



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0040639
(43) 공개일자 2025년03월24일

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/42</i> (2014.01) <i>H01M 4/02</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 4/525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/362</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0562</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7002103
 (22) 출원일자(국제) 2023년06월27일
 심사청구일자 2025년01월21일
 (85) 번역문제출일자 2025년01월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2023/067360
 (87) 국제공개번호 WO 2024/002990
 국제공개일자 2024년01월04일</p> <p>(30) 우선권주장
 22382602.5 2022년06월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 유미코아
 벨기에, 브뤼셀 1000, 뤼 드 마래 31
 폰다시온 센트로 데 인베스티가시온 쿠파라티바
 엔 에네르기아스 알테르나티바스 시크 에네르기구
 네 폰다찌오아
 스페인 01510 알라바 비토리아-가스테이스 파르퀘
 테크놀로지코 데 알라바 알베르트 에인스테인 48</p> <p>(72) 발명자
 마르치니 플로렌시아
 벨기에 1000 브뤼셀 뤼 드 마래 31
 톰슨 트래비스
 벨기에 1000 브뤼셀 뤼 드 마래 31
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김진희, 김태홍</p> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

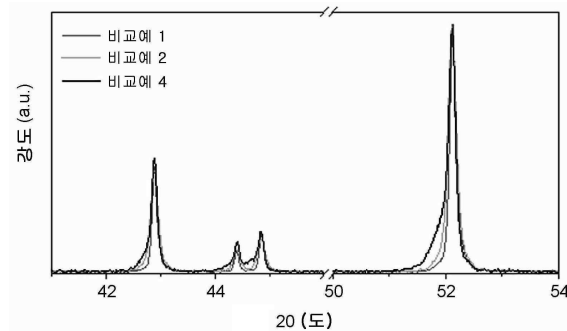
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **세라믹 산화물 전해질, 리튬 전극 재료 및 강화제를 포함하는 복합 캐소드 재료**

(57) 요약

본 발명은 세라믹 산화물 전해질 재료 및 리튬 전극 재료를 포함하는 고체 복합 캐소드 재료에 관한 것이다. 선택된 전해질 및 캐소드 재료에 할로젠화리튬을 첨가하면 전기화학적 성능이 매우 향상되는 것으로 밝혀졌다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

발리아비틸 소나

스페인 01510 알라바 비토리아-가스테이스 파르퀘
테크놀로지코 데 알라바 알베르트 에인스테인 48
에디피시오 씨아이씨

카사스-카바나스 몬트세라트

스페인 01510 알라바 비토리아-가스테이스 파르퀘
테크놀로지코 데 알라바 알베르트 에인스테인 48
에디피시오 씨아이씨

아구에세 프레데릭

스페인 01510 알라바 비토리아-가스테이스 파르퀘
테크놀로지코 데 알라바 알베르트 에인스테인 48
에디피시오 씨아이씨

명세서

청구범위

청구항 1

- 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP)를 포함하는 세라믹 산화물 전해질 재료;
- Li, M, 및 O를 포함하며, M은 Ni, 및 Mn과 Co 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 전극 활물질; 및
- LiX인 강화제로서 X가 할라이드인 강화제를 포함하는 고체 복합 캐소드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 세라믹 산화물 전해질 재료는 화학식 $Li_{1+m}Al_mTi_{2-m}(PO_4)_3$ 의 LATP를 포함하며, 상기 화학식에서 $0 < m < 1$, 바람직하게는 $0.2 < m < 0.8$, 보다 바람직하게는 $0.3 < m < 0.5$ 인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 전극 활물질은 Li, M, 및 O를 포함하고, M은

- M에 대해 $55.0 \text{ mol}\% \leq x \leq 95.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 x의 Ni;
- M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq y \leq 40.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 y의 Mn;
- M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq z \leq 40.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 z의 Co;
- M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq a \leq 2.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 a의 D로서, Li, Ni, Mn, Co, 및 O 이외의 적어도 하나의 원소인 D

를 포함하며, 여기에서 $x + y + z + a$ 는 $100.0 \text{ mol}\%$ 이고;

바람직하게는 M은

- M에 대해 $55.0 \text{ mol}\% \leq x \leq 80.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 x의 Ni;
- M에 대해 $10.0 \text{ mol}\% \leq y \leq 30.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 y의 Mn;
- M에 대해 $10.0 \text{ mol}\% \leq z \leq 30.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 z의 Co;
- M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq a \leq 2.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 a의 D로서, Li, Ni, Mn, Co, 및 O 이외의 적어도 하나의 원소인 D

를 포함하며, 여기에서 $x + y + z + a$ 는 $100.0 \text{ mol}\%$ 인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 강화제는 불화리튬인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 강화제는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 0.5 중량%, 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 4 중량%, 보다 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 8 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 전극 활물질 대 세라믹 산화물 전해질 재료의 비(w/w)는 적어도 1:1, 바람직하게는 적어도 1.5:1, 더 바람직하게는 적어도 1.8:1인 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 고체는 탄소계 전도 보조제를 추가로 포함하는 것인 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 탄소계 전도 보조제는 그래파이트, 카본 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며, 바람직하게는 카본 블랙에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 적어도 0.5 중량%, 바람직하게는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 적어도 1 중량%, 보다 바람직하게는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 적어도 3 중량%의 탄소계 전도 보조제를 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 세라믹 산화물 전해질 재료, 전극 활물질, 강화제 및 선택적인 탄소계 전도 보조제의 합산량이 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 90 중량%, 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 95 중량%인 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 강화제는 조성물 전체에 실질적으로 균질하게 분포되는 것인 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 소결된, 바람직하게는 600°C 미만의 온도에서 소결된, 보다 바람직하게는 500°C 미만의 온도에서 소결된 조성물.

청구항 13

a) 적어도 하기 전구체를 제공하는 단계:

- 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP)를 포함하는 세라믹 산화물 재료;
- Li, M, 및 O를 포함하며, M은 Ni, 및 Mn과 Co 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 전극 활물질;
- LiX인 강화제로서 X가 할라이드인 강화제; 및
- 선택적으로 탄소계 전도 보조제;

b) 단계 (a)에서 제공된 전구체를 포함하는 실질적으로 균질한 혼합물을 제조하는 단계; 및

c) 선택적으로 단계 (b)의 혼합물을 소결하는 단계

를 포함하는, 복합 캐소드 조성물, 바람직하게는 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 단계 (c)를 수행하며,

- 단계 (c)의 소결 중 온도는 500°C 미만, 바람직하게는 450°C 미만이고;
- 바람직하게는, 소결 중 압력은 1 내지 3 GPa 범위 내인 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 고체 재료를 포함하는 전기화학 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 세라믹 산화물 전해질 재료 및 리튬 전극 재료를 포함하는 고체 복합 캐소드 재료에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 고체 재료를 제조하는 방법, 상기 고체 재료를 포함하는 고체 배터리와 같은 전기화학 전지, 및 고체 배터리와 같은 전기화학 전지에서, 특히 복합 캐소드 재료로서의 고체 재료의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리의 세 가지 주요한 기능적 구성요소는 애노드, 캐소드 및 전해질이다. 매우 다양한 것들이 존재하지만, 종래의 리튬 이온 전지의 애노드는 통상적으로 탄소 또는 금속 리튬으로부터 제조되고, 캐소드는 통상적으로 전이 금속 산화물(특히 코발트, 니켈 및/또는 망간의 산화물)로부터 제조되며, 전해질은 통상적으로 리튬 염을 함유하는 비수성 용매이다. 예컨대, 리튬 헥사플루오로포스페이트와 유기 탄산염의 혼합물은 리튬 이온 배터리용 액체 전해질로 잘 알려져 있다.

[0003] 액체 전해질의 중요한 단점은 조성물, 특히 용매가 가연성이어서, 정상 작동 동안 및 특히 사고의 경우에 큰 안전 위험을 초래한다는 것이다. 또 다른 단점은 누출 위험 및 누설 또는 누출의 경우 환경 오염 위험의 증가와 관련된 전해질의 액체 성질에 내재되어 있다.

[0004] 최근, 고체 리튬-이온 배터리의 제공을 가능하게 하는 고체 전해질을 개발하려는 노력이 있었다. 이러한 고체 배터리는 EHS(환경, 건강 및 안전) 위험을 상당히 감소시켰다. 고체 전해질은 전해질로서 뿐만 아니라 분리막으로서 작용하여, 애노드 및 캐소드 재료를 물리적으로 분리하여 단락을 방지할 수 있다.

[0005] 액체 유동성이 없으면, 고체 전해질과 전극 사이에 밀접한 접촉을 얻기 어렵다. 사이클 동안의 주기적인 전극의 팽창 및 수축은 기계적 입자-입자 접촉을 더 악화시킨다. 결과적으로, 고체 리튬 배터리에서는 높은 분극 및 낮은 활물질의 활용이 일반적이다. 따라서 경쟁력 있는 성능을 갖춘 고체 리튬 배터리를 실현하는 중요한 키는 전극과 전해질 사이에 안정적이고 밀접한 계면을 구축하는 데 달려 있다. 전극과 전해질의 직접적인 공소결은 양호한 계면 접촉을 얻는 간단한 방법으로 사용된다. 그러나, 필요한 고온 취급(> 600 °C)은 계면을 통한 이온의 상호 확산을 촉진하여, 전극과 고체 전해질 사이에 부반응을 유발하는데, 이는 소결되는 재료에 따라 전기화학적 성능에 해로울 수 있다. 소결 전에 Nb, LiNbO₂, BaTiO₃와 같은 버퍼층으로 캐소드 재료를 코팅하여 이러한 문제를 완화하는 것이 당업계에 제안되었다.

[0006] US2021/0083249A1은 2 중량%의 불화리튬을 첨가한 후 900°C 이상에서 소결하여 탄산리튬층으로 LLZO 입자를 코팅하는 것을 개시한다.

[0007] 본 발명의 목적은 개선된 복합 캐소드 재료, 특히 개선된 사이클링 성능과 같은 개선된 전기화학적 성능을 가진 복합 캐소드 재료를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 낮은 온도에서 소결이 가능한 복합 캐소드 재료를 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0008] 본 발명자들은 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP) 전해질 재료, 리튬 니켈-망간/코발트 산화물(예를 들어 NMC) 캐소드 재료 및 할로겐화리튬을 포함하는 복합 캐소드 재료를 제공함으로써 본 발명의 하나 이상의 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다. 첨부된 실시예에 나타내는 바와 같이, 선택된 전해질 및 캐소드 재료에 할로겐화리튬을 첨가하면 복합 캐소드 재료를 소결하지 않고도 전기화학적 성능(특히 사이클링 성능)을 크게 향상시킬 수 있음이 밝혀졌다. 또한 선택된 전해질 및 캐소드 재료에 할로겐화리튬을 첨가하면 매우 낮은 온도에서 이들 재료를 공소결할 수 있고, 놀랍게도 LATP/LAGP 또는 캐소드 재료의 저하가 제한적인 소결된 복합 캐소드 재료가 생성된다는 것이 밝혀졌다. 다르게 표현하면, 복합 캐소드 재료의 열안정성이 증가하여 복합 캐소드 재료가 저하되지 않고 소결을 위한 온도에 도달한다. 또한 할로겐화리튬이 첨가되어 소결 후에도 전기화학적 성능이 향상되는 것으로 밝혀졌다. 본원에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 맥락에서 할로겐화리튬의 첨가는 복합 캐소드의 열안정성을 향상시키는 것으로 밝혀졌다.

[0009] 따라서, 본 발명의 제1 측면에서 하기를 포함하는 고체 복합 캐소드 조성물이 제공된다:

[0010] · 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP)를 포함하는 세라

믹 산화물 전해질 재료;

- [0011] · Li, M, 및 O를 포함하며, M은 Ni, 및 Mn과 Co 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 전극 활물질; 및
- [0012] · LiX인 강화제로서 X가 할라이드인 강화제.
- [0013] 본 발명의 다른 측면에서, 하기 단계를 포함하는 복합 캐소드의 제조 방법이 제공된다:
- [0014] a) 적어도 하기 전구체를 제공하는 단계:
- [0015] · 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP)를 포함하는 세라믹 산화물 전해질 재료;
- [0016] · Li, M, 및 O를 포함하며, M은 Ni, 및 Mn과 Co 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 전극 활물질;
- [0017] · LiX인 강화제로서 X가 할라이드인 강화제; 및
- [0018] · 선택적으로 탄소계 전도 보조제;
- [0019] b) 단계 (a)에서 제공된 전구체를 포함하는 실질적으로 균질한 혼합물을 제조하는 단계; 및
- [0020] c) 선택적으로 단계 (b)의 혼합물을 소결하는 단계.
- [0021] 본 발명의 또 다른 측면에서, 결합제, 예컨대 중합체 결합제와 조합된, 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 전극이 제공된다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 측면에서, 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 전지가 제공된다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 측면에서, 전기화학 전지용 캐소드로서의 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료의 용도가 제공된다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면에서, 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 적어도 하나의 전기화학 전지, 예를 들어 본 발명에 따른 2개 이상의 전기화학 전지를 포함하는 배터리, 보다 구체적으로는 리튬-이온 배터리 또는 리튬 금속 배터리가 제공된다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 측면에서, 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 적어도 하나의 배터리 또는 적어도 하나의 전기화학 전지를 사용함으로써 자동차, 컴퓨터, 개인용 정보 단말기, 휴대폰, 시계, 캠코더, 디지털 카메라, 온도계, 계산기, 랩탑 BIOS, 통신 장비, 원격 자동차 잠금 장치, 및 고정식 적용, 예컨대 발전소용 에너지 저장 디바이스를 제조하거나 작동시키는 방법이 제공된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면에서, 자동차, 전기 모터에 의해 작동되는 자전거, 로봇, 항공기(예를 들어, 드론을 비롯한 무인 항공기), 선박, 위성 또는 고정식 에너지 저장소에서의, 본 발명의 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 전지의 용도가 제공된다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면에서, 복합 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 전지의 전기화학적 성능, 예컨대 사이클링 성능을 개선하기 위한 할로겐화리튬의 용도가 제공되며, 상기 복합 캐소드 재료는 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP) 전해질 재료 및 리튬 니켈-망간-코발트 산화물(NMC) 캐소드 재료를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 비교예 1, 2 및 4의 XRD 스펙트럼에 의해 입증된 NMC-LATP 혼합물의 온도에 따른 저하를 도시한 것이다. 도 2는 비교예 1-3의 NMC-LATP 혼합물의 사이클링 성능의 온도에 따른 저하를 도시한 것이다. 도 3은 비교예 1과 비교하여 실시예 5-7의 복합 캐소드 재료의 전기화학적 성능에 대한 불화리튬 첨가의 향상 효과를 도시한 것이다. 도 4는 비교예 2와 비교하여 실시예 8-10의 복합 캐소드 재료의 전기화학적 성능에 대한 불화리튬 첨가의 향상 효과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 하기 상세한 설명에서, 바람직한 실시양태는 본 발명의 실시를 가능하게 하기 위해 상세하게 설명된다. 본 발명

이 이러한 구체적인 바람직한 실시양태를 참조하여 설명되었지만, 본 발명은 이러한 바람직한 실시양태로 제한되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 그러나, 반대로, 본 발명은 하기 상세한 설명을 고려하여 명백해질 바와 같이 수많은 대안, 변형 및 등가물을 포함한다.

- [0030] 본 문서 전체에서 "복합 캐소드 재료" 및 "복합 캐소드 조성물"이라는 표현은 상호 교환적으로 사용된다.
- [0031] 본 출원에서 사용되는 "소결"이라는 표현은 고체 재료를 액화점까지 용융시키지 않고 열 및/또는 압력으로 처리하는 공정을 지칭한다.
- [0032] 본 발명의 제1 측면에서 하기를 포함하는 고체 복합 캐소드 조성물이 제공된다:
- [0033]
 - 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP)를 포함하는 세라믹 산화물 전해질 재료;
- [0034]
 - Li, M, 및 O를 포함하며, M은 Ni, 및 Mn과 Co 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 전극 활물질; 및
- [0035]
 - LiX인 강화제로서 X가 할라이드인 강화제.
- [0036] 본 발명의 고체 조성물은 바람직하게는 실질적으로 균질한 혼합물이다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 고체 조성물은 세라믹 산화물 전해질 재료, 전극 활물질 및 할로겐화리튬의 선택적으로 소결된 개별 입자를 포함하는 실질적으로 균질한 혼합물이다. 세라믹 산화물 전해질 재료, 전극 활물질 및 할로겐화리튬의 선택적으로 소결된 개별 입자를 포함하는 이러한 고체는 세라믹 산화물 전해질 재료, 전극 활물질 및 할로겐화리튬의 고체 입자들 간에 간단히 건식 블렌딩한 다음 선택적으로 혼합물을 소결하여 얻을 수 있다. 당업자는 소결이 단단한 고체-고체 계면 또는 세라믹 입자의 병합을 유발할 수 있지만 형성된 고체는 화합물 중 하나가 다른 화합물 중 하나에 코팅된 고체와는 실질적으로 상이하다는 것을 이해할 것이다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 적어도 강화제가 조성물 전체에 실질적으로 균질하게 분포된다.
- [0037] 본원에 언급되는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP)는 바람직하게는 화학식 $Li_{1+n}Al_nGe_n(PO_4)_n$ 의 LAGP이며, 여기에서 $0 < n < 1$, 바람직하게는 $0.2 < n < 0.8$, 보다 바람직하게는 $0.3 < n < 0.5$ 이다. 본 발명에 따르면, 본원에 언급되는 n은 에너지 분산 X선을 이용한 주사 전자 현미경(SEM-EDX) 분석에 의해 측정된다.
- [0038] 본원에 언급되는 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP)는 바람직하게는 화학식 $Li_{1+m}Al_mTi_{2-m}(PO_4)_3$ 의 LATP이며, 여기에서 $0 < m < 1$, 바람직하게는 $0.2 < m < 0.8$, 보다 바람직하게는 $0.3 < m < 0.5$ 이다. 본 발명에 따르면, 본원에 언급되는 m은 에너지 분산 X선을 이용한 주사 전자 현미경(SEM-EDX) 분석에 의해 측정된다.
- [0039] 세라믹 산화물 전해질 재료는 바람직하게는 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP), 보다 바람직하게는 화학식 $Li_{1+m}Al_mTi_{2-m}(PO_4)_3$ 의 LATP를 포함하며, 여기에서 $0 < m < 1$, 바람직하게는 $0.2 < m < 0.8$, 보다 바람직하게는 $0.3 < m < 0.5$ 이다. 본 발명에 따르면, 본원에 언급되는 m은 에너지 분산 X선을 이용한 주사 전자 현미경(SEM-EDX) 분석에 의해 측정된다.
- [0040] 세라믹 산화물 전해질 재료는 바람직하게는 선택적으로 도핑된 본원에 기술된 LATP 및/또는 LAGP로 이루어지고, 보다 바람직하게는 선택적으로 도핑된 LATP로 이루어진다. 일부 실시양태에서 LATP 및/또는 LAGP는 선택적으로 탄탈, 니오븀, 알루미늄, 인듐, 주석, 안티몬, 비스무트, 이트륨, 게르마늄, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 하프늄 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 도펀트로 도핑되었다. 도핑된 경우, 도펀트는 통상적으로 (LATP 및/또는 LAGP의 총 중량 기준) 2 중량% 미만, 바람직하게는 (LATP 및/또는 LAGP의 총 중량 기준) 1 중량% 미만의 양으로 존재한다. 세라믹 산화물 전해질 재료가 선택적으로 도핑된 본원에 기술된 LATP 및/또는 LAGP로 이루어진 실시양태에서, 고체 복합 캐소드 조성물이 전극 활물질 외에 추가 산화물 재료를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0041] 당업자가 이해하는 바와 같이, 본원에 고찰되는 Li, M, 및 O를 포함하는 전극 활물질은 양극 활물질로도 지칭되는 캐소드 활물질이다. 캐소드 극성은 전극 활물질을 포함하는 전기화학 전지의 작동 방식에 따라 양성 또는 음성일 수 있다. 전극 활물질은 바람직하게는 Li, M 및 O를 포함하며, 여기에서 M은 하기를 포함하고:
- [0042] - M에 대해 $55.0 \text{ mol}\% \leq x \leq 95.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 x의 Ni;
- [0043] - M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq y \leq 40.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 y의 Mn;
- [0044] - M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq z \leq 40.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 z의 Co;

- [0045] - M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq a \leq 2.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 a의 D로서, Li, Ni, Mn, Co, 및 0 이외의 적어도 하나의 원소인 D;
- [0046] - 여기에서 $x + y + z + a$ 는 $100.0 \text{ mol}\%$ 임;
- [0047] 바람직하게는 M은 하기를 포함한다:
- [0048] - M에 대해 $55.0 \text{ mol}\% \leq x \leq 80.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 x의 Ni;
- [0049] - M에 대해 $10.0 \text{ mol}\% \leq y \leq 30.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 y의 Mn;
- [0050] - M에 대해 $10.0 \text{ mol}\% \leq z \leq 30.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 z의 Co;
- [0051] - M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq a \leq 2.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 a의 D로서, Li, Ni, Mn, Co, 및 0 이외의 적어도 하나의 원소인 D;
- [0052] - 여기에서 $x + y + z + a$ 는 $100.0 \text{ mol}\%$ 임;
- [0053] 더욱 바람직하게는 M은 하기를 포함한다:
- [0054] - M에 대해 $55.0 \text{ mol}\% \leq x \leq 70.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 x의 Ni;
- [0055] - M에 대해 $15.0 \text{ mol}\% \leq y \leq 25.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 y의 Mn;
- [0056] - M에 대해 $15.0 \text{ mol}\% \leq z \leq 25.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 z의 Co;
- [0057] - M에 대해 $0.0 \text{ mol}\% \leq a \leq 2.0 \text{ mol}\%$ 인 함량 a의 D로서, Li, Ni, Mn, Co, 및 0 이외의 적어도 하나의 원소인 D;
- [0058] - 여기에서 $x + y + z + a$ 는 $100.0 \text{ mol}\%$ 임.
- [0059] 특히 바람직한 일부 실시양태에서, x는 약 $60 \text{ mol}\%$, y는 약 $20 \text{ mol}\%$, z는 약 $20 \text{ mol}\%$ 이다.
- [0060] 특히 바람직한 일부 실시예에서 $a = 0.0 \text{ mol}\%$ 이다.
- [0061] 본 발명에 따르면, 본원에 언급되는 x, y, z, 및 a는 유도 결합 플라즈마 - 광학 방출 분광법(ICP-OES)에 의해 측정된다.
- [0062] 특히 바람직한 실시양태에서, 본원에 기술된 전극 활물질은 본 발명의 복합 캐소드 재료에 포함된 유일한 전극 활물질이다.
- [0063] 강화제가 불화리튬(LiF)을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 첨부된 실시예에 나타난 바와 같이, 소결 전후에 LiF와 함께 선택된 전해질 재료 및 전극 활물질을 사용하여 뛰어난 전기화학적 결과를 얻었다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 강화제는 LiX이며 여기에서 X는 할라이드이고 X의 적어도 $50 \text{ mol}\%$ 가 F를 나타내고, 바람직하게는 X의 적어도 $80 \text{ mol}\%$ 가 F를 나타내고, 가장 바람직하게는 X가 F를 나타낸다(강화제는 불화리튬(LiF)으로 이루어짐).
- [0064] 통상적으로, 강화제는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 $0.5 \text{ 중량}\%$ 의 양으로 존재한다. 예를 들어, 강화제는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 $0.8 \text{ 중량}\%$, (조성물의 총 중량 기준) 적어도 $1.2 \text{ 중량}\%$, 또는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 $1.5 \text{ 중량}\%$ 의 양으로 존재할 수 있다. 첨부된 실시예에 나타난 바와 같이, 이러한 낮은 농도에서도 강화제는 소결 전후의 전기화학적 특성을 상당히 향상시킨다. 본 발명자들은 강화제가 놀랍게도 높은 비율로 사용되는 경우 유익한 효과가 현저히 더 증가한다는 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 강화제는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 $4 \text{ 중량}\%$, 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 $4.5 \text{ 중량}\%$ 의 양으로 존재한다. 본 발명의 매우 바람직한 실시양태에 따르면, 강화제는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 $7 \text{ 중량}\%$, 보다 바람직하게는 적어도 $8 \text{ 중량}\%$ 의 양으로 존재한다. 강화제는 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) $25 \text{ 중량}\%$ 미만, 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) $20 \text{ 중량}\%$ 미만, 가장 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) $14 \text{ 중량}\%$ 미만의 양으로 존재한다.
- [0065] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 전극 활물질 대 세라믹 산화물 전해질 재료의 비(w/w)는 적어도 1:1, 바람직하게는 적어도 1.5:1, 더 바람직하게는 적어도 1.8:1, 가장 바람직하게는 적어도 2:1이다. 상기 비는 바람직하게는 8:1 미만, 바람직하게는 6:1 미만, 더 바람직하게는 3:1 미만, 가장 바람직하게는 2.5:1 미만이다.
- [0066] 본 발명의 복합 캐소드 재료의 선택적이지만 매우 바람직한 추가 성분은 전도 보조제, 특히 탄소계 전도 보조제

이다. 본 발명자들은 이러한 탄소계 전도 보조제를 함유하는 복합 캐소드 조성물을 소결할 경우 탄소계 전도 보조제가 상당한 산화(및 관련 기능 손실)를 나타낸다는 것을 발견하였다. 본 발명에 따른 강화제를 포함하는 배합물은 이러한 문제를 극복하는데, 낮은 온도에서의 소결을 허용하여 탄소 산화를 포함하는 성분 사이의 반응성을 제한하기 때문이다. 탄소계 전도 보조제는 임의의 탄소가 풍부한 물질, 예컨대 적어도 95 중량%의 탄소를 포함하는 임의의 물질, 바람직하게는 적어도 99 중량%의 탄소를 포함하는 임의의 물질일 수 있다. 적합한 물질의 예는 그래파이트, 카본 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 이들의 조합이다. 본 발명자들이 본 발명의 고체 복합 캐소드 조성물에 사용시 다른 탄소계 전도 보조제에 비해 개선된 전기화학적 성능을 나타내는 것으로 밝혀낸 매우 바람직한 탄소계 전도 보조제는 카본 블랙이다. 카본 블랙은 당업자에게 공지되어 있으며, 아세틸렌 블랙 또는 수퍼 C65와 같은 변형예를 포함한다.

[0067] 바람직한 실시양태에서, 본원에 기술된 탄소계 전도 보조제는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 적어도 0.5 중량%, 바람직하게는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 적어도 1 중량%, 보다 바람직하게는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 적어도 3 중량%의 양으로 본 발명의 고체 복합 캐소드 조성물에 존재한다. 통상적으로, 탄소계 전도 보조제는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 12 중량% 미만, 바람직하게는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 9 중량% 미만, 보다 바람직하게는 (세라믹 산화물 전해질 재료 및 전극 활물질의 합산 중량 기준) 7 중량% 미만의 양으로 존재한다.

[0068] 일반적으로, 세라믹 산화물 전해질 재료, 전극 활물질, 강화제 및 선택적인 탄소계 전도 보조제의 합산량이 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 90 중량%, 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 95 중량%, 보다 바람직하게는 (조성물의 총 중량 기준) 적어도 98 중량%인 것이 바람직하다. 일부 실시양태에서, 고체 복합 캐소드 조성물은 세라믹 산화물 전해질 재료, 전극 활물질, 강화제 및 선택적인 탄소계 전도 보조제로 실질적으로 이루어진다.

[0069] 본 발명의 매우 바람직한 실시양태에서, 고체 복합 캐소드 조성물은 소결되었다. 특히 바람직한 실시예에서, 재료는 600°C 미만, 바람직하게는 500°C 미만, 보다 바람직하게는 450°C 미만의 온도에서 소결되었다. 특히 바람직한 실시양태에서, 재료는 200°C 초과, 바람직하게는 300°C 초과, 보다 바람직하게는 350°C 초과, 온도에서 소결되었다. 특히 바람직한 실시양태에서, 재료는 200°C 내지 600°C 범위, 바람직하게는 300°C 내지 500°C 범위, 보다 바람직하게는 350°C 내지 450°C 범위의 온도에서 소결되었다. 재료가 200°C 초과, 온도에서 적용되는 총 시간은 바람직하게는 5분 내지 48시간 범위 이내, 바람직하게는 10분 내지 24시간 범위 이내, 보다 바람직하게는 30분 내지 10시간 범위 이내이다. 소결은 선택적으로 재료를 높은 압력, 예를 들어 적어도 0.1 GPa 또는 적어도 0.5 GPa의 압력에 적용하면서 수행된다. 일부 실시양태에서 입자 분열을 방지하면서 높은 압축률을 달성하기 위해, 재료를 1 내지 5 GPa, 바람직하게는 1 내지 3 GPa의 범위 내의 높은 압력에 적용하면서 소결을 수행하였다. 본원에 기술된 어떠한 실시양태에서도, 고체 복합 캐소드 조성물이 불활성 분위기 또는 공기, 바람직하게는 공기 하에서 소결되는 것이 바람직하다. 어떠한 이론에도 얽매이지 않고, 높은 소결 온도에서의 재료의 열화를 감안할 때, 본 발명자들은 다양한 온도에서 온도-시간 교정 곡선을 구축하고 각 곡선에 대해 다양한 시점을 샘플링하여 다양한 온도와 기간에서 재료의 연관된 X선 회절 스펙트럼을 결정하고, 분석할 재료의 X선 회절 스펙트럼을 교정 곡선에 기록된 X선 회절 스펙트럼과 비교함으로써 조성물이 소결에 적용되는 온도 및 기간을 최종 제품으로부터 유도할 수 있다고 여겼다.

[0070] 본원에 제공된 고체 복합 캐소드 조성물은 비 A가 2.3 미만으로 제공되며, 여기에서

[0071] $A = (DC_{C/20}) / (DC_{1C})$ 이고,

[0072] 상기 식에서 비 A는 코인 셀에서 C/20, C/10, C/5, C/2 및 1C의 각 충방전율(C-rate)로 5회의 완전 방전 사이클을 이 순서대로 연속적으로 수행함으로써 결정되고,

[0073] $DC_{C/20}$ 은 C/20의 충방전율에서 결정된 mAh/g로 표현되는 제1 방전 용량이고,

[0074] DC_{1C} 은 1C의 충방전율에서 결정된 mAh/g로 표현되는 제1 방전 용량이다. 비 A는 바람직하게는 1.5 내지 2.5 범위 내, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.2 범위 내, 가장 바람직하게는 1.5 내지 1.9 범위 내에 있다. 비 A는 바람직하게는 어셈블리 직후(노화 없이), 바람직하게는 2.7 내지 4.3 V, 바람직하게는 2.9 내지 3.1 V에서 예를 들어 TOYO 배터리 사이클러를 이용하여 결정된다. 바람직하게는, 고체 캐소드 조성물과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 90:10의 비로 혼합하여 1.4 내지 1.6 mL N-메틸-2-피롤리돈 용매(NMP) 용매 중 400 mg의 총 중량을 얻고, 형성된 슬러리를 알루미늄 포일 상에서 닥터 블레이드를 사용하여 300 μm의 습윤 두께로 테이프 캐스팅

하고, 동적 진공 하에서 80°C에서 라미네이트를 밤새 건조하고, 이어서 면적 용량(mAh/cm²)이 0.3 내지 0.45 mAh/cm² 범위로 유지되는 방식으로 선택된 직경을 갖는 디스크에 건조된 라미네이트를 편칭하며, 2 내지 3 mg/cm²에 상응하는 복합 캐소드 재료를 로딩하고, 0.1 내지 0.3 MPa의 단축 압력으로 디스크를 치밀화하고, 120 °C에서 밤새 건조한 후 전해질로서의 EC-DMC(에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트 3:7) 중 리튬 금속 애노드 및 LiPF₆ 1M과 셀 어셈블리함으로써 제조된 코인 셀에서 비 A를 측정한다.

- [0075] 본 발명의 다른 측면에서, 복합 캐소드 조성물을 제조하기 위한, 바람직하게는 본원에 앞서 기술된 조성물을 제조하기 위한 방법이 제공되며, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0076] a) 적어도 하기 전구체를 제공하는 단계:
 - [0077] · 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP)를 포함하는 세라믹 산화물 재료;
 - [0078] · Li, M, 및 O를 포함하며, M은 Ni, 및 Mn과 Co 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 전극 활물질;
 - [0079] · LiX인 강화제로서 X가 할라이드인 강화제; 및
 - [0080] · 선택적으로 탄소계 전도 보조제;
- [0081] b) 단계 (a)에서 제공된 전구체를 포함하는 실질적으로 균질한 혼합물을 제조하는 단계; 및
- [0082] c) 선택적으로 단계 (b)의 혼합물을 소결하는 단계.
- [0083] 복합 캐소드 조성물, 특히 복합 캐소드 조성물의 맥락에서 본원에 설명된 세라믹 산화물 재료, 전극 활물질, 강화제 및 탄소계 전도 보조제의 아이덴티티 및 (상대적) 양의 바람직한 실시양태는 본원에 기술된 복합 캐소드 조성물의 제조 방법에 동일하게 적용 가능하다.
- [0084] 단계 (b)는 바람직하게는 건식 블렌딩 단계이며, 간단한 막자와 막자사발, 리본 믹서, 회전식 드럼, 쟁기날 믹서, 패들 믹서, 원뿔형 스크류 믹서 등과 같은 당업자에게 알려진 임의의 적합한 수단을 사용하여 수행할 수 있다. 단계 (b)는 또한 예를 들어 볼 밀링, 해머 밀링, 핀 밀링 등을 사용하여 단계 (a)에서 제공된 전구체 중 1 종 이상의 크기를 감소시키거나 분쇄하는 것을 포함할 수 있다.
- [0085] 단계 (b)는 단계 (a)에서 제공된 전구체의 하위 집합을 혼합하는 첫 번째 단계와, 그 다음에 단계 (a)에서 제공된 나머지 전구체를 추가하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0086] 단계 (c)는 바람직하게는 600°C 미만, 바람직하게는 500°C 미만, 보다 바람직하게는 450°C 미만의 온도에서 소결하는 것을 포함한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 재료는 200°C 초과, 바람직하게는 300°C 초과, 보다 바람직하게는 350°C 초과와 온도에서 소결되었다. 특히 바람직한 실시양태에서, 재료는 200°C 내지 600°C 범위, 바람직하게는 300°C 내지 500°C 범위, 보다 바람직하게는 350°C 내지 450°C 범위의 온도에서 소결되었다. 재료가 200°C 초과와 온도에 적용되는 총 시간은 바람직하게는 5분 내지 48시간 범위 이내, 바람직하게는 10분 내지 24시간 범위 이내, 보다 바람직하게는 30분 내지 10시간 범위 이내이다. 소결은 선택적으로 재료를 높은 압력, 예를 들어 적어도 0.1 GPa 또는 적어도 0.5 GPa의 압력에 적용하면서 수행된다. 일부 실시양태에서 입자 분열을 방지하면서 충분한 압축률을 보장하기 위해, 재료를 1 내지 3 GPa, 바람직하게는 1 내지 5 GPa의 범위 내의 높은 압력에 적용하면서 소결을 수행한다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 측면에서, 본 발명의 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 전극이 제공된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 전극은 결합체, 예컨대 중합체 결합체와 조합된 본 발명의 고체 복합 캐소드 재료를 포함한다. 결합체는 특별히 제한되지 않으며, 폴리이미드(PI), 폴리비닐리덴 클로라이드(PVdC), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 등과 같은 임의의 적합한 중합체 결합체일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 또 다른 측면에서, 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 전지가 제공된다.
- [0089] 본 발명의 또 다른 측면에서, 전기화학 전지용 캐소드로서의 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료의 용도가 제공된다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 측면에서, 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 적어도 하나의 전기화학 전지, 예를 들어 본 발명에 따른 2개 이상의 전기화학 전지를 포함하는 배터리, 보다 구체적으로는 리튬-이온 배터리를

또는 리튬 금속 배터리가 제공된다.

[0091] 본 발명의 또 다른 측면에서, 본원에 기술된 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 적어도 하나의 배터리 또는 적어도 하나의 전기화학 전지를 사용함으로써 자동차, 컴퓨터, 개인용 정보 단말기, 휴대폰, 시계, 캠코더, 디지털 카메라, 온도계, 계산기, 랩탑 BIOS, 통신 장비, 원격 자동차 잠금 장치, 및 고정식 적용, 예컨대 발전소용 에너지 저장 디바이스를 제조하거나 작동시키는 방법이 제공된다.

[0092] 본 발명의 또 다른 측면에서, 자동차, 전기 모터에 의해 작동되는 자전거, 로봇, 항공기(예를 들어, 드론을 비롯한 무인 항공기), 선박, 위성 또는 고정식 에너지 저장소에서의 본 발명의 고체 복합 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 전지의 용도가 제공된다.

[0093] 본 발명의 또 다른 측면에서, 복합 캐소드 재료를 포함하는 전기화학 전지의 전기화학적 성능, 예컨대 사이클링 성능을 개선하기 위한 할로겐화리튬의 용도가 제공되며, 상기 복합 캐소드 재료 세라믹 산화물 전해질 재료는 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(LATP) 및/또는 리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트(LAGP); Li, M, 및 O를 포함하며 M은 Ni, 및 Mn과 Co 중 하나 또는 둘 다를 포함하는 전극 활물질; 및 선택적으로 탄소계 전도 보조제를 포함한다. 복합 캐소드 조성물, 특히 복합 캐소드 조성물의 맥락에서 본원에 설명된 세라믹 산화물 재료, 전극 활물질, 강화제 및 탄소계 전도 보조제의 아이덴티티 및 (상대적) 양의 바람직한 실시양태는 본원에 기술된 할로겐화리튬의 용도에 동일하게 적용 가능하다.

[0094] **실시예**

[0095] I. 복합 캐소드 재료의 제조

[0096] 하기 순서로 하기 출발 재료를 사용하여 2 g의 배치에서 본 발명에 따른 복합 캐소드 재료를 제조하였다: NMC(LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂, 제조업체의 사양에 따름), LiF(99.98%(금속 기준)), 카본 블랙(아세틸렌 블랙 - KetjenBlack®) 및 LATP(Li_{1+m}Al_mTi_{2-m}(PO₄)₃, SEM-EDX에 따르면 0.3 < m < 0.5). 글로브박스(O₂ < 1 ppm 및 H₂O < 1 ppm)에서, 적정량의 출발 물질을 칭량하고 마노 막자사발과 막자를 이용하여 혼합하였다. 제어된 분위기 하에서 유사한 가열 조건 하에서 사전 교정된 GAF(Muffle) 퍼니스에서 복합물을 열처리하였다. 샘플을 1°C/min의 가열 속도로 가열하고 이어서 소결 온도에서 1시간 동안 유지하고(압력 상승 없음) 실온으로 다시 냉각하였다. 모든 샘플을 덮개가 개방된 30 mL 알루미늄(Al₂O₃) 도가니에서 가열하였다. 글로브박스와 퍼니스 사이의 샘플의 이동 시간을 제어하여 주변 환경에 노출되는 것을 방지하였다. 또한, 열처리 후, 샘플을 120 내지 150°C 범위의 온도에서 글로브박스로 옮겨 습기 흡수를 방지하였다.

[0097] 대조군 재료를 LiF 없이 동일한 방식으로 제조하였다.

[0098] NMC, LATP 및 카본 블랙을 항상 각각 65:30:05의 비(w/w)로 사용하였다. LiF를 (NMC, LATP 및 카본 블랙의 합산 중량 기준) 0, 2, 5 및 10 중량%의 양으로 첨가하였다. 다시 말해, 아래 표에 나타낸 바와 같이 LiF를 각각 0:100, 2:100, 5:100 및 10:100의 (LiF):(NMC+LATP+카본 블랙) 비(w/w)로 첨가하였다. 또한 Virgin NMC(소결되지 않음, 순수)를 X선 회절 스펙트럼의 기준으로 사용하였다.

	NMC (중량부)	LATP (중량부)	카본 블랙 (중량부)	LiF (중량부)	소결 (온도, °C)
비교예 1	65	30	5	0	아니오
비교예 2	65	30	5	0	예 (400)
비교예 3	65	30	5	0	예 (470)
비교예 4	65	30	5	0	예 (500)
실시예 5	65	30	5	2	아니오
실시예 6	65	30	5	5	아니오
실시예 7	65	30	5	10	아니오
실시예 8	65	30	5	2	예 (400)
실시예 9	65	30	5	5	예 (400)
실시예 10	65	30	5	10	예 (400)

[0099]

[0100]

II. 전극 제조

[0101]

1.4 내지 1.6 ml의 N-메틸-2-피롤리돈 용매(NMP) 용매 중 90:10 비의 비교예 1-4 및 실시예 5-10과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 복합 캐소드 재료의 슬러리를 400 mg의 양으로 제조하였다. PVDF를 자기 교반기를 이용하여 2시간 동안 NMP 용매에 용해시키고 그 후 복합 캐소드 재료를 첨가하고 밤새 교반을 계속하였다. 닥터 블레이드를 사용하여 300 μm의 습윤 두께로 알루미늄 포일에 슬러리를 테이프 캐스팅하였다. 라미네이트를 동적 진공 하에서 80°C에서 밤새 건조하였다. 건조된 라미네이트를 디스크로 펀칭하고, 면적 용량(mAh/cm²)이 0.3 내지 0.45 mAh/cm²로 유지되는 방식으로 직경을 선택하였으며, 이 때 캐소드 활물질 로딩은 2 내지 3 mg/cm²에 해당한다. 디스크를 0.1 내지 0.3 MPa의 단축 압력으로 밀도를 높이고 셀 어셈블리 전에 120°C에서 밤새 건조하였다. 모든 공정을 건조실(이슬점 대략 37°C)에서 수행하였다.

[0102]

III. 전기화학적 특성의 결정

[0103]

2032 코인 셀을 이전 섹션에 기술된 바와 같이 제조된 복합 캐소드 디스크, 리튬 금속 애노드 및 전해질로서의 EC-DMC(에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트 3:7) 중 LiPF₆ 1M과 어셈블리하였다. 셀 어셈블리 직후(에이징 없이) TOYO 배터리 사이클러를 이용한 사이클링 성능 시험과 함께 2.7 내지 4.3 V에서 코인 셀을 정전류 방식으로 충전-방전시켰다.

[0104]

사이클링 프로토콜은 각각 충방전을 C/20, C/10, C/5, C/2 1C에서 5 회 사이클 및 이어서 C/10에서 100 회 사이클로 이루어졌다. 용량 값은 활물질(NMC)의 중량에 대해 표준화되고, 결과는 재현성으로 확인되었다. 유리 섬유를 분리막으로 사용하였다.

[0105]

IV. X선 회절 스펙트럼의 결정

[0106]

Co 방사선(λ: Kα1 = 1.78897 Å, Kα2 = 1.79285 Å)을 사용하는 LYNXEYE XE-T 검출기가 장착된 BRUKER D8 Endeavor X선 회절계로 XRD 측정을 수행하였다. 샘플은 0.016°의 단계 크기와 19.20초/단계의 총 시간으로 10° 내지 130°의 2θ 범위에서 측정되었다. 구소 홀더를 사용하여 제한적인 샘플의 수량으로 인한 일반 홀더의 비정질 백그라운드 방지하였다. 백그라운드 제거와 Kα2 스트리핑(비단색 광원에서 발생하는 더블릿을 방지하기 위함) 후에 피크 비교를 얻었다. 비교를 위해 고려된 피크는 NMC의 (101), (012), (006) 및 (104)였으며, 이들 주변에서 결정 구조 전이가 관찰되었다. 강도는 2θ=52°에서 NMC의 (104) 피크로 정규화되었다.

[0107]

V. 결과

[0108]

도 1은 비교예 2 및 4의 XRD 스펙트럼에 의해 입증된 NMC-LATP 혼합물의 온도에 따른 저하를 도시한 것이다. 비교예 4의 복합 캐소드 재료(500°C에서 처리됨)가 상당히 악화되었음을 관찰할 수 있다.

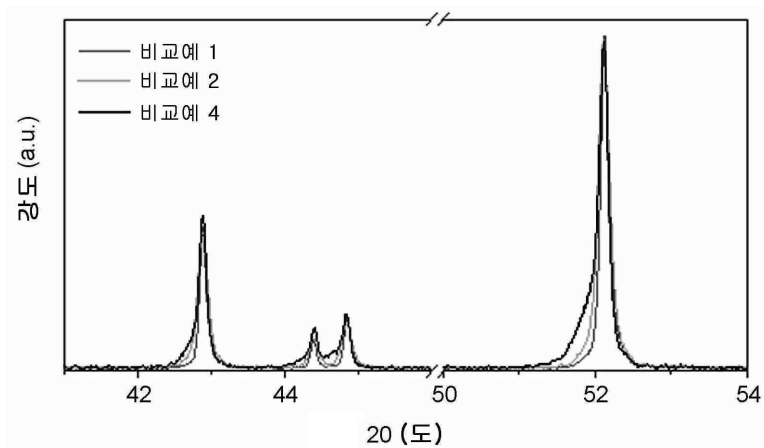
[0109] 도 2는 비교예 1-3의 NMC-LATP 혼합물의 사이클링 성능의 온도에 따른 저하를 도시한 것이다. 비교예 2의 복합 캐소드 재료(400℃에서 처리됨)는 이미 성능이 상당히 약화되었고, 비교예 3의 복합 캐소드 재료(470℃에서 처리됨)는 더 이상 기능하지 않음을 관찰할 수 있다.

[0110] 도 3은 비교예 1과 비교하여 실시예 5-7의 복합 캐소드 재료의 전기화학적 성능에 대한 불화리튬 첨가의 향상 효과를 도시한 것이다. 전기화학적 성능은 소결 전에도 향상되며, 높은 충방전율에서 특히 향상된다.

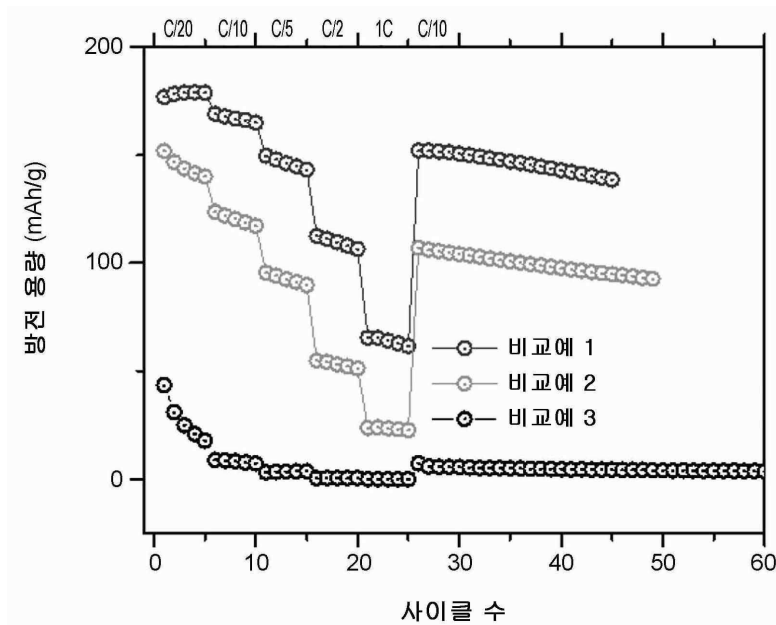
[0111] 도 4는 비교예 2와 비교하여 실시예 8-10의 복합 캐소드 재료의 전기화학적 성능에 대한 불화리튬 첨가의 향상 효과를 도시한 것이다. 전기화학적 성능은 높은 충방전율 및 높은 LiF 로딩에서 특히 향상된다.

도면

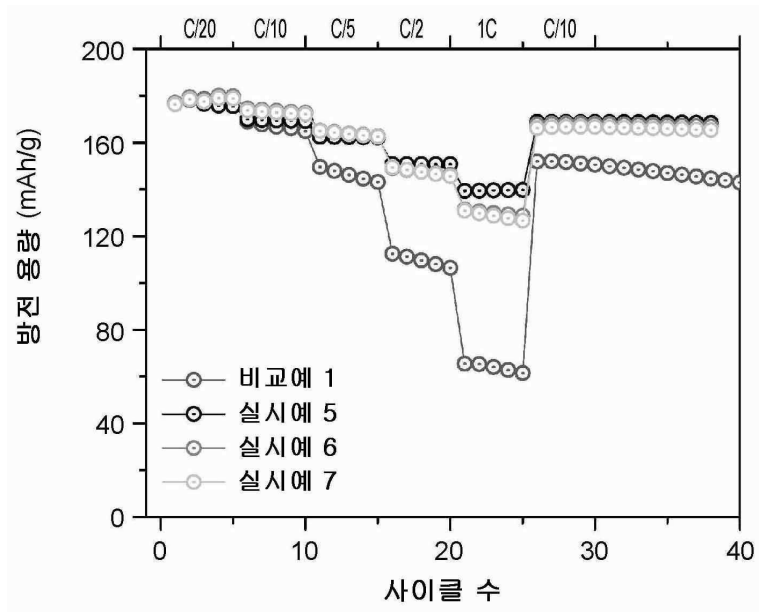
도면1



도면2



도면3



도면4

