



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0077412
(43) 공개일자 2008년08월22일

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 10/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7017784

(22) 출원일자 2008년07월21일

심사청구일자 2008년07월21일

번역문제출일자 2008년07월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/005354

국제출원일자 2007년03월02일

(87) 국제공개번호 WO 2007/103179

국제공개일자 2007년09월13일

(30) 우선권주장

11/371,259 2006년03월08일 미국(US)

(71) 출원인

창, 춘-치에

미국 엔와이 14850, 이타카, 엔. 트리프헤머 로드
에이치2이, 2250

(72) 별명자

창, 춘-치에

미국 엔와이 14850, 이타카, 엔. 트리프헤머 로드
에이치2이, 2250

(74) 대리인

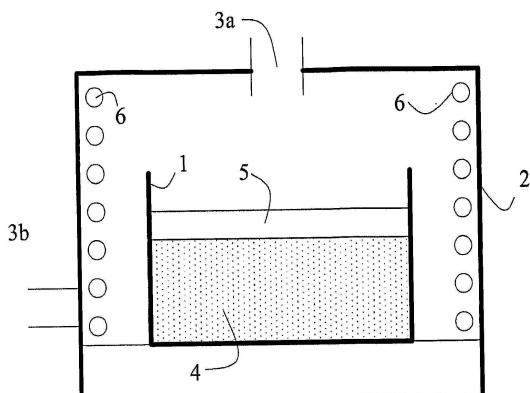
송재근

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이온 배터리 캐소드 재료의 균 및 이 재료의 합성 방법을 제공한다. 상기 캐소드 재료는 특정 화학 형태의 결합 결정질 리튬 전이 금속 인산염이다. 상기 재료는 공기 중에서 합성할 수 있어서, 불활성 가스 분위기의 노가 필요 없어진다. 상기 캐소드 재료를 이용하는 배터리에서는 우수한 사이클링 거동 및 충방전 속도 특성이 관찰된다.

대표도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

실질적으로 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ (식 중, $0.01 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 니켈, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트 및 알루미늄으로 구성된 전이 금속의 그룹 속 산화물을 포함하는, 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, M은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 아연으로 구성된 2가 양이온을 갖는 그룹에서 선택되는 1 이상의 원소를 더 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료.

청구항 3

실질적으로 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ (식 중, $0.01 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 니켈, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트 및 알루미늄으로 구성된 전이 금속의 그룹에서 선택되는 1 이상의 원소임) 형태의 결합 결정질 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는, 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료.

청구항 4

제3항에 있어서, M은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 아연으로 구성된 2가 양이온을 갖는 그룹에서 선택되는 1 이상의 원소를 더 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 불완전 반응 층 구조 또는 스피넬 구조의 재료를 더 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료.

청구항 6

제2항에 있어서, 불완전 반응 층 구조 또는 스피넬 구조의 재료를 더 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료.

청구항 7

제3항에 있어서, 불완전 반응 층 구조 또는 스피넬 구조의 재료를 더 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료의 군.

청구항 8

제4항에 있어서, 불완전 반응 층 구조 또는 스피넬 구조의 재료를 더 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료.

청구항 9

리튬 이온 배터리용 캐소드 재료의 형성 방법으로서,

- 결정질 리튬 전이 금속 산화물을 제공하는 단계,
- 출발 화학 물질 Li:Fe:P:C를 1:1:1:2의 몰 비로 제공하는 단계,
- a) 및 b)의 재료를 배합 및 분쇄하여 미립자 형태의 a) 및 b)의 재료의 혼합물을 형성시키는 단계, 및
- c) 단계 c)의 재료를 가열하여 결정질 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 또는 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 의 결합 결정질 구조를 갖는 캐소드 재료를 형성시키는 단계

를 포함하며,

상기 가열은 공기 중에서 용기에서 실시하고; 공기에 면하는 재료의 표면은 상기 가열에 의해 생성된 누출 가스 (escaping gas) 및 공기 침투를 가능하게 하는 투과성의 불활성 블랭킷(blanket)의 층으로 덮여 있는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료의 형성방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 단계 b)의 출발 화학 물질은 Fe_2O_3 , Li_2CO_3 , H_3PO_4 및 C를 포함하며, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 및 H_3PO_4 는 화학량론적 양으로 제공하며, C는 화학량론적 양을 초과하는 양으로 제공하는 것인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 단계 d)에서 재료를 8 내지 12 시간의 기간 동안 550°C 내지 650°C 의 온도로 가열하는 것인 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 단계 b)는

출발 화학 물질의 슬러리를 형성 및 혼합하는 단계,

슬러리를 건조시키는 단계, 및

건조된 슬러리를 가열하여 단계 c)에서 분쇄하기에 적절한 생성물을 얻는 단계
를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 슬러리를 약 10 시간 동안 약 150°C 에서 공기 중에서 건조시키며, 건조된 슬러리를 약 5 시간
동안 약 400°C 에서 가열하는 것인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 결정질 리튬 전이 금속 산화물은 화학식이 $\text{LiN}_{(x)}\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 인 것인 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 블랭킷은 총 두께가 약 1 내지 3 인치인 세라믹 섬유 블랭킷인 것인 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 단계 d)에서 재료를 약 10 시간의 기간 동안 약 600°C 의 온도로 가열하는 것인 방법.

청구항 17

제9항에 있어서, 단계 c)의 혼합물은 1 내지 5 중량%의 결정질 리튬 전이 금속 산화물을 함유하는 것인 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 결정질 리튬 전이 금속 산화물은 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}_{(1.07)}\text{Mn}_{(1.93)}\text{O}_4$ 인 것인 방법.

청구항 19

리튬 이온 배터리용 캐소드 재료의 형성 방법으로서,

a) $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}_{(1.07)}\text{Mn}_{(1.93)}\text{O}_4$ 의 결정질 리튬 전이 금속 산화물을 제공하는 단계,

b) 출발 화학 물질 Fe_2O_3 , Li_2CO_3 , H_3PO_4 및 C를 1:1:2:2의 화학량론적 양으로 제공하는 단계,

c) 출발 화학 물질의 슬러리를 형성 및 혼합하고, 슬러리를 약 10 시간 동안 약 150°C 에서 공기 중에서 건조시키며, 건조된 슬러리를 약 5 시간 동안 약 400°C 로 가열하여 분쇄에 적절한 생성물을 얻는 단계,

d) a) 및 c)의 재료를 배합 및 분쇄하여 3 중량%의 결정질 리튬 전이 금속 산화물을 함유하는, 미립자 형태의
a) 및 c)의 재료의 혼합물을 형성시키는 단계, 및

e) 단계 d)의 재료를 약 10 시간의 기간 동안 약 600°C 의 온도에서 공기 중에서 용기내에서 가열하여 결정질

$\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 또는 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 의 결합 결정질 구조를 갖는 캐소드 재료를 형성시키는 단계로서; 공기에 면하는 재료의 표면은 상기 가열에 의해 생성된 누출 가스 및 공기 침투를 가능하게 하는 투과성의 불활성 블랭킷의 층으로 덮여 있는 단계

를 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료의 형성 방법.

청구항 20

리튬 이온 배터리용 캐소드의 형성 방법으로서,

- 결정질 리튬 전이 금속 산화물을 제공하는 단계,
- 출발 화학 물질 Li:Fe:P:C를 1:1:1:2의 몰 비로 제공하는 단계,
- a) 및 b)의 재료를 배합 및 분쇄하여 미립자 형태의 a) 및 b)의 재료의 혼합물을 형성시키는 단계,
- 단계 c)의 재료를 가열하여 결정질 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 또는 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 의 결합 결정질 구조를 갖는 캐소드 재료를 형성시키는 단계로서, 상기 가열은 공기 중에서 용기에서 실시하며; 공기에 면하는 재료의 표면은 상기 가열에 의해 생성된 누출 가스 및 공기 침투를 가능하게 하는 투과성의 불활성 블랭킷의 층으로 덮여 있는 단계,
- 함량이 단계 d)의 재료 85 내지 95 중량%, 탄소 2 내지 7 중량%, 가용성 결합 재료 2 내지 7 중량%, 및 상기 가용성 결합 재료에 대한 용매인 슬러리를 제조하는 단계,
- 박의 적어도 일측면을 상기 슬러리로 코팅하는 단계, 및
- 상기 슬러리 코팅을 건조시키는 단계

를 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료의 형성방법.

청구항 21

리튬 이온 배터리의 형성 방법으로서,

- 제20항의 방법에 의해 복수의 캐소드를 형성시키는 단계,
- 복수의 애노드를 형성시키는 단계,
- 교대 순서로 복수의 캐소드 및 애노드를 배열하는 단계, 및
- 상기 교대 캐소드 및 애노드 사이에 전해질을 제공하는 단계

를 포함하는 것인 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료의 형성방법.

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 신규한 캐소드 재료의 군(family), 및 리튬 이온 배터리용 재료 합성에 대한 독특한 처리 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2>

재료의 더 낮은 가격의 가능성(Fe가 Co를 대체) 및 더 안전한 조작 특성(충전 동안 재료 분해 없음)으로 인해, 리튬 이온 용도를 위한 LiCoO_2 유형의 캐소드 재료를 대체하는 것으로 화학량론적 LiFePO_4 캐소드 재료가 논의되어 왔다. 그러나, 현재의 처리 문제로 인해 화학량론적 LiFePO_4 재료가 비싸져서 제조하기 어렵게 된다. 현재, 리튬 이온 배터리 용도에 적절한 LiFePO_4 재료는 불활성 분위기 하에서 고온의 열 처리(> 600°C)를 이용하는 합성을 필요로 한다. 또한, 재료의 전도성을 증가시키기 위해, 전기 전도성 탄소를 합성 재료의 전도성 및 이에 따른 전기화학적 특성의 강화를 위해 일반적으로 사용한다. 불활성 분위기를 이용하는 것은 재료 내 잔류 탄소와 관련하여 중요하기 때문에 양질의 재료를 확보하는 데에 있어 중요한 인자이다. 종래 기술 중 어느 것도 보호 분위기 없이 공기 중에서 LiFePO_4 재료를 합성하는 방법, 및 양호한 재료 전도성 및 이에 따른 재

료를 형성하는 캐소드의 양호한 전기화학적 특성을 제공하는 방법을 교시하고 있지 않다.

<3> 미국 특허 제5,910,382호에서와 같이 갑람석 구조화 재료를 배터리 캐소드에 대한 활성 재료로 사용하는 것이 공지되어 있다. 또한, 미국 특허 제6,723,470호, 미국 특허 제6,730,281호, 미국 특허 제6,815,122호, 미국 특허 제6,884,544호 및 미국 특허 제6,913,855호는 일반적으로 화학량론적 LiFePO₄의 형성에 사용되는 방법 및 전구체, 또는 양이온을 Fe로 대체하는 것을 교시한다. 상기 공보들은 상이한 양이온을 대체한 화학량론적인 갑람석 구조화 재료를 합성하는 방법을 개시할 뿐이다. 종래 기술 중 어느 것도 리튬 이온 배터리의 캐소드 내 활성 재료로서 사용하기 위해 일관되게 양호한 전기화학적 특성을 갖는 결함구조의 결정질(defective crystalline structure)을 갖는 인산염 재료를 공기 중에서 합성하는 방법을 교시하고 있지 않다.

<4> 일반적으로, 재료의 결정질 구조 내 결함(defect)은 합성된 재료의 전기화학적 특성에 상당히 영향을 미칠 수 있다. 전통적인 예로는 화학량론적 LiNiO₂의 합성이 있다. 리튬 결핍으로 인해 Li 위치에 Ni가 잘못 배치되어, Li의 확산도를 상당히 저연시키고 특정 속도에서 용량 손실을 초래할 수 있다. Li 위치에 Ni가 잘못 배치되어 발생하는 전기화학적 특성의 영향을 Chang et al.{문헌[Solid State Ionics, 112(1998) 329-344]}가 연구하였으며, 상기 문헌은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 추가로, 상이한 처리 전구체 및 처리 프로토콜(protocol)에 의해 결함 농도가 영향을 받을 수 있다. 예컨대, 용액 처리 전구체는 일반적으로 통상적인 고상 공정에 비해 반응속도(reaction kinetics)가 더 높아서, 더 낮은 결함 농도를 나타낼 수 있다. LiNiO₂가 열 처리 동안 Li의 손실을 초래하는 분해 반응을 거친다는 사실에 그 이유가 있을 수 있다. 그 결과, 이에 따라 높은 형성속도(formation kinetics)를 제공하는 적당한 전구체가 합성 재료의 결함 농도를 감소시킬 수 있으며{문헌[Chang et al., Journal of the Electrochemical Society, 149(2002) A331-A338; 149(2002) A1114-A1120]}, 상기 문헌은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 본 예에서, 결함은 Li의 확산도를 물리적으로 저연시킬 수 있지만, 재료의 전자 구조도 결함의 존재 및 이에 따른 생성된 재료의 전기 전도성에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서, 전구체, 처리 환경, 처리 프로토콜 및 재료에 대한 반응의 역학과 같은 인자가 생성된 재료의 결함 농도 및 특성에 영향을 미칠 수 있음이 증명된다. 본 발명에서는, 속도 및 사이클링 능력(rate and cycling capability)이 우수하며, 공기 분위기에서 낮은 온도에서 합성할 수 있는 결함 리튬 전이 금속 인산염 재료의 군을 생성시킨다. 상이한 화학량론을 갖는 다양한 리튬화 전이 금속 산화물을 혼입하여 결함을 형성시킨다.

발명의 상세한 설명

<5> 발명의 목적

<6> 본 발명의 목적은 불활성 가스 분위기의 노(furnace)를 이용할 필요 없이 결함 리튬 전이 금속 인산염을 주성분으로 하는 새로운 캐소드 재료 군을 제조하는 것이다.

<7> 본 발명의 목적은 불활성 가스 분위기의 노를 이용할 필요 없이 결함 리튬 전이 금속 인산염을 주성분으로 하는 캐소드 재료의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<8> 본 발명의 다른 목적은 상업적 용도를 위해 용이하게 규모를 확대하는 제조 방법을 제공하는 것이다.

<9> 본 발명의 또 다른 목적은 캐소드 재료로부터 제조된 배터리에서 사이클링 거동 및 충방전 속도 특성이 우수한 캐소드 재료를 일관되게 제조하기 위한 제조 방법을 제공하는 것이다.

<10> 발명의 개요

<11> 본 발명은 일관성, 속도 특성 및 사이클성이 우수하면서도, 저온에서 공기 분위기에서 용이하게 합성할 수 있는 결함 리튬 전이 금속 인산염의 군의 개발에 초점을 두고 있다. 상기 방법은, a) 결정질 리튬 전이 금속 산화물(총 구조화 또는 스페넬 구조화)을 제공하는 단계, b) 출발 화학 물질을 구성하는 중간체 합성 재료인 Li:Fe:P:C를 1:1:1:2의 몰 비로 제공하는 단계, c) 상기 재료를 배합 및 분쇄하여 미립자 형태의 재료의 혼합물을 형성시키는 단계, 및 d) 단계 c)의 재료를 가열하여 결함 결정질 리튬 전이 금속 인산염의 캐소드 재료를 형성시키는 단계를 포함한다. 가열은 공기 중에서 용기내에서 실시하고, 공기에 면하는 재료의 표면은 가열에 의해 생성된 누출 가스(escaping gas) 및 공기에 투과성이 있는 불활성 블랭킷(blanket)의 층으로 덮여 있다.

실시예

<47> 실시예 1. 불활성 분위기 하에서 과량의 탄소를 사용한 통상적인 화학량론적 LiFePO₄의 합성

- <48> 적절량의 물을 첨가하면서 몰 비가 1:1:2인 Fe_2O_3 , Li_2CO_3 및 Super P(카본 블랙)를 함께 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 철저히 혼합한 후, 적당한 화학량론적 양의 인산을 용액에 첨가하고, 확장 혼합(extended mixing)을 이용하였다. 마지막으로, 슬러리를 10 시간 동안 150°C에서 공기 중에서 건조시킨 후, 재료 덩어리가 얻어질 때까지 5 시간 동안 400°C에서 추가로 열 처리하였다. 그 다음 이렇게 제조된 재료를 12 시간 동안 그라인딩 및 볼 밀링 처리하였다.
- <49> 질소 가스를 유동시키면서 밀봉된 금속 박스 내에서 합성을 위한 열 처리를 수행하였다. 질소 가스 흐름 하에서 10 시간 동안 650°C에서 재료를 열 처리하였다.
- <50> XRD 데이터를 도 2에 도시한다. 설명한 통상적인 열 처리 프로토콜을 이용하여 상이 순수 물질을 얻을 수 있음이 관찰되었다. 배터리 데이터(참조 전극으로서 리튬 및 3개의 전극 설계 시험 배터리를 사용하여 얻음)를 도 3에 도시한다. 도 3a로부터, 제1 충전-방전 사이클(~C/5 속도, 0.23 mA/cm^2) 동안 용량이 높음을 알 수 있다. 제1 사이클 후 사이클을 ~2C 시험 조건(일정한 전류 충전 및 방전에서 2.3 mA/cm^2 , 충전 단계 동안 $< 200 \mu\text{A}$ 의 전류에 일정한 전압으로 충전)을 이용하여 시험하였다. 도 3b로부터, 사이클 수명이 양호하지 않음을 관찰할 수 있다. 용량은 (15 사이클 후 ~80 mAh/g에서 ~65 mAh/g로) 감소한다. 용량 감소는 사이클링 동안 고전류 사이클링을 유지할 수 없어서 용량이 감소하는 재료가 전기 전도성이 불충분하다는 것을 나타낸다. 이 결과는 미국 특허 제6,723,470호에 개시된 종래 기술과 일치한다.
- <51> 실시예 2. $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 의 합성
- <52> 화학량론적 양의 LiOH , H_2O , Ni(OH)_2 및 Mg(OH)_2 를 블렌더에서 혼합하였다. 혼합 3 시간 후, 이렇게 혼합한 전구체 재료를 10 시간 동안 600°C에서 공기 중에서 열 처리하였다. 살살 부수고 체로 친 후, 재료를 재차 24 시간 동안 700°C에서 산소 중에서 열 처리하였다.
- <53> 이렇게 합성한 재료의 XRD 패턴을 도 4에 도시한다. 도 4로부터, 이렇게 합성한 재료는 성질이 순수한 상태임을 알 수 있다. 이는 모든 Mg 양이온이 LiNiO_2 에 용해됨을 시사한다. 상기 인용한 본 발명자의 이전 공보에 따르면, Mg 양이온이 전이 금속 자리를 대체한다.
- <54> 실시예 3. 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 혼입하여 얻은 결함 리튬 전이 금속 인산염의 합성 및 공기 환경에서의 열 처리
- <55> 적절량의 물을 첨가하면서 몰 비가 1:1:2인 Fe_2O_3 , Li_2CO_3 및 Super P(카본 블랙)를 함께 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 철저히 혼합한 후, 화학량론적 양의 인산을 혼합물에 첨가하고, 확장 혼합을 이용하였다. 마지막으로, 슬러리를 10 시간 동안 150°C에서 공기 중에서 건조시킨 후, 재료 덩어리가 얻어질 때까지 5 시간 동안 400°C에서 추가로 열 처리하였다. 그 다음 이렇게 합성한 중간체 재료를 실시예 2에서 설명한 바와 같이 하여 제조한 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 와 함께 약 12 시간 동안 그라인딩 및 볼 밀링 처리하였다.
- <56> 공기 분위기 하에서 도 1에 도시된 노에서 10 시간 동안 600°C에서 열 처리하여 재료를 합성하였다.
- <57> XRD 데이터를 도 5에 도시한다. 현재의 XRD 데이터를 도 2에 도시된 XRD 데이터와 비교함으로써 합성한 재료의 상 순수 성질을 확인하였다. 충 구조화 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 LiFePO_4 에 완전히 용해시킬 수 있음을 명백하다. 완전한 용해는 처리 동안 인 및 산소 빙자리가 형성됨을 설명한다. 전기화학적 데이터를 도 6a 및 6b에 도시한다. 도 6a로부터, 도 3a 및 3b에 실시예 1에 대해 도시한 데이터에 비해 사이클링 거동이 훨씬 개선되었음을 알 수 있다. 사이클링 곡선의 중첩이 관찰되면서, 용량 감소는 관찰되지 않았다(도 6b 참조). 이 결과는 재료의 양호한 전기 전도성이 사이클링 내내 유지되어 재료의 감소 특성이 없음을 시사한다. 사이클링 거동의 개선과는 별도로, 2C 방전 속도에서 평균 방전 전압이 3.28 V에서 3.33 V로 증가함이 관찰되었다. 이 증가는, 결함 결정질 재료가 통상적인 화학량론적 LiFePO_4 에 비해 상이한 구조 및 특성을 가짐을 시사한다. 추가의 보조 증거를 실시예 6 및 7에 나타낸다.
- <58> 실시예 4. 실시예 3에서 합성한 본 발명의 재료를 사용하는 1.5 Ah 배터리의 제조
- <59> 캐소드 제조: 용매로서 NMP를 사용하여 5 중량%의 Super P(500 g) 및 5 중량%(500 g)의 PVDF를 90 중량%(9 kg)의 본 발명의 재료와 철저히 혼합하였다. 약 12 시간 동안 교반 및 혼합한 후, 균질 슬러리를 얻었다. 슬러리는 코팅 전 점도가 ~20,000 cp였다. 콤마 코터(comma coater)를 이용하여 슬러리를 알루미늄 박 상에 코팅

하였다. 코팅된 막을 약 10 분 동안 대류로에서 140°C에서 건조시켰다. 유사하게, 알루미늄 박의 다른 면을 동일한 재료로 코팅하였다. 건조 후, 코팅된 박을 룰링 처리하였다. 결과로 생긴 압축 막 및 박은 두께가 160 $\pm 5 \mu\text{m}$ 였다.

<60> 애노드 제조: 용매로서 NMP를 사용하여 8 중량%의 PVDF 및 92 중량%의 천연 흑연 재료를 철저히 혼합하였다. 약 12 시간 동안 교반 및 혼합한 후, 균질 슬러리를 얻었다. 슬러리는 코팅 전 점도가 ~15,000 cp였다. 콤마 코터를 이용하여 슬러리를 동박 상에 코팅하였다. 코팅된 막을 약 10 분 동안 대류로에서 140°C에서 건조시켰다. 유사하게, 동박의 다른 면을 동일한 재료로 코팅하였다. 건조 후, 본 출원인의 이전 미국 특허 제 6,727,017호에 개시된 바와 같이 코팅된 박을 중합체 용액으로 코팅 처리하였다. 이렇게 코팅된 애노드를 두께 210 $\pm 5 \mu\text{m}$ 로 룰링 처리였다.

<61> 배터리 조립체: 28쌍의 캐소드(4 cm \times 5 cm) 및 애노드(4 cm \times 5 cm)를 사용하여 배터리를 제조하였다. 전극을 ABABAB 방식으로 교대 순서로 놓았다. 약 12 시간 동안 전해질(EC/DMC 1:1)로 적신 후, 배터리를 사이클링 처리하였다.

<62> 하기 표 1은 결과로 나온 배터리의 사이클링 거동을 나타낸다. 배터리는 1.5 A의 충방전 전류에서 ~1200 mAh의 용량을 나타낸다. 충방전 동안 배터리의 평균 전압도 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

실시예 5의 배터리의 사이클링 거동						
노화 없는 형성 동안 사이클링 거동(4 사이클만)						
사이클 번호	충전 용량(Ah)	방전 용량(Ah)	충전 에너지(Wh)	방전 에너지(Wh)	평균 충전 전압(V)	평균 방전 전압(V)
1	1.2719	1.1872	4.5453	3.6899	3.57E+00	3.11E+00
2	1.1730	1.1676	4.1588	3.6294	3.55E+00	3.11E+00
3	1.1535	1.1549	4.0825	3.5912	3.54E+00	3.11E+00
4	1.1391	1.1505	4.0269	3.5791	3.54E+00	3.11E+00

<64> 배터리를 하기와 같이 > 20C에서 고속 특성 시험하였다:

<65> 시험 구성 및 배치: 7 개의 광 전구(각각의 전구에 대해 12 V, 50 W)를 전압 및 전류를 모니터링하기 위한 1개의 전압 계량기 및 1개의 암페어 계량기와 직렬로 연결하였다. 실시예 4의 배터리 중 4개도 직렬로 연결하고, (회로를 닫기 전에) 13.2 V의 총 전압을 얻었다. 회로를 닫으니, > 30 Amp의 초기 암페어 계량기 판독치 및 10.5 V(총 315 W)의 전압 판독치가 관찰되었다. 10 초 후, 암페어 계량기의 판독치가 28 A로 하강하고, 전압 판독치가 10.2 V(총 286 W)로 하강하였다. 그 다음, 판독치를 다음 20 초 동안 안정한 상태로 두었다.

<66> 상기 기재한 고속 방전 시험 결과로부터, 배터리가 > 20C의 방전 특성(1C 속도는 1.5 A이고, 20C 속도는 30 A임)을 가지면서 고속 특성을 보유한다고 결론지을 수 있다. 이 결과는 공기 분위기 하에서 고속 특성을 보유하는 양호한 캐소드 재료를 얻을 수 있음을 밝히는 데에 중요하다. 이러한 배터리의 가능한 용도로는 동력 공구, 차량 및 대규모 가족용 파워 배터리(large-scale family use power battery)가 있다.

<67> 실시예 5. 10 중량% 및 20 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 혼입하고 공기 환경에서 열 처리하여 얻은 결합 리튬 전이 금속 인산염의 합성을 보여주는 추가 실시예

<68> 실시예 3의 3 중량% 대신에 10 중량% 및 20 중량%를 첨가하여, 실시예 3에 나타낸 것과 동일한 처리 프로토콜을 결합 리튬 전이 금속 인산염의 합성에 이용하였다.

<69> XRD 데이터를 도 7a 및 7b에 도시한다. 순수한 LiFePO_4 및 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 혼입 재료(각각 도 2 및 도 5)에 대해 도시한 XRD 데이터에 비해, 10 중량% 및 20 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 첨가한 샘플에 대해 더 강한 불순물 상 패턴이 관찰되었다. 이는 합성 동안 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 가 존재함으로 인해 미반응 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 및 부분 용해된 재료를 포함하는 일부 불순물 상이 생성될 수 있음을 시사한다.

<70> 전기화학적 데이터를 도 8a 내지 8d에 도시한다. 도 8로부터, 용량은 75 mAh/g에서 50~60 mAh/g 범위로 감소 하였지만, 사이클링 거동은 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 혼입 재료만큼 양호함을 알 수 있다. $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 재료

를 더 많이 첨가하면 결합 결정질 구조가 존재함으로 인해 재료의 양호한 전기 전도성은 확보되지만, $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 너무 많이 첨가하거나 열 처리 시간이 부족하면 용량을 보유하지 않는 미반응 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 의 존재를 초래할 수 있다고 결론지을 수 있다. 그 결과, 공기 환경에서 합성한 결합 리튬 이온 인산염 유형의 재료의 성능을 양호하게 제어할 목적으로, 재료의 최고의 전기 전도성 및 용량을 달성하기 위해 적당량의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 첨가해야 한다. 따라서, 합성 동안 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 의 첨가량은 배터리에서 최고의 전기화학적 성능을 얻는 데에 매우 중요하다.

<71> 실시예 6. 상이한 중량%로 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 와 단순히 기계적으로 혼합한 LiFePO_4 및 결합 리튬 전이 금속 인산염(상이한 양의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 와의 반응으로부터 생성됨)의 비교 연구

<72> 도 9a는 통상적으로 합성한 LiFePO_4 (실시예 1에 나타낸 대로 제조함), 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 포함하는 결합 리튬 전이 금속 인산염, 10 중량% 및 20 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 포함하는 결합 리튬 전이 금속 인산염(실시예 5에 나타낸 대로 제조함)의 XRD 패턴의 스택을 도시한다.

<73> 도 9b는 통상적인 화학량론적 LiFePO_4 를 단순히 기계적으로 첨가하고 혼합한 0 중량%, 3 중량%, 10 중량% 및 20 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 의 XRD 패턴의 스택을 도시한다. 도 9b로부터, 약간의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 첨가시(3 중량%), 상이한 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 피크가 관찰될 수 있음[(003)에 대해 $\sim 18.6^\circ$ 및 (104)에 대해 44.4°]을 알 수 있다. 이 결과는, 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 반응 샘플(실시예 3)의 상 순수 성질은 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 가 LiFePO_4 구조에 완전히 용해되어 논의한 바와 같이 인 및 산소 빈자리를 존재시킨 결과임을 시사한다. 또한, 각각의 경우에 동일량의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 를 첨가시(도 9a의 재료 및 도 9b의 재료), $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 첨가(미반응) 샘플은 항상 더 높은 (003) 및 (104) 피크 강도($\sim 18.6^\circ$ 및 44.4°)를 나타낸다. 이는 결합 리튬 전이 금속 연산염이(실시예 3 및 5에서 설명한 바와 같이) 이렇게 합성한 전구체 재료 사이의 반응 결과임을 시사한다. 이 특성은 상이한 중량%로 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 와 단순히 기계적으로 혼합한 재료와는 상이하다.

<74> 실시예 7. 통상적인 LiFePO_4 (실시예 1에서 제조한 재료), 및 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ (실시예 3에서 제조한 재료)를 혼입하여 합성한 결합 리튬 전이 금속 인산염에 대한 화학적 분석

<75> 통상적인 LiFePO_4 (실시예 1에서 제조한 재료), 및 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ (실시예 3에서 제조한 재료)를 혼입한 결합 리튬 전이 금속 인산염 양쪽에 대한 화학적 분석 결과를 하기 표 2에 나타낸다. Fe 및 (Fe+Ni+Mg)의 화학량론을 단일(unity)로 설정하면서 각각의 원소에 대해 중량%를 몰%로 전환하여 2 개의 샘플에 대해 계산된 화학량론 수를 얻었다. 통상적인 LiFePO_4 의 경우, 계산된 화학량론 비는 $\text{Fe:P} = 1:0.9805$ 였다. 유사하게, 3 중량% 혼입 재료는 화학량론 비가 $\text{Li:(Fe+Ni+Mg):P} = 1:0.9534$ 였다. 인의 결핍은 반응 동안 빈자리가 형성된다 는 제안을 지지한다. 산소 함량은 화학적으로 분석될 수 없음을 주목해야 한다. 그러나, 100 중량%의 샘플을 분석한다고 가정시, 3 중량% 혼입 재료에 대한 화학량론 수는 통상적인 재료보다 훨씬 작다. 이는 합성 동안 산소 빈자리가 형성된다는 제안과 여전히 일치한다.

표 2

실시예 1 및 실시예 3 ^{*†} 에서 합성한 재료에 대한 화학적 분석					
원소	실시예 1 재료	몰 분율	원소	실시예 3 재료	몰 분율
Li(중량%)	4.3	0.61951	Li(중량%)	4.14	0.59646
Fe(중량%)	32	0.57299	Fe(중량%)	31.0	0.55509
P(중량%)	17.4	0.56183	P(중량%)	17.3	0.55861
C(중량%)	5.7	0.47460	C(중량%)	4.45	0.37052
			Ni(중량%)	1.67	0.028455
			Mg(중량%)	0.57	0.00234
Fe:P의 몰 비	1:0.9805		(Fe+Mg+Ni):P의 몰 비	1:0.9534	

* Li, Fe, P, Ni 및 Mg는 ICP-OES를 사용하여 분석하였음
C는 ASTM D5373을 이용하여 분석하였음
† 비교적 높은 농도의 금속으로 인해 산소 함량은 직접 측정할 수 없음

<77> 실시예 8. 공기 환경에서 스파넬 구조화 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ (3 중량%)와 함께 혼입한 결합 리튬 전이 금속의 합성

<78> 적절량의 물을 첨가하면서 1:1:2의 몰 비의 Fe_2O_3 , Li_2CO_3 및 Super P(카본 블랙)를 함께 혼합하였다. 철저히 혼합한 후, 화학량론적 양의 인산을 용액에 첨가하고, 확장 혼합을 이용하였다. 마지막으로, 슬러리를 10 시간 동안 공기 중에서 150°C에서 건조시킨 후, 재료 덩어리를 얻을 때까지 5 시간 동안 400°C에서 추가로 열 처리하였다.

<79> 전구체 내 Li:Mn의 화학량론 비가 1.1:2인 Li_2CO_3 및 Mn_3O_4 를 사용하여 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 를 합성하였다. 출발 재료 Li_2CO_3 및 Mn_3O_4 를 8 시간 동안 볼 밀을 이용하여 우선 혼합한 후, 공기 중에서 24 시간 동안 800°C로 재료를 열 처리하였다. 그 다음 얻은 재료를 그라인딩 및 체질 처리하였다.

<80> 그 다음 상기 제조한 재료를 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 의 양이 3 중량%가 되도록 약 12 시간 동안 그라인딩 및 볼 밀링 처리하였다. 재료에 대해 공기 분위기 하에서 도 1에 도시된 노에서 10 시간 동안 600°C에서 추가로 열 처리를 수행하였다.

<81> XRD 데이터를 도 10에 도시한다. 순수한 LiFePO_4 및 3 중량%의 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 혼입 재료에 대해 도시한 XRD 데이터에 비해 약간 더 많은 불순물 상이 관찰되었다. 전기화학적 데이터를 도 11a 및 11b에 도시한다. 도 11a로부터, 실시예 1에 나타낸 데이터에 비해 사이클링 거동이 훨씬 개선되었음을 알 수 있다. 사이클링 곡선의 중첩이 관찰되면서, 용량 감소는 관찰되지 않았다(도 11b 참조). 이 결과는 재료의 양호한 전기 전도성이 사이클링 내내 유지되어 재료의 감소 특성이 없음을 시사한다.

<82> 본 발명의 구체예를 설명할 목적으로 특정 재료, 열 처리 등을 상기에 기재하였지만, 본 발명자의 신규한 기여를 벗어남 없이, 상기 교시에 비추어 다양한 변형이 가능하므로, 본 발명의 범위를 결정하는 데에는 하기 청구 범위를 참조하여야 한다.

도면의 간단한 설명

<12> 본 발명은 첨부 도면에서 예시의 목적으로만 도시한 이의 바람직한 구체예에 대한 하기 설명으로부터 더욱 명백해질 것이며, 여기서

<13> 도 1은 본 발명의 재료를 합성하는 데에 사용하기 위한 노반응 용기 및 불활성 블랭킷의 단면도이고;

<14> 도 2는 실시예 1의 통상적인 LiFePO_4 캐소드 재료에 대한 X선 회절(XRD) 패턴이며;

<15> 도 3a 및 3b는 실시예 1의 캐소드 재료로부터 제조한 시험 배터리의 사이클링 거동을 도시하는 그래프이고;

<16> 도 4는 실시예 2의 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 캐소드 재료에 대한 XRD 패턴이고

<17> 도 5는 실시예 3의 결합 결정질 리튬 전이 금속 인산염 캐소드 재료에 대한 XRD 패턴이며;

<18> 도 6a 및 6b는 실시예 3의 캐소드 재료로부터 제조한 시험 배터리의 사이클링 거동을 도시하는 그래프이고;

<19> 도 7a 및 7b는 실시예 5에 나타낸 바와 같이 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 를 각각 10 중량% 및 20 중량% 포함하는 결합 결정질 리튬 전이 금속 인산염에 대한 XRD 패턴이며;

<20> 도 8a 및 8b는 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 를 10 중량% 포함하는 실시예 5의 캐소드 재료로부터 제조한 시험 배터리의 사이클링 거동을 도시하는 그래프이고;

<21> 도 8c 및 8d는 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 를 20 중량% 포함하는 실시예 5의 캐소드 재료로부터 제조한 시험 배터리의 사이클링 거동을 도시하는 그래프이고;

<22> 도 9a 및 9b는 본 명세서에 기재한 실시예에서 구한 다양한 캐소드 재료에 대한 피크 세기를 비교하기 위한 XRD 패턴의 스택이며;

<23> 도 10은 실시예 8에 기재한 바와 같이 3 중량%의 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 를 용해하여 생성시킨 결합 결정질 리튬 전이 금속 인산염에 대한 XRD 패턴이며;

<24> 도 11a 및 11b는 실시예 8의 캐소드 재료로부터 제조한 시험 배터리의 사이클링 거동을 도시하는 그래프이다.

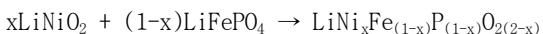
<25> 발명의 상세한 설명

<26> 도 1은 현재 개시하는 재료의 합성을 위한 노 및 열 처리 환경의 설계를 도시한다. 도 1은 노(2)내에서 공기에 개방되어 있는 반응 용기(1)를 도시한다. 노는 3a 및 3b에서 대기애 개방되어 있어 노 내를 실질적으로 대기 압력으로 유지시킨다. 노에 유입되거나 노로부터 배출되는 가스의 흐름은 노의 가열 및 냉각 사이클, 및 노 내에서 재료와 수행되는 화학적 반응에 따라 달라진다. 공기는 자유롭게 노에 유입되며, 반응 용기(1) 내 재료(4)의 화학적 반응의 생성물 및/또는 공기는 자유롭게 반응으로부터 배출된다. 용기(1) 내 재료(4)는 가열 단계 동안 화학적으로 반응하여 본 발명의 캐소드 재료를 형성시킨다. 노에서 발견되는 공기에 면하는 용기(1) 내 재료(4)는 가열 단계에 의해 생성된 누출 가스 및 공기에 투과성이 있는 불활성 블랭킷(5)의 층으로 덮여 있다. 노의 가열 쿄일을 6으로 나타낸다.

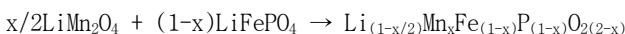
<27> 본 발명에서, Fe_2O_3 , Li_2CO_3 및 H_3PO_4 를 리튬 전이 금속 인산염 합성용 출발 재료로서 특별히 선택한다. 이러한 선택은 출발 재료의 비교적 낮은 비용, 및 CO_2 및 H_2O 를 방출하는 화학 반응, 즉 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 1/2\text{C} \rightarrow 2\text{LiFePO}_4 + 3/2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 에 이유가 있다. 반응 동안 방출된 가스 부산물이 고온의 불활성 및 투과성 블랭킷의 다공성을 통해 침투할 수 있다.

<28> 화학량론적 LiFePO_4 는 통상적으로 리튬 이온 배터리에 사용하기 위한 캐소드 내 "활성 재료"로서 공지되어 있다. 그러나, 화학량론적 LiFePO_4 의 전기 전도성은 양호하지 않으며, LiFePO_4 와 함께 전기 전도성이 양호한 재료가 존재시 배터리의 성능이 개선될 수 있음이 밝혀졌다. 탄소는 캐소드의 전기 전도성을 개선시키기에 양호한 재료인 것으로 공지되어 있다. 상기 반응의 출발 재료에 화학량론적 양보다 더 많은 소정량의 C를 제공하여, 제조된 화학량론적 LiFePO_4 캐소드 재료와 함께 잔류량의 C를 제공하는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 상업적 제조에 적당한 속도로 반응을 수행하기 위해, 약 600°C 이상의 온도가 필요하다. 이러한 온도에서, 탄소(예컨대 카본 블랙)의 분해가 일어날 수 있어, 잔류 C의 양을 잘 제어할 수 없다. 그러나, 제어된 불활성 분위기에서 합성을 실시하기 위해, 재료를 이러한 방식으로 상업적으로 제조하면 제조 비용이 실질적으로 증가하는 것으로 공지되어 있다. 본 발명에서, 상기 설명한 제어된 분위기 장비 및 공정을 이용하지 않고 신규한 캐소드 재료의 균을 제조하는 방법이 밝혀졌다.

<29> 본 발명에서, 고온 열 처리 뿐 아니라 불활성 분위기 조건을 필요로 하지 않는 결합 결정질 구조를 갖는 결합 리튬 전이 금속 인산염의 제조 방법이 제공된다. 결합 구조를 생성시키는 방식은 상이한 화학량론을 갖는 다른 리튬화 재료를 LiFePO_4 구조에 용해시키는 것이다. 그 화학반응은 다음과 같이 제안된다:



<31> 이 경우, P 및 O가 결핍되어, P 및 O에 대해 나타낸 첨자로 표시된 바와 같이 일부 빈자리(vacancy)가 형성될 수 있다.



<33> 이 경우, Li 및 P 및 O가 결핍되어, 이전 반응에서 언급한 것과 유사한 방식으로 일부 빈자리가 형성될 수 있다. 제안한 반응은 결합 구조화 재료의 생성을 설명하는 데에 이용될 뿐이다. 그러나, 본 발명에서, 표적은 화학량론적 LiFePO_4 를 합성하는 것이 아니다. 그 결과, 층 구조화 또는 스피넬 구조화 리튬 전이 금속 산화물이 몰 비가 $\text{Li:Fe:P:C} = 1:1:1:2$ 인 이와 같이 합성한 중간체 재료와 반응한다.

<34> 표준 공기 환경에서 상기 언급한 결합 재료를 용이하게 형성시키기 위해, 합성에 저온 열 처리를 이용한다. 저온이란 단지 원하는 재료의 형성에 충분한 온도를 의미한다. 본 발명에서, 온도는 550 내지 650°C , 바람직하게는 600°C 로 선택한다. 온도가 너무 높으면 에너지 소비가 증가할 뿐 아니라, 합성된 재료의 일관성의 유지가 더욱 어려워진다.

<35> 본 발명의 특징은 하기를 포함한다:

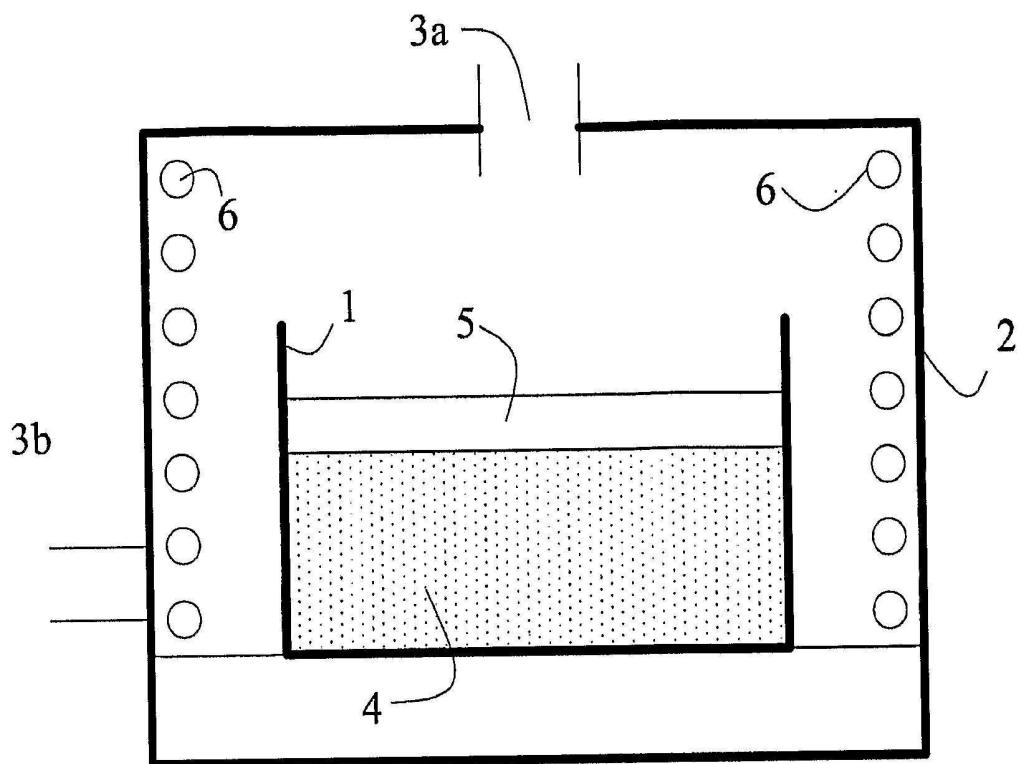
A. 불활성 분위기 미사용: 이 특징으로 인해 다음 결과가 생긴다:

i. 용이한 생산 규모 확대.

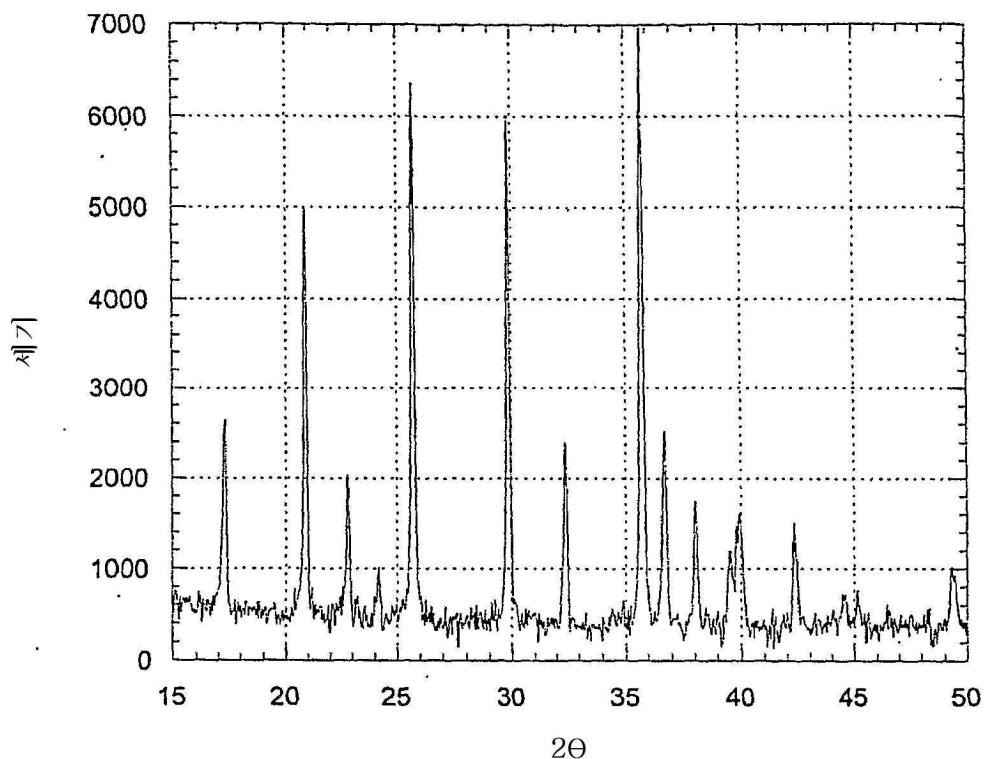
- <38> ii. 기밀로(gas-tight furnace)가 불필요해지기 때문에 노 비용이 훨씬 낮아진다. 또한, 불활성 가스 비용을 절약할 수 있다.
- <39> iii. 전체적인 합성 프로토콜 비용이 감소한다.
- <40> iv. 생성된 재료의 질을 용이하게 제어한다.
- <41> B. 합성 재료의 양호한 성능: 하기 실시예에서 상세하게 설명하는 바와 같이, 우수한 사이클링 거동(사이클 수명) 및 속도 특성(> 20C의 속도 특성)이 달성된다.
- <42> C. 성능 일관성: 성능 일관성은 배터리 용도에 매우 중요하기 때문에, 이는 재료의 합성에 매우 중요하다. 결함 결정질 구조화 재료의 형성으로 인해, 이와 같이 합성된 재료의 전도성이 강화될 뿐 아니라, 특히 공기 환경에서 열 처리시 이렇게 합성된 재료의 배치별 일관성(batch to batch consistency)도 얻어진다.
- <43> 저온 열 처리의 선택으로 소정 결함 재료의 분해 가능성을 최소화할 수 있다. 게다가, (~600°C에서 카본 블랙의 분해 온도보다 낮은) 저온 열 처리는 또한 열 처리 동안 잔류 탄소 함량 및 분포의 편차를 감소시킬 수 있다. 결합 재료의 전기 전도성이 높기 때문에, 본 발명에서 최종 생성물의 탄소 함량에서의 편차는 종래 기술의 재료만큼 중요하지는 않지만, 불필요한 편차를 최소화하기 위해 저온 열 처리를 여전히 권장한다.
- <44> 본 발명에서, 합성 동안 층 구조화 또는 스피넬 구조화 재료를 첨가하는 목적은 생성된 재료의 결함 결정질 구조를 형성시키기 위해서이다. 결함 결정질 구조를 형성시키는 것은 띠 구조 및 이에 따른 생성된 재료의 전기 전도성 변화의 발생을 촉진하기 위해 중요하다. 계산법을 이용하는 본 발명자에 의한 이전의 공보는, 재료의 전기화학적 특성이 음이온에 의해 상당히 영향을 받을 수 있음을 지적하였으며{문헌[Chang et al., Journal of the Electrochemical Society, 151(2004) J91-J94]}, 상기 문헌은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 상기 설명한 결합 재료의 전기 전도성의 강화로 인해, 생성된 재료 내 탄소 함량의 존재 및 과량의 탄소 사용은 중요하지 않아지거나 또는 불필요해진다.
- <45> 본 발명에서, 공기 환경 열 처리를 이용하여 얻을 수 있는 결함 결정질 구조 리튬 금속 인산염 재료의 새로운 군을 제공한다. 우수한 전기화학적 특성이 나타난다. 그 고속 특성은 20C를 초과하는 것으로 증명되었다.
- <46> 하기는 캐소드 재료, 즉 종래 기술의 재료 및 본 발명의 캐소드 재료 양쪽의 예이다.

도면

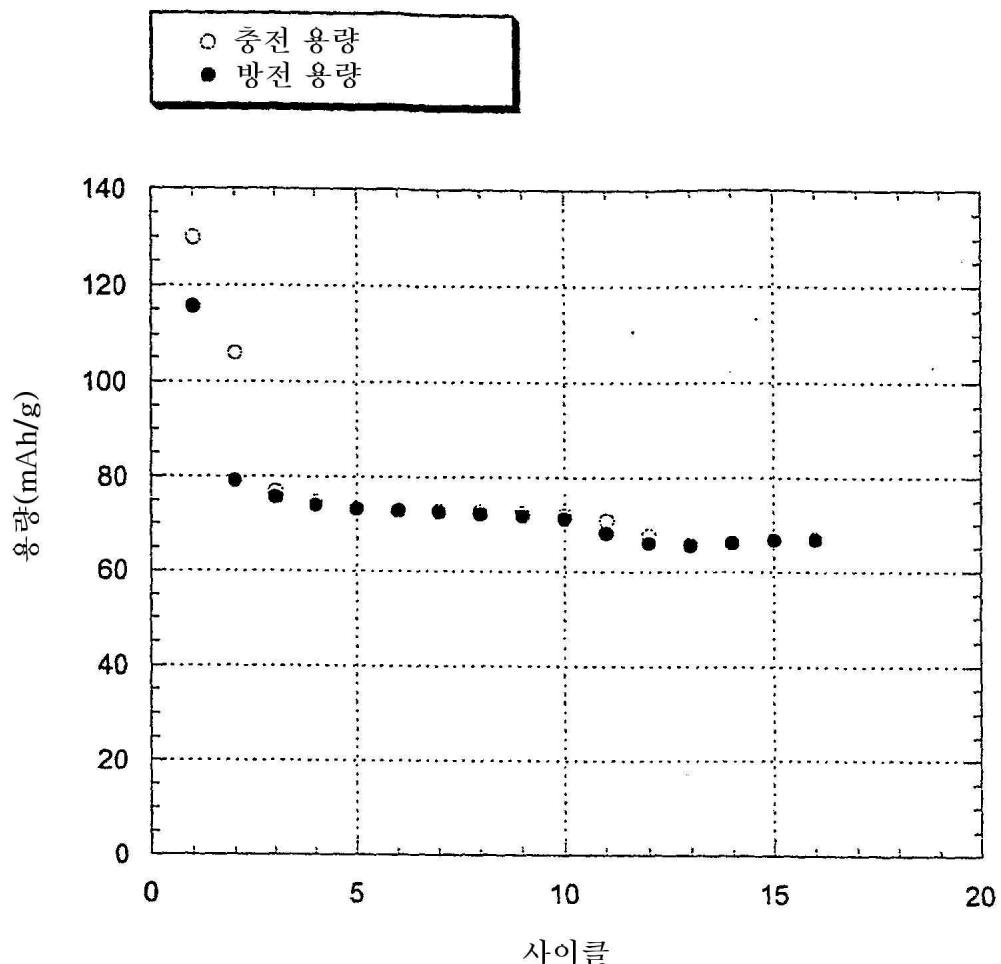
도면1



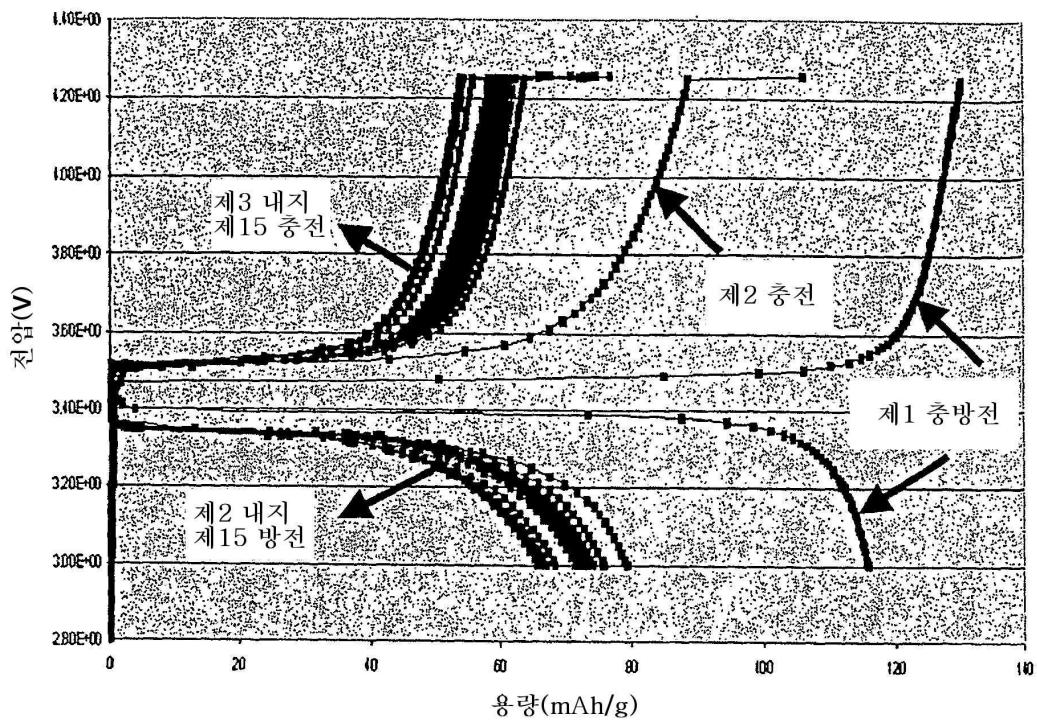
도면2



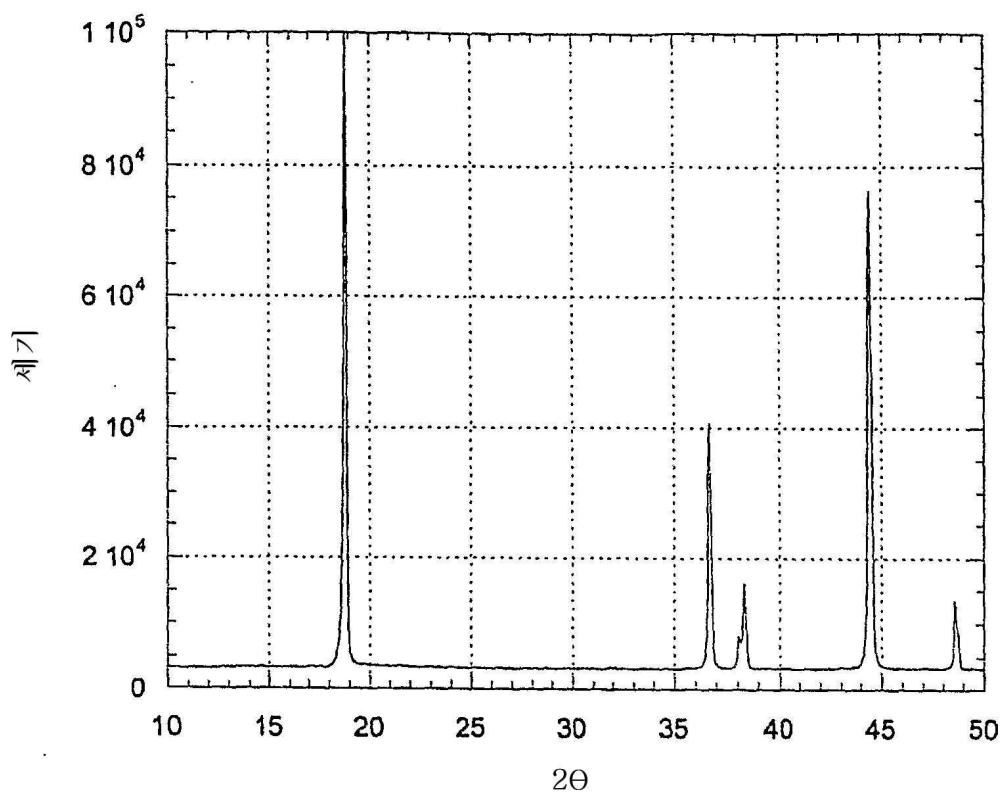
도면3a



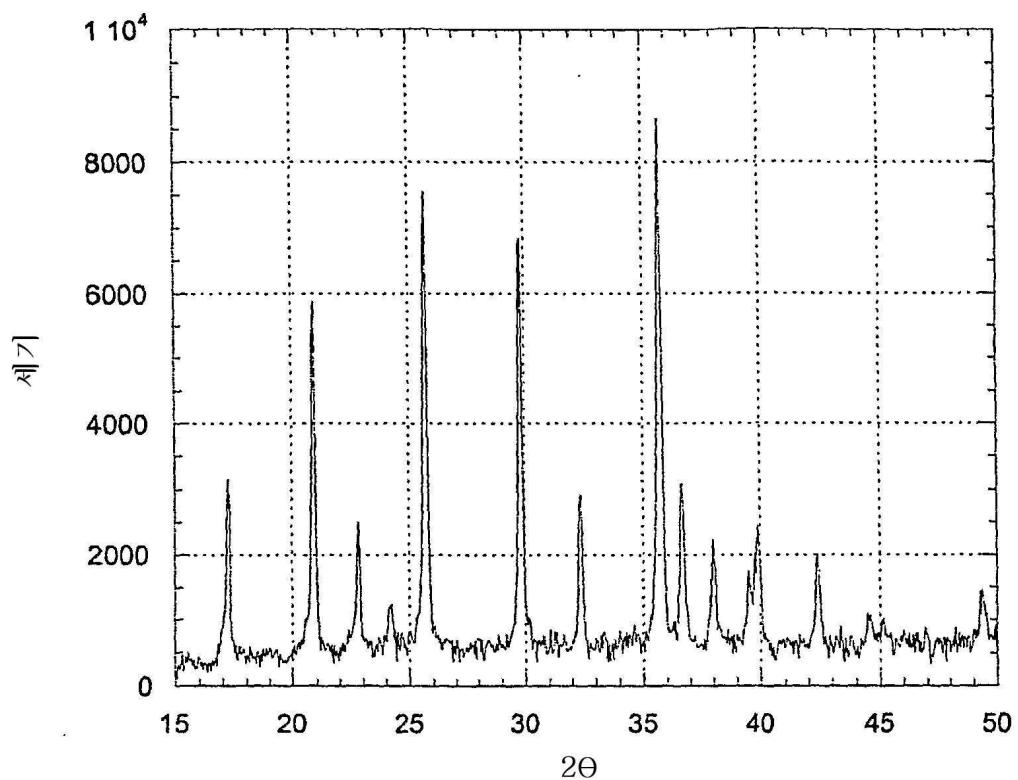
도면3b



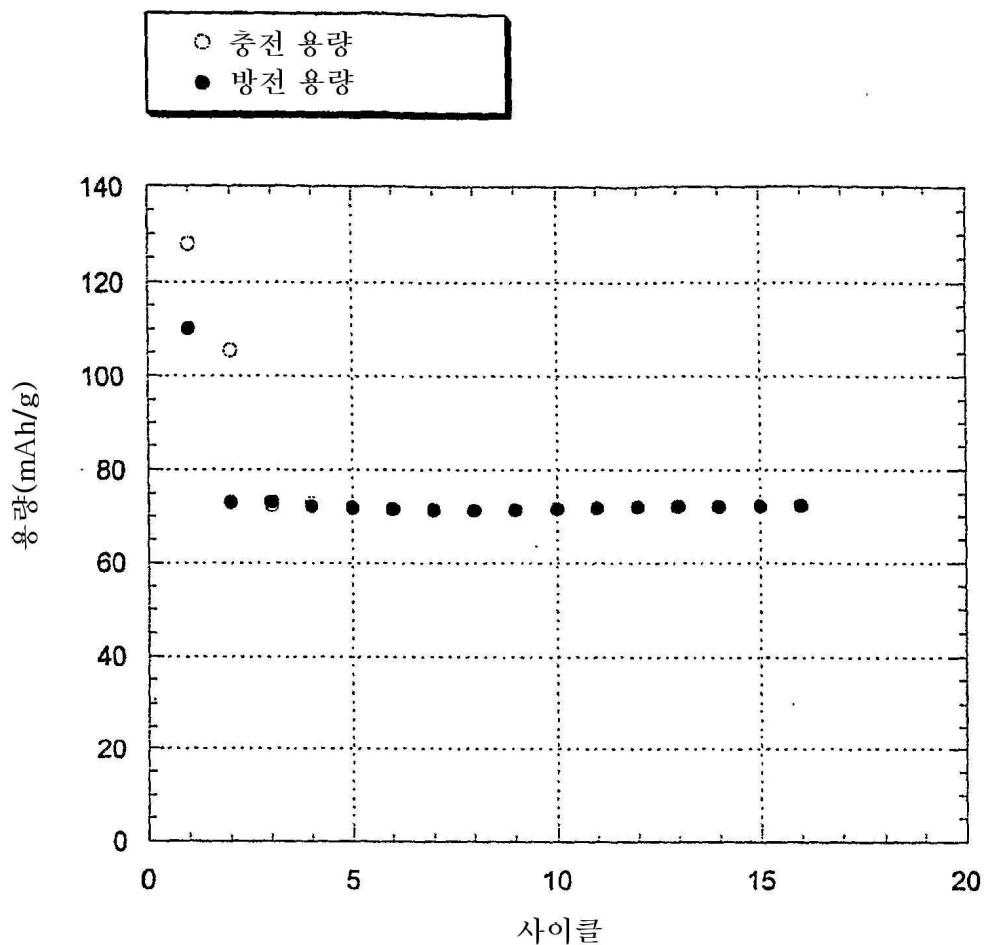
도면4



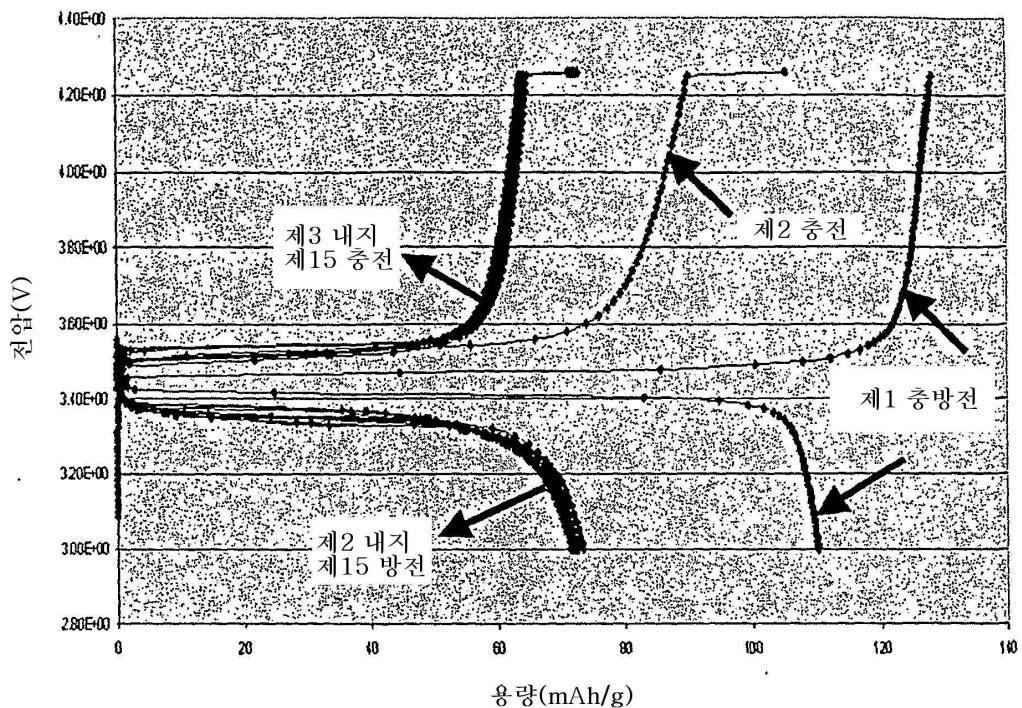
도면5



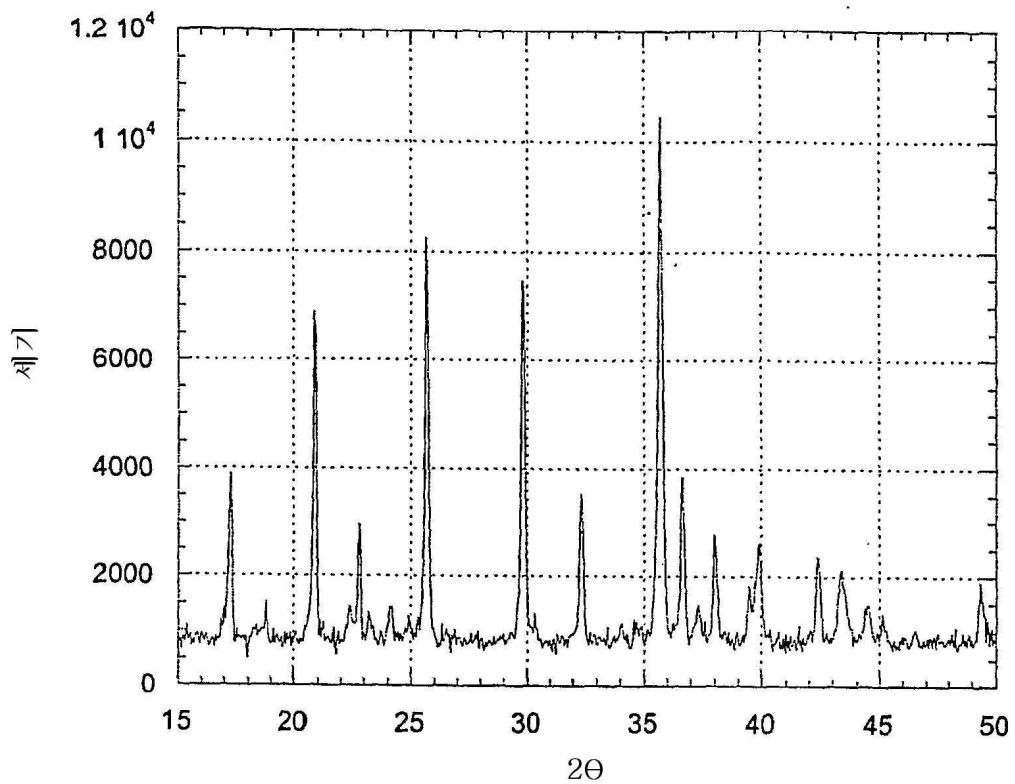
도면6a



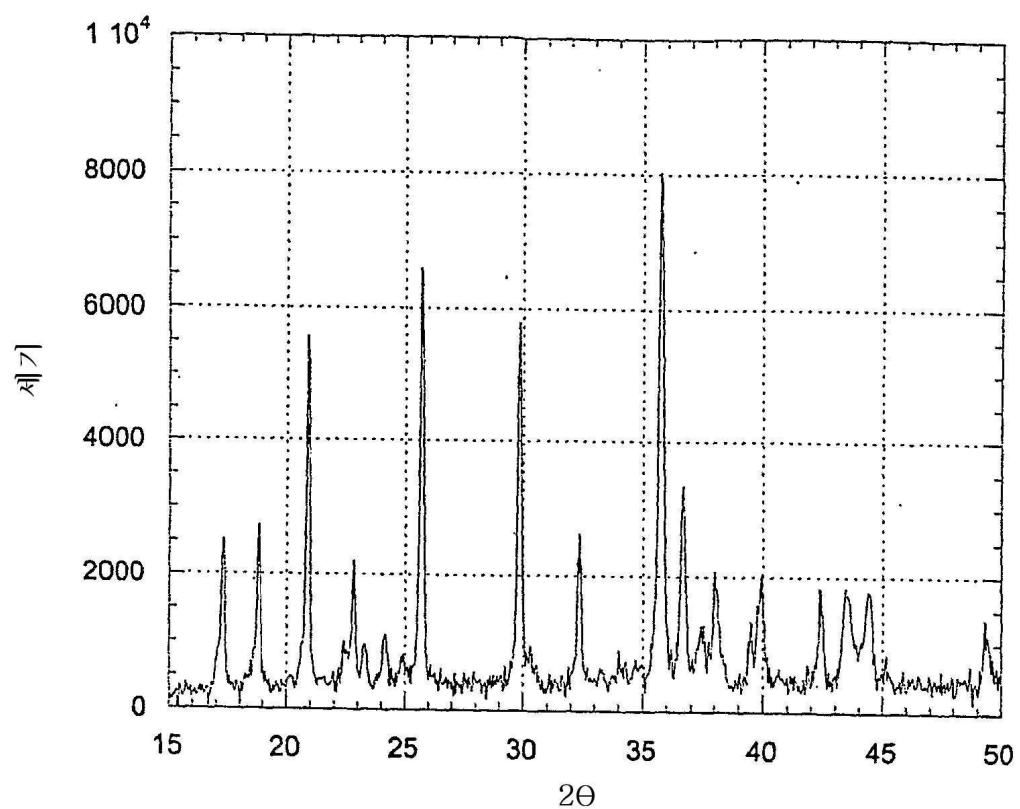
도면6b



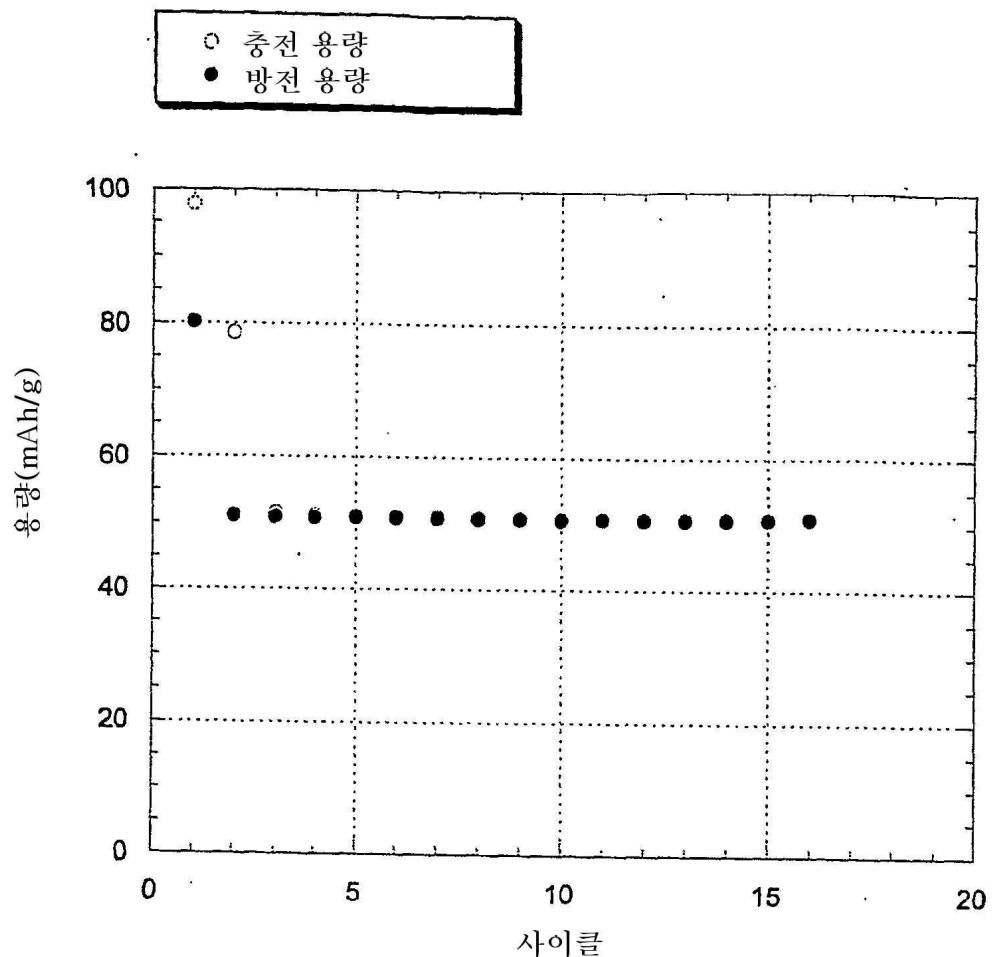
도면7a



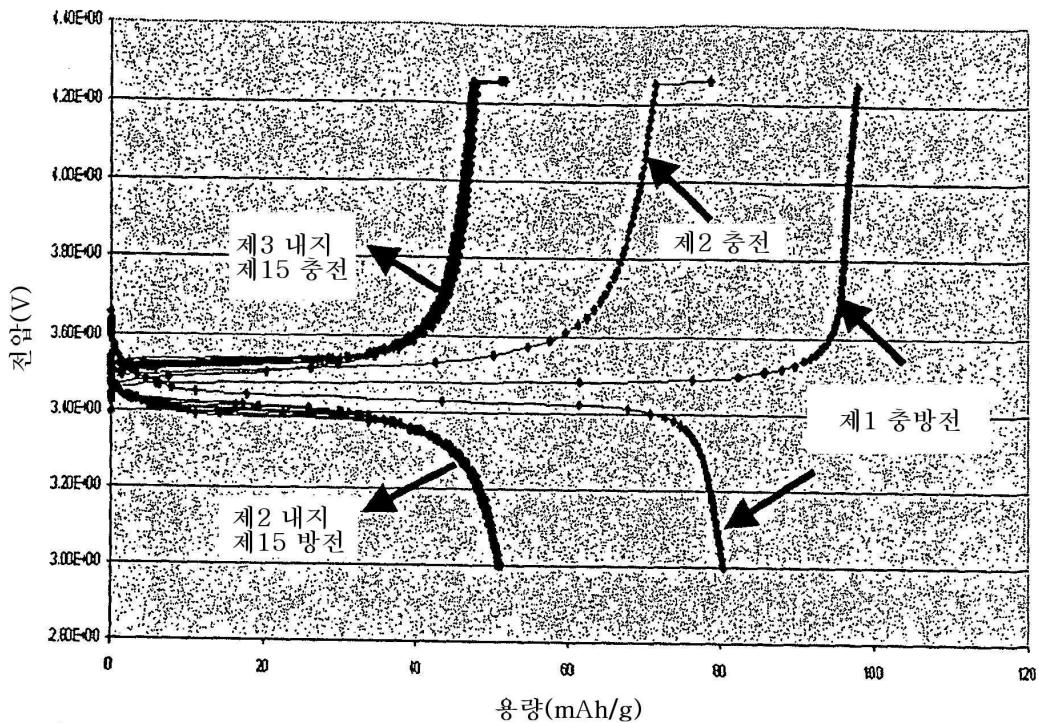
도면7b



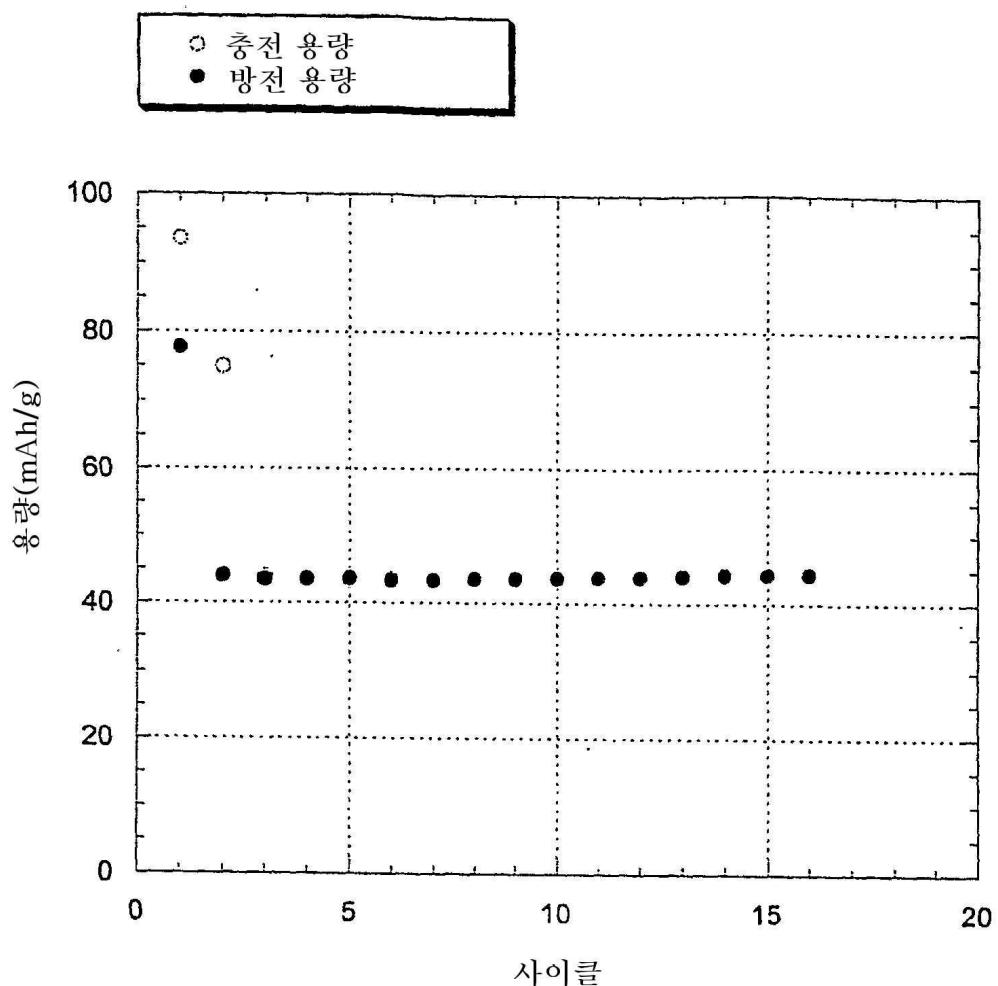
도면8a



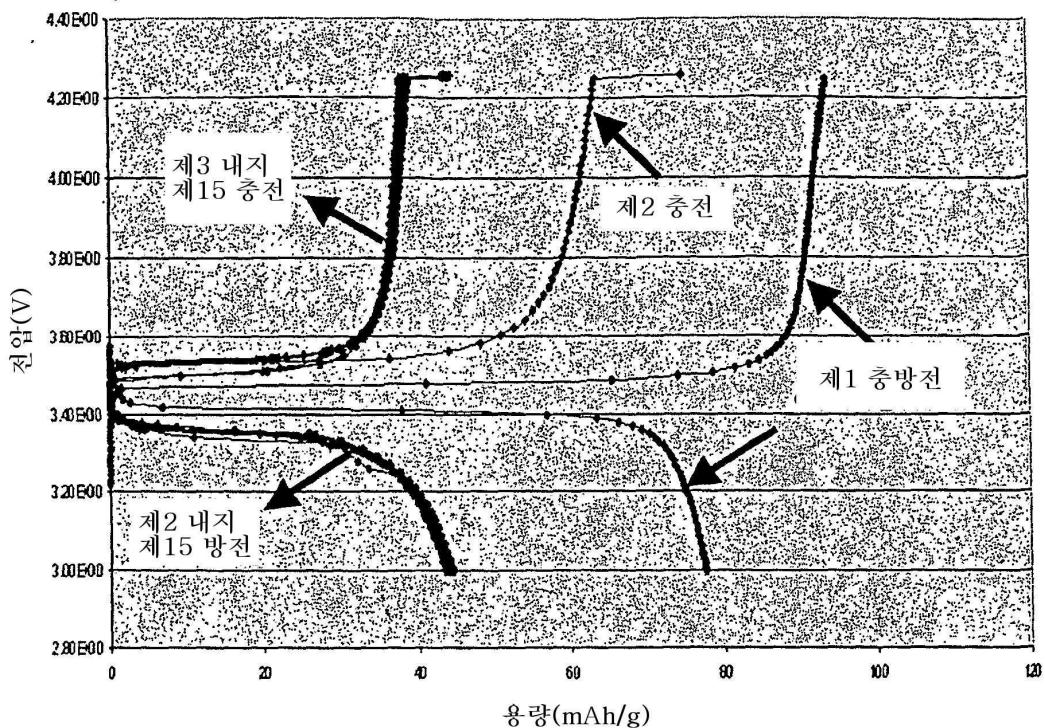
도면8b



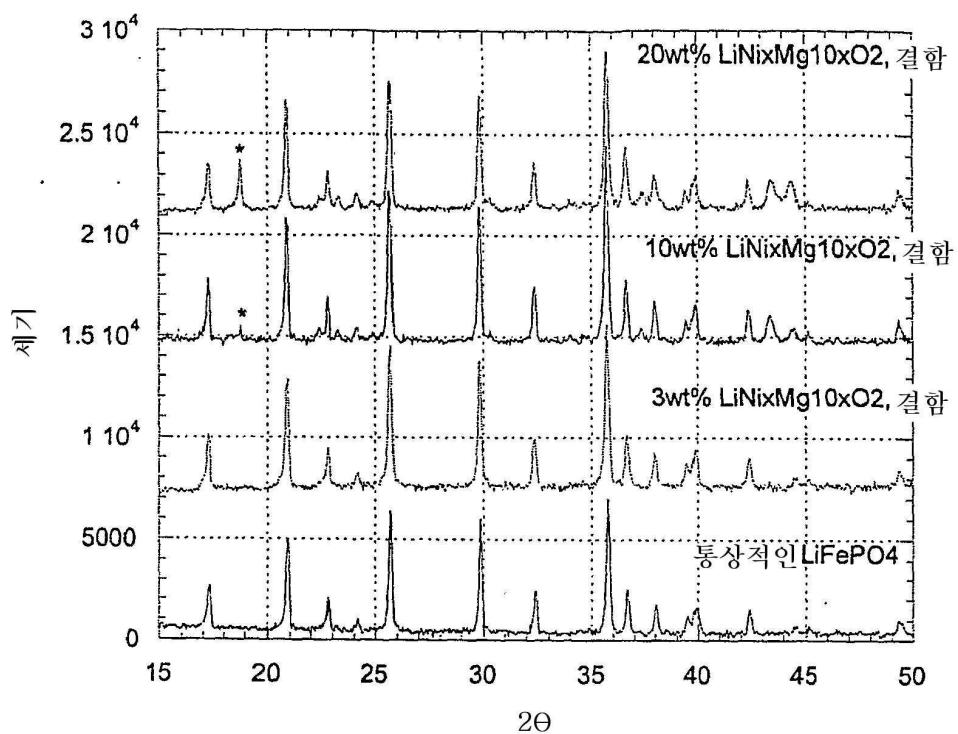
도면8c



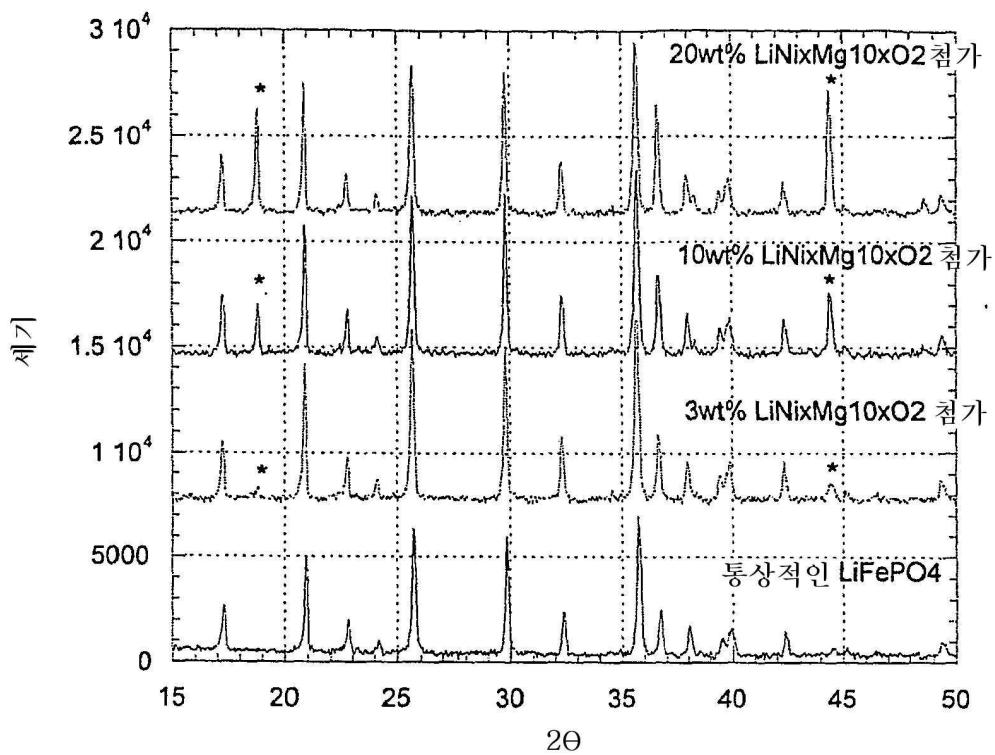
도면8d



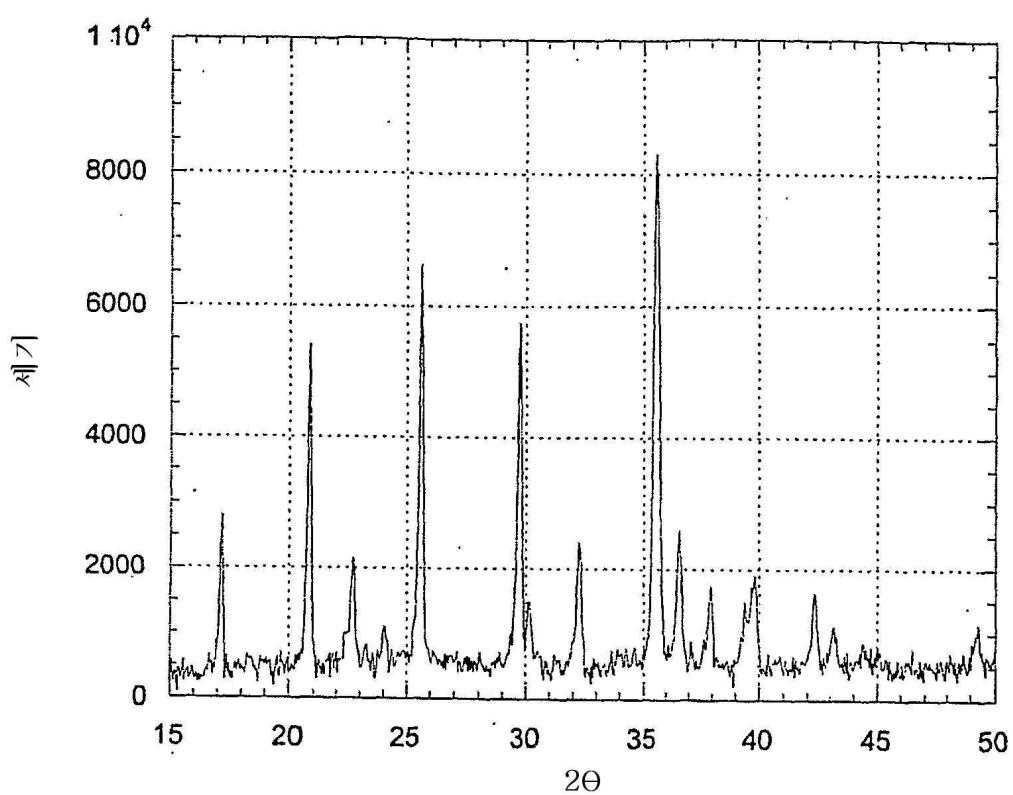
도면9a



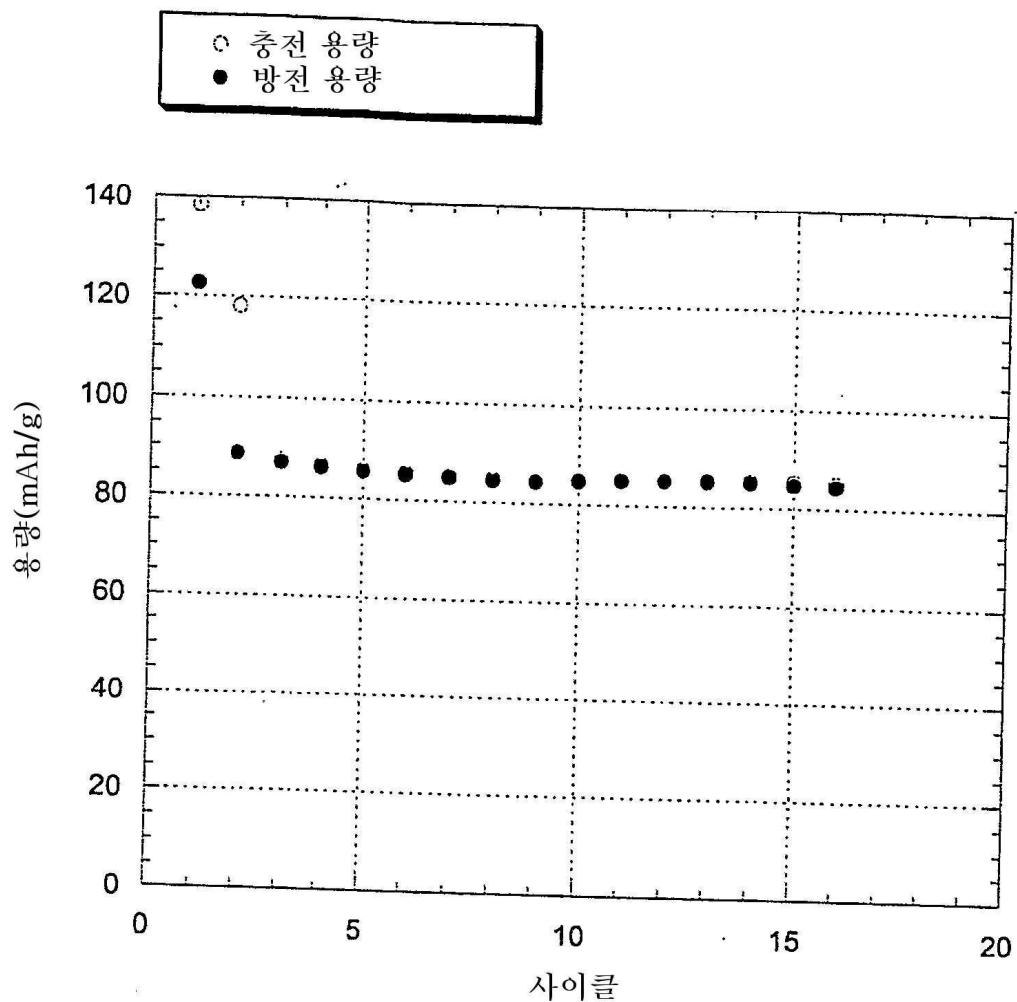
도면9b



도면10



도면11a



도면11b

