



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월19일
(11) 등록번호 10-1107423
(24) 등록일자 2012년01월11일

(51) Int. Cl.
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2004-7015673
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월27일
심사청구일자 2008년03월26일
(85) 번역문제출일자 2004년10월01일
(65) 공개번호 10-2004-0111470
(43) 공개일자 2004년12월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/009634
(87) 국제공개번호 WO 2003/085757
국제공개일자 2003년10월16일
(30) 우선권주장
10/116,276 2002년04월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000036230 A
KR1020010110685 A
전체 청구항 수 : 총 43 항

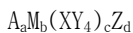
(73) 특허권자
발렌스 테크놀로지, 인코포레이티드
미국 89119 네바다주 라스 베가스 스위트 에이
이. 마울 애비뉴 1889
(72) 발명자
퓨그, 제임스
미국 플로리다주 33810 레이크랜드 세넨더 크레센
트 4851
사이드, 엠., 야지드
미국 네바다주 89074 헨더슨, 데이비 메도우 테라
스 16
후앙, 하이타오
미국 네바다주 89012 헨더슨 아파트먼트 614
에스. 그린 밸리 파크웨이 595
(74) 대리인
장수길, 김영

심사관 : 박진

(54) 알칼리/전이금속 인산염 및 바람직한 전해질을 포함하는 전지

(57) 요약

본 발명은 (a) 하기 화학식의 전극 활물질을 포함하는 제1 전극,



(상기 식에서, 이

(i) A는 Li, Na, K 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 < a \leq 9$ 이며;

(ii) M은 더 높은 원자가 상태로 산화될 수 있는 하나 이상의 금속을 포함하는, 하나 이상의 금속이고, $1 \leq b \leq 3$ 이며;

(iii) XY_4 는 $X'O_{4-x}Y'_x$, $X'O_{4-y}Y'_{2y}$, $X''S_4$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 X'는 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X''는 P, As, Sb, Si, Ge, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Y'는 할로젠, S, N 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; $0 \leq x < 3$ 이고; $0 < y \leq 2$ 이고; $0 < c \leq 3$ 이며;

(iv) Z는 OH, 할로젠 또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq d \leq 6$ 이며; M, XY_4 , Z, a, b, c, d, x 및 y는 상기 화합물의 전기적 중성을 유지하도록 선택된다);

(b) 상기 제1전극과 대극(counter-electrode)인 제2 전극, 및

(c) 시클릭 에스테르, 및 알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 카보네이트의 혼합물을 포함하는 전해질

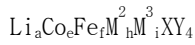
을 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

바람직하게는, M은 적어도 하나의 비전이금속을 추가로 포함한다. 바람직한 태양에서, c=1인 경우 올리바인 구조를 갖는 것들을 포함하고, c=3인 경우 NASICON 구조를 갖는 것들을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하기 화학식의 활물질을 포함하는 제1 전극,



(여기서,

(i) $0 < a \leq 2$, $e > 0$ 및 $f > 0$ 이고,

(ii) M^2 는 하나 이상의 +2 산화상태의 비전이금속이고, $h > 0$ 이고,

(iii) M^3 은 하나 이상의 +3 산화상태의 비전이금속이고, $0.01 \leq i \leq 0.02$ 이고,

(iv) XY_4 는 $\text{X}'\text{O}_{4-x}\text{Y}'_x$, $\text{X}'\text{O}_{4-y}\text{Y}'_{2y}$, $\text{X}''\text{S}_4$ 및 이의 조합에서 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 X' 는 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, X'' 는 P, As, Sb, Si, Ge, V 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, Y' 는 할로젠, S, N 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \leq x < 3$ 및 $0 < y \leq 2$ 이고,

여기서, $0 < (e+f+h+i) < 2$ 이고, M^2 , M^3 , XY_4 , a , e , f , h , i , x 및 y 는 상기 활물질이 전기중성도를 유지하도록 선택된다),

(b) 상기 제1 전극과 대극인 제2 전극, 및

(c) 전해질

을 포함하는 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, M^3 이 B, Al, Ga, In 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, $0.01 \leq h \leq 0.2$ 인 전지.

청구항 6

제5항에 있어서, M^2 가 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 7

제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, XY_4 가 PO_4 인 전지.

청구항 8

제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, XY_4 가 $\text{PO}_{4-x}\text{F}_x$ 이고 $0 < x \leq 1$ 인 전지.

청구항 9

제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 전해질이 알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 카보네이트, 및 시클릭 에스테르의 혼합물을 포함하는 것인 전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 카보네이트가 5 내지 8 원자의 고리 크기를 갖는 알킬렌 카보네이트이고, 하나 이상의 탄소 원자상에서 C₁-C₆ 알킬로 치환된 또는 비치환된 것인 전지.

청구항 11

제10항에 있어서, 알킬렌 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 1,3-프로필렌 카보네이트, 1,4-부틸렌 카보네이트, 1,5-펜틸렌 카보네이트, 1,2-프로필렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 12

제9항에 있어서, 카보네이트가 하나 이상의 탄소 원자상에서 C₁-C₄ 알킬로 치환된 또는 비치환된 C₁-C₆ 알킬 카보네이트인 전지.

청구항 13

제12항에 있어서, 알킬 카보네이트가 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 14

제9항에 있어서, 시클릭 에스테르가 4 내지 7 원자의 고리 크기를 갖고, 하나 이상의 탄소 원자상에서 저급 알킬기로 치환된 또는 비치환된 것인 전지.

청구항 15

제14항에 있어서, 시클릭 에스테르가 치환된 또는 비치환된 β-프로피오락톤, 치환된 또는 비치환된 γ-부티로락톤, 치환된 또는 비치환된 δ-발레로락톤, 치환된 또는 비치환된 ε-카프로락톤 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 16

제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 전극이 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 탄소, 그라파이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 인터칼레이션(intercalation) 물질을 포함하는 것인 전지.

청구항 17

(a) 하기 화학식의 활물질을 포함하는 제1 전극,



(여기서,

(i) $0 < a \leq 2$, $e > 0$ 및 $f > 0$ 이고,

(ii) M^2 는 하나 이상의 +2 산화상태의 비전이금속이고, $0.01 \leq h \leq 0.2$ 이고,

(iii) M^3 은 하나 이상의 +3 산화상태의 비전이금속이고, $i \geq 0$ 이고,

(iv) XY₄는 X'O_{4-x}Y'_x, X'O_{4-y}Y'_{2y}, X"S₄ 및 이의 조합에서 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 X'는 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, X"는 P, As, Sb, Si, Ge, V 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, Y'는 할로젠, S, N 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \leq x < 3$ 및 $0 < y \leq 2$ 이고,

여기서, $0 < (e+f+h+i) \leq 2$ 이고, M^2 , M^3 , XY_4 , a, e, f, h, i, x 및 y는 상기 활물질이 전기중성도를 유지하도록 선택된다),

(b) 상기 제1 전극과 대극인 제2 전극, 및

(c) 전해질

을 포함하는 전지.

청구항 18

제17항에 있어서, M^2 가 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제17항에 있어서, $0.01 \leq i \leq 0.2$ 인 전지.

청구항 22

제21항에 있어서, M^3 이 B, Al, Ga, In 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 23

제17항, 제18항, 제21항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, XY_4 가 PO_4 인 전지.

청구항 24

제17항, 제18항, 제21항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, XY_4 가 $PO_{4-x}F_x$ 이고 $0 < x \leq 1$ 인 전지.

청구항 25

제17항, 제18항, 제21항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 전해질이 알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 카보네이트, 및 시클릭 에스테르의 혼합물을 포함하는 것인 전지.

청구항 26

제25항에 있어서, 카보네이트가 5 내지 8 원자의 고리 크기를 갖는 알킬렌 카보네이트이고, 하나 이상의 탄소 원자상에서 C_1-C_6 알킬로 치환된 또는 비치환된 것인 전지.

청구항 27

제26항에 있어서, 알킬렌 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 1,3-프로필렌 카보네이트, 1,4-부틸렌 카보네이트, 1,5-펜틸렌 카보네이트, 1,2-프로필렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 28

제25항에 있어서, 카보네이트가 하나 이상의 탄소 원자상에서 C_1-C_4 알킬로 치환된 또는 비치환된 C_1-C_6 알킬 카보네이트인 전지.

청구항 29

제28항에 있어서, 알킬 카보네이트가 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 30

제25항에 있어서, 시클릭 에스테르가 4 내지 7 원자의 고리 크기를 갖고, 하나 이상의 탄소 원자상에서 저급 알킬기로 치환된 또는 비치환된 것인 전지.

청구항 31

제30항에 있어서, 시클릭 에스테르가 치환된 또는 비치환된 β -프로피오락톤, 치환된 또는 비치환된 γ -부티로락톤, 치환된 또는 비치환된 δ -발레로락톤, 치환된 또는 비치환된 ϵ -카프로락톤 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 32

제17항, 제18항, 제21항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 전극이 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 탄소, 그래파이트 및 이의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 인터칼레이션 물질을 포함하는 것인 전지.

청구항 33

(a) 하기 화학식의 활물질을 포함하는 제1 전극,



(여기서,

(i) $0 < a \leq 2$, $e > 0$ 및 $f > 0$ 이고,

(ii) M^2 는 하나 이상의 +2 산화상태의 비전이금속이고, $h \geq 0$ 이고,

(iii) M^3 은 하나 이상의 +3 산화상태의 비전이금속이고, $i \geq 0$ 이고,

(iv) XY_4 는 $\text{X}'\text{O}_{4-x}\text{Y}'_x$, $\text{X}'\text{O}_{4-y}\text{Y}'_{2y}$, $\text{X}''\text{S}_4$ 및 이의 조합에서 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 X' 는 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, X'' 는 P, As, Sb, Si, Ge, V 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, Y' 는 할로젠, S, N 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \leq x < 3$ 및 $0 < y \leq 2$ 이고,

여기서, $0 < (e+f+h+i) \leq 2$ 이고, M^2 , M^3 , XY_4 , a , e , f , h , i , x 및 y 는 상기 활물질이 전기중성도를 유지하도록 선택된다),

(b) 상기 제1 전극과 대극인 제2 전극, 및

(c) 전해질

을 포함하는 전지.

청구항 34

삭제

청구항 35

제33항에 있어서, $0.01 \leq h \leq 0.2$ 인 전지.

청구항 36

제35항에 있어서, M^2 가 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 37

제33항에 있어서, $0.01 \leq i \leq 0.2$ 인 전지.

청구항 38

제37항에 있어서, M^3 이 B, Al, Ga, In 및 i 의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 39

제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, XY_4 가 PO_4 인 전지.

청구항 40

제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, XY_4 가 $PO_{4-x}F_x$ 이고 $0 < x \leq 1$ 인 전지.

청구항 41

제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 전해질이 알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 카보네이트, 및 시클릭 에스테르의 혼합물을 포함하는 것인 전지.

청구항 42

제41항에 있어서, 카보네이트가 5 내지 8 원자의 고리 크기를 갖는 알킬렌 카보네이트이고, 하나 이상의 탄소 원자상에서 C_1-C_6 알킬로 치환된 또는 비치환된 것인 전지.

청구항 43

제42항에 있어서, 알킬렌 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 1,3-프로필렌 카보네이트, 1,4-부틸렌 카보네이트, 1,5-펜틸렌 카보네이트, 1,2-프로필렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 44

제41항에 있어서, 카보네이트가 하나 이상의 탄소 원자상에서 C_1-C_4 알킬로 치환된 또는 비치환된 C_1-C_6 알킬 카보네이트인 전지.

청구항 45

제44항에 있어서, 알킬 카보네이트가 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 46

제41항에 있어서, 시클릭 에스테르가 4 내지 7 원자의 고리 크기를 갖고, 하나 이상의 탄소 원자상에서 저급 알킬기로 치환된 또는 비치환된 것인 전지.

청구항 47

제46항에 있어서, 시클릭 에스테르가 치환된 또는 비치환된 β -프로피오락톤, 치환된 또는 비치환된 γ -부티로락톤, 치환된 또는 비치환된 δ -발레로락톤, 치환된 또는 비치환된 ϵ -카프로락톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지.

청구항 48

제33항 및 제35항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 전극이 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 탄소, 그라파이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 인터칼레이션 물질을 포함하는 것인 전지.

청구항 49

삭제

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

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전지에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 리튬 또는 다른 알칼리 금속, 전이금속, 인산염 또는 유사한 부분을 포함하는, 알킬렌 카보네이트 및 시클릭 에스테르를 포함하는 전해질을 갖는 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광범위한 전기화학 전지 또는 "전지"가 당업계에 알려져 있다. 일반적으로, 전지는 전기화학 산화-환원 반응에 의해 화학 에너지를 전기 에너지로 전환하는 장치이다. 전지는 광범위한 용도, 특히 중앙 전력 생산 원(예, 공익설비 전송 라인을 사용하는 상업적 발전소)에 의해 실제로 동력이 공급될 수 없는 장치를 위한 전력원으로 사용된다.

[0003] 전지는 일반적으로 다음 3개의 요소를 포함하는 것으로 기술될 수 있다: 전지의 방전 동안(즉, 전력을 공급하는 동안) 산화되는(전자를 생성하는) 물질을 함유하는 애노드(anode); 전지의 방전 동안 환원되는(전자를 수용하는) 물질을 함유하는 캐소드(cathode); 및 캐소드와 애노드 사이에서 이온을 전달하는 전해질. 방전 동안, 애노드는 전지의 네가티브 전극이고, 캐소드는 포지티브 전극이다. 전지는 상기 3개의 요소 각각을 구성하는 구체적인 물질에 의해 더 구체적으로 특성화될 수 있다. 상기 요소의 선택은 특정 분야에 최적화될 수 있는 특정 전압 및 방전 특성을 갖는 전지를 생성할 수 있다.

[0004] 또한, 전지는 일반적으로 전기화학 반응이 본질적으로 비가역성이어서 방전되면 전지를 사용할 수 없게 되는 "일차"; 및 전기화학 반응이 적어도 부분적으로 가역성이어서 전지가 재충전되어 한 번 넘게 사용될 수 있는 "이차"로 분류될 수 있다. 편리함(특히 전지의 교체가 어려울 수 있는 분야에서), 저 비용(교체 필요성을 줄임으로써) 및 환경적 이점(전지 폐기에 따른 폐기물의 감소에 의해)으로 인해, 많은 분야에서 이차 전지의 사용이

증가하고 있다.

- [0005] 다양한 이차 전지 시스템이 당업계에 알려져 있다. 가장 흔한 시스템 중에는, 납-산, 니켈-카드뮴, 니켈-아연, 니켈-철, 산화은, 니켈 금속 수화물, 재충전가능한 아연-이산화망간, 아연-브롬화물, 금속-공기 및 리튬 전지가 있다. 리튬 및 나트륨을 함유하는 시스템은, 이들 금속이 높은 표준 전위를 갖는 반면 가벼우므로, 많은 잠재적 이점을 제공한다. 다양한 이유로, 리튬 전지가 높은 에너지 밀도, 더 높은 전압 및 긴 수명으로 인해 특히 상업적으로 매력적이다.
- [0006] 리튬 전지는 전기화학적으로 활성인(전기활성) 물질을 함유하는 하나 이상의 리튬 전기화학 전지로부터 제조된다. 상기 전지 중에는, 전형적으로 "리튬 금속" 전지로 지칭되는, 금속 리튬 애노드 및 금속 칼코게나이드(산화물) 캐소드를 갖는 것이 있다. 전해질은 전형적으로 하나 이상의 용매, 전형적으로 비수성 비양성자성 유기 용매에 용해된 리튬염을 포함한다. 다른 전해질은 이온성 전도 매질(전형적으로 유기 용매에 용해된 리튬 함유염)을 그 자체가 이온 전도성은 아니나 전기적 절연성일 수 있는 중합체와 함께 함유하는 고체 전해질(전형적으로 중합체 매트릭스)이다.
- [0007] 금속 리튬 애노드 및 금속 칼코게나이드 캐소드를 갖는 전지는 초기 조건에서 충전된다. 방전 동안, 리튬 금속이 애노드에서 외부 전기 회로로 향하는 전자를 생성한다. 양으로 하전된 이온이 생성되어, 전해질을 거쳐 캐소드의 전기화학적으로 활성인(전기활성) 물질로 향한다. 애노드로부터의 전자는 외부 회로를 통과하여, 장치에 동력을 제공하고, 캐소드로 돌아간다.
- [0008] 또 다른 리튬 전지는 리튬 금속보다는 "삽입 애노드"를 사용하고, 전형적으로 "리튬 이온" 전지로 지칭된다. 삽입 또는 "개입" 전극은 이온이 삽입될 수 있고 이어서 추출될 수 있는 격자 구조를 갖는 물질을 함유한다. 상기 이온은 개입 물질을 화학적으로 변경하지 않고, 과도한 결합 파괴 또는 원자의 재편성없이 화합물의 내부 격자 길이를 약간 확장시킨다. 삽입 애노드는, 예를 들면, 리튬 금속 칼코게나이드, 리튬 금속 산화물 또는 탄소 물질(예, 코크스 및 흑연)을 함유한다. 상기 애노드는 리튬 함유 삽입 캐소드와 함께 사용된다. 초기 조건에서는, 애노드가 양이온 소스를 함유하지 않으므로, 전지가 충전되지 않는다. 따라서, 사용 전에, 캐소드로부터 애노드로 양이온(리튬)을 전달하기 위해 상기 전지를 충전해야 한다. 방전 동안, 리튬이 애노드에서 다시 캐소드로 전달된다. 이후의 재충전 동안, 리튬이 다시 애노드로 전달되어, 재삽입된다. 이러한 충전 및 방전 사이클 동안 애노드와 캐소드 사이에서 리튬 이온(Li^+)의 전후방 전달로 인해, 상기 전지를 "흔들 의자" 전지라고 지칭하였다.
- [0009] 리튬 전지에서 캐소드 활물질로 사용하기 위해 다양한 물질이 제안되었다. 상기 물질은, 예를 들면, MoS_2 , MnO_2 , TiS_2 , NbSe_3 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_6O_{13} , V_2O_5 , SO_2 , CuCl_2 를 포함한다. 화학식 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_y$ 와 같은 전이 금속 산화물이 개입 전극을 갖는 전지에서 바람직한 물질 중 하나이다. 다른 물질은 LiFePO_4 및 $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ 와 같은 리튬 전이금속 인산염을 포함한다. 감람석 또는 NASICON 물질과 유사한 구조를 갖는 물질이 당업계에 알려져 있는 것들 중 하나이다. 당업계에 알려져 있는 것들 중 애노드 활물질이 문헌[S. Hossain, "Rechargeable Lithium Batteries (Ambient Temperature)," *Handbook of Batteries*, 2d ed., Chapter 36, Mc-Graw Hill (1995)]; 1980년 3월 18일 허여된 미국 특허 제4,194,062호 (Carides, et al.); 1984년 8월 7일 허여된 미국 특허 제4,464,447호 (Lazzari, et al.); 1991년 7월 2일 허여된 미국 특허 제5,028,500호 (Fong et al.); 1992년 7월 14일 허여된 미국 특허 제5,130,211호 (Wilkinson, et al.); 1995년 5월 23일 허여된 미국 특허 제5,418,090호 (Koksang et al.); 1996년 5월 7일 허여된 미국 특허 제5,514,490호 (Chen et al.); 1996년 7월 23일 허여된 미국 특허 제5,538,814호 (Kamauchi et al.); 1997년 12월 9일 허여된 미국 특허 제5,695,893호 (Arai, et al.); 1998년 9월 8일 허여된 미국 특허 제5,804,335호 (Kamauchi, et al.); 1999년 2월 16일 허여된 미국 특허 제5,871,866호 (Barker et al.); 1999년 6월 8일 허여된 미국 특허 제5,910,382호 (Goodenough, et al.); 2000년 6월 2일 공개된 PCT 공개문헌 WO/00/31812 (Barker, et al.); 2000년 9월 28일 공개된 PCT 공개문헌 WO/00/57505 (Barker); 2000년 10월 24일 허여된 미국 특허 제6,136,472호 (Barker et al.); 2000년 11월 28일 허여된 미국 특허 제6,153,333호 (Barker); 2000년 11월 2일 공개된 유럽 특허 공개 1,049,182호 (Ravet 등); 2001년 2월 22일 공개된 PCT 공개문헌 WO/01/13443 (Barker); 및 2001년 7월 26일 공개된 PCT 공개문헌 WO/01/54212 (Barker et al.); 2001년 11월 8일 공개된 PCT 공개 WO/01/84655호 (Barker 등)에 개시되어 있다.
- [0010] 바람직하게는, 상기 캐소드 물질은 리튬과의 높은 반응 자유 에너지를 나타내야 하고, 다량의 리튬을 개입시킬 수 있어야 하고, 리튬의 삽입 및 추출시 격자 구조를 유지해야 하고, 리튬이 신속히 확산되도록 해야 하고, 우

수한 전기 전도성을 제공해야 하고, 전지의 전해질 시스템에 상당히 가용성이어서는 안되며, 쉽고 경제적으로 제조되어야 한다. 그러나, 당업계에 공지된 다수의 캐소드 물질은 상기 특성 중 하나 이상을 결여하고 있다. 따라서, 예를 들면, 다수의 상기 물질은 비경제적으로 제조되거나, 전압이 불충분하거나, 하전 용량이 불충분하거나, 또는 복수 회의 사이클에 걸쳐 재충전될 수 없다.

[0011] 발명의 요약

[0012] 본 발명은 리튬 또는 다른 알칼리 금속, 전이금속, 및 임의로 다른 금속, 및 인산염, 치환된 인산염 또는 유사한 부분을 포함하는 전극 활물질을 포함하는 전지를 제공한다. 특히 본원 발명은

[0013] (a) 하기식의 활성 물질을 포함하는 제 1 전극

[0014] $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$

[0015] 상기 식에서,

[0016] (i) A는 Li, Na, K 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 < a \leq 9$ 이며;

[0017] (ii) M은 더 높은 원자가 상태로 산화될 수 있는 하나 이상의 금속을 포함하는, 하나 이상의 금속이고, $1 \leq b \leq 3$ 이며;

[0018] (iii) XY_4 는 $X'O_{4-x}Y'_x$, $X'O_{4-y}Y'_y$, $X''S_4$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 X'는 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X''는 P, As, Sb, Si, Ge, V 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Y'는 할로젠, S, N 및 이들의 조합에서 이루어진 군에서 선택되고; $0 \leq x < 3$ 이고; $0 < y \leq 2$ 이고; $0 < c \leq 3$ 이며;

[0019] (iv) Z는 OH, 할로젠 또는 이들의 조합이고, $0 \leq d \leq 6$ 이며; M, XY_4 , Z, a, b, c, d, x 및 y는 상기 화합물의 전기적 중성을 유지하도록 선택된다;

[0020] (b) 상기 제1전극과 대극(counter-electrode)인 제2 전극, 및

[0021] (c) 시클릭 에스테르, 및 알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 카보네이트의 혼합물을 포함하는 전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

[0022] 바람직한 태양에서, M은 주기율표 제4족 내지 제11족의 2개 이상의 전이금속을 포함한다. 또 다른 바람직한 태양에서, M은 M^1M^2 (여기서 M^1 는 주기율표 4 내지 11족의 하나 이상의 전이금속이고; M^2 는 주기율표 2족, 3족, 12-16족 또는 14족의 하나 이상의 원소임)를 포함한다. 바람직한 태양은 $c = 1$ 인 것, $c = 2$ 인 것, 및 $c = 3$ 인 것을 포함한다. 바람직한 태양은 $a \leq 1$ 이고 $c = 1$ 인 것, $a = 2$ 이고 $c = 1$ 인 것, $a \geq 3$ 이고 $c = 3$ 인 것을 포함한다. 바람직한 태양은 또한 광물 감람석(본원에서, "감람석")과 유사한 구조를 갖는 것, NASICON(NA Super Ionic CONductor) 물질(본원에서, "NASICONs")과 유사한 구조를 갖는 것을 포함한다. 특히 바람직한 태양으로, M은 $Co_eFe_fM^1_gM^2_hM^3_i$ 를 포함하는데, 여기서 M^1 은 주기율표의 4족 내지 11족으로부터의 적어도 하나의 전이금속이고, M^2 은 하나 이상의 +2 산화상태의 비전이금속이고, M^3 은 하나 이상의 +3 산화상태 비전이금속이고, $e+f+g=b$ 이다. 상기 태양에서, 바람직하게 A는 Li를 포함하고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.8 \leq b \leq 1.5$, $c=1$ 이다. 본원에서 사용하는 것처럼, 다르게 특정하지 않으면, 대수적으로 어떤 수와 동일("="), 어떤 수에 대하여 이하(" \leq "), 또는 이상(" \geq ")으로 기술된 변수는 상기 숫자와 같은 값이거나 대략 또는 기능적으로 상응한 값의 범위를 포함하는 것으로 의도된다.

[0023] 본 발명의 신규 전극 물질, 전극 및 전지가 당업계에 공지된 상기 물질 및 장치에 비해 이점을 제공한다는 것이 밝혀졌다. 상기 이점은 증가된 용량, 향상된 사이클링 역량, 향상된 가역성 및 감소된 비용을 포함한다. 본 발명의 구체적인 이점 및 태양이 본원에 제시된 상세한 설명으로부터 명백하다. 그러나, 바람직한 태양을 나타내는 상세한 설명 및 구체적 실시예가 단지 예시를 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니라는 것을 이해해야 한다.

발명의 상세한 설명

[0024] 본 발명은 전지에 사용하기 위한 전극 활물질을 제공한다. 본원에서, "전지"는 전기 생성을 위해 하나 이상의 전기화학 전지를 포함하는 장치를 말한다. 각 전기화학 전지는 애노드, 캐소드 및 전해질을 포함한다. 2개 이

상의 전기화학 전지가 합해지거나 "적층되어", 각 전지의 전압의 합인 전압을 갖는 복수-전지 전지를 생성할 수 있다.

[0025] 본 발명의 전극 활물질은 애노드, 캐소드 또는 둘 다에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 전극 활물질은 캐소드에서 사용된다. (본원에서, 용어 "캐소드" 및 "애노드"는 전지 방전 동안 각각 산화 및 환원이 일어나는 전극을 말한다. 전지의 충전 동안, 산화 및 환원 장소가 바뀐다. 또한, 본원에서, 용어 "바람직한" 및 "바람직하게는"은 일정 조건 하에서 일정 이점을 제공하는 본 발명의 태양을 말한다. 그러나, 동일하거나 다른 조건 하에서 다른 태양이 바람직할 수도 있다. 게다가, 하나 이상의 바람직한 태양의 언급은 다른 태양이 유용하지 않다는 것을 암시하는 것이 아니며, 본 발명의 범위로부터 다른 태양을 배제하고자 하는 것이 아니다.)

[0026] **전극 활물질(Electrode active material):**

[0027] 본 발명은 리튬 또는 다른 알칼리 금속, 전이금속, 인산염 또는 유사한 부분, 및 (임의로) 할로젠 또는 히드록실 부분을 포함하는 활물질(본원에서, "전극 활물질")을 제공한다. 상기 전극 활물질은 식 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 의 물질을 포함한다. (본원에서, 용어 "포함한다" 및 이의 변형은 비제한적인 것이며, 목록에서 항목들의 열거는 본 발명의 물질, 조성물, 장치 및 방법에 유용할 수 있는 다른 유사한 항목을 배제하는 것이 아니다.)

[0028] A는 Li(리튬), Na(나트륨), K(칼륨) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 태양에서, A는 Li, 또는 Li와 Na의 조합, Li와 K의 조합, 또는 Li, Na 및 K의 조합이다. 또 다른 바람직한 태양에서, A는 Na, 또는 Na와 K의 조합이다. 바람직하게는, "a"는 약 0.1 내지 약 6, 더 바람직하게는 약 0.2 내지 약 6이다. c = 1인 경우, a는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 3, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2이다. 바람직한 태양에서, c = 1인 경우, a는 약 1 미만이다. 또 다른 바람직한 태양에서, c = 1인 경우, a는 약 2이다. 바람직하게는 "a"는 약 0.8 내지 약 1.2이다. c = 2인 경우, a는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6, 바람직하게는 약 1 내지 약 6이다. c = 3인 경우, a는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 바람직하게는 약 3 내지 약 6이다. 다른 태양으로, "a"는 바람직하게 약 0.2 내지 약 1.0이다.

[0029] 바람직한 태양에서, 전극 활물질로부터 알칼리 금속의 제거는 M을 포함하는 금속 중 하나 이상의 산화 상태의 변화를 수반한다. 전극 활물질에서 산화될 수 있는 상기 금속의 양은 제거될 수 있는 알칼리 금속의 양을 결정한다. 일반적 응용분야에서, 상기 개념은, 예를 들어, 1984년 10월 16일 허여된 미국 특허 제4,477,541호(Fraioli); 및 2000년 10월 24일 허여된 미국 특허 제6,136,472호(Barker, et al.) (2개의 문헌은 본원에 참고 문헌으로 인용됨)에 기재되어 있는 바와 같이, 당업계에 널리 공지되어 있다.

[0030] 화학식 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 에서, 산화가능한 금속(M)의 양(b') 및 원자가(V^M)의 함수로서 제거될 수 있는 알칼리 금속의 양(a')은 $a' = b'(\Delta V^M)$ (여기서 ΔV^M 은 활물질에서 상기 금속의 원자가 상태와 상기 금속에 대해 쉽게 이용가능한 원자가 상태 사이의 차이)이다. (산화 상태와 원자가 상태는 당업계에서 상호교환하여 사용된다.) 예를 들면, +2 산화 상태인 철을 포함하는 활물질의 경우, $\Delta V^M = 1$ 이고, 여기서 철은 +3 산화 상태로 산화될 수 있다(그러나, 철은 어떤 경우에 +4 산화 상태로 산화될 수도 있다). b = 1 (물질 1 원자단위 당 Fe 2 원자단위)인 경우, 전지의 사이클링 동안 제거될 수 있는 알칼리 금속(산화 상태 +1)의 최대량(a')은 1(알칼리 금속 1 원자단위)이다. b=1.25인 경우, 전지의 사이클링 동안 제거될 수 있는 알칼리 금속의 최대량(a')은 1.25이다.

[0031] 일반적으로, 활물질에서 "a" 값은 광범위하게 다를 수 있다. 바람직한 태양으로, 활물질은 방전 상태에서 리튬이온 전지를 제조하는 용도로 합성된다. 이러한 활물질은 활물질의 대응되게 낮은 산화 상태의 M을 가지며 상대적으로 높은 값의 "a"값으로 특징화된다. 전지가 처음 방전 상태로부터 대전할 때, 리튬의 a' 양은 앞서 설명한 것처럼 활물질로부터 제거된다. 제조된 상태에서보다 적은 리튬과 제조된 상태에서보다 더 높은 산화상태의 전이금속을 포함하는(즉 a-a') 얻어지는 구조는 본질적으로 원래의 b값을 유지하면서 더 낮은 a값으로 특징된다. 본원 발명의 활물질은 이들의 초기 상태(즉, 전극 내에 포함전의 제조된 상태)에서 이들 물질 및 전지의 작동 동안에 형성된 물질(즉, Li 또는 다른 알칼라인금속의 제거 또는 삽입에 의하여)을 포함한다.

[0032] 하기에서 더 설명하듯이, "b" 값 및 활물질 내의 M의 총원자가는 얻어진 활물질이 전기적으로 중성이 되도록 하는(즉, 물질에서 모든 양이온 종의 양전하가 모든 음이온 종의 음전하와 균형을 맞추는) 수치이어야 한다. 원소(M1, M2 ... Mt)의 조합을 갖는 M의 총 원자가(V^M)는 하기 식으로 나타낼 수 있다:

- [0033]
$$V^M = V^{M1}b_1 + V^{M2}b_2 + \dots V^{Mt}b_t$$
- [0034] 여기서, $b_1 + b_2 + \dots b_t = 1$ 이고, V^{M1} 은 M1의 산화 상태이고, V^{M2} 는 M2의 산화 상태 등이다. (전극 활물질의 M 및 다른 성분의 최종 원자가는 하기에서 더 논의된다.)
- [0035] M은 더 높은 원자가 상태로 산화될 수 있는(예, $Co^{+2} \rightarrow Co^{+3}$) 적어도 하나의 금속, 바람직하게는 주기율표의 4-11족에서 선택되는 전이금속을 포함하는 하나 이상의 금속이다. 본원에서, "족"은 현행 IUPAC 주기율표에서 정의된 주기율표의 족 번호(즉, 칼럼)를 말한다. 예를 들어, 본원에 참고문헌으로 인용된, 2000년 10월 24일 허여된 미국 특허 제6,136,472호(Barker et al.)를 참조한다. 바람직한 태양에서, M은 4족 내지 11족의 하나 이상의 전이금속을 포함한다. 또 다른 바람직한 태양에서, M은 또한 주기율표에서 2,3 및 12-16족에서 선택된 비전이금속을 포함한다.
- [0036] 또 다른 바람직한 태양으로, 바람직하게는, $c=1$ 인 경우, M은 $Co_eFe_fM_g^1M_h^2M_i^3$ 를 포함하는데, 여기서 M1은 4 내지 11족의 적어도 하나의 전이금속이고, M2는 적어도 하나의 +2 산화상태의 비전이금속이고, M3는 적어도 하나의 +3 산화상태 비전이금속이고, $e \geq 0$, $f \geq 0$, $g \geq 0$, $h \geq 0$, $i \geq 0$ 이고 $(e+f+g+h+i)=b$ 이다. 바람직하게는 e 및 f 중 적어도 하나는 0보다 크고, 바람직하게는 모두가 그러하다. 바람직한 태양으로는, $0 < (e+f+g+h+i) \leq 2$, 더 바람직하게는 $0.8 \leq (e+f+g) \leq 1.2$, 더욱 더 바람직하게는 $0.9 \leq (e+f+g) \leq 1.0$ 이다. 바람직하게는 $e \geq 0.5$, 더 바람직하게는 $e \geq 0.8$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq f \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.05 \leq f \leq 0.15$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq g \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.05 \leq g \leq 0.2$ 이다. 바람직한 태양으로, $(h+i) > 1$, 바람직하게는 $0.01 \leq (h+i) \leq 0.5$, 더욱 더 바람직하게는 $0.01 \leq (h+i) \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는, $0.01 \leq h \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0.01 \leq h \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq i \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0.01 \leq i \leq 0.1$ 이다.
- [0037] 본원에 유용한 전이금속은 Ti (티탄), V (바나듐), Cr (크롬), Mn (망간), Fe (철), Co (코발트), Ni (니켈), Cu (구리), Zr (지르코늄), Nb (니오븀), Mo (몰리브덴), Ru (루테튬), Rh (로듐), Pd (팔라듐), Ag (은), Cd (카드뮴), Hf(하프늄), Ta (탄탈), W (텅스텐), Re (레늄), Os (오스뮴), Ir (이리듐), Pt (백금), Au (금), Hg (수은) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함한다. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 열 전이금속(주기율표의 4 주기)이 바람직하다. 본원에 유용한 특히 바람직한 전이금속은 Fe, Co, Ti, Mn 및, 이들의 조합을 포함한다. 특히 바람직한 태양으로, M은 $Co_{1-m}Fe_m$ 이고, 여기서 $0 < m \leq 0.5$ 이다. 바람직하게는 $0.01 < m \leq 0.2$ 이다. 비록, 이러한 전이금속에 대한 다양한 산화상태를 얻을 수 있지만, 일부 태양에서는 전이금속이 +2 산화상태를 갖는 것이 가장 바람직하다. 본원에서 사용한 바와 같이, 원소, 물질 또는 다른 성분의 종을 언급한 것은 이들로부터 개별 성분 또는 성분들의 조합도 선택될 수 있지만 나열한 성분의 가능한 모든 하부적 조합 및 이들의 조합도 포함하고자 하는 의도이다.
- [0038] 바람직한 태양으로, M은 추가로 하나 이상의 비전이금속을 포함한다. 본원에서 언급한 바와 같이, "비전이금속"은 주기율표의 2, 3, 및 12-16족의, 안정한 활성 물질을 형성할 수 있으며 일반 작동 조건하에서 활물질로부터 리튬 또는 다른 알칼라인 금속의 삽입 또는 제거를 현저히 저해하지 않는 금속 및 메탈로이드를 포함한다. 바람직하게는, 상기 원소는 C(탄소), Si(실리콘), N(질소), 및 P(인)을 포함하지 않는다. 바람직한 비전이금속은 일반 작동 조건하에서 전극 활물질에서 더 높은 원자가 상태로 산화를 잘 견디지 않을 수 있는 것들을 포함한다. 본원에서 사용될 수 있는 비전이금속 중에는 2족 원소, 특히 Be (베릴륨), Mg (마그네슘), Ca (칼슘), Sr (스트론튬), Ba (바륨); 3족 원소, 특히 Sc (스칸듐), Y (이트륨), 및 란타넘계열, 특히 La (란탄), Ce (세륨), Pr (프라세오디뮴), Nd (네오디뮴), Sm (사마륨); 12족 원소, 특히 Zn (아연) 및 Cd (카드뮴); 13족 원소, 특히 B (붕소), Al (알루미늄), Ga (갈륨), In (인듐), Tl (탈륨); 14족 원소, 특히 Si (규소), Ge (게르마늄), Sn (주석) 및 Pb (납); 15족 원소, 특히 As (비소), Sb (안티몬) 및 Bi (창연); 16족 원소, 특히 Te (텔루르); 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들이 있다. 바람직한 비전이금속은 2족 원소, 12족 원소, 13족 원소 및 14족 원소를 포함한다. 특히 바람직한 비전이금속은 Mg, Ca, Zn, Sr, Pb, Cd, Sn, Ba, Be, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것들을 포함한다. 특히 바람직한 비전이금속은 Mg, Ca, Zn, Ba, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0039] 더 논의되는 바와 같이, "b"는 전극 활물질의 전기적 중성을 유지하도록 선택된다. 바람직한 태양에서, $c = 1$ 인 경우, b는 약 1 내지 약 2, 바람직하게는 약 1이다. 또 다른 바람직한 태양에서, $c = 2$ 인 경우, b는 약 2 내지 약 3, 바람직하게는 약 2이다.

- [0040] XY_4 는 $X'O_{4-x}Y'_x$, $X'O_{4-y}Y'_{2y}$, $X''S_4$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 음이온이고, 여기서 X' 는 P (인), As (비소), Sb (안티몬), Si (규소), Ge (게르마늄), V (바나듐), S (황) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X'' 는 P, As, Sb, Si, Ge, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 본원에서 유용한 XY_4 음이온은 포스페이트, 실리케이트, 게르마네이트, 바나데이트, 아르세네이트, 안티모네이트, 이의 황 유사체 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 태양에서는, X 및 X'' 는 각각 P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직하게는 X' 및 X'' 는 P이다.
- [0041] Y' 는 할로젠, S, N, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는, Y' 는 F (불소)이다. 바람직한 태양에서는 $0 \leq x \leq 3$ 및 $0 < y \leq 2$ 이어서, XY_4 부분에서 산소(O)의 일부가 할로젠으로 치환된다. 또 다른 바람직한 태양에서, x 및 y 는 0이다. 특히 바람직한 태양에서, XY_4 는 $X'O_4$ (여기서, X' 는 바람직하게는 P 또는 Si, 더 바람직하게는 P임)이다. 특히 바람직한 다른 태양에서, XY_4 는 $PO_{4-x}Y'_x$ (여기서, Y' 는 할로젠이고 $0 < x \leq 1$, 바람직하게는 $0.01 \leq x \leq 0.05$ 및 더 바람직하게는 $0.02 \leq x \leq 0.03$)이다.
- [0042] 바람직한 태양으로, XY_4 는 PO_4 또는 PO_4 와 다른 XY_4 군(즉, 앞서 정의한 바와 같이 X' 가 P가 아닌 경우 Y' 는 O가 아닌 경우 또는 이 모두인 경우)과 조합이다. 포스페이트 기의 부분이 치환된 경우, 치환기가 포스페이트에 상대적으로 소량으로 존재하는 것이 바람직하다. 바람직한 태양으로, XY_4 가 80% 이상의 포스페이트와 약 20% 이하의 하나 이상의 포스페이트 치환체를 포함한다. 포스페이트 치환체로 실리케이트, 술페이트, 안티모네이트, 게르마네이트, 아르세네이트, 모노플루오로모노포스페이트, 디플루오로모노포스페이트, 이들의 황 유도체 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다. 바람직하게는, XY_4 는 최대 약 10%의 포스페이트 치환체 또는 치환체들을 포함한다 (퍼센티지는 몰 퍼센트에 기초한 것이다). 바람직하게는 XY_4 는 화학식 $(PO_4)_{1-k}(B)_k$ 의 것들을 포함하며 여기서 B는 XY_4 기 또는 포스페이트 이외의 XY_4 기의 조합이고 $k \leq 0.5$ 이다. 바람직하게는 $k \leq 0.8$, 더 바람직하게는 약 $k \leq 0.2$ 이고, 더 바람직하게는 $k \leq 0.1$ 이다.
- [0043] Z는 OH, 할로젠 또는 이들의 조합이다. 바람직한 태양에서, Z는 OH (히드록실), F (불소), Cl (염소), Br (브롬) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 태양에서, Z는 OH이다. 또 다른 바람직한 태양에서, Z는 F, 또는 F와 OH, Cl 또는 Br과의 조합이다. 바람직하게는, "d"는 0이다. 다른 바람직한 태양으로 $d > 0$, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6, 더 바람직하게는 약 0.2 내지 약 6이다. 이런 태양에서, $c = 1$ 인 경우, d는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 3, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2이다. 바람직한 태양에서 $c=1$ 인 경우, d는 약 1이다. $c = 2$ 인 경우, d는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6, 바람직하게는 약 1 내지 6이다. $c = 3$ 인 경우, d는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6, 바람직하게는 약 2 내지 약 6, 바람직하게는 약 3 내지 약 6이다.
- [0044] M, XY_4 및 Z 성분, 및 a, b, c, d, x 및 y 값은 전극 활물질의 전기적 중성을 유지하도록 선택된다. 본원에서, "전기적 중성"은 전극 활물질에서 양이온으로 하전된 종(예, A 및 M)의 합이 음이온으로 하전된 종(예, XY_4)의 합과 동일한 전극 활물질의 상태이다. 바람직하게는, XY_4 부분은, 단위 부분으로서, X' , X'' , Y' 및 x 및 y의 선택에 따라 -2, -3 또는 -4의 전하를 갖는 음이온이 되도록 구성된다. XY_4 가 앞서 기술한 바람직한 포스페이트, 포스페이트 치환체와 같은 기의 조합인 경우, 조합 내의 개별기 XY_4 의 조성 및 전하에 따라서 XY_4 음이온의 순 전하가 정수가 아닌 값을 띌 수 있다.
- [0045] 일반적으로, 전극 활물질의 각 성분 원소의 원자가 상태는 상기 물질의 조성 및 다른 성분 원소의 원자가 상태와 관련하여 결정될 수 있다. 화학식 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 에서, 전극 활물질의 전기적 중성은 다음 식을 사용하여 결정될 수 있다:
- [0046] $(V^A)a + (V^M)b + (V^X)c = (V^Y)4c + (V^Z)d$ (여기서, V^A 는 A의 최종 원자가이고, V^M 은 M의 최종 원자가이고, V^Y 는 Y의 최종 원자가이고, V^Z 는 Z의 최종 원자가이다). 본원에서, 어떤 성분의 "최종 원자가"는 (a) 단일 원자가 상태로 활물질에 존재하는 단일 원소를 갖는 성분에 대한 원자가 상태이거나, 또는 (b) 하나를 넘는 원소를 포함하거나 하나를 넘는 원자가 상태를 갖는 단일 원소를 포함하는 성분에서 모든 원소의 원자가 상태의 몰 중량 합이다. 각 성분의 최종 원자가는 다음 식으로 나타내어진다:
- [0047] $(V^A)b = [(V^{A1})a^1 + (V^{A2})a^2 + \dots + (V^{An})a^n] / n$; $a^1 + a^2 + \dots + a^n = a$

- [0048] $(V^M)b = [(V^{M1})b^1 + (V^{M2})b^2 + \dots (V^{Mn})b^n] / n$; $b^1 + b^2 + \dots b^n = b$
- [0049] $(V^X)c = [(V^{X1})c^1 + (V^{X2})c^2 + \dots (V^{Xn})c^n] / n$; $c^1 + c^2 + \dots c^n = c$
- [0050] $(V^Y)c = [(V^{Y1})c^1 + (V^{Y2})c^2 + \dots (V^{Yn})c^n] / n$; $c^1 + c^2 + \dots c^n = c$
- [0051] $(V^Z)d = [(V^{Z1})d^1 + (V^{Z2})d^2 + \dots (V^{Zn})d^n] / n$; $d^1 + d^2 + \dots d^n = d$
- [0052] 일반적으로, M의 양 및 조성은, M이 산화될 수 있는 하나 이상의 금속을 포함하기만 한다면, X의 원자가, "c" 값 및 A의 양에 따라 선택된다.
- [0053] M의 원자가 계산은, $V^A = 1$, $V^Z = 1$ 인 경우, 다음과 같이 간소화될 수 있다:
- [0054] $c = 1$ 인 화합물의 경우: $(V^M)b = (V^A)4 + d - a - (V^X)$
- [0055] $c = 3$ 인 화합물의 경우: $(V^M)b = (V^A)12 + d - a - (V^X)3$
- [0056] a, b, c, d, x 및 y값은 전극 활물질의 화학량론 또는 비화학량론 식을 가져올 수 있다. 바람직한 태양에서, a, b, c, d, x 및 y값은 모두 정수이며, 화학량론 식을 가져온다. 또 다른 바람직한 태양에서, a, b, c, d, x 및 y 중 하나 이상은 정수가 아닐 수 있다. 그러나, 비화학량론 식 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 의 복수 단위를 포함하는 격자 구조를 갖는 태양에서, 상기 식은 복수 개의 단위를 고려할 때 화학량론적일 수 있다는 것이 이해된다. 즉, a, b, c, d, x 또는 y 중 하나 이상이 정수가 아닌 단위 식의 경우, 각 변수 값은 각 a, b, c, d, x 및 y의 최소 공통 승수인 단위의 수와 관련하여 정수가 된다. 예를 들면, 활물질 $Li_2Fe_{0.5}Mg_{0.5}PO_4F$ 는 비화학량론적이다. 그러나, 격자 구조에 상기 단위 2개를 포함하는 물질에서, 그 식은 $Li_4FeMg(PO_4)_2F_2$ 이다.
- [0057] 바람직한 전극 활물질 태양은 하기 식의 화합물을 포함한다:
- [0058] $Li_aM_b(PO_4)_d$
- [0059] 여기서,
- [0060] (a) $0.1 < a \leq 4$ 이고;
- [0061] (b) M은 $M'_{1-m}M''_m$ (여기서, M'는 주기율표 4족 내지 11족의 하나 이상의 전이금속이고; M''는 주기율표 2, 3 및 12-16족의 하나 이상의 원소임)이고, $0 < m < 1$ 이고, $1 \leq b \leq 3$ 이고;
- [0062] (c) Z는 할로젠을 포함하고, $0 \leq d \leq 4$ 이고; M, Z, a, b 및 d는 상기 화합물의 전기적 중성을 유지하도록 선택된다. 바람직하게는, M'는 Fe, Co, Ni, Mn, Cu, V, Zr, Ti, Cr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 더 바람직하게는 M'는 Fe, Co, Mn, Cu, V, Cr 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, M''는 Mg, Ca, Zn, Sr, Pb, Cd, Sn, Ba, Be, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 더 바람직하게는 M''은 Mg, Ca, Zn, Ba, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, Z는 F를 포함한다.
- [0063] 또 다른 바람직한 태양은 하기 화학식의 화합물을 포함한다:
- [0064] $A_aM_b(XY_4)_3Z_d$
- [0065] 여기서,
- [0066] (a) A는 Li, Na, K 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $2 \leq a \leq 9$ 이고;
- [0067] (b) M은 더 높은 원자가 상태로 산화될 수 있는 하나 이상의 금속을 포함하는, 하나 이상의 금속이고, $1 \leq b \leq 3$ 이고;
- [0068] (c) XY_4 는 $X'O_{4-x}Y'_x$, $X'O_{4-y}Y'_y$, $X''S_4$ 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 X'는 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, X''는 P, As, Sb, Si, Ge, V 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, Y'는 할로젠, S, N, 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \leq x \leq 3$ 및 $0 < y < 4$ 이고,

- [0069] (d) Z는 OH 또는 OH와 할로겐의 조합이고, $0 \leq d \leq 6$ 이고; M, XY_4 , Z, a, b, d 및 x 및 y는 상기 화합물의 전기적 중성을 유지하도록 선택된다. 바람직한 태양으로, A는 Li 또는 Li과 Na 또는 K의 조합을 포함한다. 바람직한 다른 태양으로, A는 Na, K 또는 이의 조합을 포함한다. 바람직한 태양으로 M은 주기율표의 4 내지 11족의 두개 이상의 전이금속, 바람직하게는 Fe, Co, Ni, Mn, Cu, V, Zr, Ti, Cr 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 전이금속을 포함한다. 또 다른 바람직한 태양으로, M은 $M'_{1-m}M''_m$ (여기서, M'은 주기율표 4족 내지 11족의 하나 이상의 전이금속이고; M''는 주기율표 2족, 3족, 12- 16족의 하나 이상의 원소임)를 포함하고 $0 < m < 1$ 이다. 바람직하게는, M'는 Fe, Co, Ni, Mn, Cu, V, Zr, Ti, Cr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 더 바람직하게는 M'는 Fe, Co, Mn, Cu, V, Cr 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, M''는 Mg, Ca, Zn, Sr, Pb, Cd, Sn, Ba, Be, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 더 바람직하게는 M''는 Mg, Ca, Zn, Ba, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 태양으로 XY_4 는 PO_4 이다. 또다른 바람직한 태양으로, X'는 As, Sb, Si, Ge, S 및 이의 조합을 포함하고, X''는 As, Sb, Si, Ge 및 이의 조합을 포함하고 $0 < x < 3$ 이다. 바람직한 태양으로 Z는 F 또는 F와 Cl, Br, OH 또는 이의 조합을 포함한다. 또다른 태양으로 Z는 OH 또는 Cl 또는 Br과의 조합을 포함한다.
- [0070] 또 다른 바람직한 태양은 하기 화학식의 화합물을 포함한다:
- [0071] $A_a M^1_e M^2_f M^3_g XY_4$
- [0072] 여기서,
- [0073] (a) A는 Li, Na, K 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; $0 < a \leq 2$
- [0074] (b) M^1 은 하나 이상의 전이금속을 포함하고, $e > 0$ 이고
- [0075] (c) M^2 는 하나 이상의 +2 산화상태 비전이금속을 포함하고, $f > 0$ 이고
- [0076] (d) M^3 는 하나 이상의 +3 산화상태 비전이금속을 포함하고, $g > 0$ 이고
- [0077] (e) XY_4 는 $X'O_{4-x}Y'_x$, $X'O_{4-y}Y'_{2y}$, $X''S_4$ 및 이의 조합을 포함하고, X'가 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, X''는 P, As, Sb, Si, Ge, V, 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, Y'는 할로젠, S, N 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \leq x \leq 3$, $0 < y \leq 2$ 이고,
- [0078] $e+f+g < 2$ 이고, M^1 , M^2 , M^3 , XY_4 , a, e, f, g, x 및 y가 상기 화합물의 전기적으로 중성을 유지되도록 선택된다. XY_4 가 $PO_{4-x}Y'_x$ 이고, M^1 이 +2 산화 상태의 전이금속인 경우, $a + 2e + 2f + 3g = 3-x$ 이다.
- [0079] 바람직하게는 $e+f+g=b$ 이다. 바람직한 태양으로 $0 < (e+f+g) < 2$, 더 바람직하게는 $0.8 \leq (e+f+g) \leq 1.5$ 이고 더욱더 바람직하게는 $0.9 \leq (e+f+g) \leq 1$ 이고, 여기서 $0.01 \leq (f+g) \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.05 \leq (f+g) \leq 0.2$ 이고 더욱더 바람직하게는 $0.05 \leq (f+g) \leq 0.1$ 이다.
- [0080] 바람직한 태양으로, A는 Li이다. 바람직하게는, M^1 는 주기율표에서 4 내지 11족의 적어도 하나의 전이금속이고, M^2 는 2, 3 및 12-16족의 적어도 하나의 비전이금속이고, M^3 은 13족에서 선택된 +3 산화상태 금속이다. 바람직하게는 M^1 은 Fe, Co, Mn, Cu, Ni, V, Zr, Ti, Cr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 더 바람직하게는 M^1 는 Fe, Co, Mn, Cu, V, Cr 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, M^2 는 +2 산화상태 비전이금속 및 이의 조합이고, 더 바람직하게는 M^2 는 Be, Mg, Ca, Ra, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. M^3 는 13족에서 선택되고, 더 바람직하게는 Sc, Y, La, Ac, B, Al, Ga, In, Tl 및 이의 조합이다. 바람직하게는 M^3 은 Al이다. 바람직하게는 $0 < (f+g) < 1$, 바람직하게는 $0.01 \leq (f+g) \leq 0.3$, 더 바람직하게는 $0.05 \leq (f+g) \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq f \leq 0.3$, 더 바람직하게는 $0.05 \leq f \leq 0.1$, 더욱 더 바람직하게는 $0.01 \leq f \leq 0.03$ 이다. 또한 바람직하게는, $0.01 \leq g \leq 0.3$, 더 바람직하게는 $0.05 \leq g \leq 0.1$, 더욱더 바람직하게는 $0.01 \leq g \leq 0.03$ 이다.
- [0081] 다른 바람직한 전극 활물질은 하기 화학식의 화합물을 포함한다.

- [0082] $\text{Li}_a\text{Co}_c\text{Fe}_f\text{M}_g^1\text{M}_h^2\text{M}_i^3\text{XY}_4$
- [0083] 여기서,
- [0084] (a) $0 < a \leq 2$, $e > 0$ 및 $f > 0$ 이고
- [0085] (b) M^1 은 하나 이상의 전이금속이고 $g \geq 0$ 이고
- [0086] (c) M^2 는 하나 이상의 +2 산화상태의 비전이금속이고 $h \geq 0$ 이고
- [0087] (d) M^3 은 하나 이상의 +3 산화상태의 비전이금속이고 $i \geq 0$ 이고
- [0088] (e) XY_4 는 $\text{X}'\text{O}_{4-x}\text{Y}'_x$, $\text{X}'\text{O}_{4-y}\text{Y}'_{2y}$, $\text{X}''\text{S}_4$, 및 이의 조합에서 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 X' 는 P, As, Sb, Si, Ge, V, S 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, X'' 는 P, As, Sb, Si, Ge, V 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, Y' 는 할로젠, S, N, 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, $0 \leq x \leq 3$ 및 $0 < y \leq 2$ 이고,
- [0089] 여기서, $(e+f+g+h+i) < 2$ 이고, M^1 , M^2 , M^3 , XY_4 , a, e, f, g, h, i, x, 및 y는 상기 화합물의 전기중성도를 유지하도록 선택된다. 바람직하게는 $0.8 \leq (e+f+g+h+i) \leq 1.2$, 더 바람직하게는 $0.9 \leq (e+f+g+h+i) \leq 1$ 이다. 바람직하게는 $e \geq 0.5$, 더 바람직하게는 $e \geq 0.8$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq f \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.05 \leq f \leq 0.15$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq g \leq 0.5$ 더 바람직하게는 $0.05 \leq g \leq 0.2$ 이다. 바람직하게는 M^1 은 Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는 M^1 은 Mn, Ti, 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0090] 바람직하게는, $(h+i) > 0$ 이고, 더 바람직하게는 $0.01 \leq (h+i) \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.02 \leq (h+i) \leq 0.3$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq h \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0.01 \leq h \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는 M^2 는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 더 바람직하게는 M^2 은 Mg이다. 바람직하게는 $0.01 \leq i \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0.01 \leq i \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는 M^3 은 B, Al, Ga, In, 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 더 바람직하게는 M^3 은 Al이다.
- [0091] 한 태양으로, XY_4 는 PO_4 이다. 또 다른 태양으로 XY_4 는 $\text{PO}_{4-x}\text{F}_x$ 이고, $0 < x \leq 1$, 바람직하게는 $0.01 \leq x \leq 0.05$ 이다.
- [0092] 다른 바람직한 태양으로 올리바인 구조를 갖는 포함하는 화합물을 포함한다. 전지의 충전 및 방전 동안에, 리튬 이온은 바람직하게는 물질의 결정구조에 실질적인 변화를 주지 않고 활물질로부터 또는 활물질에 제거 또는 첨가된다. 이러한 물질은 알칼리 금속(예컨대 Li), 전이금속 (M), 및 XY_4 (예를 들어 포스페이트) 부분에 지점을 갖는다. 일부 태양에서, 결정구조의 모든 지점이 채워져 있다. 다른 태양으로 일부 지점은 예를 들어 금속 (M)의 산화상태에 따라서 비어질 수 있다. 이러한 바람직한 화합물 중에 하기 화학식의 것들이 있다.
- [0093] $\text{LiM}(\text{PO}_{4-x}\text{Y}'_x)$
- [0094] (여기서, M은 $\text{M}_g^1\text{M}_h^2\text{M}_i^3\text{M}_j^4$ 이고
- [0095] (a) M^1 은 하나 이상의 전이금속이고;
- [0096] (b) M^2 는 하나 이상의 +2 산화상태 비전이금속이고;
- [0097] (c) M^3 은 하나 이상의 +3 산화상태 비전이금속이고;
- [0098] (d) M^4 는 하나 이상의 +1 산화상태 비전이금속이고,
- [0099] (e) Y' 는 할로젠이고,
- [0100] $g > 0$, $h \geq 0$, $i \geq 0$, $j \geq 0$, $(g+h+i+j) \leq 1$ 이고, M의 순 원자가는 $2-x$ 이다. 바람직하게는 $g \geq 0.8$ 더 바람직하게는

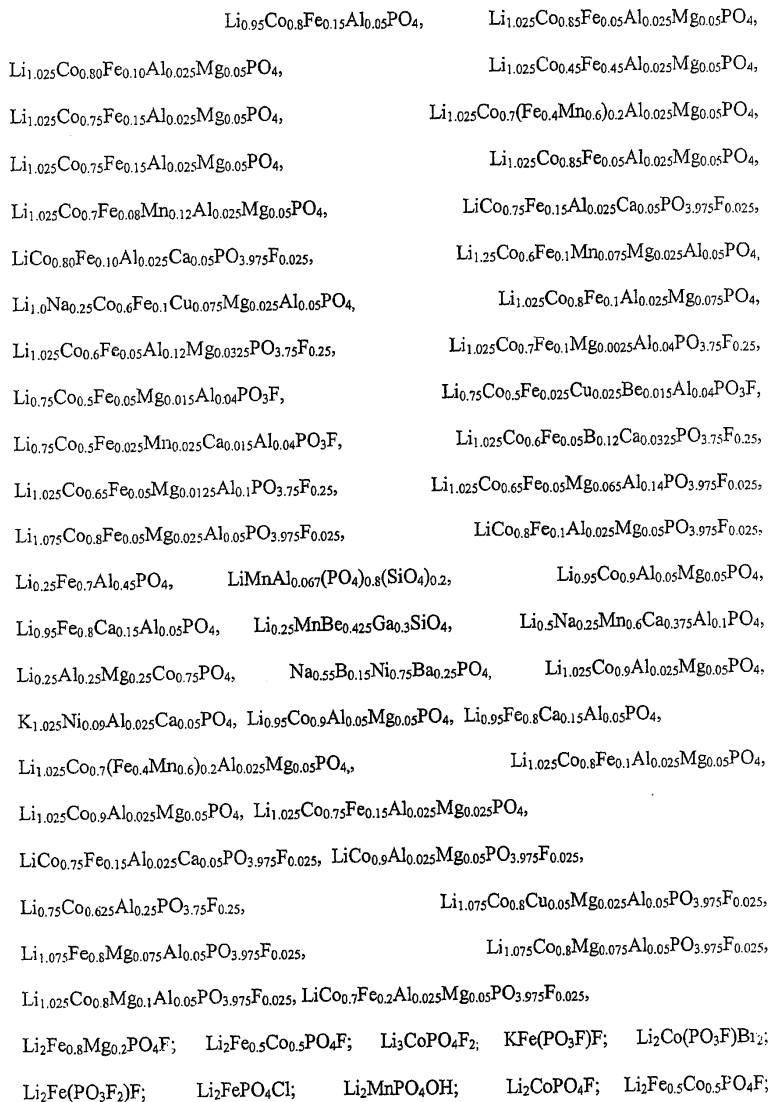
$g \geq 0.9$ 이다. 바람직하게는 M^1 은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 +2 산화상태 전이금속이다. 더 바람직하게는 M^1 은 Fe, Co, 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는 M^1 은 Ti을 추가로 포함한다.

[0101] 바람직하게는, $(h+i) > 0.1$ 이고, 더 바람직하게는 $0.02 \leq (h+i) \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.02 \leq (h+i) \leq 0.3$ 이다. 바람직하게는 $0.01 \leq h \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0.01 \leq h \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는 M^2 는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는 $0.01 \leq i \leq 0.2$, 더 바람직하게는 $0.01 \leq i \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는 M^3 은 Al이다.

[0102] 한 태양으로 $j=0$ 이다. 다른 태양으로 $0.01 \leq j \leq 0.1$ 이다. 바람직하게는 M^4 는 Li, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택된다. 더 바람직하게는 M^4 는 Li이다.

[0103] 다른 태양으로, $x=0$ 이다. 다른 태양으로 $0 < x \leq 1$ 이다. 상기 태양에서, 바람직하게는 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 이고 $(g+h+i+j) < 1$ 이다. 다른 태양으로 $j=0$ 인 경우 바람직하게는 $(g+h+i)=1-x$ 이다.

[0104] 본원 발명의 활동질의 비제한적인 예로 하기의 화합물 및 이의 혼합물을 포함한다:



[0105]

$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$; $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$; $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$;
 $\text{K}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{O}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{MnSbO}_4\text{OH}$; $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SbO}_4\text{Br}$; $\text{Na}_3\text{CoAsO}_4\text{F}_2$;
 $\text{LiFe(AsO}_3\text{F)Cl}$; $\text{Li}_2\text{Co(As}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3\text{F)F}_2$; $\text{K}_2\text{Fe(AsO}_3\text{F}_2\text{)F}$; $\text{Li}_2\text{NiSbO}_4\text{F}$; $\text{Li}_2\text{FeAsO}_4\text{OH}$;
 $\text{Li}_4\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Na}_4\text{FeMn(PO}_4)_3\text{OH}$; $\text{Li}_4\text{FeV(PO}_4)_3\text{Br}$; $\text{Li}_3\text{VAl(PO}_4)_3\text{F}$; $\text{K}_3\text{VAl(PO}_4)_3\text{Cl}$;
 $\text{LiKNaTiFe(PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_4\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{Br}$; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_6\text{FeMg(PO}_4)_3\text{OH}$; $\text{Li}_4\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{K}_4\text{FeMn(AsO}_4)_3\text{OH}$; $\text{Li}_4\text{FeV(P}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4)_3\text{Br}$; $\text{LiNaKAIV(AsO}_4)_3\text{F}$; $\text{K}_3\text{VAl(SbO}_4)_3\text{Cl}$;
 $\text{Li}_3\text{TiV(SbO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_2\text{FeMn(P}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{O}_3\text{F)}_3$; $\text{Li}_4\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_{3.25}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.25}$;
 $\text{Li}_3\text{Na}_{0.75}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.75}$; $\text{Na}_{6.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})\text{Cl}_{0.5}$; $\text{K}_8\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2\text{Br}_2$; $\text{K}_8\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_5$;
 $\text{Li}_4\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$; $\text{LiNa}_{1.25}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.75}$; $\text{K}_{3.25}\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0.25}$;
 $\text{LiNa}_{1.25}\text{KTiV(PO}_4)_3(\text{OH})_{1.25}\text{Cl}$; $\text{Na}_8\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3\text{Cl}_2$; $\text{Li}_7\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$;
 $\text{Li}_8\text{FeMg(PO}_4)_3\text{F}_{2.25}\text{Cl}_{0.75}$; $\text{Li}_5\text{Na}_{2.5}\text{TiMn(PO}_4)_3(\text{OH})_2\text{Cl}_{0.5}$; $\text{Na}_3\text{K}_{4.5}\text{MnCa(PO}_4)_3(\text{OH})_{1.5}\text{Br}$;
 $\text{K}_9\text{FeBa(PO}_4)_3\text{F}_2\text{Cl}_2$; $\text{Li}_7\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}_2$; $\text{Na}_8\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}_2\text{Cl}$;
 $\text{Li}_3\text{K}_2\text{V}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{OH})\text{Cl}$; $\text{Li}_4\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$; $\text{Li}_2\text{NaKV}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}$;
 $\text{Li}_5\text{TiFe(PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Na}_4\text{K}_2\text{VMg(PO}_4)_3\text{FCl}$; $\text{Li}_4\text{NaAlNi(PO}_4)_3(\text{OH})$; $\text{Li}_4\text{K}_3\text{FeMg(PO}_4)_3\text{F}_2$;
 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{K}_2\text{CrMn(PO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$; $\text{Li}_5\text{TiCa(PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_4\text{Ti}_{0.75}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{Li}_3\text{NaSnFe(PO}_4)_3(\text{OH})$; $\text{Li}_3\text{NaGe}_{0.5}\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; $\text{Na}_3\text{K}_2\text{VCo(PO}_4)_3(\text{OH})\text{Cl}$;
 $\text{Li}_4\text{Na}_2\text{MnCa(PO}_4)_3\text{F(OH)}$; $\text{Li}_3\text{NaKTiFe(PO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_7\text{FeCo(SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}$;
 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{TiV(SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{K}_{5.5}\text{CrMn(SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{Cl}_{0.5}$; $\text{Li}_3\text{Na}_{2.5}\text{V}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_{0.5}$;
 $\text{Na}_{5.25}\text{FeMn(SiO}_4)_2(\text{PO}_4)\text{Br}_{0.25}$; $\text{Li}_{6.5}\text{VCo(SiO}_4)_2.5(\text{PO}_4)_{0.5}\text{F}$; $\text{Na}_{7.25}\text{V}_2(\text{SiO}_4)_{2.25}(\text{PO}_4)_{0.75}\text{F}_2$;
 $\text{Li}_4\text{NaVTi(SiO}_4)_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$; $\text{Na}_2\text{K}_{2.5}\text{ZrV(SiO}_4)_3\text{F}_{0.5}$; $\text{Li}_4\text{K}_2\text{MnV(SiO}_4)_3(\text{OH})_2$;
 $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{KTi}_2(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{K}_6\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$; $\text{Li}_8\text{FeMn(SiO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Na}_3\text{K}_{4.5}\text{MnNi(SiO}_4)_3(\text{OH})_{1.5}$;
 $\text{Li}_3\text{Na}_2\text{K}_2\text{TiV(SiO}_4)_3(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$; $\text{K}_9\text{VCr(SiO}_4)_3\text{F}_2\text{Cl}$; $\text{Li}_4\text{Na}_4\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3\text{FBr}$;
 $\text{Li}_4\text{FeMg(SO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Na}_2\text{KNiCo(SO}_4)_3(\text{OH})$; $\text{Na}_5\text{MnCa(SO}_4)_3\text{F}_2\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{NaCoBa(SO}_4)_3\text{FBr}$;
 $\text{Li}_{2.5}\text{K}_{0.5}\text{FeZn(SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{MgFe(SO}_4)_3\text{F}_2$; $\text{Li}_2\text{NaCaV(SO}_4)_3\text{FCl}$; $\text{Na}_4\text{NiMn(SO}_4)_3(\text{OH})_2$;
 $\text{Na}_2\text{KBaFe(SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_2\text{KCuV(SO}_4)_3(\text{OH})\text{Br}$; $\text{Li}_{1.5}\text{CoPO}_4\text{F}_{0.5}$; $\text{Li}_{1.25}\text{CoPO}_4\text{F}_{0.25}$;

[0106]

$\text{Li}_{1.75}\text{FePO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_{1.66}\text{MnPO}_4\text{F}_{0.66}$; $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.5}$; $\text{Li}_{1.75}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}_{0.75}$;
 $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$; $\text{Li}_{1.66}\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{PO}_4\text{F}_{0.66}$; $\text{KMn}_2\text{SiO}_4\text{Cl}$; $\text{Li}_2\text{VSiO}_4(\text{OH})_2$;
 $\text{Li}_3\text{CoGeO}_4\text{F}$; LiMnSO_4F ; $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SO}_4\text{Cl}$; LiFeSO_4F ; LiMnSO_4OH ; KMnSO_4F ;
 $\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_3\text{FeZn}(\text{PO}_4)\text{F}_2$; $\text{Li}_{0.5}\text{V}_{0.75}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_{0.75}$; $\text{Li}_3\text{V}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_{3.5}$;
 $\text{Li}_{0.75}\text{VCa}(\text{PO}_4)\text{F}_{1.75}$; $\text{Li}_4\text{CuBa}(\text{PO}_4)\text{F}_4$; $\text{Li}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ca}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{1.5}$; $\text{Li}_{1.5}\text{FeMg}(\text{PO}_4)(\text{OH})\text{Cl}$;
 $\text{LiFeCoCa}(\text{PO}_4)(\text{OH})_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{CoBa}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2\text{Br}_2$; $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{1.5}\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_{3.75}$;
 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{LiNaCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{NaKCo}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}$;
 $\text{LiNa}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_{1.5}\text{K}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{PO}_4)\text{F}_2$; $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Mg}(\text{PS}_4)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}$;
 $\text{Li}_4\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{F})_3(\text{OH})_{3.5}$; $\text{K}_8\text{FeMg}(\text{PO}_3\text{F})_3\text{F}_3\text{Cl}_3$; $\text{Li}_5\text{Fe}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_5$; $\text{LiTi}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$;
 $\text{LiMn}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Li}_3\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{Br}$; $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{Li}_3\text{MnFe}(\text{SO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_3\text{NiCo}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$; LiMnSO_4F ; LiFeSO_4Cl ; LiNiSO_4F ; LiCoSO_4Cl ;
 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SO}_4\text{F}$; $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SO}_4\text{F}$; $\text{Li}_7\text{ZrMn}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_7\text{MnCo}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_7\text{MnNi}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$;
 $\text{Li}_7\text{VAl}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$; $\text{Li}_5\text{MnCo}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_4\text{VAl}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$;
 $\text{Li}_4\text{VFe}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}$; $\text{Li}_{0.6}\text{VPO}_4\text{F}_{0.6}$; $\text{Li}_{0.8}\text{VPO}_4\text{F}_{0.8}$; LiVPO_4F ; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$; LiVPO_4Cl ;
 LiVPO_4OH ; NaVPO_4F ; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$; $\text{LiV}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$; LiFePO_4F ; LiTiPO_4F ; LiCrPO_4F ;
 LiFePO_4 ; $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$; $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$; $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{PO}_4$; $\text{LiFe}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{PO}_4$;
 $\text{LiFe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{PO}_4$; $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{CoMn}(\text{PO}_4)_3$;
 $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{FeCr}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{FeMo}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{FeNi}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{FeMn}(\text{PO}_4)_3$;
 $\text{Li}_3\text{FeAl}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{FeCo}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{TiCr}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{TiMo}(\text{PO}_4)_3$;
 $\text{Li}_3\text{TiCo}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{TiAl}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{TiNi}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_3\text{ZrMnSiP}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_3\text{V}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$;
 $\text{Li}_3\text{MnVSiP}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_3\text{TiVSiP}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_3\text{TiCrSiP}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{3.5}\text{AlVSi}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{3.5}\text{V}_2\text{Si}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$;
 $\text{Li}_{2.5}\text{AlCrSi}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{11.5}\text{F}_{0.5}$; $\text{Li}_2\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$; $\text{Li}_{2.5}\text{VMnP}_3\text{O}_{11.5}\text{F}_{0.5}$;
 $\text{Li}_2\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$; $\text{Li}_3\text{V}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{11.5}\text{F}_{0.5}$; $\text{Li}_3\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}$; $\text{Li}_3\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{11}\text{F}_{0.5}$;
 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$; $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{PO}_4$;
 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_{3.975}\text{F}_{0.025}$; $\text{LiCo}_{0.825}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_4$;

[0107]

$\text{LiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_4$; $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_4$;
 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$; $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_4$;
 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$, and mixtures thereof. Preferred active materials include LiFePO_4 ;
 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$; $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{PO}_4$; $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$;
 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$; $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$;
 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.7}(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.2}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$; $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.025}\text{Ca}_{0.05}\text{PO}_{3.975}\text{F}_{0.025}$;
 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_{3.975}\text{F}_{0.025}$; $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$;
 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{PO}_4$; $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_{3.975}\text{F}_{0.025}$;
 $\text{LiCo}_{0.825}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_4$; $\text{LiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Ti}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{PO}_4$;

[0108]

[0109]

특히 바람직한 활물질은 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_{3.975}\text{F}_{0.025}$ 이다.

[0110]

제조 방법:

[0111]

화학식 $\text{A}_m\text{M}_b(\text{XY}_4)_c\text{Z}_d$ 의 활물질은 동시에 관련 금속 중을 산화 또는 환원 시키면서 또는 상기 산화 또는 환원없이 출발 물질을 고체 상태 반응으로 반응시킴으로써 쉽게 합성된다. 생성물의 목적하는 a, b, c 및 d 값에 따라, 모든 공급원으로부터의 알칼리 금속 A "a"몰, 모든 공급원으로부터의 금속 M "b"몰, 모든 공급원으로부터의 인

산염(또는 다른 XY_4 종) "c"물, 및 역시 모든 공급원으로부터의 할로젠화물 또는 수산화물 Z "d"물을 함유하는 출발 물질이 선택된다. 하기에서 논의되는 바와 같이, 특정 출발 물질이 A, M, XY_4 또는 Z 중 하나를 넘는 성분의 공급원이 될 수 있다. 별법으로, 출발 물질 중 하나 이상의 과량을 사용하여 반응을 수행할 수 있다. 이러한 경우에, 생성물의 화학양론은 성분 A, M, XY_4 및 Z 중 제한적 시약에 의해 결정될 것이다. 상기 경우에 출발 물질 중 적어도 일부는 반응 생성물 혼합물 중에 존재할 것이므로, 모든 출발 물질의 정확한 몰량을 제공하는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0112] 한 측면으로, 활물질 XY_4 부분은 $X'O_{4-x}Y'_x$ 으로 표현되는 치환된 기를 포함한다 (여기서 x는 1보다 작거나 같고, 바람직하게는 약 0.1보다 작거나 같다). 상기 기는 $X'O_4$ 를 함유하는 반응 생성물을 생성하는 데 필요량에 상응하는 몰량으로 포스페이트 또는 다른 $X'O_4$ 물질을 알칼리 금속 및 기타 금속과 더불어 함유하는 출발물질을 제공함으로써 합성될 수 있다. Y'가 F인 경우, 출발물질은 추가로 화학식에서 나타낸 생성물 내의 F를 치환하는 데에 충분한 몰량의 불소 소스를 포함한다. 이는 일반적으로 출발물질 내에 적어도 "x" 몰의 F를 포함함으로써 수행된다. $d>0$ 인 태양에서는, 불소 소스는 불소가 Z-부분으로 혼입되도록 한정된 몰 양으로 사용된다. F 소스로서 불소 이온 (F^-) 또는 이불화수소 이온(HF_2^-)이온성 화합물을 포함한다. 양이온은 불소 이온 또는 이불화수소 음이온과 안정한 화합물을 형성하는 임의의 양이온일 수 있다. 예로서 +1, +2, 및 +3 금속 음이온 및 암모늄 및 다른 질소 함유 양이온을 포함한다. 암모늄은 반응 혼합물로부터 용이하게 제거될 수 있는 휘발성 부산물을 형성하려고 하기 때문에 바람직한 양이온이다.

[0113] 유사하게, $X'O_{4-x}N_x$ 를 만들기 위하여, 질화이온의 소스의 "x"몰을 함유하는 출발물질을 제공한다. 질화이온의 소스는 질화염 예컨대 Li_3N 및 $(NH_4)_3N$ 을 포함하는 당업계에서 알려진 것들이다.

[0114] 상기의 첨자 a, b, c 및 d로 표시되는 반응 생성물의 바람직한 조성에 기초하여 출발물질의 화학양론적 양을 사용하여 본원 발명의 활물질을 합성하는 것이 바람직하다. 별법으로는, 출발물질의 하나 이상을 화학양론적 과량으로 반응을 수행하는 것이 가능하다. 그런 경우, 생성물의 화학양론은 성분 간의 한정 시약에 의하여 결정될 것이다. 반응 생성물 혼합물 내에 반응하지 않는 일부 출발물질도 있을 것이다. 활물질 내에 이러한 불순물이 일반적으로 바람직하지 않기 때문에(아래에서 설명할 환원성 있는 탄소를 예외로 함), 모든 출발물질의 상대적으로 정확한 몰량을 제공하는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0115] A, M, 인산염(또는 다른 XY_4 부분) 및 앞서 설명한 임의의 F 또는 N 소스, 및 임의의 Z 성분 원은 반응 생성물을 형성하기에 충분한 시간 및 온도에서 가열하면서 고체 상태로 반응될 수 있다. 출발 물질은 분말 또는 미립자 형태로 제공된다. 분말은 마멸이 없는 불 밀링, 유발 및 유봉으로 블렌딩하는 것과 같은 임의의 다양한 방법으로 혼합된다. 그 후, 분쇄된 출발 물질의 혼합물을 펠렛으로 압축시키고(시키거나) 결합제 물질로 고정시켜 밀착된 반응 혼합물을 형성한다. 반응 생성물이 형성될 때까지 반응 혼합물을 일반적으로 약 400°C 이상의 온도에서 가열한다.

[0116] 저온에서 반응을 수행하는 다른 수단으로 히드로써멀 방법(hydrothermal method)가 있다. 히드로써멀 방법에서, 출발물질이 물과 같은 액체 소량과 혼합되고 가압 bombs 내에 놓여진다. 반응 온도는 가압 하에 액체 물을 가열함으로써 달성될 수 있는 것으로 제한되며 특정 반응 용기가 사용된다.

[0117] 반응을 산화환원반응없이, 또는 필요한 경우 환원 또는 산화 조건 하에 수행할 수 있다. 반응이 환원 조건하에서 수행될 경우, 출발 물질의 적어도 일부의 전이금속이 산화상태에서 환원된다. 반응이 산화환원없이 행해질 경우, 반응 생성물 내의 금속 또는 혼합 금속의 산화상태는 출발물질에서의 것과 동일하다. 산화 조건은 공기 내에서 반응을 수행함으로써 제공될 수 있다. 이와 같이 공기로부터의 산소가 사용되어 전이금속을 포함하는 출발물질을 산화할 수 있다.

[0118] 환원 하에 반응을 수행할 수도 있다. 예를 들면, 수소, 암모니아, 메탄 또는 환원 기체의 혼합물과 같은 환원 분위기에서 반응을 수행할 수 있다. 별법으로, 반응에 참여하여 금속 M을 환원시키거나, 나중에 전극 또는 전기화학 전지에 사용될 때 활물질을 간섭하지 않는 환원제 내에 반응 혼합물을 포함시킴으로써 환원이 제자리 수행될 수 있다. 환원제는 하기에서 아주 자세히 기술한다.

[0119] 알칼리 금속원은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 또는 세슘의 다수의 염 또는 이온성 화합물 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 리튬, 나트륨 및 칼륨 화합물이 바람직하다. 바람직하게는, 알칼리 금속원은 분말 또는 미립자

형태로 제공된다. 광범위한 상기 물질이 무기 화학 분야에 널리 공지되어 있다. 예로, 리튬, 나트륨 및(또는) 칼륨 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 나이트레이트, 나이트라이트, 술페이트, 하이드로겐 술페이트, 술파이트, 바이술파이트, 카보네이트, 바이카보네이트, 보레이트, 포스페이트, 하이드로겐 암모늄 포스페이트, 디하이드로겐 암모늄 포스페이트, 실리케이트, 안티모네이트, 아르세네이트, 게르마네이트, 옥사이드, 아세테이트, 옥살레이트 등이 있다. 혼합물 뿐만 아니라, 상기 화합물의 수화물도 사용될 수 있다. 특히, 혼합물은 하나를 넘는 알칼리 금속을 함유하여 혼합된 알칼리 금속 활물질이 반응에서 생성될 것이다.

[0120] 금속 M, M^1 , M^2 , M^3 및 M^4 원은 임의의 전이금속, 알칼리 토금속 또는 란타넘계열 금속의 염 또는 화합물, 및 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 주석, 납 및 창연과 같은 비전이금속의 염 또는 화합물을 포함한다. 금속 화합물은 비제한적인 예로, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 나이트레이트, 나이트라이트, 술페이트, 하이드로겐 술페이트, 술파이트, 바이술파이트, 카보네이트, 바이카보네이트, 보레이트, 포스페이트, 하이드로겐 암모늄 포스페이트, 디하이드로겐 암모늄 포스페이트, 실리케이트, 안티모네이트, 아르세네이트, 게르마네이트, 옥사이드, 아세테이트, 옥살레이트 등을 포함한다. 하이드레이트도 사용될 수 있다. 출발 물질에서 금속 M은 하기에서 논의되는 바와 같이, 임의의 산화 상태를 가질 수 있고, 목적하는 생성물에서 요구되는 산화 상태 및 고려되는 산화 또는 환원 조건에 의존한다. 특히, 활물질의 코발트 및 철은 출발물질에 의하여 Co^{2+} , Co^{+3} , Fe^{+2} , 또는 Fe^{+3} 으로써 제공될 수 있다. 최종 반응 생성물 내에 하나 이상의 금속이 반응 생성물 내에 있는 것보다 더 높은 산화상태일 수 있는 금속 소스가 선택된다. 바람직한 태양으로 금속 소스는 또한 +2 비전이금속이다. 또한 바람직하게는 하나 이상의 금속 소스가 +3 비전이금속 소스이다. Ti를 포함하는 태양으로, Ti 소스가 출발물질 내에 제공되고, 최종 생성물 내에 바람직한 Ti 및 다른 금속의 산화상태 및 생성물의 다른 성분 에 따라서 환원 조건 또는 비환원 조건을 사용하여 화합물이 제조된다. 적합한 Ti 함유 전구체는 TiO_2 , Ti_2O_3 및 TiO를 포함한다.

[0121] 인산염, 할로겐화물 및 수산화물과 같은 목적하는 출발 물질 음이온 소스는 인산염(또는 다른 XY_4 중), 할라이드 또는 수산화물 원 이외에 양으로 하진된 양이온을 함유하는 다수의 염 또는 화합물에 의해 제공된다. 상기 양이온은 비제한적인 예로, 알칼리 금속, 알칼리성 금속, 전이금속 또는 다른 비전이금속과 같은 금속 이온, 및 암모늄 또는 4급 암모늄과 같은 복합 양이온을 포함한다. 상기 화합물에서 포스페이트 음이온은 포스페이트, 하이드로겐 암모늄 포스페이트 또는 디하이드로겐 암모늄 포스페이트일 수 있다. 상기 논의된 알칼리 금속 소스 및 금속 소스에서와 같이, 포스페이트, 또는 다른 XY_4 중들 인산염, 할로겐화물 또는 수산화물 출발 물질은 바람직하게는 미립자 또는 분말 형태로 제공된다. 상기 화합물의 혼합물, 및 임의의 상기 화합물의 수화물이 사용될 수 있다.

[0122] 상술한 바와 같이, 본 발명의 활물질 $A_aM_b(XY_4)_cZ_d$ 은 알칼리 금속 A 조합, 금속 M 조합, 성분 Z 조합, 및 식에서 XY_4 기를 나타내는 인산염기 및 임의로 할라이드 또는 히드록사이드 Z를 함유할 수 있다. 본 발명의 또 다른 태양에서, 인산염기는, "인산염 대체물" 또는 "변형된 인산염"으로도 지칭되는 다수의 다른 XY_4 부분에 의해 전부 또는 부분적으로 치환될 수 있다. 따라서, XY_4 부분이 황산염(SO_4^{2-}), 모노플루오로모노포스페이트 (PO_3F^{2-}), 디플루오로모노포스페이트(PO_2F^{2-}), 규산염(SiO_4^{4-}), 아르세네이트, 안티모네이트 및 게르마네이트와 같은 부분에 의해 완전히 또는 부분적으로 치환된 인산염기인 활물질이 본 발명에 따라 제공된다. 산소의 일부 또는 전부가 황으로 치환된 상기 산소화합물 음이온 유사체도 본 발명의 활물질에 유용하나, 황산염기는 황으로 완전히 치환될 수 없다. 예를 들면, 티오모노포스페이트가 본 발명의 활물질의 인산염에 대한 완전 또는 부분 대체물로 사용될 수 있다. 상기 티오모노포스페이트는 음이온 PO_3S^{3-} , $PO_2S_2^{3-}$, POS_3^{3-} 및 PS_4^{3-} 를 포함한다. 이들은 나트륨, 리튬 또는 칼륨 유도체로 가장 편리하게 이용가능하다.

[0123] 변형된 인산염 부분을 함유하는 활물질을 합성하기 위해, 상기 논의된 인산염 화합물의 전부 또는 일부를 대체 음이온 소스로 치환하는 것이 일반적으로 가능하다. 상기 대체는 화학량론적 기초에서 고려된다. 대체 음이온 소스를 제공하는 출발 물질이 상기 논의된 다른 출발 물질과 함께 제공된다. 변형된 인산염기를 함유하는 활물질의 합성은 산화환원반응없이, 또는 산화 또는 환원 조건 하에서, 상기 논의된 바와 같이 진행된다. 인산염 화합물에서와 같이, 변형된 또는 대체 인산염기 또는 기들을 함유하는 화합물이 활물질의 다른 성분 소스일 수도 있다. 예를 들면, 알칼리 금속 및(또는) 다른 임의의 금속이 변형된 인산염 화합물의 일부일 수 있다.

- [0124] 모노플루오로모노포스페이트 소스의 비제한적 예는 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNaPO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiKPO_3F , $\text{LiNH}_4\text{PO}_3\text{F}$, $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}$, $\text{NaK}_3(\text{PO}_3\text{F})_2$ 및 $\text{CaPO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 포함한다. 디플루오로모노포스페이트 화합물의 대표적인 비제한적인 예는 $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$, NaPO_2F_2 , KPO_2F_2 , $\text{Al}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ 및 $\text{Fe}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ 를 포함한다.
- [0125] 활물질 중의 인을 완전히 또는 부분적으로 규소로 치환하는 것이 바람직할 경우, 광범위한 규산염 및 다른 규소 함유 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명의 활물질에 유용한 규소 소스는 오르토실리케이트, 피로실리케이트, 시클릭 실리케이트 음이온(예, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ 등) 및 식 $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$ 으로 나타내어지는 피로센, 예를 들어, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 를 포함한다. 실리카 또는 SiO_2 도 사용될 수 있다. 규산염을 인산염으로 부분적으로 치환하는 것이 실시예 4에 예시되어 있다.
- [0126] 본 발명의 활물질을 제조하는데 사용될 수 있는 대표적인 비산염 화합물은 H_3AsO_4 및 음이온 $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ 및 $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ 염을 포함한다. 활물질에서 안티몬산염 소스는 Sb_2O_5 , $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$ (여기서, M^{I} 은 +1의 산화 상태를 갖는 금속임), $\text{M}^{\text{III}}\text{SbO}_4$ (여기서, M^{III} 은 +3의 산화 상태를 갖는 금속임) 및 $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7$ (여기서, M^{II} 는 +2의 산화 상태를 갖는 금속임)과 같은 안티몬 함유 금속에 의해 제공될 수 있다. 부가의 안티몬산염 소스는 Li_3SbO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{SbO}_4$, 및 $[\text{SbO}_4]^{3-}$ 음이온의 다른 알칼리 금속 및(또는) 암모늄 혼합된 염과 같은 화합물을 포함한다.
- [0127] 활물질의 인을 황으로 부분적으로 또는 완전히 치환하는데 사용될 수 있는 황산염 화합물 소스는 알칼리 금속 및 전이금속 황산염 및 중황산염, 및 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 등과 같은 혼합된 금속 황산염을 포함한다. 마지막으로, 활물질의 인의 일부 또는 전부를 게르마늄으로 치환하는 것이 바람직한 경우, GeO_2 와 같은 게르마늄 함유 화합물이 사용될 수 있다.
- [0128] 변형된 인산염기를 함유하는 활물질을 제조하기 위해, 최종 생성물 중의 변형된 인산염기의 목적하는 화학량론을 기초로 출발 물질의 화학량론을 선택하고, 인산염 물질에 대해 상술된 방법에 따라 출발 물질을 서로 반응시키는 것으로 충분하다. 물론, 인산염기를 임의의 상기 변형된 또는 대체 인산염기로 부분적으로 또는 완전히 치환하는 것은 요구되는 출발 물질의 화학량론의 재계산을 수반할 것이다.
- [0129] 출발물질은 상기 나열에서 명백한 것처럼 하나 이상의 성분 A, M, XY_4 및 Z를 제공할 수 있다. 본원 발명의 다양한 태양으로, 출발물질은 예를 들어 금속 및 포스페이트를 합한 것이 제공되어 따라서 알칼리 금속 만이 첨가될 것을 요구한다. 한 태양으로, 알칼리 금속, 금속 및 포스페이트를 함유하는 출발물질이 제공된다. 일반적으로, 알칼리 금속 A, 금속 M 및 포스페이트(또는 다른 XY_4 부분) 중 임의 및 할라이드 또는 히드록시드 Z를 포함하는 출발물질을 선택하는 데에 있어서 사용가능성에 따라 가변성이 있다. 성분의 각각을 제공하는 출발물질의 조합도 사용될 수 있다.
- [0130] 일반적으로, 임의의 음이온이 알칼리 금속 양이온과 조합되어 알칼리 금속 원 출발 물질을 제공하거나, 금속 M 양이온과 조합되어 금속 M 출발 물질을 제공할 수 있다. 마찬가지로, 임의의 양이온이 할로젠화물 또는 수산화물 음이온과 조합되어 Z 성분 출발 물질 소스를 제공할 수 있고, 임의의 양이온이 인산염 또는 유사한 XY_4 성분 에 대한 반대이온으로 사용될 수 있다. 그러나, 휘발성 부산물을 생성하는 반대이온을 갖는 출발 물질을 선택하는 것이 바람직하다. 따라서, 가능하다면, 암모늄염, 카보네이트, 바이카보네이트, 산화물, 수산화물 등을 선택하는 것이 바람직하다. 상기 반대이온을 갖는 출발 물질은 반응 혼합물로부터 쉽게 제거될 수 있는 물, 암모니아 및 이산화탄소와 같은 휘발성 부산물을 형성하기 쉽다. 유사하게, 황 함유 음이온, 예컨대 술페이트, 바이술페이트, 술포이트 등은 휘발성 황 산화물 부산물을 초래하기 쉽다. 질소 함유 음이온 예컨대 니트레이트 및 니트라이트는 휘발성 NO_x 부산물을 내놓기 쉽다.
- [0131] 앞서 언급하였듯이, 반응은 환원없이 일어날 수 있거나 환원제의 존재하에서 수행될 수 있다. 한 측면으로, 반응에 환원력을 제공하는 환원제는 다른 입자 출발물질과 함께 탄소 원소의 공급원을 포함시킴으로써 환원성 있는 탄소의 형태로 제공될 수 있다. 이 경우, 환원력은 탄소가 이산화탄소 또는 일산화탄소의 하나로 자발적 산화로써 제공된다.
- [0132] 전이금속 화합물을 함유하는 출발물질이 탄소와 함께 혼합되는데, 원소 금속 상태의 완전한 환원을 일으키지 않

고 금속 함유 출발 물질의 하나 이상의 금속이온을 환원하는 데 충분한 양으로 함유된다 (과량의 환원성 탄소를 사용하여 생성물 품질을 증대시킨다). 반응에 남아있는 과량의 탄소는 궁극적으로 전극 조성 내에서 전도성 구성요소로서 작용한다. 이는 남아있는 탄소가 매우 생성물 활물질과 잘 혼합하기 때문에 이롭다. 따라서, 과량의 탄소의 다량이 100% 초과 탄소 또는 그 초과로 반응에서 사용될 수 있다. 바람직한 태양으로, 화합물 형성 동안에 존재하는 탄소는 전구체 및 생성물 동안 내내 잘 분산된다. 이는 많은 이점을 제공하는데, 이 중에서 생성물의 증대된 전도성이 포함된다. 바람직한 태양으로, 출발 물질 내에 탄소 입자의 존재도 생성물 결정의 성장을 위한 핵 위치를 제공한다.

[0133] 이와 더불어 또는 이와 별법으로, 환원성 있는 탄소(환원 탄소)의 소스가 유기 물질에 의하여 제공될 수 있다. 유기물질은 탄소 및 적어도 하나의 다른 원소 바람직하게는 수소를 포함하는 것으로 특징된다. 유기물질은 일반적으로 반응 조건하에서 가열 시에 분해 산물을 형성하는데, 본원에서는 이를 탄소질 물질로 지칭한다. 이론에 얽매이지 않으면, 탄소질 물질의 형성으로 이끄는 대표적인 분해 방법으로 초산화(pyrolyzation), 탄화(carbonization), 쿠킹, 분해성 증류(destructive distillation) 등을 포함한다. 이들 반응명 및 용어 열분해는 상호교대가능하게 본 출원에서 사용되어, 유기물질 함유하는 반응 혼합물의 가열시에 환원제로서 작용할 수 있는 분해 생성물이 형성되게 하는 방법을 지칭한다.

[0134] 전형적인 분해 생성물은 탄소질 물질을 포함한다. 바람직한 태양의 반응 동안에 적어도 일부의 탄소질 물질이 환원제로서 관여물을 형성한다. 환원제로 참가하는 그 부분은 아래에서 논의한 것과 같은 휘발성 부산물을 형성할 수 있다. 형성된 임의의 휘발성 부산물은 반응 혼합물로부터 빠져나가기 쉽고, 반응 생성물 내로 혼입되지 않는다.

[0135] 비록 발명이 유기 전구체 물질의 작용의 메커니즘에 대해서 제한하고 있지 않지만, 유기물질의 분해로부터 형성된 탄소질 물질이 앞서 논의한 원소 탄소에 의해 제공되는 것과 유사한 환원력을 제공한다고 믿어진다. 예를 들어, 탄소질 물질이 반응의 온도에 따라 일산화 탄소 또는 이산화탄소를 생성할 수 있다.

[0136] 바람직한 태양으로, 환원력을 제공하는 유기물질의 일부는 비휘발성 성분, 예컨대 산소 함유 탄소 물질 예컨대 알콜, 케톤, 알데히드, 에스테르 및 카르복시산 및 무수물로 산화된다. 이러한 비휘발성 부산물은 환원제로 참가하지 않는 임의의 탄소질 물질과 마찬가지로 (예를 들어 화학양론적 과량으로 존재하는 것 또는 그렇지 않으면 반응하지 않는 것) 다른 반응 생성물과 함께 반응 혼합물 내에 존재하기 쉬우나, 공유결합적으로 중요하게 혼입되지 않을 것이다.

[0137] 유기 전구체 물질을 가열하여 제조된 탄소질 물질은 바람직하게는 유기 물질에 존재하는 몰퍼센트에 비하여 탄소 내에서 풍부할 것이다. 탄소질 물질은 바람직하게는 약 50 몰% 내지 약 100 몰%를 포함한다.

[0138] 일부 태양에서는 유기 전구체 물질은 원소 탄소에 대하여 상기 서술한 바와 같이 환원제로서 작용하는 탄소질 분해 생성물을 형성하지만, 다른 태양에서는 유기물질의 일부는 처음 분해를 겪지 않는 환원제로서 참가할 수 있다. 본 발명은 환원 반응의 기초가 되는 정확한 메커니즘에 의하여 제한되지 않는다.

[0139] 원소 탄소에 관하여, 유기 전구체 물질과의 반응은 출발물질과 결합하고 가열함으로써 편리하게 수행된다. 출발물질은 앞서 언급하였듯이 적어도 하나의 전이금속 화합물을 포함한다. 편리하게, 유기 물질의 분해와 전이금속의 환원을 한 단계에서 수행하는 것이 바람직하다. 이 태양에서, 유기물질은 전이금속 화합물의 존재하에서 분해되어 환원제로 작용할 수 있는 분해 생성물을 형성하고, 이는 전이금속 화합물과 반응하여 환원된 전이금속 화합물을 형성한다. 다른 태양으로, 유기물질은 별개 단계에서 분해되어 분해 생성물을 형성한다. 다음에 혼합물이 환원된 전이금속 화합물을 포함하는 반응 생성물을 형성하는 데에 충분한 시간 및 일정 온도에서 가열된다.

[0140] 유기 전구체 물질은 열분해(pyrolysis) 또는 탄화 또는 탄소가 풍부한 탄소질 물질로 이끌 수 있는 임의의 다른 분해 반응할 수 있는 임의의 유기물질일 수 있다. 이러한 전구체로 일반적으로 임의의 유기물질, 즉 탄소 및 적어도 하나의 다른 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 화합물을 포함한다. 비록 유기물질이 본질적으로 탄소-수소 결합이 아닌 결합을 포함하는 퍼할로 화합물일 수 있지만, 전형적으로 유기물질은 탄소와 수소를 포함한다. 다른 원소, 예컨대 할로젠, 산소, 질소, 인, 및 황은 이들이 분해 반응에 현저히 방해하지 않거나 환원 반응이 수행되는 것을 방해하지 않는 한 유기물질 내에 존재할 수 있다. 전구체는 유기 탄화수소, 알콜, 에스테르, 케톤, 알데히드, 카르복시산, 술포네이트 및 에테르를 포함한다. 바람직한 전구체로 방향족 고리를 함유하는 상기 중들, 특히 타르, 피치 및 다른 석유 제품 또는 분획과 같은 방향족 탄화수소를 포함한다. 여기서 사용하는 탄화수소는 탄소 및 수소로 구성되고 다른 원소를 현저한 양으로 포함하지 않는 유기 화합물을 지칭한다.

다. 탄화수소는 일부 헤테로원자를 갖는 불순물을 함유한다. 이러한 불순물은 예를 들어 탄화수소의 부분 산화로부터 또는 석유와 같은 천연 소스 또는 반응 혼합물로부터의 탄화수소의 불완전한 분리에 기인할 수 있다.

[0141] 다른 유기 전구체 물질은 유도체와 폴리머를 포함하는 당과 다른 탄수화물을 포함한다. 폴리머의 예로 전분, 셀룰로스 및 이들 중 하나 또는 에스테르 유도체를 포함한다. 다른 유도체로 하기에 설명하겠듯이 예를 들어 부분적으로 환원된 그리고 부분적으로 산화된 탄수화물을 들 수 있다. 가열 시에, 탄수화물은 용이하게 분해되어 탄소 및 물을 형성한다. 본원에서 사용되는 용어 탄수화물은 D-, L- 및 DL- 형태, 및 혼합물을 포함하고, 천연 또는 합성 소스로 얻은 물질을 포함한다.

[0142] 본 발명에 사용된 한 개념으로, 탄수화물은 분자식 $(C)_m(H_2O)_n$ 으로 표현될 수 있는 유기물질이다. 여기서 m 및 n은 정수이다. 간단한 6탄당 또는 5탄당에 대해서는, m 및 n은 서로 같다. 화학식 $C_6H_{12}O_6$ 의 6탄당의 예로 알로스, 알토스, 글루코스, 만노스, 이노스, 갈락토스, 탈로스, 소르보스, 타가토스, 및 프록토스를 포함한다. 화학식 $C_5H_{10}O_5$ 의 5탄당의 예로 리보스, 아라비노스, 및 자일로스가 있다. 4탄당은 에리트로스 및 트레오스를 포함하며 글리세릭 알데히드는 3탄당이다. 다른 탄수화물로 화학식 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 의 2고리 당(2당)을 포함한다. 예로 수크로스, 말토스, 락토스, 트레할로스, 젠티오비오스, 셀로비오스 및 멜리비오스를 포함한다. 3-고리 당 (3당 예컨대 라피노스) 및 더 높은 올리고머 및 폴리머 탄수화물도 사용될 수 있다. 예로 전분 및 셀룰로스가 있다. 앞서 언급하였듯이, 탄수화물은 충분히 높은 온도로 가열되었을 때 용이하게 탄소 및 물로 분해된다. 분해된 물은 반응 조건하에서 스팀으로 전환되어 휘발되기 쉽다.

[0143] 다른 물질도 H_2O 및 탄소가 매우 풍부한 물질로 용이하게 분해하기 쉬울 수 있다고 인지할 것이다. 이러한 물질도 또한 본원 발명에서 사용되는 용어 "탄수화물"에 포함하고자 한다. 이러한 물질은 약간 환원된 탄수화물 예컨대 글리세롤, 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 돌시톨, 탈리톨, 아라비톨, 자일리톨, 및 아도니톨을 포함하고, 또한 "약간 산화된" 탄수화물 예컨대 글루코산, 만논산, 글루쿠론산, 갈락투론산, 만누론산, 사카릭산, 마노사카릭산, 이도-사카릭산, 무식산, 탈로무식산, 알로무식산을 포함한다. 약간 산화 및 약간 환원된 탄수화물의 화학식은 탄수화물의 것과 유사하다.

[0144] 바람직한 탄수화물은 수크로스이다. 반응조건 하에서 수크로스는 약 150-180°C에서 녹는다. 바람직하게는 액체 용융물은 출발 물질 사이에서 스스로 분포하려고 한다. 약 450°C 초과 온도에서 수크로스 및 다른 탄수화물은 분해하여 탄소 및 물을 형성한다. 앞서 분해된 탄소 분말은 높은 표면적과 높은 반응성의 신선한 무정형 미세 입자의 형태이다.

[0145] 유기 전구체 물질도 유기 폴리머일 수 있다. 유기 폴리머로 폴리올레핀 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 부타디엔 폴리머, 이소프렌 폴리머, 비닐 알콜 폴리머, 퍼퍼릴 알콜 폴리머, 폴리스티렌, 폴리스티렌-폴리부타디엔 등의 스티렌 폴리머, 디비닐벤젠 폴리머, 나프탈렌 폴리머, 알데히드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 아세테이트와 반응하여 얻은 것을 포함하는 페놀 축합 생성물, 및 셀룰로스 전분 및 앞서 기술한 것의 에스테르 및 에테르를 포함한다.

[0146] 일부 태양에서는 유기 전구체 물질은 입자 형태로 입수가 가능한 고체이다. 입자 물질은 다른 입자 출발 물질과 결합하고 앞서 기술한 방법에 의하여 가열하여 반응한다.

[0147] 다른 태양으로, 유기 전구체 물질은 액체일 수 있다. 이러한 경우, 액체 전구체 물질은 다른 입자 출발물질과 결합하여 혼합물을 형성한다. 혼합물을 가열하고 그 때 유기 물질이 탄소질 물질을 제자리에서 형성한다. 반응은 열탄소(carbothermal) 환원으로 진행된다. 액체 전구체 물질은 또한 앞서 언급한 바와 같이 출발 물질 혼합물에서 결합제로서 유리하게 작용할 수 있다.

[0148] 환원 탄소가 반응에서 화학양론적 과량으로 바람직하게 사용된다. 환원 탄소의 상대적 양을 계산하기 위하여 탄소 원자 그람 몰 당 무게로 정의되는 환원탄소의 "당량"무게를 사용하는 것이 편리하다. 카본 블랙, 그라파이트 등과 같은 원소 탄소에 대해서, 당량 무게는 약 12g/당량이다. 다른 유기물질에 대해서는 탄소원자 몰 그람당 당량무게는 더 크다. 예를 들어 탄화수소는 약 14g/당량의 당량무게를 갖는다. 탄화수소의 예로 지방족, 알리시클릭, 및 방향족 탄화수소 및 폴리머 사슬 내에 주로 또는 모두 탄소 및 수소를 함유하는 폴리머를 포함한다. 이러한 폴리머는 폴리올레핀 및 방향족 폴리머 및 코폴리머, 예컨대 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔 등을 포함한다. 불포화도 정도에 따라 당량무게는 14보다 약간 위거나 아래일 수 있다.

[0149] 탄소 및 수소 외의 원소를 갖는 유기 물질에 대해서는, 화학양론적 양을 계산하는 목적으로 반응에서 사용되는 당량무게는 일반적으로 14보다 크다. 예를 들어 탄수화물에서 약 30g/당량이다. 탄수화물의 예로 당 예컨대

글루코스, 프룩토스, 및 수크로스 및 셀룰로스 및 전분과 같은 폴리머를 포함한다.

[0150] 반응이 산소 또는 공기 중에서 수행되어도, 본질적으로 비산화 분위기 하에서는 가열의 수행이 바람직하다. 분위기는 본질적으로 비산화적이어서 환원 반응이 일어나는 것을 방해하지 않는다. 본질적으로 비산화 분위기는 진공으로 또는 아르곤, 질소 등의 불활성 기체의 사용을 통하여 수행될 수 있다. 비록 산화 가스 (예컨대 공기 중 산소)가 존재하여도, 반응 생성물의 양을 낮추거나 열탄소 환원을 방해하지 않는 정도로 큰 농도가 아니어야 한다. 존재하는 임의의 산화 가스가 환원 탄소와 반응하려고 하고, 반응 내의 참가하는 탄소의 사용가능성을 낮춘다는 것이 믿어져 왔다. 어느 정도로는, 이러한 사건이 출발 물질로서 환원 탄소의 적합한 과량을 제공함으로써 기대될 수 있고 조절될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 일반적으로 실질적으로 산화 가스를 함유하지 않는 분위기 내에서 열탄소 환원을 수행하는 것이 바람직하다.

[0151] 바람직한 태양으로, 앞서 기술한 환원제의 존재하의 환원 조건에서 환원이 수행된다. 본원에 사용되는 용어 "환원 분위기"란 상기 분위기 하에서 수행되는 반응에 환원력을 제공할 수 있는 가스 또는 가스 혼합물을 지칭한다. 환원 분위기는 바람직하게 하나 이상의 소위 환원 가스를 함유한다. 환원 가스의 예로 수소, 일산화탄소, 메탄 및 암모니아 및 이의 혼합물을 포함한다. 환원 분위기는 또한 바람직하게 공기 또는 산소와 같은 산화 가스를 거의 또는 전혀 포함하지 않는다. 만일 임의의 산화가스가 환원 분위기 내에 존재한다면, 임의의 환원이 일어나는 데에 현저히 방해하지 않는 충분한 미량으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0152] 환원의 화학량론은 출발 성분 A, M, PO₄ (또는 다른 XY₄ 부분) 및 Z의 상대적 화학량론적 양에 따라 선택될 수 있다. 일반적으로 환원제를 화학량론적 과량으로 제공하고, 필요한 경우, 반응 후에 과량을 제거하는 것이 더 용이하다. 환원 기체, 및 탄소 원소 또는 유기 물질과 같은 환원 탄소를 사용하는 경우, 임의의 과량의 환원제는 문제를 일으키지 않는다. 전자의 경우, 기체가 휘발성이어서 반응 혼합물로부터 쉽게 분리되고, 후자에서는, 반응 생성물 중의 과량의 탄소가 활동질의 성질을 손상시키지 않는데, 이는 탄소가 활동질에 첨가되는 태양에서 특히 본 발명의 전기화학 전지 및 전지에 사용하기 위한 전극 물질을 형성하기 때문이다. 또한, 편리하게도, 일산화탄소 또는 이산화탄소(탄소의 경우) 또는 물(수소의 경우) 부산물은 반응 혼합물로부터 쉽게 제거된다.

[0153] 환원 분위기를 사용할 경우, 수소와 같은 환원 기체를 과량 미만으로 제공하는 것이 곤란하다. 그러한 상황 하에서는, 다른 제한적 시약에 의해 반응의 화학량론을 조절하는 것이 바람직하다. 별법으로, 탄소 원소와 같은 환원 탄소의 존재 하에 반응을 수행할 수 있다. 실험상, 정확한 양의 환원제 탄소를 사용하여 선택된 화학량론의 생성물을 제조하는 것이 가능할 것이다. 그러나, 물 과량의 탄소에서 탄소열 환원을 수행하는 것이 바람직하다. 환원 분위기에서와 같이, 이것은 실험상 수행하는 것이 더 용이하고, 상술한 바와 같이 유용한 활성 전극 물질을 제공하는, 반응 생성물에 분산된 과량의 탄소를 갖는 생성물을 생성한다.

[0154] 출발 물질의 혼합물을 반응시키기 전에, 출발물질의 입자들을 혼합시킨다. 바람직하게는, 출발물질은 입자 형태이고, 혼합한 결과는 전구체의 본질적으로 균질한 분말 혼합물이 된다. 한 태양에서는, 전구체 분말은 예를 들어 볼 밀을 사용하여 건조 혼합된다. 다음에 혼합 분말을 압착하여 펠렛으로 만든다. 다른 태양으로, 전구체 분말은 결합제와 혼합된다. 결합제는 바람직하게 입자 간에 반응을 방해하지 않는 것을 선택한다. 바람직한 결합제는 반응 온도 미만의 온도에서 분해 또는 증발된다. 예로서 미네랄 오일, 글리세롤 및 분해 또는 탄소화되어 반응이 시작되기 전에 탄소 잔류물을 형성하거나 반응이 시작하기 전에 증발하는 폴리머를 포함한다. 한 태양에서는 고체 입자를 유지하는 데에 사용되는 결합제는 앞서 언급한 바와 같이 환원 탄소의 소스로 작용한다. 또다른 태양으로 혼합은 휘발성 용매를 사용하여 습식 혼합물을 형성함으로써 수행되고 다음에 혼합된 입자는 서로 압착하여 펠렛 형태로 만들어 양호한 입자 대 입자 접촉을 제공한다.

[0155] 출발 물질 혼합물을 무기 전이금속 화합물 반응 생성물을 형성하는 데에 충분한 온도 및 시간으로 가열한다. 만일 출발물질이 환원제를 포함하면 반응 생성물은 출발물질의 산화상태보다 상대적으로 낮은 산화상태의 하나 이상의 전이금속을 갖는 전이금속 화합물이다.

[0156] 바람직하게는, 입자 출발 물질을 출발물질의 융점보다 낮은 온도로 가열한다. 바람직하게는 출발 물질의 적어도 일부가 반응 중에 고체 상태로 존재한다.

[0157] 온도는 바람직하게는 약 400℃ 또는 초과여야 하고, 바람직하게는 450℃ 이상, 및 바람직하게는 500℃ 이상이고 일반적으로 고온에서 더 빠른 속도로 진행될 수 있다. 다양한 반응들은 유출가스로서 일산화탄소 또는 이산화탄소의 생성을 포함한다. 고온에서의 평형은 CO 형성을 선호한다. 반응의 일부는 더 바람직하게는 약 600℃ 이상의 온도, 더 바람직하게는 약 650℃ 온도, 더 바람직하게는 약 700℃ 온도, 더더 바람직하게는 약 750℃ 온도로

다. 많은 반응의 적합한 범위는 약 700 내지 약 950℃, 또는 약 700℃ 내지 약 800℃이다.

[0158] 일반적으로, 고온 반응은 CO 유출을 생성하고 화학양론적으로 더 많은 탄소가 CO₂가 더 저온에서 생성될 경우보다 필요하다. 이는 탄소에서 이산화탄소의 감소 효과가 탄소에서 일산화탄소로의 것보다 크기 때문이다. 탄소에서 이산화탄소 반응은 탄소 산화상태가 +4(0에서 4)이고 탄소에서 일산화탄소 반응은 +2의 탄소 산화상태(바닥 상태 0에서 2)의 증가가 관련있다. 여기서, 고온은 일반적으로 약 650℃ 내지 약 1000℃의 범위를 지칭하고 저온은 약 650℃까지의 온도를 지칭한다. 약 1200℃ 보다 높은 온도는 필요하지 않다고 생각된다.

[0159] 한 태양으로, 본 발명의 방법은 탄소의 환원 능력을 독특한 또는 조절된 방식으로 사용하여 전극 활물질로 사용하기에 적합한 함량의 구조 및 알칼리 금속을 갖는 바람직한 생성물을 생성한다. 온도가 증가함에 따라 형성 자유에너지가 더 음이 되는 산화물을 형성하는 것이 환원제에 의하여 적어도 부분적으로 얻어지는 이점이다. 이러한 탄소의 산화물은 저온에서 보다 고온에서 더 안정하다. 이러한 특성을 사용하여 전구체 금속 이온 산화 상태와 비교하여 환원된 산화 상태의 하나 이상의 금속 이온을 갖는 생성물을 생성한다.

[0160] 온도의 설명으로 되돌아 와서, 약 700℃에서 탄소에서 이산화탄소로와 탄소에서 일산화탄소로의 반응이 모두 일어난다. 약 600℃에 가까와지면, 탄소에서 이산화탄소 반응이 우세한 반응이다. 약 800℃에 가까와지면 탄소에서 일산화탄소 반응이 우세하다. 탄소에서 이산화탄소 반응의 환원효과가 더 커질수록 결과는 환원될 금속 원자단위 당 필요한 탄소가 더 적다. 탄소에서 일산화탄소로의 경우, 탄소의 각 탄소 단위가 바닥상태 0에서 +2로 산화된다. 이와 같이, 하나의 산화 상태에 의하여 산화되고 있는 금속 이온(M)의 각 원자 단위에 대해서, 탄소의 1/2 원자 단위가 필요하다. 탄소에서 이산화탄소로의 경우, 하나의 산화 상태에 의하여 환원될 금속 이온(M)의 각 원자 단위에 대하여 요구되는 탄소의 1/4 원자단위가 화학량적으로 요구되는데, 이는 탄소가 바닥 상태 0에서 +4 산화상태로 가기 때문이다. 이들 원하는 산화 상태로 각 환원 단위에 대하여 그리고 환원되는 각 금속 이온에 동일한 관계가 적용된다.

[0161] 출발 물질은 분당 약 10℃까지 정도의 경사 속도로 가열될 수 있다. 사용되는 장치, 원하는 전환점, 및 기타 인자에 따라서 더 높거나 더 낮은 경사 속도가 선택될 수 있다. 출발 물질을 예열 오븐 내에 직접 높을 수 있다. 바라는 반응 온도가 얻어지면, 반응물(출발 물질)을 반응 온도에서 반응이 충분히 일어날 수 있는 시간 동안 유지한다. 전형적으로 반응이 최종 반응 온도에서 몇 시간 동안 수행된다. 가열이 아르곤 또는 진공과 같은 비산화 또는 불활성 가스 하에서 또는 환원 분위기 존재에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0162] 반응 후에, 생성물을 바람직하게는 상승 온도에서 주위(실온) 온도로 (즉 약 10℃ 내지 약 40℃) 냉각한다. 냉각 속도는 가열 속도에 대해 앞서 설명한 것들을 포함하는 인자의 수에 따라서 변할 수 있다. 예를 들어, 더 이전 경사 속도와 유사한 속도에서 냉각을 수행할 수 있다. 최종 생성물의 바람직한 구조를 얻기에 적합한 이러한 냉각속도를 선택한다. 또한 더 높은 냉각속도, 예를 들어 약 100℃/분의 정도로 얻기 위하여 생성물을 쿨링하는 것이 가능하다.

[0163] 상기 합성 경로의 일반적인 측면은 다양한 출발 물질에 대하여 적용가능하다. 금속 화합물은 환원제 예컨대 수소 또는 탄소의 존재하에서 환원될 수 있다. 다른 금속 및 포스페이트 함유 출발물질에 대해서도 동일한 고려를 적용할 수 있다. 열동역학적 고려 예컨대 선택 출발 물질의 환원의 용이도, 반응 동역학, 및 염의 용점에 대한 고려로써 일반 과정, 예를 들어 환원제의 양, 반응 온도 및 머무름 시간에 수정을 줄 수 있다.

[0164] 전극:

[0165] 또한, 본 발명은 본 발명의 전극 활물질을 포함하는 전극을 제공한다. 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 전극은 본 발명의 전극 활물질, 결합제, 및 전기 전도성 탄산질 물질을 포함한다.

[0166] 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 전극은

[0167] (a) 약 25% 내지 약 95%, 보다 바람직하게는 약 50% 내지 약 90%의 활물질;

[0168] (b) 약 2% 내지 약 95%의 전기 전도성 물질(예를 들어, 카본 블랙); 및

[0169] (c) 약 3% 내지 약 20%의 결합제로, 이온 전도성을 열화시키지 않으면서 서로 접촉하는 모든 입자성 물질들을 유지하기 위해서 선택되는 결합제를 포함한다.

[0170] (달리 언급되지 않는다면, 본원 중에서 모든 백분율은 중량이다) 본 발명의 캐소드는 바람직하게는 약 50% 내지 약 90%의 활물질, 약 5% 내지 약 30%의 전기 전도성 물질 및 결합제를 포함하는 밸런스를 포함한다. 본 발명의 애노드는 바람직하게는 약 50 중량% 내지 약 95 중량%의 전기 전도성 물질(예를 들어, 바람직하게는 흑

연)과 결합제를 포함하는 밸런스를 포함한다.

[0171] 전기 전도성 물질 중에서 본 발명에서 유용한 것은 카본 블랙, 흑연, 분말화된 니켈, 금속 입자, 전도성 중합체 (예를 들어, 이중결합의 큰주게이트된 네트워크의 특징이 있는, 폴리피롤 및 폴리아세틸렌 같은 것) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본원 중에서 유용한 결합제는 바람직하게는 결합 다공성 복합물을 형성하는 데 적합한 중합체 물질 및 추출성 가소제를 포함한다. 바람직한 결합제는 할로겐화된 탄화수소 중합체(예를 들어, 폴리(비닐리덴 클로라이드) 및 폴리(디클로로-1,4-페닐렌)에틸렌), 불화된 우레탄, 불화된 에폭시드, 불화된 아크릴, 할로겐화된 탄화수소 중합체의 공중합체, 에폭시드, 에틸렌 프로필렌 디아민 삼단량체(EPDM), 에틸렌 프로필렌 디아민 삼단량체(EPDM), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 에틸렌 아크릴산 공단량체(EAA), 에틸렌 비닐 아세테이트 공단량체(EVA), EAA/EVA 공단량체, PVDF/HFP 공단량체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0172] 전극 제조를 위한 바람직한 방법에서, 전극 활물질은 중합체 결합제 화합물, 용매, 가소제 및 임의로 전기전도성 물질과 함께 슬러리 증으로 혼합된다. 활물질 슬러리는 적절히 교반된 후, 닥터 블레이드를 사용하여 기판 상에 얇게 도포된다. 기판은 제거될 수 있는 기판 또는 기능적 기판, 예를 들어, 전극 필름의 한 면에 부착된 집전(集電) 장치 (예를 들어, 금속성 그리드 또는 메쉬층)일 수 있다. 한 실시태양에서, 전극 필름으로부터 용매를 증발시키기 위해, 열 또는 방사선이 적용되고, 고형 잔사를 남긴다. 전극 필름은 추가적으로 압밀되고, 이때 이를 소결 및 캘린더링시키기 위해서 열 및 압력이 필름에 가해진다. 다른 실시태양에서, 공중합체 조성물의 자체 지지 필름을 생성하기 위해 필름은 온화한 온도에서 공기 건조될 수 있다. 기판이 제거될 수 있는 유형의 것이라면, 이는 전극 필름으로 제거되고, 추가적으로 집전 장치로 적층된다. 어느 유형의 기판을 사용하더라도, 전지 셀 증으로 혼합하기 전에 잔존하는 가소제를 추출할 필요가 있다.

[0173] 전지:

[0174] 본 발명의 전지는

[0175] (a) 본 발명의 활물질을 포함하는 제1 전극;

[0176] (b) 상기 제1 전극에 대해 상대-전극인 제2 전극; 및

[0177] (c) 상기 전극들 사이의 전해질을 포함한다.

[0178] 본 발명의 전극 활물질은 애노드, 캐소드 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 전극 활물질은 캐소드를 포함한다.

[0179] 제2, 상대 전극의 활물질은 본 발명의 전극 활물질과 화합성인 임의의 물질이다. 전극 활물질이 캐소드를 포함하는 실시태양에서, 애노드는 리튬, 리튬 합금, 예를 들어, 리튬과 알루미늄, 수은, 망간, 철, 아연의 합금을 포함하여 당업계에 공지된 화합성인 다양한 애노드성 물질 및 인터칼레이션(intercalation) 기재 애노드, 예를 들어, 탄소, 텅스텐 산화물 및 이들의 혼합물을 사용하는 것들을 포함할 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 애노드는

[0180] (a) 약 0% 내지 약 95%, 바람직하게는 약 25% 내지 약 95%, 보다 바람직하게는 약 50% 나내지 약 90%의 삽입 물질;

[0181] (b) 약 2% 내지 약 95%의 전기 전도성 물질(예를 들어, 카본 블랙); 및

[0182] (c) 약 3% 내지 약 20%의 결합제로, 이온 전도성을 열화시키지 않으면서 서로 접촉하는 모든 입자성 물질들을 유지하기 위해 선택된 결합제를 포함한다.

[0183] 특히 바람직한 실시태양에서, 애노드는 산화 금속(특히, 산화 전이금속), 금속 칼코겐 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 활물질 군으로부터 선택된 삽입 물질을 포함한다. 다른 바람직한 실시태양에서, 애노드는 활성 삽입물을 포함하지 않으나, 전기 전도성 물질은 탄소, 흑연, 코크스, 메조카본 및 이들의 혼합물을 포함하는 삽입 매트릭스를 포함한다. 한 바람직한 애노드 삽입 물질은 탄소, 예를 들어, 코크스 또는 흑연으로, 이들은 Li_xC 화합물을 형성할 수 있다. 애노드 중에서 본원에서 유용한 것들은 미국 특허 제 5,700,287호(Shi et al., 1997. 12. 23 등록); 미국 특허 제5,712,059호(Barker et al., 1998. 1. 27 등록); 미국 특허 제5,830,602호(Barker et al., 1998. 11. 3 등록); 및 미국 특허 제6,103,419호(Saidi et al., 2000. 8. 15 등록) 중에 기술되어 있으며, 이들 모두는 본원에 참조문헌으로 삽입되었다.

- [0184] 전극 활물질이 애노드를 포함하는 실시태양에서, 캐소드는 바람직하게는
- [0185] (a) 약 25% 내지 약 95%, 보다 바람직하게는 약 50% 내지 약 90%의 활물질;
- [0186] (b) 약 2% 내지 약 95%의 전기 전도성 물질(예를 들어, 카본 블랙); 및
- [0187] (c) 약 3% 내지 약 20%의 결합제로, 이온 전도성을 열화시키지 않으면서 서로 접촉하는 모든 입자성 물질들을 유지하기 위해 선택된 결합제를 포함한다.
- [0188] 이같은 캐소드에서 유용한 활물질은 본 발명의 전극 활물질과 아울러 산화 금속(바람직하게는 산화 전이금속), 금속 칼코겐 및 이들의 혼합물을 포함한다. 기타 활물질은 리튬화 전이금속, 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 및 혼합된 전이금속 산화물, 예를 들어, $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, $0 < x < 1$)을 포함한다. 다른 바람직한 활물질은 리튬화 스피넬 활물질로, LiMn_2O_4 의 구조를 가지는 조성물로 예시되는 것과 아울러 표면 처리된 스피넬, 예를 들어, 미국 특허 제6,183,718호(Barker et al., 2001. 2. 6 등록, 본원에 참조문헌으로 삽입되었음)에 개시된 것을 포함한다. 상기 임의의 활물질을 중 둘 이상의 블렌드이 또한 사용될 수 있다. 별법으로, 캐소드는 미국 특허 제5,869,207호(1999. 2. 9 등록, 본원에 참조문헌으로 삽입되었음)에 기술된 것과 같이 전극 분해를 방지하기 위한 염기성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0189] 또한, 본 발명의 전지는 캐소드와 애노드 사이의 이온 전달을 제공하는 적합한 전해질을 포함한다. 전해질은 바람직하게는 높은 이온 전도성을 나타내는 동시에 저장 중 자가 방전을 방지하기 위해 절연 성질을 가진 물질이다. 전해질은 액체이거나 또는 고체일 수 있다. 액체 전해질은 이온적으로 전도성 액체를 함께 형성하는 용매 및 알칼리 금속 염을 포함한다. 소위 "고체 전해질"은 전극을 분리하기 위해 사용되는 매트릭스 물질을 추가로 함유한다.
- [0190] 한 바람직한 실시태양은 고체 폴리머 매트릭스 및 매트릭스 중에서 용매를 통하여 균질하게 분산되는 염으로 구성된 고체 폴리머 전해질이다. 적합한 고체 중합체 매트릭스는 당업계에 공지된 것들을 포함하고, 또한, 유기 중합체, 무기 중합체 또는 고체 매트릭스 형성 단량체로부터 형성되고, 고체 매트릭스 형성 단량체의 부분 중합체로부터 형성된 고체 매트릭스를 포함한다.
- [0191] 다른 변형으로, 폴리머, 용매 및 염은 함께 전극을 서로 이격시키게 유지하고 전극 간에 이온 전도성을 제공하는 겔을 형성한다. 또 다른 변형으로, 전극간의 분리가 유리 섬유 매트 또는 다른 매트릭스 물질에 의하여 제공되고 용매 및 염은 매트릭스 내에서 공극을 통과한다.
- [0192] 본원 발명의 전해질은 알킬렌 카보네이트 및 시클릭 에스테르의 혼합물 내에 용해된 염을 포함한다. 바람직하게는, 전해질의 염은 리튬 또는 나트륨 염이다. 본원에서 이들 유용한 염들 중의 염으로 LiAsF_6 , LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiAlCl}_4\text{LiBr}$, LiBF_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_5)_2$ 및 이들의 혼합물이고, 보다 독성이 약한 염이 바람직하다. 염 함량은 바람직하게는 약 5% 내지 약 65%, 바람직하게는 약 8% 내지 약 35%(전해질의 중량에 대하여)이다. 바람직한 염은 LiBF_4 이다. 바람직한 태양으로 LiBF_4 는 0.5M 내지 3M, 바람직하게는 1.0M 내지 2.0M, 더 바람직하게는 약 1.5M 농도로 존재한다. 전해질 조성물 중에서 본원에서 유용한 것은 미국 특허 제5,418,091호(Gozdz et al., 1995. 5. 23 등록); 미국 특허 제5,508,130호(Golovin, 1996. 4. 16 등록); 미국 특허 제5,541,020호(Golovin et al., 1996. 7. 30 등록); 미국 특허 제5,620,810호(Golovin et al., 1997. 4. 15 등록); 미국 특허 제5,643,695호(Barker et al., 1997. 7. 1 등록); 미국 특허 제5,712,059호(Barker et al., 1997. 1. 27 등록); 미국 특허 제5,851,504호(Barker et al., 1998. 12. 22 등록); 미국 특허 제6,020,087호(Gao, 2001. 2. 1. 등록); 및 미국 특허 제6,103,419호(Saidi et al., 2000. 8. 15 등록) 및 PCT 출원 W001/24305 (Barker 등, 2001년 4월 5일 공개)중에 기술되고 있다 (이들 모두는 본원 중에 참조문헌으로 삽입되었다).
- [0193] 전해질 용매는 시클릭 에스테르와 알킬렌 카보네이트, 알킬 카보네이트 또는 이의 혼합물과의 블렌드를 함유한다. 알킬렌 카보네이트(시클릭 카보네이트)는 5 내지 8의 바람직한 고리 크기를 갖는다. 고리의 탄소 원자는 알킬기, 바람직하게는 저급 알킬($\text{C}_1\text{-C}_6$) 사슬로 임의로 치환된다. 비치환된 시클릭 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(5원 고리), 1,3-프로필렌 카보네이트(6원 고리), 1,4-부틸렌 카보네이트(7원 고리) 및 1,5-펜틸렌 카보네이트(8원 고리)이다. 임의로 고리는 저급 알킬기, 바람직하게 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필기로 치환될 수 있다. 이러한 구조는 잘 공지되어 있고 예로 메틸 치환 5원 고리(1,2-프로필렌 카보네이트 또는 간단히 프로필렌 카보네이트(PC)고 알려짐), 및 디메틸 치환 5원 고리 카보네이트 (2,3-부틸렌 카보네이트로 알려짐),

및 에틸 치환 5원 고리 (또한 1,2-부틸렌 카보네이트 또는 간단히 부틸렌 카보네이트(BC)로 알려짐)를 포함한다. 다른 예로 다양한 범위의 메틸화, 에틸화, 및 프로필화 5-8 원 고리 카보네이트를 포함한다. 바람직한 태양으로, 제 1 성분은 5- 또는 6-원 고리 카보네이트이다. 더 바람직하게 시클릭 카보네이트는 5원 고리이다. 특히 바람직한 태양으로, 알킬렌 카보네이트는 에틸렌 카보네이트를 포함한다.

[0194] 알킬 카보네이트는 바람직하게 C_1-C_6 알킬이고, 이는 하나 이상의 탄소 원자에 C_1-C_4 알킬로 치환 또는 비치환될 수 있다. 본원에서 유용한 것들 중에 알킬 카보네이트는 디에틸 카보네이트 (DEC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 디프로필 카보네이트 (DPC), 에틸 메틸 카보네이트 (EMC) 및 혼합물을 포함한다. DEC는 바람직한 알킬 카보네이트이다.

[0195] 전해질 용매의 카보네이트 화합물은 알킬렌 카보네이트, 알킬 카보네이트 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는 카보네이트는 알킬렌 카보네이트이다.

[0196] 전해질 용매는 또한 시클릭 에스테르 바람직하게 락톤을 포함한다. 바람직한 시클릭 에스테르로 4 내지 7의 고리 크기를 갖는 것들을 포함한다. 고리 내의 탄소 원자는 알킬기, 바람직하게 저급 알킬 (C_1-C_6) 사슬로 임의로 치환 될 수 있다. 비치환 시클릭 에스테르의 예로 4원 β -프로피오락톤(또는 간단히 프로피오락톤), γ -부티로락톤(5원 고리), δ -발레로락톤(6원 고리) 및 ϵ -카프로락톤(7원 고리)을 포함한다. 시클릭 에스테르의 임의의 위치가 바람직하게 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필기로 임의로 치환될 수 있다. 이와 같이, 바람직한 제2 성분은 프로피오락톤, 부티로락톤, 발레로락톤 및 카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 비치환, 메틸화, 에틸화, 또는 프로필화 락톤의 군에서 선택된 하나 이상의 용매를 포함한다 (락톤의 알킬화 유도체의 일부는 다른 코어 락톤의 다른 알킬화 유도체로 명명될 수 있음을 인지할 것이다. 예로서 γ 탄소에 메틸화된 γ -부티로락톤은 γ -발레로락톤으로 명명될 수 있다)

[0197] 바람직한 태양으로, 제2 성분의 시클릭 에스테르는 5- 또는 6-원 고리를 갖는다. 이와 같이, 제2성분 용매는 γ -부티로락톤(감마-부티로락톤) 및 δ -발레로락톤 및 메틸화, 에틸화 및 프로필화 유도체에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함한다. 특히 바람직한 태양으로, 제2 성분 시클릭 에스테르는 γ -부티로락톤을 포함한다.

[0198] 바람직한 두 화합물 용매 시스템은 약 1:20 내지 약 20:1의 중량비로 두 성분을 함유한다. 더 바람직하게는, 비는 약 1:10 내지 약 10:1, 더 바람직하게는 약 1:5 내지 5:1이다. 바람직한 태양으로, 시클릭 에스테르는 시클릭 카보네이트보다 더 많은 양으로 존재한다. 바람직하게는, 두 성분 시스템의 적어도 약 60 중량%이 바람직하게는 약 70% 또는 그보다 많게 시클릭 에스테르로 구성된다. 특히 바람직한 태양으로, 시클릭 에스테르 대 시클릭 카보네이트의 비는 약 3:1이다. 한 태양으로, 용매 시스템은 본질적으로 γ -부티로락톤 및 에틸렌 카보네이트로 구성된다. 바람직한 용매 시스템은 이처럼 약 3 중량부 γ -부티로락톤 및 약 1중량부의 에틸렌 카보네이트를 함유한다. 바람직한 염 및 용매가, 약 3중량부의 γ -부티로락톤 및 약 1 중량부의 에틸렌 카보네이트를 포함하는 용매내에 약 1.5 몰 $LiBF_4$ 를 포함하는 바람직한 혼합물에 함께 사용된다.

[0199] 용매는 임의로 부가적인 용매를 임의로 포함한다. 이러한 용매는 저분자량 유기 용매를 포함한다. 임의의 용매로 바람직하게 상용적이고, 상대적으로 비휘발성이고, 비양성자성, 극성 용매이다. 본원에서 유용한 것들 중 임의 용매의 예로 디글라임, 트리글라임, 및 테트라글라임, 디메틸술폭시드, 디옥솔란, 술포란 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0200] 분리막은 단락 흐름을 방지하기 위해 전극 사이의 전하의 물리적 분리를 제공하면서도 막을 통한 이온의 이동을 허용한다. 폴리머 매트릭스 자체가 분리막으로 작용할 수 있어 애노드와 캐소드 간의 필요한 물리적 분리를 제공한다. 별법으로는 전해질은 분리막으로 더 작용하는 추가의 또는 제2의 폴리머 물질을 포함할 수 있다. 바람직한 태양으로, 또한 분리막은 바람직하게 고온시에 분해되어 무한한 저항을 제공하여 추가의 비조절 반응을 방지함으로써 조절되지 않은 반응으로 일어날 수 있는 온도 상승으로 인한 손상을 방지한다.

[0201] 분리막 막 성분은 일반적으로 중합체이고, 공중합체를 포함하는 조성물로부터 제조된다. 바람직한 조성물은 8 내지 25%의 헥사플루오로프로필렌 공중합체(Atochem North America로부터 Kynar FLEX로 상업적으로 구입할 수 있음) 및 유기 용매 가소제를 함유하는 약 75 내지 약 92%의 비닐리덴 불화물이다. 이같은 공중합체 조성물은 또한 전극 막 성분 제조에 바람직한데, 이는 후속 적층 계면 화합성이 보증되기 때문이다. 가소제 용매는 전해질 용도로 통상적으로 사용되는 다양한 유기 화합물 중 하나일 수 있는데, 예를 들어, 프로필렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 아울러 이들의 혼합물일 수 있다. 고융점 가소제 화합물, 예를 들어, 디부틸 프탈레이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트 및 트리스 부톡시에틸 포스페이트가 바람직하다. 무기 충전제 부속물, 예를 들어, 폼드 알루미늄 또는 실란화 폼드 실리카가 분리막 막의 물리적 강도를 증가시키고, 점성을 누

그러 뜨리기 위해서, 또한 특정 조성물에서는 후속의 전해질 용액 흡착 수준을 증가시키기 위해서 사용될 수 있다. 비제한적인 예로, 바람직한 전해질 분리막은 한 부의 흡드 실리콘당 약 2부의 폴리머를 함유한다.

[0202] 바람직한 전지는 애노드층, 캐소드층 및 전해질/애노드와 캐소드 층 사이의 분리막을 포함하는 적층된 전지 구조를 포함한다. 바람직한 집전 장치는 구리 집전 호일로, 바람직하게는 개방형 메쉬 그리드 형태이다. 집전 장치는 탭 및 장치 기재를 위해 외부 집전 장치 탭에 연결된다. 이같은 구조는 예를 들어, 미국 특허 제 4,925,725호(Fauteux et al., 1990. 5. 15 등록); 미국 특허 제5,011,501호(Shackle et al., 1991. 4. 30 등록); 및 미국 특허 제5,326,653호(Chang, 1994. 7. 5 등록)에 개시되어 있다(이들 모두는 본원에 참조문헌으로 삽입되었다). 다중 전기화학전지를 포함하는 전지 실시태양에서, 애노드 탭은 바람직하게는 함께 용접되고, 니켈 리드에 연결된다. 캐소드 탭은 유사하게 용접되고 용접된 리드에 연결되고, 이로써 각각의 리드는 외부 로드와 대해 분극화된 접촉점을 형성한다.

[0203] 어셈블된 전지 구조의 적층은 약 120-160°C의 온도에서 금속 판 사이를 압착하여 통상의 방법으로 달성된다. 적층에 이어서, 전지 전지 물질은 보유된 가소제와 함께 또는 선택적인 저융점 용매를 사용한 가소제의 추출 후 건조 시트로 저장될 수 있다. 가소제 추출 용매는 중요한 것은 아니고, 메탄올 또는 에테르가 흔히 사용된다.

[0204] 바람직한 실시태양에서, 전극 활물질(예를 들어, 탄소 또는 흑연과 같은 삽입 물질 또는 삽입 화합물)을 포함하는 전극 막이 중합체 결합체 매트릭스 중에 분산되어 있다. 전해질/분리막 필름 막은 바람직하게는 가소화된 공중합체로, 중합체 분리막 및 이온 수송에 적합한 전해질을 포함한다. 전해질/분리막은 전극 요소 위에 위치하고, 중합체 결합체 매트릭스 중에 미세하게 분할된 리튬 삽입 화합물의 조성물을 포함하는 캐소드판 막으로 덮혀 있다. 알루미늄 집전 호일 또는 그리드는 어셈블리를 완성한다. 보호성 밀봉(bagging) 물질은 전지를 덮고, 공기 및 습기의 침투를 방지한다.

[0205] 다른 실시태양에서, 다중-전지 전지 구성은 구리 집전 장치, 애노드판, 전해질/분리막, 캐소드판 및 알루미늄 집전 장치를 사용하여 제조될 수 있다. 집전 장치 탭 성분은 전지 구조의 각각의 말단을 형성한다.

[0206] 리튬-이온 전지의 바람직한 실시태양에서, 알루미늄 호일 또는 그리드의 집전 장치층은 삽입 전극 조성물 분산의 코팅층으로 제조되는 캐소드 필름, 또는 막으로 오버레이된다. 이는 바람직하게는 공중합체 매트릭스 용액 중의 분말 형태로, 캐소드를 형성하기 위해 건조되는, 본 발명의 활물질과 같은 삽입 화합물이다. 전해질/분리막 막은 VdF:HFP 공중합체를 함유하는 용액을 포함하는 조성물의 건조 코팅으로 형성되고, 이어서 가소제 용매가 캐소드 필름 상에 오버레이된다. 분말화된 탄소의 건조 코팅으로 형성된 애노드 막 또는 VdF:HFP 공중합체 매트릭스 용액 중의 기타 애노드 물질 분산은 분리막 막 층 상에 유사하게 오버레이된다. 구리 집전 장치 호일 또는 그리드가 셀 어셈블리를 완성하기 위해 애노드층 상에 놓인다. 따라서, VdF:HFP 공중합체 조성물이 모든 주요 셀 성분들, 캐소드 필름, 애노드 필름 및 전해질/분리막 막 중에서 결합체로 사용된다. 이후, 어셈블된 성분들은 가압 하에서 가열되어 가소화된 공중합체 매트릭스 전극과 전해질 성분 사이에서 및, 집전 그리드로의 열-융합 결합을 달성하고, 이로써 효율적인 셀 성분 적층을 형성한다. 이는 본질적으로 단일하고, 가요성인 전지 전지 구조를 생성한다.

[0207] 전극, 전해질 및 기타 물질을 포함하는 셀 중에서 본원에서 유용한 것은 하기 문헌들 중에 기술되고 있으며, 이들은 모두 본원 중에 참조문헌으로 삽입되었다: 미국 특허 제4,668,595호(Yoshino et al., 1987. 5. 26 등록); 미국 특허 제4,792,504호(Schwab et al., 1988. 12. 20 등록); 미국 특허 제4,830,939호(Lee et al., 1989. 5. 16 등록); 미국 특허 제4,935,317호(Fauteux et al., 1980. 6. 19 등록); 미국 특허 제4,990,413호(Lee et al., 1991. 2. 5 등록); 미국 특허 제5,037,712호(Shackle et al., 1991. 8. 6 등록); 미국 특허 제5,262,253호(Golovin, 1993. 11. 16 등록); 미국 특허 제5,300,373호(Shackle, 1994. 4. 5 등록); 미국 특허 제5,399,447호(Chaloner-Gill, et al., 1995. 3. 21 등록); 미국 특허 제5,411,820호(Chaloner-Gill, 1995. 5. 2 등록); 미국 특허 제5,435,054호(Tonder et al., 1995. 7. 25 등록); 미국 특허 제5,463,179호(Chaloner-Gill et al., 1995. 10. 31 등록); 미국 특허 제5,482,795호(Chaloner-Gill., 1996. 1. 9 등록); 미국 특허 제5,660,948호(Barker, 1995. 9. 16 등록); 및 미국 특허 제6,306,215호(Larkin, 2001. 10. 23 등록). 바람직한 전해질 매트릭스는 VdF:HFP를 포함하는 유기 중합체를 포함한다. VdF:HFP를 사용한 캐스팅, 적층 및 전지 형성의 예는 미국 특허 제5,418,091호(Gozdz et al., 1995. 5. 23 등록); 미국 특허 제5,460,904호(Gozdz et al., 1995. 10. 24 등록); 미국 특허 제5,456,000호(Gozdz et al., 1995. 10. 10 등록); 및 미국 특허 제5,540,741호(Gozdz et al., 1996. 7. 30 등록)에 기술되어 있으며, 이들 모두는 본원 중에 참조문헌으로 삽입되었다.

[0208] 전기화학 전지 구조물은 일반적으로 전해질 상에 의해 지배된다. 액체 전해질 전지는 일반적으로 실린더 모양으로, 내부 액체의 누수를 방지하기 위해 두꺼운 보호막을 가진다. 액체 전해질 전지는 액체 상 및 넓은 밀봉 커버로 인해 고체 전해질 전지보다 벌크해지는 경향이 있다. 고체 전해질 전지는 소형화될 수 있고, 얇은 필름으로 성형될 수 있다. 이런 능력은 전지를 성형하고, 수용 기구를 형성할 때 보다 큰 융통성을 허용한다. 고상 중합체 전해질 셀은 평평 시트 또는 프리즘(직각형) 패키지를 형성할 수 있고, 이는 고안 단계에서 전자 장치 중에 남아 있는 존재하는 빈 공간 중으로 변형되어 들어갈 수 있다.

[0209] 하기 비제한적인 실시예들은 본 발명의 조성물 및 방법을 예시한다.

실시예

[0210] 실시예 1

[0211] 화학식 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 의 전극 활물질을 다음과 같이 제조하였다. 1.025:0.9:0.025:0.05:1의 몰비로 각각 원소를 함유하는 다음의 Li, Co, Al, Mg 및 포스페이트 소스를 제공하였다.

[0212] 0.05125 몰 Li_2CO_3 (몰 분자량 73.88 g/mol) 3.8g

[0213] 0.03 몰 Co_3O_4 (240.8 g/mol) 7.2 g

[0214] 0.0025몰 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78g/mol) 0.195g

[0215] 0.005몰 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (58g/mol) 0.29g

[0216] 0.1 몰 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (132g/mol) 13.2g

[0217] 0.2몰 원소 원자 (12g/mol) (>100% 과량) 2.5g

[0218] 상기 출발 물질을 합하고 볼 밀시켜 입자를 혼합하였다. 그후 입자 혼합물을 펠렛화하였다. 펠렛화 혼합물을 4-20시간 동안 750℃에서 오븐 내 아르곤 분위기에서 가열하였다. 샘플을 오븐으로부터 제거하고 냉각하였다. X-선 회절 패턴으로 물질이 올리바인 형 크리스탈 구조임을 알았다. 80% 활물질, 10% 수퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 그 전극 및 애노드로 리튬 금속을 갖는 셀을 γ-부티로락톤:에틸렌 카보네이트 3:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiBF_4 를 포함하는 전해질로써 제작하였다. 활물질은 140mAhg-1 초과와 가역 용량을 보여주었다.

[0219] 실시예 2

[0220] 화학식 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 의 전극 활물질을 다음과 같이 제조하였다. 1.025:0.85:0.05:0.025:0.05:1의 몰비로 각각 원소를 함유하는 다음의 Li, Co, Fe, Al, Mg 및 포스페이트 소스를 제공하였다.

[0221] 0.05125 몰 Li_2CO_3 (몰 분자량 73.88 g/mol) 3.8g

[0222] 0.02833 몰 Co_3O_4 (240.8 g/mol) 6.82 g

[0223] 0.0025몰 Fe_2O_3 (159.7g/mol) 0.4g

[0224] 0.0025몰 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78g/mol) 0.195g

[0225] 0.005몰 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (58g/mol) 0.29g

[0226] 0.1 몰 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (132g/mol) 13.2g

[0227] 0.2몰 원소 원자 (12g/mol) (>100% 과량) 2.4g

[0228] 상기 출발 물질을 합하고 볼 밀시켜 입자를 혼합하였다. 그후 입자 혼합물을 펠렛화하였다. 펠렛화 혼합물을 4-20시간 동안 750℃에서 오븐 내 아르곤 분위기에서 가열하였다. 샘플을 오븐으로부터 제거하고 냉각하였다. X-선 회절 패턴으로 물질이 올리바인 형 크리스탈 구조임을 알았다. 80% 활물질, 10% 수퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 그 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을

γ -부티로락톤:에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트 2:1:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiPF_6 를 포함하는 전해질로 제작하였다.

[0229] 실시예 3

[0230] 화학식 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4$ 의 전극 활물질을 다음과 같이 제조하였다. 1.025:0.8:0.1:0.025:0.05:1의 몰비로 각각 원소를 함유하는 다음의 Li, Co, Fe, Al, Mg 및 포스페이트 소스를 제공하였다.

[0231] 0.05125 몰 Li_2CO_3 (몰 분자량 73.88 g/mol) 3.8g

[0232] 0.02677 몰 Co_3O_4 (240.8 g/mol) 6.42 g

[0233] 0.005몰 Fe_2O_3 (159.7g/mol) 0.8g

[0234] 0.0025몰 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78g/mol) 0.195g

[0235] 0.05몰 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (58g/mol) 0.29g

[0236] 0.1 몰 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (132g/mol) 13.2g

[0237] 0.2몰 원소 원자 (12g/mol) (>100% 과량) 2.4g

[0238] 상기 출발 물질을 합하고 볼 밀시켜 입자를 혼합하였다. 그후 입자 혼합물을 펠렛화하였다. 펠렛화 혼합물을 4-20시간 동안 750℃에서 오븐 내 아르곤 분위기에서 가열하였다. 샘플을 오븐으로부터 제거하고 냉각하였다. X-선 회절 패턴으로 물질이 올리바인 형 크리스탈 구조임을 알았다. 80% 활물질, 10% 슈퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 그 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을 γ -부티로락톤:에틸렌 카보네이트 3:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiPF_6 를 포함하는 전해질로 제작하였다.

[0239] 실시예 4

[0240] 화학식 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}$ 의 전극 활물질을 다음과 같이 제조하였다. 1:0.8:0.05:0.1:0.05:0.9:0.1의 몰비로 각각 원소를 함유하는 다음의 Li, Co, Fe, Al, Mg, 포스페이트 및 실리케이트 소스를 제공하였다.

[0241] 0.05 몰 Li_2CO_3 (몰 분자량 73.88 g/mol) 3.7 g

[0242] 0.08 몰 CoCO_3 (118.9 g/mol) 9.5 g

[0243] 0.0025몰 Fe_2O_3 (159.7g/mol) 0.4g

[0244] 0.0025몰 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78g/mol) 0.195g

[0245] 0.005몰 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (58g/mol) 0.29g

[0246] 0.09 몰 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (132g/mol) 11.9g

[0247] 0.01몰 SiO_2 (60.1 g/mol) 0.6g

[0248] 0.2몰 원소 원자 (12g/mol) (과량) 2.4g

[0249] 상기 출발 물질을 합하고 볼 밀시켜 입자를 혼합하였다. 그후 입자 혼합물을 펠렛화하였다. 환원 탄소가 환원될 철 3가 산화물의 철 0.05몰에 비하여 약 40배 과량으로 존재하고 있음을 유의한다. 그 후 입자 혼합물을 펠렛화하였다. 펠렛화 혼합물을 4-20시간 동안 750℃에서 오븐 내 아르곤 분위기에서 가열하였다. 샘플을 오븐에서 제거하고 냉각하였다. 80% 활물질, 10% 슈퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을 γ -부티로락톤:에틸렌 카보네이트 3:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiBF_4 를 포함하는 전해질로 제작하였다.

[0250] 실시예 5

- [0251] 화학식 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_{3.975}\text{F}_{0.025}$ 의 전극 활물질을 다음과 같이 제조하였다. 1.0:0.8:0.1:0.025:0.05:1.0:0.025의 몰비로 각각 원소를 함유하는 다음의 Li, Co, Fe, Al, Mg, 포스페이트, 및 불소 소스를 제공하였다.
- [0252] 0.05 몰 Li_2CO_3 (몰 분자량 73.88 g/mol), 0.1mol Li 3.7g
- [0253] 0.02677 몰 Co_3O_4 (240.8 g/mol), 0.08 mol Co 6.42 g
- [0254] 0.005몰 Fe_2O_3 (159.7g/mol), 0.01 mol Fe 0.8g
- [0255] 0.0025몰 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (78g/mol), 0.0025 mol Al 0.195g
- [0256] 0.005몰 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (58g/mol), 0.005 mol Mg 0.29g
- [0257] 0.1 몰 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (132g/mol), 0.1 mol 포스페이트 13.2g
- [0258] 0.00125몰 NH_4HF_2 (57g/mol), 0.0025 mol F 0.071g
- [0259] 0.2 몰 원소 원자 (12g/mol) (>100% 과량) 2.4g
- [0260] 상기 출발 물질을 합하고 불 밀시켜 입자를 혼합하였다. 그후 입자 혼합물을 펠렛화하였다. 펠렛화 혼합물을 4-20시간 동안 750℃에서 오븐 내 아르곤 분위기에서 가열하였다. 샘플을 오븐으로부터 제거하고 냉각하였다. X-선 회절 패턴으로 물질이 올리바인 형 크리스탈 구조임을 알았다. 80% 활물질, 10% 슈퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을 γ -부티로락톤:에틸렌 카보네이트 3:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiPF_6 를 포함하는 전해질로 제작하였다.
- [0261] 실시예 6
- [0262] 화학식 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 의 전극 활물질을 하기 반응식에 따라 만들었다.
- [0263] $0.50\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.45\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.10\text{Mg}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 0.45 \text{ C} \rightarrow$
- [0264] $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4 + 0.50 \text{ CO}_2 + 0.45 \text{ CO} + 2.0\text{NH}_3 + 1.6\text{H}_2\text{O}$
- [0265] 몰타르 및 막자를 사용하여 36.95 g(0.50 mol)의 Li_2CO_3 , 71.86(0.45 mol)의 Fe_2O_3 , 5.83g (0.10mol)의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 132.06 g(1.0mol)의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 10.8g (0.90 g-mol, 100% 과량)의 탄소의 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 펠렛화하고, 아르곤 가스 유동장치를 갖춘 온도 조절 튜브 용광로 중으로 전달하였다. 불활성 분위기 하에서 약 2℃/분 속도의 경사로 약 750℃의 최종 온도로 혼합물을 가열하고, 이 온도에서 8시간 동안 유지하였다. 이후, 생성물을 주변 온도(약 22℃)로 냉각하였다. 80% 활물질, 10% 슈퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을 δ -발레로락톤:에틸렌 카보네이트 4:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiBF_4 를 포함하는 전해질로 제작하였다.
- [0266] 실시예 7
- [0267] $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$ 을 하기 반응식에 따라 제조하였다.
- [0268] $1.0\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4 + d \text{ LiF} \rightarrow \text{Li}_{1+d}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_d$
- [0269] d가 0.25와 같은 경우, 1.082 그램의 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ (실시예 6에서 제조) 및 0.044 그램의 LiF를 예비혼합하고 펠렛화하고, 오븐에 옮기고 약 700℃의 최종 온도로 혼합물을 가열하고 그 온도에서 15분간 유지하였다. 샘플을 냉각시키고 오븐으로부터 제거하였다. 거의 아무런 중량 손실이 반응에서 기록되지 않았고 리튬 플루오라이드 이 포스페이트 구조로 완전히 삽입하여 화학식 $\text{Li}_{1.25}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}_{0.25}$ 의 활물질을 만든 것과 상응한다. 80% 활물질, 10% 슈퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을 γ -부티로락톤:에틸렌 카보네이트 3:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiBF_4 를 포함하는 전해질로 제작하였다.

- [0270] 실시예 8
- [0271] NaVPO_4F 를 포함하는 전극 활물질을 하기 반응식에 따라 제조하였다.
- [0272] $0.5\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{F} + \text{VPO}_4 \rightarrow \text{NaVPO}_4\text{F} + \text{NH}_3 + 0.5 \text{CO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$
- [0273] 1.23 그램의 VPO_4 및 0.31 그램의 NH_4F 및 0.45 그램의 Na_2CO_3 를 약 20ml의 탈이온수와 예비혼합하고 옹기고 테프론으로 라인처리한 스텐레스 철 반응 용기인 파(Parr) 모델 4744 산 침지 봄베에서 밀봉하였다. 봄베를 오븐에 두고 약 250℃의 최종 온도로 혼합물을 가열하고 그 온도에서 48시간 동안 유지하였다. 샘플을 탈이온수로 반복 세척하고 미반응 불순물을 제거하고 그 후 아르곤 공기에서 250℃에서 한시간 동안 건조하였다.
- [0274] 실시예 9
- [0275] 화학식 $\text{Li}_{2.025}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4\text{F}$ 의 전극 활물질을 하기 반응식에 따라 만들었다. (이 실시예는 리튬 및 세개의 다른 금속(2개의 금속은 +2이고, 한 금속은 +3 산화상태임)을 함유하는 혼합 금속 활물질의 합성을 보여준다). $\text{A}=\text{Li}$, $\text{a}=2.025$, $\text{M}^1=\text{Co}$, $\text{M}^2=\text{Al}$ 및 $\text{M}^3=\text{Mg}$ 인 경우, 반응은 하기 반응식에 따라 진행된다.
- [0276] $0.5125\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.3\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 0.0125 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.05\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{LiF} + 0.4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow$
- [0277] $\text{Li}_{2.025}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.025}\text{Mg}_{0.05}\text{PO}_4\text{F} + 0.5125 \text{CO}_2 + 0.4 \text{NH}_3 + 8.9\text{H}_2\text{O}$
- [0278] 분말 출발물질을 지정한 물비로 제공하고, 혼합하고, 펠렛화하고, 오븐에서 약 750℃로 4시간 가열하여 반응생성물을 생성하였다. 80% 활물질, 10% 수퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을 β-프로피오락톤:에틸렌 카보네이트 3:2 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiBF_4 를 포함하는 전해질로 제작하였다.
- [0279] 실시예 10
- [0280] $\text{Li}_6\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 를 포함하는 전극 활물질을 하기 식에 따라 합성하였다.
- [0281] $3\text{C} + 2.5\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{LiF} + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_6\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F} + 2.5\text{CO}_2 + 3\text{NH}_3 + 4.5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}$
- [0282] 이 식은 열탄소화 반응이 일산화탄소의 생성으로 진행된다는 것을 전제로 한다. 바나듐 +5 종이 가장 낮은 산화상태 +2로 환원되는 경우 탄소가 과량으로 공급된다. 반응식 내에 충분한 리튬이 있기에 리튬이 활물질의 $[(\text{PO}_4)_3\text{F}]^{10-}$ 기를 중성화하기에 충분량으로 반응 생성물 내로 혼입되는 것이 가능한 것을 반응식에서 인지할 것이다. 80% 활물질, 10% 수퍼 P 전도성 탄소 및 10% 폴리비닐리덴 디플루오라이드로 전극을 만들었다. 캐소드로서 전극 및 탄소 삽입 애노드를 갖는 셀을 γ-부티로락톤:에틸렌 카보네이트 3:1 중량비의 혼합물에 녹인 1M LiBF_4 를 포함하는 전해질로 제작하였다.
- [0283] 본원에서 기술된 실시예 및 기타 실시태양은 예시적인 것이고, 본 발명의 조성물 및 방법의 전체 범위를 기술하는 데 있어서 제한하는 것이 아니다. 구체적인 실시태양, 물질, 조성물 및 방법의 동등한 변화, 개질 및 변형이 실질적으로 유사한 결과를 나타내면서 본 발명의 범위 내에서 행해질 수 있다.