



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0017344
(43) 공개일자 2010년02월16일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7024522</p> <p>(22) 출원일자 2008년04월09일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년11월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/059713</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/137241
국제공개일자 2008년11월13일</p> <p>(30) 우선권주장
12/056,769 2008년03월27일 미국(US)
(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
지양 준웨이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>루 종후아
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>오브로박 마크 엔
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(74) 대리인
김영, 양영준</p> |
|---|---|

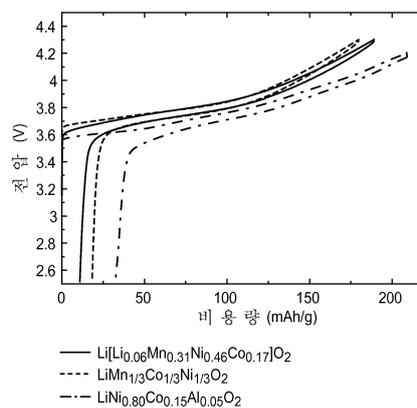
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 리튬 혼합된 금속 산화물 캐소드 조성물 및 그것을 포함하는 리튬 이온 전기화학 전지

(57) 요약

화학식 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d]\text{O}_2$ (여기서, M은 Mn, Ni, 또는 Co 이외의 금속이고, $x + a + b + c + d = 1$ 이고; $x \geq 0$ 이고; $b > a$ 이고; $0 < a \leq 0.4$ 이고; $0.4 \leq b < 0.5$ 이고; $0.1 \leq c \leq 0.3$ 이고; $0 \leq d \leq 0.1$ 임)를 갖는 리튬 이온 배터리를 캐소드 조성물이 제공된다. 제공된 조성물은 2차 리튬 이온 배터리에서 캐소드로서 유용하다. 조성물은 2족 또는 13족 원소로부터 적어도 2가지의 도펀트를 가질 수 있는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다. 전이금속 산화물은 망간, 코발트 및 니켈로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 제공된 조성물은 높은 비용량 및 높은 열 안정성을 갖는 캐소드 재료를 제공할 수 있다.

대표도 - 도3



(30) 우선권주장

60/916,472 2007년05월07일 미국(US)

61/023,447 2008년01월25일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1



(여기서, M^1 및 M^2 는 상이한 금속이며, Mn, Ni 또는 Co가 아니고, a, b 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e 중의 적어도 하나는 0보다 큼)를 갖고,

층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상 형태인, 리튬 이온 배터리를 캐소드 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, M^1 및 M^2 는 2족 및 13족 원소로부터 선택되고, $0.02 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e의 각각은 0보다 크며; 층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상 형태인, 리튬 이온 배터리를 캐소드 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, $-0.1 \leq x \leq 0.2$ 인 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, $0.20 < a \leq 0.80$, $0.20 < b \leq 0.65$, 및 $0.20 < c \leq 0.88$ 인 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, $a = 0$, $b > 0$, 및 $c > 0$ 인 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, $b = 0$, $a > 0$, 및 $c > 0$ 인 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, $c = 0$, $a > 0$, 및 $b > 0$ 인 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서, M^1 및 M^2 는 알루미늄, 붕소, 칼슘, 마그네슘, 및 그 조합으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, M^1 및 M^2 는 알루미늄 및 마그네슘인 조성물.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 조성물로 제조된 전극이 리튬 이온 배터리 내로 포함되고 Li에 대하여 약 2.5 내지 약 4.3 V에서 C/2 속도로 사이클링될 때, 90회 충전/재충전 사이클 후 25°C에서의 비용량은 약 130 mAh/g보다 큰 조성물.

청구항 11

제2항에 있어서, ARC 시험에서의 자기 가열(self-heating)의 발열 개시 온도는 약 170°C보다 큰 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, ARC 시험에서의 발열 개시 온도는 약 200°C보다 큰 조성물.

청구항 13

제2항에 있어서, 최대 자기 가열 속도는 약 20°C/min보다 작은 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

$x \geq 0$ 이고; $b > a$ 이고; $0 < a \leq 0.4$ 이고; $0.4 \leq b < 0.5$ 이고; $0.1 \leq c \leq 0.3$ 이고; $0 \leq d \leq 0.1$ 이고, $e = 0$ 이며;

03 결정 구조를 갖는 단일상 형태인 것을 특징으로 하는, 리튬 이온 배터리용 캐소드 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 캐소드 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, 화학식 $Li[Li_{0.06}Mn_{0.31}Ni_{0.46}Co_{0.17}]O_2$ 또는 $Li[Li_{0.04}Mn_{0.29}Ni_{0.48}Co_{0.19}]O_2$ 를 갖는 캐소드 조성물.

청구항 17

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드 및 상기 캐소드를 분리하는 전해질 - 여기서, 상기 캐소드는

화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e]O_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 상이한 금속이며, Mn, Ni 또는 Co가 아니고, a, b, 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e 중의 적어도 하나는 0보다 큼)를 갖고, 층상의 03 결정 구조를 갖는 단일상 형태인 조성물을 포함함 - 을 포함하는 리튬 이온 전기화학 전지.

청구항 18

제17항에 따른 전기화학 전지를 포함하는 전자 장치.

청구항 19

제18항에 있어서, 휴대용 컴퓨터, 개인용 또는 가정용 기기, 차량, 계기, 조명 장치, 회중전등, 및 가열 장치로부터 선택되는 장치.

청구항 20

화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e]O_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 상이한 금속이며, Mn, Ni 또는 Co가 아니고, a, b 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e 중의 적어도 하나는 0보다 큼)를 갖는 조성물(여기서, 상기 조성물은 층상의 03 결정 구조를 갖는 단일상 형태임)의 전구체를 조합하는 단계; 및 전구체를 가열하여 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 캐소드 조성물의 제조 방법.

명세서

관련 출원

[0001]

본 출원은 2007년 5월 7일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/916,472호 및 2008년 1월 25일자로 출원된 제 61/023,447호, 및 2008년 3월 27일자로 출원된 미국 특허 출원 제12/056,769호의 우선권을 주장하며, 이들 모두는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

기술 분야

[0003] 리튬 이온 배터리용 캐소드로서 유용한 조성물 및 그것의 제조 및 사용 방법이 제공된다.

배경 기술

[0004] 2차 리튬 이온 배터리는 전형적으로 애노드, 전해질, 및 리튬 전이금속 산화물 형태의 리튬을 포함하는 캐소드를 포함한다. 사용되어 온 전이금속 산화물의 예는 리튬 이산화코발트, 리튬 이산화니켈, 및 리튬 이산화망간을 포함한다. 캐소드에 사용되어 온 다른 예시적인 리튬 전이금속 산화물 재료는 코발트, 니켈, 및/또는 망간 산화물의 혼합물을 포함한다.

발명의 개요

[0006] 그러나, 이들 리튬 전이금속 산화물 재료의 어떠한 것도 높은 초기 용량, 높은 열 안정성, 및 반복된 충전-방전 사이클링 후의 우수한 용량 보존성(capacity retention)에 대한 최적의 조합을 나타내지 않는다. 제시된 캐소드 재료의 목적은, 에너지 밀도가 높을 뿐만 아니라 열 안정성 및 사이클링 특성도 우수한 리튬 이온 양극 조성을 제공하는 것이다. 제시된 캐소드 재료의 다른 목적은, 이러한 양극을 사용하여 유사한 특성을 갖는 리튬 이온 배터리를 제조하는 것이다.

[0007] 일 태양에서는, 화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e]O_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 상이한 금속이며, Mn, Ni 또는 Co가 아니고, a, b 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e 중의 적어도 하나는 0보다 큼)를 갖는 리튬 이온 배터리용 캐소드 조성물(여기서, 상기 조성물은 층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상 형태임)이 제공된다. 제공된 캐소드 조성물은, 리튬 이온 전기화학 전지 내로 포함된 때, 공지된 재료에 비해 개선된 전기화학적 사이클링 성능과 함께 용량 안정성을 나타낼 수 있다.

[0008] 다른 태양에서는, 애노드, 화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e]O_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 상이한 금속이며, Mn, Ni 또는 Co가 아니고, a, b, 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0.0 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e 중의 적어도 하나는 0보다 큼)를 갖는 조성물(여기서, 상기 조성물은 층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상 형태임)을 포함하는 캐소드, 및 애노드를 포함하는 리튬 이온 전기화학 전지가 제공된다. 또한, 적어도 2개의 전기화학 전지를 포함하는 리튬 이온 배터리가 제공된다.

[0009] 또 다른 태양에서는, 화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e]O_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 상이한 금속이며, Mn, Ni 또는 Co가 아니고, a, b, 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e 중의 적어도 하나는 0보다 큼)을 갖는 조성물(여기서, 상기 조성물은 층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상의 형태임)의 전구체를 조합하는 단계; 및 전구체를 가열하여 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 캐소드 조성물의 제조 방법이 제공된다.

[0010] 본 명세서에서,

[0011] 관사("a" 및 "an")는 기재되어 있는 요소들 중 하나 이상을 의미하도록 "적어도 하나"와 서로 바꾸어서 사용될 수 있으며;

[0012] "리튬화되다" 및 "리튬화"라는 용어는 전극 재료에 리튬을 첨가하는 공정을 지칭하며;

[0013] "탈리튬화되다" 및 "탈리튬화"라는 용어는 전극 재료로부터 리튬을 제거하는 공정을 지칭하며;

[0014] "충전하다" 및 "충전하는"이라는 용어는 전지에 전기화학 에너지를 제공하는 공정을 지칭하며;

[0015] "방전하다" 및 "방전하는"이라는 용어는, 예를 들어, 원하는 작업을 수행하기 위하여 전지를 이용할 때, 전지로부터 전기화학 에너지를 제거하는 공정을 지칭하며;

[0016] "양극"이라는 문구는 전기화학적 환원과 리튬화가 방전 공정 동안 발생하는 전극 (종종 캐소드(cathode)로 불림)을 지칭하며;

[0017] "음극"이라는 문구는 전기화학적 산화와 탈리튬화가 방전 공정 동안 발생하는 전극 (종종 애노드(anode)로 불림)을 지칭한다.

[0018] 제공된 양극(또는 캐소드) 조성물 및 이들 조성물을 포함하는 리튬 이온 전기화학 전지는 높은 성능 특성 및 우수한 안전 특성의 상승적 조합을 나타낼 수 있다. 높은 성능 특성은, 예를 들어 높은 초기 비용량(specific capacity) 및 반복된 충전-방전 사이클링 후의 우수한 비용량 보존성을 포함한다. 우수한 안전 특성은 승온에서 상당한 양의 열을 방출하지 않는 것, 낮은 자기 가열(self-heating) 속도, 및 높은 발열 개시 온도와 같은 특성을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제공된 조성물은 이들 특성 중 몇 가지를 나타내거나, 심지어는 이들 특성 전부를 나타낸다.

[0019] 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 첨부된 도면과 하기의 상세한 설명에서 개시된다. 다른 특징, 목적, 및 이점은 발명의 상세한 설명 및 도면과 청구의 범위로부터 명백하게 될 것이다.

발명의 상세한 설명

[0031] 수치 범위의 언급은 그 범위 내의 모든 수 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)를 포함한다. 본 명세서에서 모든 수는 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 간주된다.

[0032] 일 태양에서는, 화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e]O_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 상이한 금속이며, Mn, Ni 또는 Co가 아니고, a, b 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e 중의 적어도 하나는 0보다 큼)를 갖는 리튬 이온 배터리용 캐소드 조성물(여기서, 상기 조성물은 층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상 형태임)이 제공된다. 제공된 캐소드 조성물은, 리튬 이온 전기화학 전지 내로 포함된 때, 공지된 재료에 비해 개선된 전기화학적 사이클링 성능과 함께 용량 안정성을 나타낼 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제공된 캐소드 조성물은 화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e]O_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 2족 및 13족 원소로부터 선택된 상이한 금속이고, a, b, 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0.02 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e의 각각은 0보다 큼)를 가질 수 있으며; 상기 조성물은 층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상의 형태이다. 이들 캐소드 조성물은, 리튬 이온 전기화학 전지 내로 포함된 때, 공지된 재료에 비해 개선된 전기화학적 사이클링 성능 및 용량 안정성을 나타낼 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이들 조성물은 조성물 내의 $Mn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e$ 의 몰량을 기준으로 약 0.5 당량 내지 약 1.2 당량의 리튬을 포함할 수 있다. 당량은, 조성물 내의 $Mn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e$ 의 모든 몰에 대하여 약 0.5 내지 약 1.2 몰의 리튬이 있음을 의미한다. 다른 실시 형태에서는, 조성물 내의 $Mn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e$ 의 모든 몰에 대하여 약 0.9 당량 내지 약 1.2 당량의 리튬이 있다. 조성물 내의 리튬의 양은, 리튬 이온 배터리 내로 포함된 때, 캐소드의 충전 및 방전 상태에 따라 다를 수 있다. 리튬은 충전 및 방전하는 동안에 캐소드로부터 애노드로 그리고 애노드로부터 캐소드로 이동할 수 있다. 리튬이 캐소드로부터 애노드로 처음으로 이동한 후, 캐소드 재료 내의 원래의 리튬의 일부는 애노드에 남게 될 수 있다. 이러한 리튬(비가역적 용량으로서 측정됨)은 보통 캐소드로 되돌아오지 않고, 보통 배터리의 추가적인 충전 및 방전에 유용하지 않다. 이어지는 충전 및 방전 사이클 동안에, 더 많은 리튬이 사이클링에 이용할 수 없게 되는 것이 가능할 수 있다. $(Li + Li_x)$ 는 상기의 화학식에 나타난 바와 같은 제공된 캐소드 조성물 내의 리튬의 몰량을 나타낸다. 배터리의 캐소드의 몇몇 충전 상태에서는, $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이거나, $-0.3 \leq x \leq 0.2$ 이거나, $-0.1 \leq x \leq 0.2$ 이거나, 또는 $0 \leq x \leq 0.2$ 이다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 제공된 캐소드 조성물은 망간(Mn), 니켈(Ni), 및 코발트(Co), 및 그 조합으로부터 선택된 전이금속을 포함할 수 있다. Mn의 양은 리튬 및 산소를 제외한 캐소드 조성물의 총 질량을 기준으로 약 0 내지 약 80 몰 퍼센트(mol%), 20 mol% 초과 내지 약 80 mol%, 또는 약 30 mol% 내지 약 36 mol%의 범위일 수 있다. Ni의 양은 리튬 및 산소를 제외한 캐소드 조성물의 약 0 내지 약 75 mol%, 20 mol% 초과 내지 약 65 mol%, 또는 약 46 mol% 내지 약 52 mol%의 범위일 수 있다. Co의 양은 리튬 및 산소를 제외한 조성물의 약 0 내지 약 88 mol%, 20 mol% 초과 내지 약 88 mol%, 또는 약 15 mol% 내지 약 21 mol%의 범위일 수 있다.

[0034] 제공된 조성물은 적어도 2가지의 추가 물질, M^1 및 M^2 를 포함할 수 있으며, 이들은 이하 도펀트(dopant)라 부른다. 이 도펀트는 주기율표의 2족 및 13족 원소로부터 선택될 수 있다. 2족 원소는, 예를 들어 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Ra를 포함하며, Mg 및/또는 Ca이 일부 실시 형태에서 바람직하다. 13족 원소는, 예를 들어 B, Al, Ga, In, 및 Tl을 포함하며, Al이 일부 실시 형태에서 바람직하다. 일부 실시 형태에서, 이 도펀트는 알루미늄,

붕소, 칼슘, 및 마그네슘으로부터 선택될 수 있다. 제공된 조성물에 존재하는 적어도 두 가지의 도펀트가 있다. 이 도펀트는 제공된 조성물에, $Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_dM^2_e$ (여기서, x, a, b, c, d, 및 e는 위에서 논의된 바와 같이 정의되며, $x + a + b + c + d + e = 1$)의 몰을 기준으로 도펀트의 총량이 약 2 mol% 내지 약 30 mol%의 범위가 되도록 존재할 수 있다.

[0035] 일부 다른 실시 형태에서, 캐소드 조성물은 전이금속으로서 Ni 및 Co만을 포함할 수 있다 ($a = 0$, $b > 0$ 및 $c > 0$). 다른 실시 형태에서, 조성물은 전이금속으로서 Mn 및 Co만을 포함할 수 있다 ($b = 0$, $a > 0$ 및 $c > 0$). 또 다른 실시 형태에서, 조성물은 전이금속으로서 Ni 및 Mn만을 함유할 수 있다 ($c = 0$, $a > 0$ 및 $b > 0$). Mn, Ni 및 Co 중의 적어도 하나는 제공된 조성물에 존재할 수 있다. 적어도 2가지의 도펀트, M^1 및 M^2 가 제공된 조성물에 존재할 수 있다.

[0036] d 및 e의 수준은 독립적으로 다를 수 있다. 일부 실시 형태에서, 적어도 약 0.1, 적어도 약 0.2, 적어도 약 1.0, 적어도 약 2.0, 적어도 약 3.0, 적어도 약 5.0, 적어도 약 10.0, 또는 심지어 적어도 12.0 (모두 mol% 단위)의 제1 물질(예를 들어, "d")이 사용되며, 잔부는 제2 물질(예를 들어, "e")을 포함한다. d 또는 e가 상이할 때, d 또는 e 중 더 작은 양은 0 이상이며, 바람직하게는 적어도 약 0.1, 0.2, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0이거나, 또는 심지어는 더 크다 (모두 mol% 단위). d 또는 e가 상이할 때, d 또는 e 중 더 많은 양은 30 미만, 25 미만, 20 미만, 15 미만, 12 미만, 10.0 미만, 8.0 미만, 5.5 미만이거나, 또는 심지어는 더 작다. 다른 실시 형태에서, d 대 e (또는 반대로)의 비는 적어도 약 2, 3, 5, 10이거나, 또는 심지어는 더 크다.

[0037] 다른 실시 형태에서, 화학식 $Li[Li_xMn_aNi_bCo_cM^1_d]O_2$ (여기서, M^1 은 Mn, Ni, 또는 Co 이외의 금속이고, $x + a + b + c + d = 1$ 이고, $x \geq 0$ 이고, $b > a$ 이고, $0 < a \leq 0.4$ 이고, $0.4 \leq b < 0.5$ 이고, $0.1 \leq c \leq 0.3$ 이고, $0 \leq d \leq 0.1$)을 갖는 리튬 이온 배터리용 캐소드 조성물(여기서, 상기 조성물은 O3 결정 구조를 갖는 단일상 형태인 것을 특징으로 함)이 제공된다. M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 캐소드 조성물의 구체적인 예는 화학식 $Li[Li_{0.06}Mn_{0.31}Ni_{0.46}Co_{0.17}]O_2$ 및 $Li[Li_{0.04}Mn_{0.29}Ni_{0.48}Co_{0.19}]O_2$ 를 갖는 것들을 포함한다.

[0038] 이들 재료가 O3 결정 구조를 갖는 단일상 형태임을 보여주기 위해 X-선 회절(XRD) 시험 방법이 사용될 수 있다.

[0039] 캐소드 조성물은 임의의 적합한 방법, 예를 들어 제트 밀링에 의해, 또는 캐소드 조성물을 생성하기 위해 금속 원소의 전구체(예를 들어, 수산화물 및 질산염 등)를 조합하고 이어서 가열함으로써 합성될 수 있다. 가열은 바람직하게는 적어도 약 600°C, 예를 들어 적어도 약 800°C, 그러나 바람직하게는 약 950°C 이하의 최대 온도에서 공기 중에서 수행된다. 일부 실시 형태에서, 제공된 캐소드 조성물의 제조 방법은 (리튬 및 산소를 제외) 최종 조성물에서 요구되는 금속의 수용성 염의 화학량론적 양을 취하고 이들을 수성 혼합물에 용해시킴으로써 원하는 조성물의 용해성 전구체의 공침(coprecipitation)을 포함할 수 있다. 예로서, 황산염, 질산염, 및 할라이드 염이 사용될 수 있다. 제공된 조성물에 대한 전구체로서 유용한 예시적인 황산염은 황산망간, 황산니켈, 황산코발트, 황산알루미늄, 황산마그네슘, 및 황산칼슘을 포함한다. 이어서, 수성 혼합물을 수산화암모늄이나 당업자들에게 공지되어 있을 다른 적합한 염기를 첨가하여 염기성으로 (약 pH 9 초과)로 만들 수 있다. 높은 pH에서 용해되지 않고 침전되어 나오는 금속 수산화물은 여과, 세정 및 철저히 건조시켜 블렌드(blend)를 형성할 수 있다. 이 블렌드에 탄산리튬, 수산화리튬, 또는 조합을 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 혼합물은 1 내지 10시간의 기간 동안 약 750°C 초과 및 약 950°C 미만의 온도로 가열함으로써 소결시킬 수 있다. 이어서, 안정된 조성물이 형성될 때까지 추가의 기간 동안 약 1000°C 초과에서 이 혼합물을 가열할 수 있다. 이러한 방법은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004/0179993호(단(Dahn) 등)에 개시되어 있으며, 이는 당업자에게 공지되어 있다.

[0040] 대안적으로, 일부 실시 형태에서, 제공된 캐소드 조성물은 예컨대 미국 특허 제7,211,237호(에버만(Eberman) 등)에 개시된 바와 같이 고상 합성에 의해 제조할 수 있다. 이러한 방법을 이용하여, 원하는 조성물의 금속 산화물 전구체들을 함께 습식 밀링하면서, 밀링된 성분들에 에너지를 부여하여 이들이 리튬을 비롯하여 잘 분포된 금속을 포함하는 미분된 슬러리로 형성될 수 있게 된다. 제공된 조성물을 생성하기에 적합한 금속 산화물은 코발트, 니켈, 망간, 알루미늄, 붕소, 칼슘 및 마그네슘의 산화물, 및 이들 금속의 수산화물 및 탄산염을 포함한다. 예시적인 전구체 물질은 수산화코발트 ($Co(OH)_2$), 산화코발트 (CoO 및 Co_3O_4), 탄산망간 (Mn_2CO_3), 수산화망간 ($Mn(OH)_2$), 탄산니켈 (Ni_2CO_3), 수산화니켈 ($Ni(OH)_2$), 수산화망간 ($Mg(OH)_2$), 탄산마그네슘 ($MgCO_3$), 산화

플루오로프로필렌의 공중합체가 포함된다. 본 발명의 캐소드 조성물에 사용할 수 있는 다른 결합체는 본 출원인의 공동 소유인 미국 특허 출원 제11/671,601호(르(Le) 등)에 개시된 리튬 폴리(아크릴레이트)를 포함한다. 리튬 폴리(아크릴레이트)는 수산화리튬으로 중화되는 폴리(아크릴산)으로부터 제조될 수 있다. 미국 특허 출원 제 11/671,601호는, 폴리(아크릴산)이 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 그들의 유도체의 임의의 중합체 또는 공중합체를 포함하고 공중합체의 적어도 50 몰%, 적어도 60 몰%, 적어도 70 몰%, 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%가 아크릴산 또는 메타크릴산을 이용하여 제조된다는 것을 개시하고 있다. 이들 공중합체를 형성하는 데 사용될 수 있는 유용한 단량체는, 예를 들어, (분지형 또는 비분지형의) 1 내지 12개의 탄소 원자를 가진 알킬기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, N-알킬 아크릴아미드, N,N-다이알킬아크릴아미드, 하이드록시알킬아크릴레이트 등을 포함한다.

[0045] 제공된 캐소드 조성물의 실시 형태는 분말화된 캐소드 조성물로부터 집전체로의 전자 이동을 용이하게 하기 위하여 전기 전도성 회석제를 또한 포함할 수 있다. 전기 전도성 회석제는 탄소(예를 들어, 음극용 카본 블랙 및 양극용 카본 블랙, 박편 흑연 등), 금속, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 규화물, 및 금속 붕화물을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 대표적인 전기 전도성 탄소 회석제는 카본 블랙, 예를 들어 슈퍼(SUPER) P 및 슈퍼 S 카본 블랙(둘 모두 벨기에 소재의 엠엠엠 카본(MMM Carbon)으로부터 입수가능), 샤와니간 블랙(SHAWANIGAN BLACK)(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Co.)로부터 입수가능), 아세틸렌 블랙, 퍼니스(furnace) 블랙, 램프(lamp) 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 이들의 조합을 포함한다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 캐소드 조성물은 캐소드 조성물 또는 전기 전도성 회석제가 결합체에 점착하는 것을 촉진시키는 점착 촉진제를 포함할 수 있다. 점착 촉진제와 결합체의 조합은 반복된 리튬화/탈리튬화 사이클 동안 분말 재료에서 일어날 수 있는 체적 변화를 캐소드 조성물이 보다 양호하게 수용하는 것을 도울 수 있다. 결합체는 점착 촉진제의 첨가가 필요하지 않도록 금속 및 합금에 충분히 양호한 점착성을 제공할 수 있다. 사용된다면, 점착 촉진제는 리튬 폴리실포네이트 플루오로중합체 결합체 - 예를 들어, 미국 특허 출원 제60/911,877호(팜(Pham))에 개시된 것 - 의 일부로 (예를 들어, 추가된 작용기의 형태로) 만들어질 수 있거나, 분말 재료 상의 코팅일 수 있거나, 전기 전도성 회석제에 첨가될 수 있거나, 또는 그러한 용도들의 조합일 수 있다. 점착 촉진제의 예는 미국 특허 출원 공개 제2004/0058240호(크리스텐센(Christensen))에 기재되어 있는 바와 같이 실란, 티타네이트, 및 포스포네이트를 포함한다.

[0047] 캐소드 조성물은 애노드 및 전해질과 조합되어 리튬 이온 배터리를 형성할 수 있다. 적합한 애노드의 예는 리튬 금속, 흑연, 및 리튬 합금 조성물, 예를 들어 발명의 명칭이 "리튬 배터리용 전극"(Electrode for a Lithium Battery)인 (터너(Turner)의) 미국 특허 제6,203,944호 및 발명의 명칭이 "전극 재료 및 조성물"(Electrode Material and Compositions)인 (터너의) 국제특허 공개 WO 00/03444호에 기재된 유형의 것을 포함한다. 제공된 캐소드 조성물로부터 제조되는 캐소드는 애노드 및 전해질과 조합되어 리튬 이온 전기화학 전지 또는 2개 이상의 전기화학 전지로부터 배터리를 형성할 수 있다. 적합한 애노드의 예는 리튬, 탄소질 재료, 규소 합금 조성물 및 리튬 합금 조성물을 포함하는 조성물로부터 제조될 수 있다. 예시적인 탄소질 재료는 합성 흑연, 예를 들어 메조카본 미세비드(mesocarbon microbead, MCMB) (캐나다 브리티시 콜롬비아주 밴쿠버 소재의 이-원 폴리/에너지 캐나다 엘티디.(E-One Moli/Energy Canada Ltd.)로부터 입수가능함), SLP30(스위스 보디오 소재의 팀칼 엘티디.(TimCal Ltd.)로부터 입수가능함), 천연 흑연 및 경질 카본을 포함할 수 있다. 유용한 애노드 재료는 합금 분말 또는 박막을 또한 포함할 수 있다. 그러한 합금은 전기화학적 활성 성분, 예를 들어 규소, 주석, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 납, 비스무트, 및 아연을 포함할 수 있으며, 전기화학적 불활성 성분, 예를 들어 철, 코발트, 전이금속 규화물 및 전이금속 알루미늄아이드를 또한 포함할 수 있다. 유용한 합금 애노드 조성물은 주석 또는 규소의 합금, 예를 들어 Sn-Co-C 합금, $Si_{60}Al_{14}Fe_3TiSn_7Mm_{10}$ 및 $Si_{70}Fe_{10}Ti_{10}C_{10}$ 을 포함할 수 있으며, 여기서 Mm은 미슈메탈(Mischmetal)(희토류 원소의 합금)이다. 애노드를 제조하기 위해 사용되는 금속 합금 조성물은 나노결정성 또는 비결정성 미세구조를 가질 수 있다. 그러한 합금은, 예를 들어 스퍼터링(sputtering), 볼 밀링(ball milling), 금속 냉각(rapid quenching) 또는 다른 방법에 의해 제조할 수 있다. 유용한 애노드 재료는 금속 산화물, 예를 들어 $Li_4Ti_5O_{12}$, WO_2 , SiO_x , 산화주석, 또는 금속 아황산염, 예를 들어 TiS_2 및 MoS_2 를 또한 포함한다. 다른 유용한 애노드 재료는 주석계 비결정성 애노드 재료, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제 2005/0208378호(미즈타니(Mizutani) 등)에 개시된 것들을 포함한다.

[0048] 적합한 애노드를 제조하기 위해 사용할 수 있는 예시적인 규소 합금은 약 65 내지 약 85 mol%의 Si, 약 5 내지 약 12 mol%의 Fe, 약 5 내지 약 12 mol%의 Ti, 및 약 5 내지 약 12 mol%의 C를 포함하는 조성물을 포함할 수 있다. 유용한 규소 합금의 추가적인 예는 미국 특허 출원 공개 제2006/0046144 A1호(오브로박(Obrovac) 등)에 논의된 것들과 같은 규소, 구리, 및 은 또는 은 합금; 미국 특허 출원 공개 제2005/0031957호(크리스텐센 등)에

논의된 것들과 같은 다중 상 규소 함유 전극; 미국 특허 출원 공개 제2007/0020521호, 제2007/0020522호 및 제 2007/0020528호(모두 오브로박 등)에 기재된 것들과 같은 주석, 인듐 및 판탄족, 악티늄족 원소 또는 이트륨을 포함하는 규소 합금; 미국 특허 출원 공개 제2007/0128517호(크리스텐센 등)에 논의된 것들과 같이 규소 함량이 높은 비결정성 합금; 및 미국 특허 출원 제11/419,564호(크라우제(Krause) 등) 및 국제특허 공개 WO 2007/044315호(크라우제 등)에 논의된 것들과 같은 음극용으로 사용되는 다른 분말 재료를 포함한다. 애노드는 리튬 합금 조성물, 예를 들어 미국 특허 제6,203,944호 및 제6,436,578호(둘 모두 터너 등) 및 미국 특허 제 6,255,017호(터너)에 기재된 유형의 것들로부터 또한 제조될 수 있다.

[0049] 제공된 전기화학 전지는 전해질을 포함할 수 있다. 대표적인 전해질은 고체, 액체 또는 젤의 형태일 수 있다. 예시적인 고체 전해질은 중합체성 매질, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 불소 함유 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 그 조합, 및 당업자에게 익숙한 다른 고체 매질을 포함한다. 액체 전해질의 예는 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸-메틸 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, -부틸로락톤, 메틸 디플루오로아세테이트, 에틸 디플루오로아세테이트, 다이메톡시에탄, 다이글라임 (비스(2-메톡시에틸) 에테르), 테트라하이드로푸란, 다이옥솔란, 그 조합 및 당업자들에게 친숙한 다른 매질을 포함한다. 전해질은 리튬 전해질 염과 함께 제공될 수 있다. 예시적인 리튬 염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , 리튬 비스(옥살라토)보레이트, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, 및 그 조합을 포함한다. 예시적인 전해질 젤은 미국 특허 제6,387,570호(나카무라(Nakamura) 등) 및 제6,780,544호(노(Noh))에 기재된 것들을 포함한다. 전하 운반 매질 용해력은 적합한 공용매의 첨가에 의해 향상될 수 있다. 예시적인 공용매는 선택된 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지와 상용가능한 방향족 물질을 포함한다. 대표적인 공용매는 톨루엔, 설펜, 다이메톡시에탄, 그 조합 및 당업자에게 친숙한 다른 공용매를 포함한다. 전해질은 당업자에게 친숙한 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질은 미국 특허 제 5,709,968호(쉬미즈(Shimizu)), 제5,763,119호(아다치(Adachi)), 제5,536,599호(알람گیر(Alamgir) 등), 제 5,858,573호(아브라함(Abraham) 등), 제5,882,812호(비스코(Visco) 등), 제6,004,698호(리차드슨(Richardson) 등), 제6,045,952호(케르(Kerr) 등), 및 제6,387,571호(레인(Lain) 등); 및 미국 특허 출원 공개 제 2005/0221168호, 제2005/0221196호, 제2006/0263696호 및 제2006/0263697호(모두 단(Dahn) 등)에 기재된 것들과 같은 레독스 화학 셔틀(redox chemical shuttle)을 함유할 수 있다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 제공된 캐소드 조성물을 포함하는 리튬 이온 전기화학 전지는 위에서 기재된 바와 같이 양극 및 음극의 각각을 적어도 하나씩 취하고 이들을 전해질 내에 놓음으로써 제조될 수 있다. 전형적으로, 미공성 분리막(microporous separator), 예를 들어 미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 셀가드 엘엘씨(Celgard LLC)로부터 입수가능한 셀가드 2400 미공성 재료를 사용하여 음극이 양극에 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 이는 예컨대 당업계에 공지된 2325 코인 전지와 같은 코인 전지에서 특히 중요할 수 있다.

[0051] 화학식 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}^1_d\text{M}^2_e]\text{O}_2$ (여기서, M^1 및 M^2 는 2족 및 13족 원소로부터 선택된 상이한 금속이고, a, b 및 c 중의 적어도 하나는 0보다 크고, $x + a + b + c + d + e = 1$ 이고; $-0.5 \leq x \leq 0.2$ 이고; $0 \leq a \leq 0.80$ 이고; $0 \leq b \leq 0.75$ 이고; $0 \leq c \leq 0.88$ 이고; $0.02 \leq d + e \leq 0.30$ 이고; d 및 e의 각각은 0보다 큼)를 갖는 조성물 (여기서, 상기 조성물은 층상의 O3 결정 구조를 갖는 단일상의 형태임)의 전구체를 조합하는 단계; 및 전구체를 가열하여 조성물을 제조하는 단계를 포함하는, 캐소드 조성물의 제조 방법을 포함하는 캐소드 조성물의 제조 방법을 포함하는 캐소드 조성물의 제조 방법이 또한 제공된다.

[0052] 개시된 전기화학 전지는 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이, 개인 휴대 정보 단말기, 휴대폰, 전동 장치(예를 들어, 개인용 또는 가정용 기기 및 차량), 계기, 조명 장치(예를 들어, 회중전등) 및 가열 장치를 비롯한 다양한 장치에 사용될 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 전기화학 전지는 조합되어 배터리 팩(battery pack)을 제공할 수 있다. 제공된 리튬 이온 전지 및 배터리 팩의 구성 및 사용에 대한 추가적인 상세 사항은 당업자들에게 친숙하다.

[0053] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

[0054] 전기화학 전지 제조

[0055] 전기화학 시험을 위한 박막 캐소드 전극

[0056] 하기와 같이 전극을 제조하였다. N-메틸 피롤리디논(NMP, 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)) 중 10 wt%의 폴리비닐리덴 다이플루오라이드(PVDF, 알드리치 케미칼 컴퍼니)의 용액을 10 g의 PVDF를 90 g의 NMP 내에 용해시켜 제조하였다. 7.33 g의 슈퍼 P 카본(벨기에의 엠엠엠 카본), NMP 중 10 wt%의 PVDF의 용액 73.33 g, 및 200 g의 NMP를 유리병에서 혼합하였다. 혼합한 용액은 NMP 중 각각 약 2.6 wt%의 PVDF 및 슈퍼 P 카본을 포함한다. 5.25 g의 이 용액을 3분 동안 마제루스타(Mazerustar) 믹서기(일본 쿠라보 인더스트리즈 엘티디.(Kurabo Industries Ltd.))에 의해 2.5 g의 캐소드 재료와 혼합하여 균일한 슬러리를 형성하였다. 이어서, 이 슬러리를 0.25 mm (0.010 인치) 노치-바 스프레더(notch-bar spreader)를 사용하여 유리판 상에 지지된 얇은 알루미늄 포일 상에 퍼 발랐다. 이어서, 코팅한 전극을 80°C로 설정된 오븐에서 약 30분 동안 건조시켰다. 이어서, 이 전극을 120°C로 설정된 진공 오븐 안에 1시간 동안 넣어 두었다. 전극 코팅은 약 90 wt%의 캐소드 재료 및 5 wt%의 PVDF 및 SUPER P를 각각 포함한다. 활성 캐소드 재료의 질량 로딩량(mass loading)은 약 8 mg/cm²이었다.

[0057] 박막 전극을 위한 전지 구성

[0058] 건조실에서 2325-사이즈 (23 mm 직경 및 2.5 mm 두께) 코인 전지 하드웨어에서, 생성된 캐소드 전극 및 Li 금속 애노드를 사용하여 코인 전지를 제조하였다. 분리막은 셀가드 No. 2400 미공성 폴리프로필렌 필름(미국 노스캐롤라이나주 샬로트 소재의 셀가드, 엘엘씨)이었으며, 이는 에틸렌 카르보네이트(EC) (알드리치 케미칼 컴퍼니) 및 다이에틸 카르보네이트(DEC) (알드리치 케미칼 컴퍼니)의 부피비 1:2의 혼합물 중에 용해된 LiPF₆ (일본의 스텔라 케미파 코포레이션(Stella Chemifa Corporation))의 1 M 용액으로 습윤되어 있었다.

[0059] 가속 속도 열량계 (ARC)

[0060] 충전된 전극과 전해질 사이의 발열 활성(exothermic activity)을 시험하기 위해 ARC를 사용하였다. 상이한 캐소드 조성물의 발열 활성을 비교함에 있어 중요한 파라미터는 ARC 시험 동안 샘플의 발열 개시 온도 및 샘플의 최대 자기 가열 속도를 측정함으로써 평가하였다. ARC 열 안정성 시험을 위해 펠렛 전극을 제조하였다.

[0061] ARC를 위한 펠렛 전극의 제조

[0062] ARC에 의한 열 안정성 시험을 위한 충전된 캐소드 재료를 제조하는 방법이 문헌[J. Jiang, et al., Electrochemistry Communications, 6, 39-43, (2004)]에 기재되어 있다. 보통, ARC에 사용되는 펠렛 전극의 질량은 수백 밀리그램이다. A.1에 기재된 것과 동일한 절차에 따라, 수그램의 활성 전극 재료를 각각 7 wt%의 슈퍼 P 카본 블랙, PVDF, 및 과량의 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 전극 슬러리를 120°C에서 하룻밤 건조시킨 후에, 전극 분말을 막자사발에서 약간 분쇄하고, 이어서 300 m 체(sieve)를 통과시켰다. 이어서, 측정된 양의 전극 분말을 스테인리스강 다이 안에 넣고, 여기에 13.8 MPa (2000 psi)을 가하여 약 1 mm 두께의 펠렛 전극을 생성하였다. 양극 펠렛과 메조카본 미세비드(MCMB) (캐나다 브리티시 콜럼비아주 밴쿠버 소재의 이-원 물리/에너지 캐나다 엘티디.) 펠렛을 사용하여 2325-사이즈 코인 전지를 구성하였는데, 상기 메조카본 미세비드 펠렛은 애노드로서 사용되는 것으로 양 전극의 용량이 균형을 이루는 크기로 하였다. 이 전지를 1.0 mA의 전류에서 원하는 전압, 예를 들어 리튬에 대하여 4.4 V로 충전시켰다. 4.4 V에 도달한 후, 이 전지를 Li에 대하여 4.1 V로 완화되게 하였다. 이어서, 초기 전류의 절반인 0.5 mA를 사용하여 이들 전지를 4.4 V로 재충전시켰다. 매 연속적인 사이클마다 절반으로 감소된 전류를 사용하여 추가 4회의 충전 및 방전 사이클 후, 이 충전된 전지를 글러브 박스(glove box)로 옮겨서 분해하였다. 충전된 캐소드 펠렛을 꺼내고, 아르곤으로 채워진 글러브 박스 안에서 다이메틸 카르보네이트(DMC)를 사용하여 4회 행구었다. 이어서, 이 샘플을 2시간 동안 글러브 박스 전실(antechamber) 안에서 건조시켜 잔류 DMC를 제거하였다. 마지막으로, 이 샘플을 다시 가볍게 분쇄하여 ARC 시험에 사용하였다.

[0063] ARC 발열 개시 온도 측정

[0064] ARC에 의한 안정성 시험이 문헌[J. Jiang, et al., Electrochemistry Communications, 6, 39-43, (2004)]에 기술되어 있다. 벽 두께가 0.015 mm (0.006 in)인 304 스테인리스강 이음매 없는 관(seamless tubing) (미국 매사추세츠 메드웨이 소재의 마이크로그룹(Microgroup))으로 샘플 홀더를 제조하였다. 관의 외경은 6.35 mm (0.250 in)였고, ARC 샘플 홀더를 위해 절단된 조각의 길이는 39.1 mm (1.540 in)였다. ARC의 온도를 110°C로 설정하고 본 시험을 시작하였다. 샘플을 15분 동안 평형을 유지시키고, 10분의 기간에 걸쳐 자기 가열 속도를 측정하였다. 자기 가열 속도가 0.04°C/min 미만인 경우에는, 이 샘플 온도를 5°C/min의 가열 속도로 10°C까지

증가시켰다. 이 샘플을 이러한 신규 온도에서 15분 동안 평형을 유지시키고, 자기 가열 속도를 다시 측정하였다. 자기 가열 속도가 0.04°C/min을 초과하여 지속될 때, ARC 발열 개시 온도를 기록하였다. 샘플 온도가 350°C에 도달하거나 자기 가열 속도가 20°C/min을 초과했을 때 시험을 정지하였다.

[0065] 전해질과 함께 있는 탈리튬화된 LiCoO₂, 탈리튬화된 LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, 및 탈리튬화된 LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂의 ARC 발열 개시 온도

[0066] LiCoO₂ (평균 입자 직경 약 5 μm)는 이-원 물리/에너지 캐나다 엘티디. (캐나다 브리티시 콜럼비아주 밴쿠버 소재)로부터 획득하였다. LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (평균 입자 크기 약 6 μm)는 토다 콩고 코포레이션(Toda Kongo Corp.) (일본)으로부터 획득하였다. LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ (BC-618, 평균 입자 크기 10 μm)는 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)에 의해 제조되었다. LiPF₆ EC/DEC (부피비 1:2) 중 탈리튬화된 LiCoO₂, LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 및 LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂의 열 안정성 시험을 수행하였으며, 열 안정성 비교 데이터를 도 1a 및 도 1b 및 표 1에 나타낸다. LiCoO₂, LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 및 LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ 캐소드 재료를 각각 4.4 V, 4.2 V 및 4.4 V로 충전시켰는데, 그 이유는 이들이 그러한 전압에서 유사한 양의 가역 용량(약 180 mAh/g)을 제공했기 때문이다. 충전된 LiCoO₂ (4.4 V), LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (4.2 V) 및 LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ (4.4 V)의 EC/DEC 중 LiPF₆에 의한 ARC 발열 개시 온도는 도 1a 및 도 1b에 도시된 바와 같이 각각 110°C, 110°C 및 180°C였다. 이는 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ (4.4 V)와 EC/DEC 중 LiPF₆의 전해질 사이에는 180°C에 이를 때까지 유의한 발열 반응이 없다는 것과 LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂ (4.4 V)가 LiCoO₂ (4.4 V)와 LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (4.2 V) 재료 둘 모두보다 열 안정성이 더 크다는 것을 시사한다.

[0067] ARC 최대 자기 가열 속도 측정

[0068] 최대 자기 가열 속도는 샘플이 ARC 시험 동안에 도달한 최대 가열 속도, 즉 dT/dt였다. 이는 dT/dt의 ARC 데이터 그래프를 조사하고 ARC 시험 동안에 관찰된 최고 또는 최대 자기 가열 속도를 기록함으로써 결정하였다. 최대 자기 가열 속도는 ARC 샘플의 온도 증가 속도를 나타내는 것으로, 이는 샘플의 열 반응에 의한 것이다. 최대 자기 가열 속도가 더 높다는 것은 최대 자기 가열 속도가 더 낮은 재료보다 열적으로 덜 안정한 재료라는 것을 나타낸다.

[0069] 예비 실시예 1 - Li[Li_{0.06}Mn_{0.31}Ni_{0.46}Co_{0.17}]O₂의 합성

[0070] 129.32 g의 NiSO₄·6H₂O (알드리치 케미칼 컴퍼니), 55.44 g의 MnSO₄·H₂O (알드리치 케미칼 컴퍼니), 및 50.60 g의 CoSO₄·H₂O (알드리치 케미칼 컴퍼니)를 500 mL 부피의 플라스크 안의 증류수에 용해시켜 2 mol/L의 전이금속 황산염 용액을 형성하였다. pH 값이 약 10인 NaOH 용액을 사용하여 전이금속 황산염 용액으로부터 공침 방법에 의해 Mn_{0.33}Ni_{0.49}Co_{0.18}(OH)₂를 제조하였다. 침전물을 여과에 의해 회수하고, 진공 여과를 이용하여 반복 세정하였다. 이어서, 120°C로 설정된 박스 전기로(box furnace)에 넣어 건조시켰다. 분쇄 후, 8.00 g의 침전 분말(약 3% 수분 함유)을 3.536 g의 Li₂CO₃와 혼합하였다. 이 혼합 분말을 4°C/min의 속도로 750°C까지 가열하고, 이어서 4시간 동안 그 온도에 방치(soak)하였다. 이어서, 이 혼합 분말을 4°C/min의 속도로 850°C까지 가열하고, 4시간 동안 방치하였다. 그 후, 이 분말을 4°C/min의 속도로 실온으로 냉각시켰다. 분쇄 후, 이 분말을 110-m 체를 통과시켰다.

[0071] 예비 실시예 2 - Li[Li_{0.04}Mn_{0.29}Ni_{0.48}Co_{0.19}]O₂의 합성

[0072] 예비 실시예 1의 절차를 이용하여 Li[Li_{0.04}Mn_{0.29}Ni_{0.48}Co_{0.19}]O₂를 제조하였고, 그에 따라 시약을 조정하였다. 소결한 Mn_{0.33}Ni_{0.49}Co_{0.18}(OH)₂ 및 Li[Li_{0.06}Mn_{0.31}Ni_{0.46}Co_{0.17}]O₂의 SEM 사진을 각각 도 2a 및 도 2b에 도시한다. Mn_{0.33}Ni_{0.49}Co_{0.18}(OH)₂ 및 Li[Li_{0.06}Mn_{0.31}Ni_{0.46}Co_{0.17}]O₂의 평균 입자 크기는 약 6 μm였다.

[0073] 예비 실시예 3 - Li[Mn_{0.29}Ni_{0.43}Co_{0.16}Al_{0.12}]O₂

[0074] 예비 실시예 1의 절차를 이용하여 Li[Mn_{0.29}Ni_{0.43}Co_{0.16}Al_{0.12}]O₂를 제조하였으나, 그에 따라 시약을 조정하였다.

[0075] 예비 실시예 4 - Li[Mn_{0.29}Ni_{0.43}Co_{0.16}Mg_{0.12}]O₂

- [0076] 비교 예비 실시예 1의 절차를 이용하여 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$ 를 제조하였으나, 그에 따라 시약을 조정하였다.
- [0077] 예비 실시예 5 - $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}]\text{O}_2$
- [0078] 비교 예비 실시예 1의 절차를 이용하여 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}]\text{O}_2$ 를 제조하였으나, 그에 따라 시약을 조정하였다.
- [0079] 예비 실시예 6 - $\text{Li}[\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}]\text{O}_2$
- [0080] 비교 예비 실시예 1의 절차를 이용하여 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}]\text{O}_2$ 를 제조하였으나, 그에 따라 시약을 조정하였다.
- [0081] 성능
- [0082] 도 3은 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 재료에 대한 전위(V) 대 비용량(mAh/g)의 비교를 도시한다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 가 최대 178 mAh/g의 높은 방전 용량을 제공하였음이 명백히 나타난다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 의 평균 방전 전압은 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 의 방전 전압과 유사하였는데, 이는 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 재료의 평균 전압보다 약 0.16 V 더 높다.
- [0083] 도 4는 Li 금속에 대하여 2.5 내지 4.3 V에서 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 과 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 사이의 속도 비교를 나타낸다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 는 300 mA/g의 전류에서 약 155 mAh/g의 방전 용량을 제공하였는데, 이는 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 의 136 mAh/g와 비교된다.
- [0084] 도 5는 2.5 내지 4.3 V에서 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 와 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 사이의 사이클링 성능 비교를 나타낸다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 는 75 mAh/g의 전류에서 100 사이클 후에 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 보다 용량이 더 크고 용량 보존성이 더 우수하다는 것을 명백히 나타냈다.
- [0085] 도 6a는 ARC에 의해 30 mg의 1M LiPF₆ EC/DEC 전해질과 반응하는, Li 금속에 대하여 4.4 V로 충전된 100 mg의 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 의 자기 가열 속도 대 온도를 나타낸다. 충전된 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 에 대한 ARC 곡선을 비교를 위하여 도 6b에 추가하였다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ (4.4 V)는 ARC 발열 개시 온도가 180°C이며, 이 온도는 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (4.4 V)의 것과 유사하다. 이는 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 가 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 와 열 안정성이 유사하다는 것을 시사한다.
- [0086] 표 2는 방전 용량, 평균 전압 및 ARC 발열 개시 온도에 있어서 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 성능 비교를 요약한다. $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 는 2.5 내지 4.3 V에서 높은 비방전 용량(178 mAh/g), 높은 평균 방전 전압(3.78 V) 및 우수한 열 안정성(ARC 발열 개시 온도 180°C)을 가진다.

표 1

LiPF₆ EC/DEC 중 LiCoO₂ (Li에 대하여 4.4 V), $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (4.2 V), 및 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (4.4 V)의 ARC 발열 개시 온도의 비교

재료	충전 전압 (Li에 대한 V)	ARC 발열 개시 온도
LiCoO ₂	4.4	110°C
$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	4.2	110°C
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$	4.4	180°C

[0087]

표 2

비방전 용량, 평균 방전 전압, 속도 성능 및 ARC 발열 개시 온도에 있어서 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 및 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 의 비교

재료	비방전 용량	평균 방전 전압	ARC 발열 개시 온도
$\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$	178 mAh/g (2.5 내지 4.3 V)	3.78 V	180°C
$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	179 mAh/g (2.5 내지 4.2 V)	3.62 V	110°C
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$	155 mAh/g (2.5 내지 4.3 V)	3.80 V	180°C

[0088]

[0089]

도 7은 약 30 mg의 1M LiPF_6 EC/DEC (부피비 1:2)와 반응하는 100 mg의 충전된 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ (Li 금속에 대하여 4.4 V)의 자기 가열 속도 (°C/min) 대 온도를 나타낸다. 충전된 재료는 ARC 시험에서 우수한 열 안정성을 나타냈으며, 발열 개시 온도는 약 180°C로 측정되었다. 충전된 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 와 전해질 사이의 발열 반응이 시작하고 나서 약 240°C로 빠르게 상승하고, 나중에는 약 260°C에서 열 폭주(thermal runaway) (20°C/min보다 더 높은 최대 자기 가열 속도)가 되게 되었다.

[0090]

도 8a는 2개의 충전된 캐소드 재료의 자기 가열 속도 (°C/min) 대 온도를 나타내는데, 이들 캐소드 재료는 1M LiPF_6 EC/DEC (부피비 1:2)과 반응하는 비교예, 즉 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$ (12 mol% Mg 도펀트) 및 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.12}]\text{O}_2$ (12 mol% Al 도펀트)이다. 이 도면은 충전된 재료 둘 모두가 약 230°C의 높은 발열 개시 온도를 가졌음을 나타낸다. 충전된 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$ 의 자기 가열 속도는 신속하게 증가하였으며, 약 260°C에서 열 폭주가 되게 되었다. 그러나, 충전된 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.12}]\text{O}_2$ 재료는 충전된 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$ 보다 상당히 더 낮은 자기 가열 속도를 나타냈으며, 최대 자기 가열 속도는 단지 약 0.8°C/min이었다. 이 데이터는 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.12}]\text{O}_2$ 가 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$ 보다 열 안정성이 훨씬 더 높다는 것을 시사한다.

[0091]

도 8b는 제공된 캐소드 조성물의 일 실시 형태의 ARC 시험 결과를 나타낸다. $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}]\text{O}_2$ 는 약 1.0°C/min의 최대 자기 가열 속도를 나타냈다.

[0092]

도 9는 캐소드 조성물, 즉 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.12}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}]\text{O}_2$ 및 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}]\text{O}_2$ 의 사이클링 성능 비교를 나타낸다. 도핑되지 않은 재료, 즉 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.31}\text{Ni}_{0.46}\text{Co}_{0.17}]\text{O}_2$ 는 C/2 속도로 2.5 V 내지 4.3 V에서 약 164 mAh/g의 용량을 갖는 것으로 측정되었다. 다른 도핑된 캐소드 재료 모두는 도펀트(Al 및 Mg)가 전기화학적으로 활성이 아니기 때문에 더 낮은 방전 용량을 나타냈다. $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.12}]\text{O}_2$ (12% Al 도펀트)는 약 107 mAh/g의 최저 방전 용량을 갖는 것으로 측정되었으며, $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}]\text{O}_2$ (6% Al 및 Mg 각각의 도펀트)와 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$ (12% Mg 도펀트)는 둘 모두 C/2 속도에서 약 140 mAh/g의 유사한 용량을 나타냈다.

[0093]

알루미늄 도펀트가 리튬 혼합된 금속 산화물 캐소드 재료의 최대 자기 가열 온도 및 발열 개시 온도는 증가시키지만 비용량은 감소시킨다는 것이 ARC 시험으로부터 명백하다. 알루미늄 및 마그네슘 도펀트의 혼합물의 사용은 이 혼합물의 열 안정성을 유지하면서 알루미늄 단독의 용량 손실의 일부를 보충한다. $\text{Li}[\text{Mn}_{0.29}\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.06}\text{Mg}_{0.06}]\text{O}_2$ 는 높은 열 안정성과 높은 방전 용량의 특성의 상승적 조합을 가지는 것으로 밝혀졌다.

[0094]

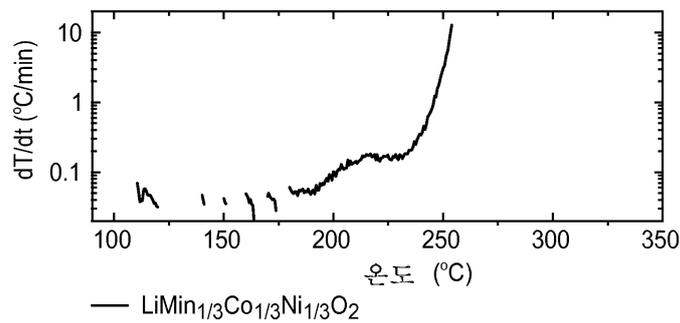
본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 청구의 범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다. 본 명세서에 인용된 모든 문서 및 참고 문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

도면의 간단한 설명

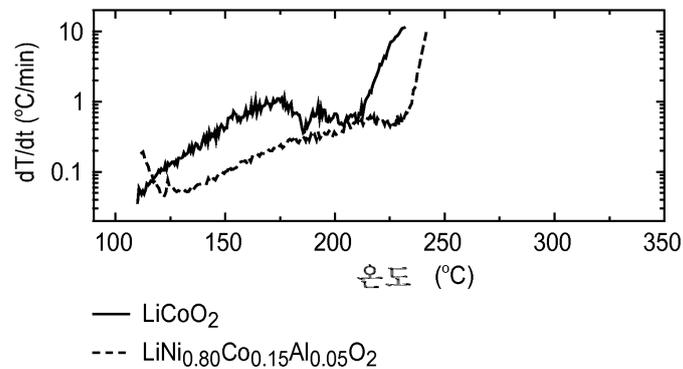
- [0020] 도 1a 및 도 1b는 비교를 위해 포함되는 3가지 조성물에 대한 자기 가열 속도 대 온도의 그래프.
- [0021] 도 2a는 $Mn_{0.33}Ni_{0.49}Co_{0.18}(OH)_2$ 의 주사 전자 현미경법(SEM)의 현미경 사진.
- [0022] 도 2b는 $Li[Li_{0.06}Mn_{0.31}Ni_{0.46}Co_{0.17}]O_2$ 의 주사 전자 현미경법(SEM)의 현미경 사진.
- [0023] 도 3은 3개의 실시 형태에 대한 전위(V) 대 비용량(mAh/g)의 그래프.
- [0024] 도 4는 2개의 실시 형태에 대한 비방전 용량(mAh/g) 대 전류(mA/g)의 그래프.
- [0025] 도 5는 제공된 캐소드 조성물을 포함하는 2개의 코인 전지(coin cell)에 대한 비방전 용량(mAh/g) 대 사이클 수의 그래프.
- [0026] 도 6a 및 도 6b는 캐소드 조성물에 대한 자기 가열 속도 대 온도의 그래프.
- [0027] 도 7은 예비 실시예 1에서 제조된 화합물의 자기 가열 속도 대 온도의 그래프.
- [0028] 도 8a는 예비 실시예 3 및 예비 실시예 4에 따라 제조된 2가지의 조성물에 대한 자기 가열 속도 대 온도의 그래프.
- [0029] 도 8b는 예비 실시예 5 및 예비 실시예 6으로부터 제조된 제공된 캐소드 조성물의 2개의 추가의 실시 형태에 대한 자기 가열 속도 대 온도의 그래프.
- [0030] 도 9는 제공된 캐소드 재료를 포함하는 4개의 코인 전지에 대한 비방전 용량(mAh/g) 대 사이클 수의 그래프.

도면

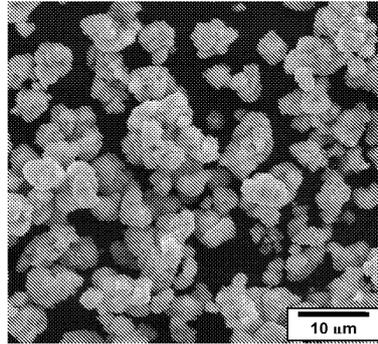
도면1a



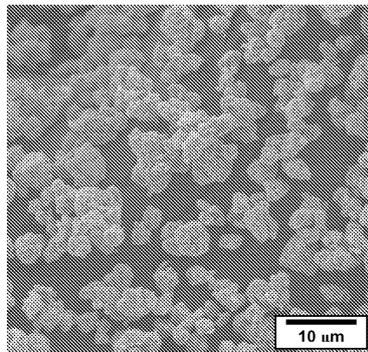
도면1b



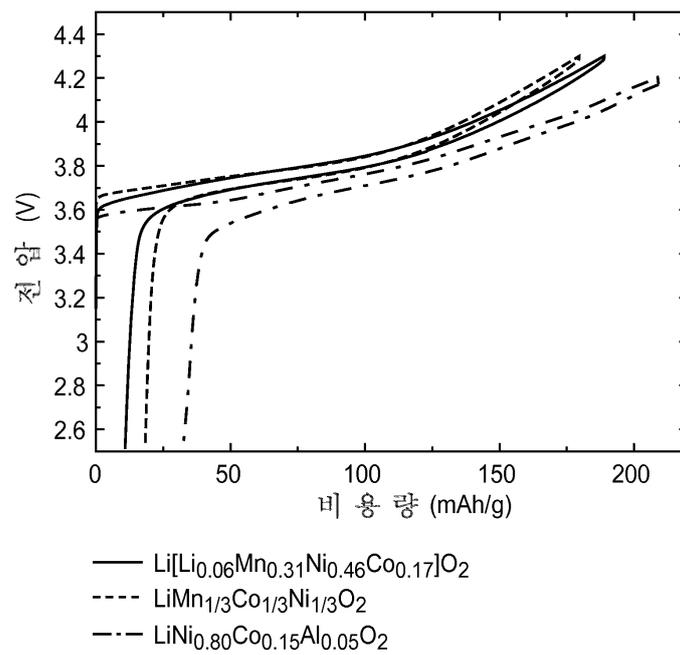
도면2a



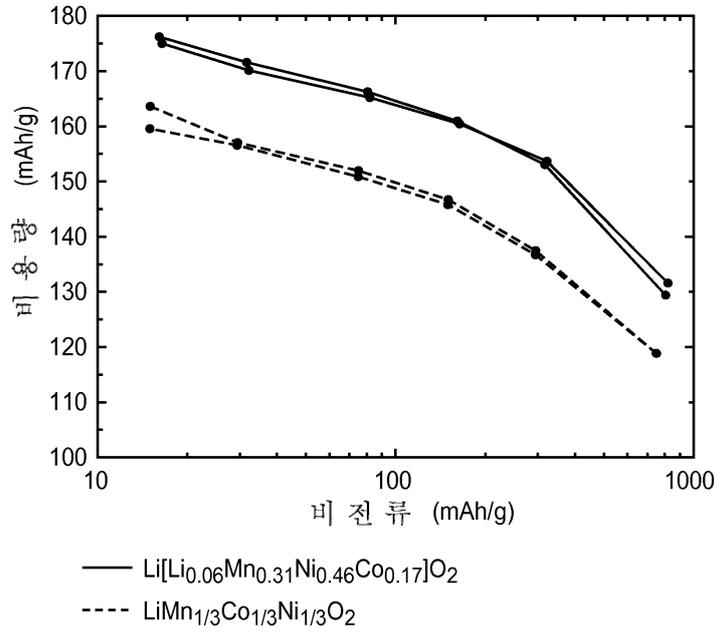
도면2b



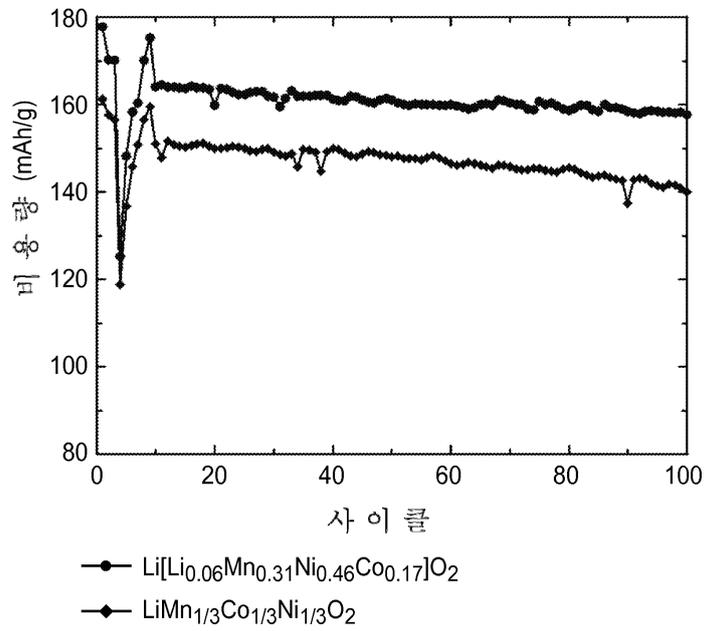
도면3



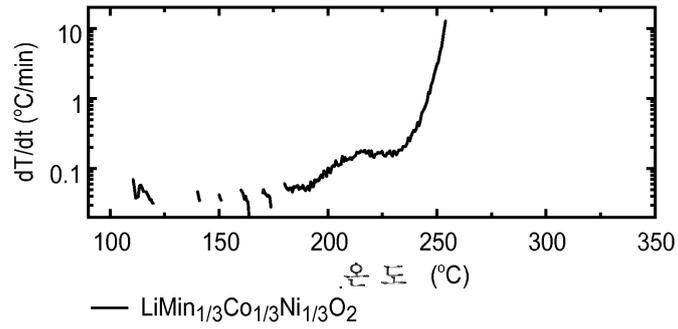
도면4



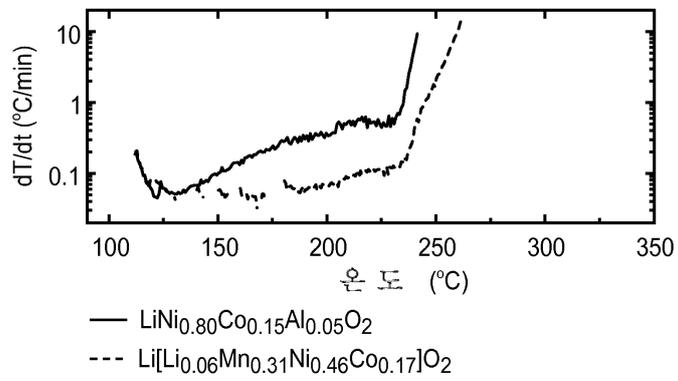
도면5



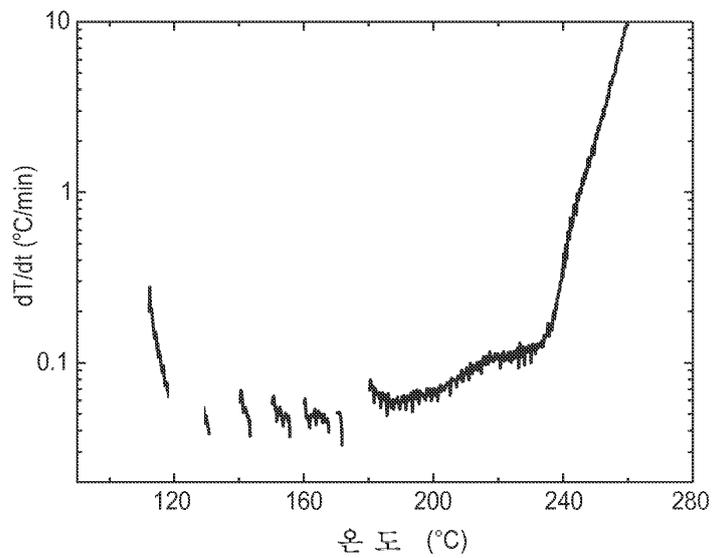
도면6a



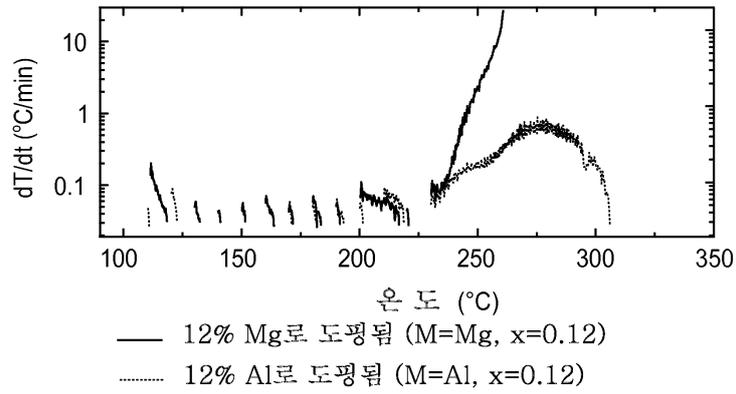
도면6b



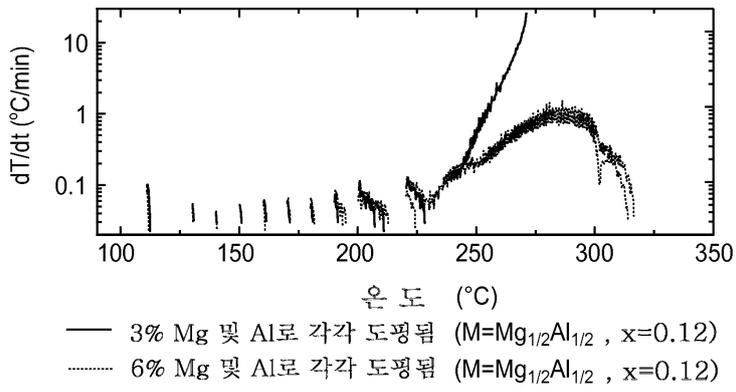
도면7



도면8a



도면8b



도면9

