬 염을 포함하는 것이 바람직하다. 양극 물질로서 본 발명의 리튬 금속 산화물을 사용하는 전기화학적 전지는 휴대폰, 캠코더 및 랩탑 컴퓨터(laptop computer)와 같은 휴대용 전자제품과 전동차 및 혼합형 전동차와 같은 대형 동력 제품의 용도에 결합될 수 있다.

본 발명의 리튬 금속 산화물들은 전지의 충전 및 방전 사이클 중에 리튬이온이 용이하게 확산되도록 한다. 특히, 화학식 단위당 x개의 Li가 화학식 단위마다 전기화학적으로 제거되는 이러한 리튬 금속 산화물에 대한 방전 사이클에서, 리튬 금속 산화물은 화학식 $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$—여기서 $0 \leq x \leq \alpha$임—을 갖는다.

본 발명의 리튬 금속 산화물은 당 기술분야에서 요구되는 바와 같은 양호한 초기 비용량(specific capacity) 및 양호한 사이클 가용성을 가지는 것으로 나타났다. 예를 들면, 본 발명의 $LiCoO_2$의 초기 비용량은 140 mAh/g 이상, 바람직하게는 150 mAh/g 이상이다. 본 발명의 리튬 금속 산화물에 대한 100 사이클에 걸친 용량 손실은 C/3(완전 충전 또는 방전에 3시간이 소요됨)의 정전류를 사용하여 3.0 내지 4.3V 사이에서 사이클링되는 경우, 리튬과 비교해 25% 미만, 바람직하게는 20% 미만이다.

본 발명은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 보다 구체적으로 뒷받침될 것이다.

실시예 1

시판용 $LiCoO_2$ 샘플(샘플 1)을 1시간 동안 950℃로 가열한 뒤, 고온 영역으로부터 직접 샘플을 꺼낸 뒤 담금질하여 냉각하고, 실온에서 스테인리스 강 팬 상에 샘플을 펼쳐 놓는다. 950℃에서 실온으로 냉각되는 데 소요된 시간은 약 10분으로 추정되었다. 샘플 1과 담금질된 샘플(샘플 2)을 상이한 전기화학적 전지용 양극 물질로 사용하고, 각각의 전지로는 음극으로서 Li 금속을 사용하는 주환형 전지 형태가 사용되었다. NRC 2325 주환 전지 하드웨어 및 Celgard 3501 세퍼레이터가 사용되었다. 전해질로는 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트 용매의 50:50 혼합물 내의 1M의 $LiPF_6$이 사용되었다. 양극은 85 (중량)%의 활성 물질, 10%의 super S™ 카본블랙 및 알루미늄 호일 표면에 코팅된 결합제 폴리머로서 5%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로 이루어졌다. 충전과 방전 모두에 C/3(완전 충전 또는 방전에 3시간이 소요됨)의 정전류를 사용하여 3.0 V 내지 4.3 V에서 사이클 테스트를 수행하였다.

도 1은 샘플 1과 샘플 2의 사이클 성능을 비교한 것이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 샘플 2는 사이클링 시 샘플 1보다 큰 용량을 유지하고, 샘플 1을 능가하는 훨씬 개선된 사이클 성능을 갖는다.

또한, Bruker Instruments EMX 시스템을 사용하여 샘플 1과 샘플 2의 전자 상자성 공명(EPR) 스펙트럼을 얻었다. 자장의 스위프(sweep)는 100 내지 5100 가우스이었으며, 마이크로파의 주파수는 9.85 GHz에 고정되었다. 강도 보정에는 1.14의 보정 계수를 가지는 Bruker Instruments의 약한 피치의 표준(KCl 내에서 0.0035%의 피치)이 사용되었다. 도 2는 이 표준으로부터의 EPR 스펙트럼을 도시한 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 이러한 표준으로부터의 탄소 부분의 강도는 1.14의 표준 약한 피치 단위로 규정된다.

$LiCoO_2$ 샘플들(샘플 1 및 샘플 2)은 측정을 위해 희석하지 않고 직접 EPR 튜브에 채웠다. 얻어진 샘플1과 샘플 2의 EPR 스펙트럼을 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다. 도 3 및 도 4 모두에서 g = 2.14 부근의 가파른 형태는 니켈 불순

물에 의한 것이다. 도 4에서 g = 14 내지 g = 2.5 부근의 넓은 형태는 본 발명에 따라 제조된 $LiCoO_2$의 특성인 고회전(high spin) 코발트에 의한 것이다.

또한, 샘플 1 및 샘플 2에 대해 열중량 측정 분석(TGA)을 수행하였다. 도 5에 나타난 바와 같이, 샘플 1과 샘플 2 중 어느 것도 650℃ 내지 900℃ 범위 내에서 현저한 중량 손실을 나타내지 않았다.

Cu Kα 방사선을 사용하는 분말 X선 회절을 사용하여 본 발명에 따라 제조된 샘플 2에 대하여 추가로 테스트하여 이들 물질이 실질적인 단상의 육방 층상 구조를 가지는 지의 여부를 측정하였다. 도 6에 나타난 바와 같이, 샘플 2는 분말 X선 회절을 사용하여, 밀러 지수(110)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(108)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비가 0.7 이상, 분말 X선 회절을 사용하여, 밀러 지수(102)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(006)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비가 1.0 이상이었으며, 밀러 지수(003)에 대응하는 회절 피크보다 작은 산란각에서 분말 X선 회절을 사용하는 회절 피크를 나타내지 않았다.

실시예 2

화학량론적 양의 Li_2CO_3 및 Co_3O_4를 혼합한 뒤, 3.75℃/분의 속도로 실온에서 950℃의 온도로 가열하고, 950℃에서 5시간 동안 유지한 다음, 약 3.7℃/분의 속도로 실온으로 냉각하였다(총 냉각시간은 4시간을 약간 초과함). 얻어진 화합물이 샘플 3이다.

화학량론적 양의 Li_2CO_3 및 Co_3O_4를 혼합한 뒤, 3.75℃/분의 속도로 실온으로부터 950℃의 온도로 가열하고, 950℃에서 5시간 동안 유지한 다음, 약 8℃/분의 속도로 실온으로 냉각하였다(총 냉각시간은 2시간에 약간 못 미침). 얻어진 화합물이 샘플 4이다.

실시예 1에 기재된 방법에 따라 샘플 3과 샘플 4에 대하여 사이클 테스트하였다. 도 7은 샘플 3과 샘플 4의 사이클 성능을 비교한 것이다. 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 샘플 4는 샘플 3보다 우수한 사이클링 성능을 갖는다.

삭제

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$—여기서 M은 하나 이상의 전이 금속이고, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트(dopant)임—을 가지는 화합물로서,

600℃ 내지 1000℃의 온도에서 화학식 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$을 가지는 리튬 금속 산화물을 제공하고, 상기 화합물을 8℃/분 내지 140℃/분의 속도로 냉각함에 의하여 제조되고,

실질적으로 단상인 육방 층상 결정 구조를 가지며 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 화합물.

청구항 2.

600℃ 내지 1000℃의 온도에서 화학식 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$—여기서 M은 하나 이상의 전이금속이며, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트임—을 가지는 리튬 금속 산화물을 제공하고, 상기 화합물을 8℃/분 내지 140℃/분의 속도로 냉각함에 의하여 제조되는, 화학식 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$를 가지는 화합물로부터 화학식 단위당 x개의 Li가 전기화학적으로 제거되어 유도되는 화학식 $Li_{\alpha-x} M_\beta A_\gamma O_2$—여기서 $0 \leq x \leq \alpha$임—를 가지며,

실질적으로 단상인 육방 층상 결정 구조를 가지며 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 화합물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

분말 X선 회절 패턴에서 밀러 지수(Miller indices)(003)에 대응하는 회절 피크보다 작은 산란각에서 회절 피크를 나타내지 않는 화합물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서,

분말 X선 회절을 사용하여 측정시, 밀러 지수(110)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(108)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비가 0.7 이상인 화합물.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서,

분말 X선 회절을 사용하여 측정시, 밀러 지수(110)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(108)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비가 0.8 이상인 화합물.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서,

분말 X선 회절을 사용하여 측정시, 밀러 지수(102)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(006)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비가 1.0 이상인 화합물.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서,

분말 X선 회절을 사용하여 측정시, 밀러 지수(102)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도 대 밀러 지수(006)에 대응하는 회절 피크의 적분 강도의 비가 1.2 이상인 화합물.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화합물의 화학식이 $LiCoO_2$인 화합물.

청구항 9.

제8항에 있어서,

전자 상자성 공명을 사용하여 측정시, g = 12의 피크로부터 g = 3의 골에 이르는 강도 변화가 1 내지 8의 표준 약한 피치 단위(standard weak pitch unit)인 화합물.

청구항 10.

제8항에 있어서,

전자 상자성 공명을 사용하여 측정시, g = 12의 피크로부터 g = 3의 골에 이르는 강도 변화가 2 내지 8의 표준 약한 피치 단위인 화합물.

청구항 11.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 도펀트의 평균 산화상태(N)가 + 3인 화합물.

청구항 12.

제1항 또는 제2항의 화합물로 이루어진 양극을 포함하는 리튬 또는 리튬이온 2차 전지.

청구항 13.

실질적으로 단상인 육방 층상 결정 구조를 가지며 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 화합물을 제조하는 방법에 있어서,

600℃ 내지 1000℃의 온도에서 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$—여기서 M은 하나 이상의 전이 금속이고, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트임—을 가지는 리튬 금속 산화물을 제공하는 단계; 및

상기 화합물을 8℃/분 내지 140℃/분의 속도로 냉각하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.

제13항에 있어서,

상기 냉각 단계가 상기 화합물을 10℃/분 내지 90℃/분의 속도로 냉각하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 17.

제13항 또는 제16항에 있어서,

상기 제공 단계가 800℃ 내지 1000℃의 온도에서 상기 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물을 제공하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 18.

제13항 또는 제16항에 있어서,

상기 냉각 단계가 상기 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물을 균일하게 냉각하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 19.

제13항 또는 제16항에 있어서,

상기 제공 단계가 600℃ 내지 1000℃의 온도에서 상기 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 20.

제13항 또는 제16항에 있어서,

상기 제공 단계가 미리 합성된 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 화합물을 600℃ 내지 1000℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 제조 방법.

요약

본 발명은 국부적인 입방 스피넬형 구조의 상이 실질적으로 존재하지 않는 육방 층상 결정 구조를 가지는 실질적인 단상 리튬 금속 산화물을 포함한다. 본 발명의 리튬 금속 산화물은 화학식 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$—여기서 M은 하나 이상의 전이 금속이고, A는 $+2.5 \leq N \leq +3.5$이고 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$이며 $\beta+\gamma=1$이 되도록 하는 평균 산화상태(N)를 가지는 하나 이상의 도펀트임—을 갖는다. 본 발명은 또한 이러한 화합물의 리튬 탈리 형태, 양극 물질로서 이들 화합물을 사용하는 리튬 및 리튬이온 2차 전지 및 이들 화합물의 제조방법을 포함한다.

대표도

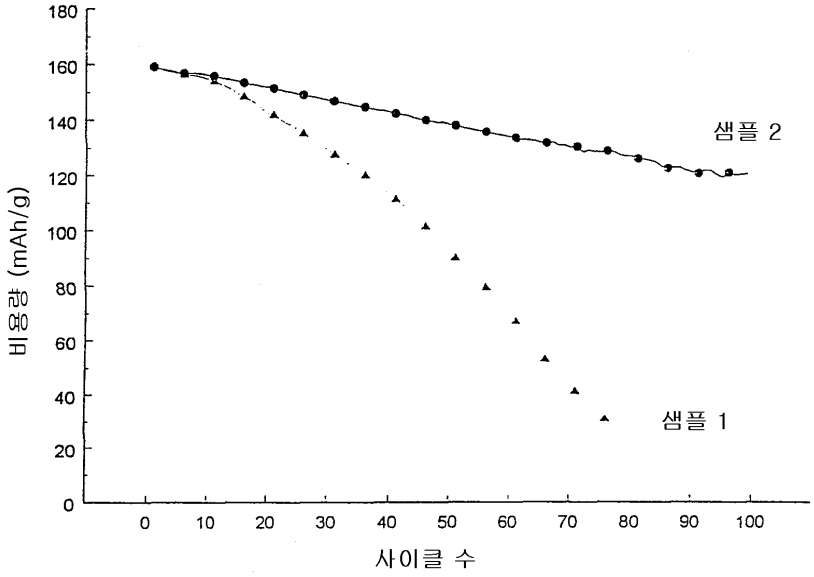
도 1

색인어

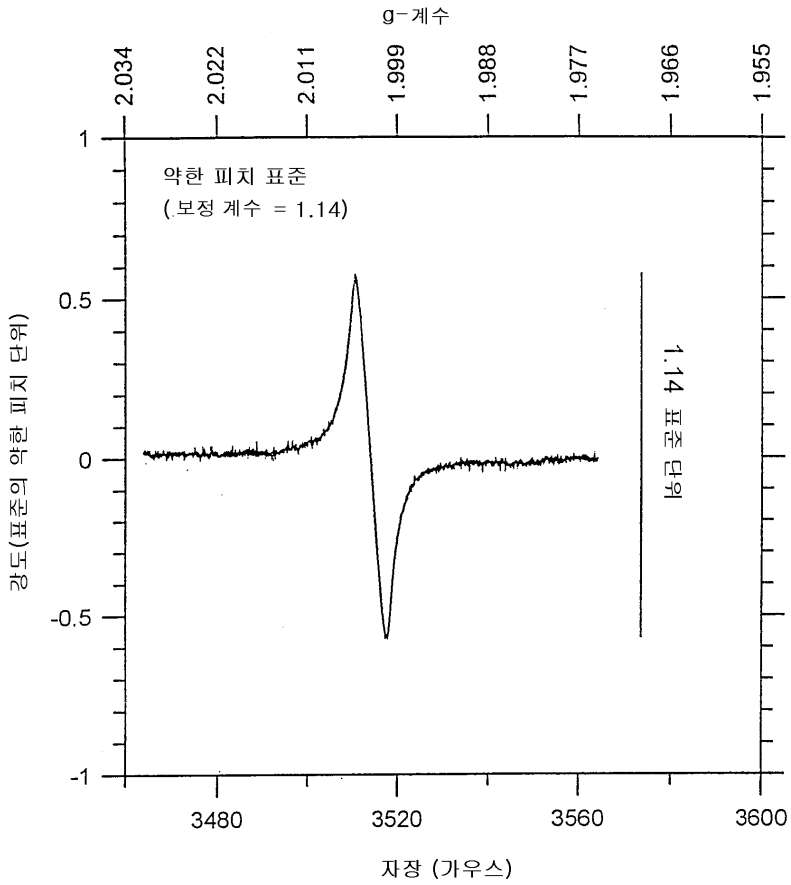
리튬, 전지, 육방 층상 결정 구조, 스피넬형 구조, 도펀트, 전극, 리튬 금속 산화물

도면

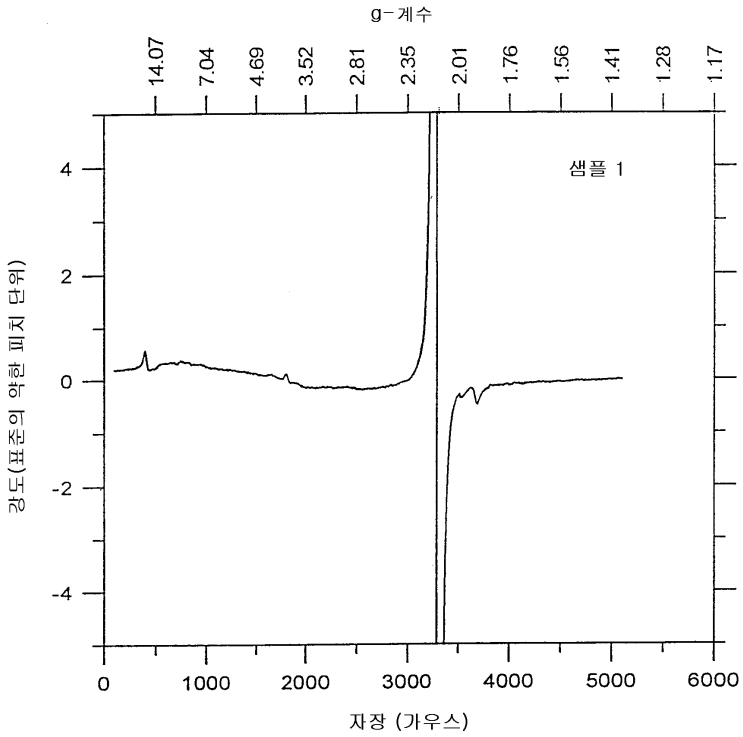
도면1


비용량 (mAh/g)
사이클 수
샘플 2
샘플 1

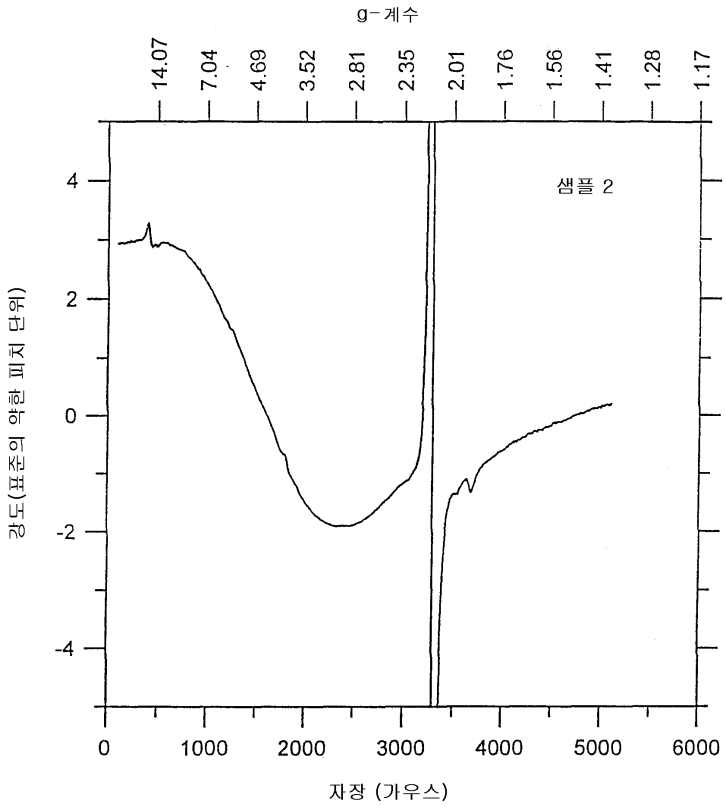
도면2


g-계수
약한 피치 표준
(보정 계수 = 1.14)
1.14 표준 단위
강도(표준의 약한 피치 단위)
자장 (가우스)

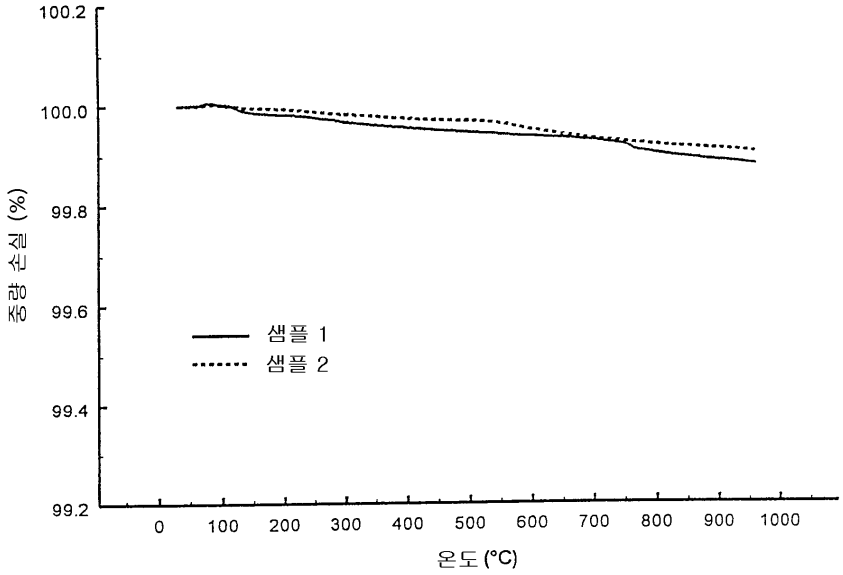
도면3


g-계수
14.07
7.04
4.69
3.52
2.81
2.35
2.01
1.76
1.56
1.41
1.28
1.17
샘플 1
강도(표준의 약한 피치 단위)
4
2
0
-2
-4
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
자장 (가우스)

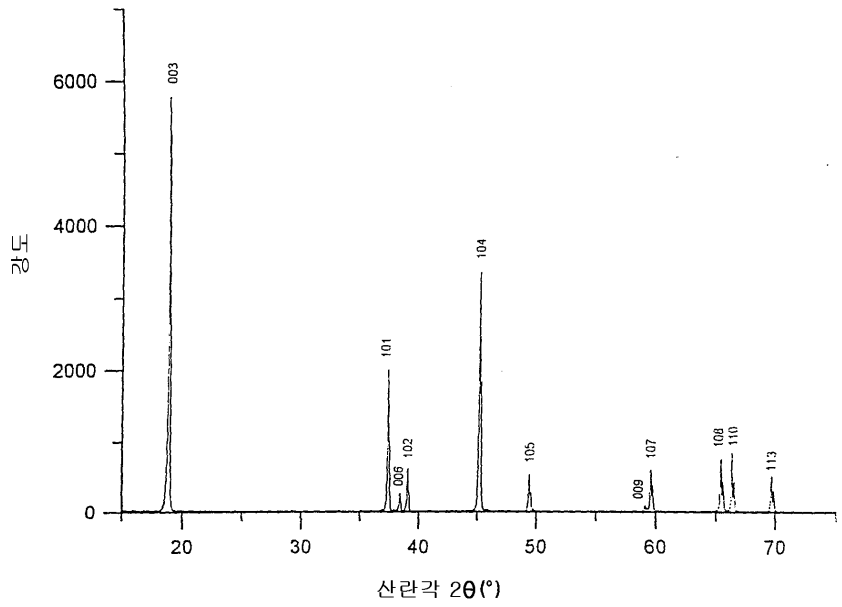
도면4


g-계수
14.07
7.04
4.69
3.52
2.81
2.35
2.01
1.76
1.56
1.41
1.28
1.17
샘플 2
강도(표준의 약한 피치 단위)
4
2
0
-2
-4
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
자장 (가우스)

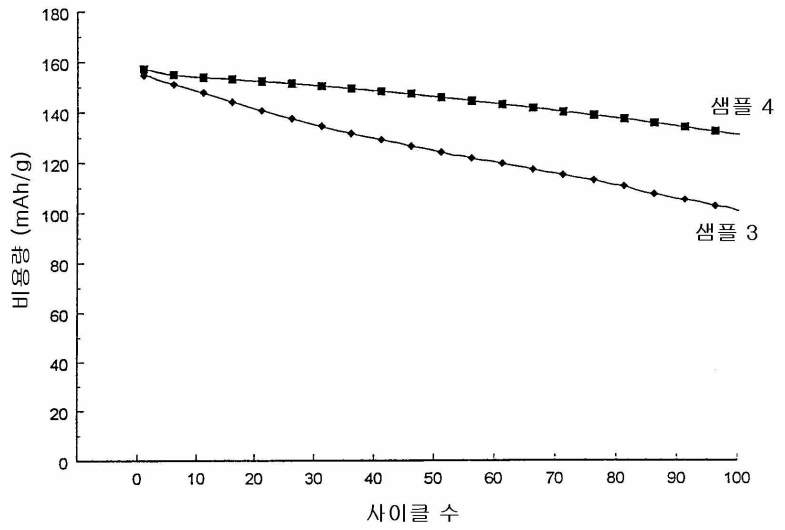
도면5


100.2
100.0
99.8
99.6
99.4
99.2
중량 손실 (%)
샘플 1
샘플 2
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
온도 (°C)

도면6


6000
4000
2000
0
강도
003
101
006
102
104
105
009
107
108
110
113
20
30
40
50
60
70
산란각 2θ(°)

도면7


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
비용량 (mAh/g)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
사이클 수
샘플 4
샘플 3