



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0002881
(43) 공개일자 2015년01월07일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7033121(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2002년03월11일
심사청구일자 2014년12월24일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2013-7023557
원출원일자(국제) 2002년03월11일
심사청구일자 2013년10월04일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년11월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2002/007251</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2002/089234
국제공개일자 2002년11월07일</p> <p>(30) 우선권주장
09/845,178 2001년04월27일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
루 종후아
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427
댄 제프리 알
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427</p> <p>(74) 대리인
장수길, 김영</p> |
|--|---|

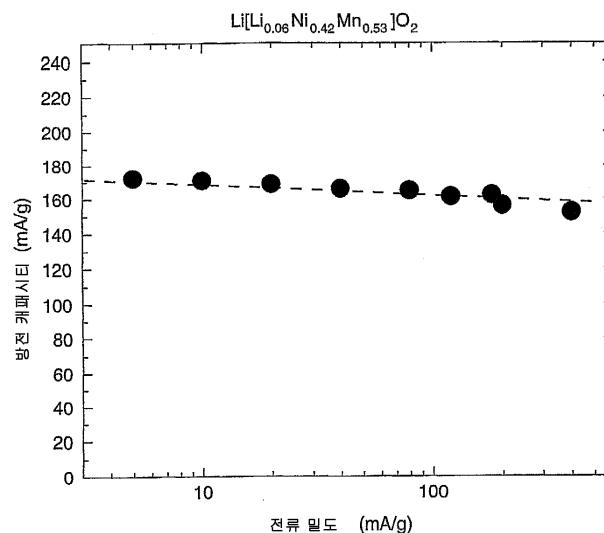
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리용 개선된 캐소드 조성물

(57) 요약

본 발명은 화학식 $\text{Li}[\text{M}_{(1-x)}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 을 가지며, 여기서 $0 < x < 1$ 이고, M^1 은 1 이상의 금속 원소를 나타내지만, 단 M^1 은 크롬 이외의 금속 원소인 리튬 이온 배터리용 캐소드 조성물에 관한 것이다. 이러한 캐소드 조성물은 리튬 이온 배터리에 혼입되고, 30 mA/g의 방전 전류를 사용하여 130 mAh/g의 최종 캐패시티 및 30°C에서 100회의 완전 충방전 사이클에 대하여 사이클 처리시 스피넬 결정 구조체로 상 변환되지 않는 O3 결정 구조체를 갖는 단일 상 형태인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도13



특허청구의 범위

청구항 1

화학식 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ (여기서, $a+b+c=1$; $b/c<1$; $a>0$; $0.083<b<0.5$; $c>0$ 임)인 리튬 이온 배터리를 캐소드 조성물로서,

리튬 이온 배터리에 혼입하고, 4.4 V 내지 4.8 V 및 2.0 V 내지 3.0 V의 전압 사이에서 30 mA/g의 방전 전류를 사용하여 130 mAh/g 이상의 최종 캐패시티 및 30℃에서 100회의 충방전 사이클에 대하여 사이클 처리시 스피넬 결정 구조체로 상 변환이 일어나지 않는 리튬-산소-금속-산소-리튬 순서로 배열된 층이 특징인 O3 결정 구조체를 갖는 단일 상 형태인 것을 특징으로 하는 캐소드 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 배터리를 캐소드로서 유용한 조성물의 제조에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이온 배터리는 통상적으로 리튬-전이 금속 산화물 형태의 리튬을 포함하는 캐소드, 전해질 및 애노드를 포함한다. 사용되어 온 전이 금속 산화물의 예로는 이산화코발트, 이산화니켈 및 이산화망간 등이 있다. 그러나, 이들 소재는 반복된 충방전 사이클 처리 후, 높은 초기 캐패시티, 높은 열안정성 및 우수한 캐패시티 유지의 최적의 조합을 나타내지는 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 리튬 이온 배터리를 캐소드로서 유용한 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 일반적으로, 본 발명은 화학식 $\text{Li}[\text{M}_{(1-x)}^1\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 의 리튬 이온 배터리를 캐소드 조성물을 특징으로 하며, 여기서 $0<x<1$ 이고, M^1 은 1 이상의 금속 원소를 나타내나, 단, M^1 은 크롬 이외의 금속 원소이다. 이러한 조성물은 리튬 이온 배터리에 혼입되어 방전 전류 30 mA/g를 사용하여 30℃에서 130 mAh/g의 최종 캐패시티 및 100회의 완전 충방전 사이클 사용시 스피넬 결정 구조체로 상 변환이 일어나지 않는 O3 결정 구조체를 갖는 단일상의 형태를 갖는다. 또한, 본 발명은 애노드 및 전해질과 조합된 이들 캐소드 조성물을 혼입한 리튬 이온 배터리를 특징으로 한다.

[0005] 한 구체예에서, $x=(2-y)/3$ 이고, $\text{M}_{(1-x)}^1$ 는 화학식 $\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}_y^2$ 이고, 여기서 $0<y<0.5$, 바람직하게는 $0.083<y<0.5$, 더욱 바람직하게는 $0.167<y<0.5$ 이며, M^2 는 1 이상의 금속 원소를 나타내나, 단 M^2 는 크롬 이외의 금속 원소이다. 생성된 캐소드 조성물은 화학식 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}_y^2\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 을 갖는다.

[0006] 제2의 구체예에서, $x=(2-2y)/3$ 이고, $\text{M}_{(1-x)}^1$ 는 화학식 $\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}_y^3$ 이며, 여기서 $0<y<0.5$, 바람직하게는 $0.083<y<0.5$, 더욱 바람직하게는 $0.167<y<0.5$ 이고, M^3 는 1 이상의 금속 원소를 나타내나, 단, M^3 은 크롬 이외의 금속 원소이다. 생성된 캐소드 조성물은 화학식 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}_y^3\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$ 을 갖는다.

[0007] 제3의 구체예에서, $x=y$ 이고, $\text{M}_{(1-x)}^1$ 는 화학식 $\text{M}_y^4\text{M}_{1-2y}^5$ 이고, 여기서 $0<y<0.5$, 바람직하게는 $0.083<y<0.5$, 더욱 바람직하게는 $0.167<y<0.5$ 이며, M^4 는 크롬 이외의 금속 원소이고, M^5 는 크롬 이외의 금속 원소이고, M^4 와 M^5 는 상이한

다. 생성된 캐소드 조성물은 화학식 $\text{Li}[\text{M}_y\text{M}_{1-2y}^5\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 을 갖는다.

[0008]

본 발명의 1 이상의 구체예의 세부사항은 첨부된 도면과 하기의 설명에서 자세히 설명될 것이다. 본 발명의 기타의 특징, 목적 및 잇점은 상세한 설명, 도면 및 청구의 범위로부터 명백할 것이다.

발명의 효과

[0009]

본 발명은 캐소드 조성물, 이러한 조성물을 혼입한 리튬 이온 배터리를 제공하며, 이러한 배터리는 높은 초기 캐패시티 및 반복된 충방전 사이클 처리후 우수한 캐패시티 유지를 나타낸다. 또한, 캐소드 조성물은 고온에서의 남용 동안에도 상당량의 열을 발산하지 않아서 배터리의 안전성을 개선시키게 된다.

도면의 간단한 설명

[0010]

도 1은 각종 전극 조성물을 테스트하는데 사용된 전기화학 셀의 확대 단면도를 도시한다.

도 2(a)-도 2(e)는 4.4 V~3.0 V에서 사이클 처리된 실시예 1 및 실시예 3-6에 기재된 샘플에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다.

도 3(a)-도 3(e)는 4.8 V~2.0 V에서 사이클 처리된 실시예 1 및 실시예 3-6에 기재된 샘플에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다.

도 4(a)-도 4(d)는 실시예 3 및 실시예 7-9에 기재된 샘플에 대한 X선 회절 패턴을 도시한다.

도 5(a)-도 5(d)는 실시예 5 및 실시예 10-12에 기재된 샘플에 대한 X선 회절 패턴을 도시한다.

도 6(a)-도 6(d)는 실시예 6 및 실시예 16-18에 기재된 샘플에 대한 X선 회절 패턴을 도시한다.

도 7(a)-도 7(d)는 4.4 V~3.0 V에서 사이클 처리된 실시예 6 및 실시예 16~18에 기재된 샘플에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다.

도 8(a)-도 8(d)는 4.8 V~2.0 V에서 사이클 처리된 실시예 6 및 실시예 16~18에 기재된 샘플에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다.

도 9(a)-도 9(b)는 실시예 19 및 실시예 20에 기재된 샘플에 대한 전압 vs 캐패시티의 그래프를 도시한다.

도 10은 4.4 V~2.5 V에서 사이클 처리된 실시예 19에 기재된 샘플에 대한 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다.

도 11은 4.4 V~2.5 V에서 사이클 처리된 실시예 20에 기재된 샘플에 대한 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다.

도 12는 4.4 V~3.0 V 및 30℃와 55℃ 모두에서 사이클 처리된 실시예 1에 기재된 샘플에 대한 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다.

도 13은 2.5 V 컷오프로 30℃에서 측정된 실시예 1에 기재된 샘플에 대한 캐패시티 vs 방전 전류 밀도의 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011]

캐소드 조성물은 전술한 발명의 개요에 기재된 화학식을 갖는다. 이러한 화학식 그 자체 뿐 아니라, $\text{M}^1 \sim \text{M}^5$ 에 대한 특정의 금속 원소 및 이의 조합의 선택은 본 발명자들이 발견한 특정의 기준이 캐소드 성능을 최소화하는데 있어서 유용하다는 것을 반영하는 것이다. 첫째, 캐소드 조성물은 리튬-산소-금속-산소-리튬 순서로 일반적으로 배열된 층을 특징으로 하는 03 결정 구조체를 채택한 것이 바람직하다. 이러한 결정 구조체는 이러한 조건하에서 스피넬형 결정 구조체로 변환되는 것이 아니라, 캐소드 조성물이 리튬 이온 배터리에 혼입되어 30 mAh/g의 방전 전류를 사용하여 130 mAh/g의 최종 캐패시티 및 30℃에서 100 회의 완전 충방전 사이클 처리시 유지된다. 또한, 리튬층에서의 금속 확산을 최대화하여 배터리의 성능을 최대로 하기 위하여서는 리튬층내에 금속 원소의 존재를 최소로 하는 것이 바람직하다. 1 이상의 금속 원소는 배터리 중에 혼입된 전해질의 전기화학 윈도우 내에서 산화가능한 것이 바람직하다.

[0012]

캐소드 조성물은 제트 밀링 또는 금속 원소 (예, 수산화물, 질산염, 등)의 전구체를 혼합후, 가열하여 캐소드

조성물을 생성하여 합성될 수 있다. 가열은 약 600℃ 이상, 더욱 바람직하게는 800℃ 이상의 온도에서 공기중에서 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 고온이 바람직한데, 이는 소재의 결정도를 증가시키게 되기 때문이다. 공기 중에서의 가열 공정을 수행할 수 있는 능력이 바람직한데, 이는 불활성 대기를 유지할 필요성과 이와 관련된 비용을 배제시키기 때문이다. 따라서, 특정의 금속 원소는 소정의 합성 온도에서 공기중에서 적절한 산화 상태를 나타내도록 선택한다. 반대로, 합성 온도는 특정의 금속 원소가 상기 온도에서 공기중에서 소정의 산화 상태로 존재하도록 조절할 수 있다. 일반적으로, 캐소드 조성물에 포함시키기 위한 적절한 금속 원소의 예로는 Ni, Co, Li 및 이의 조합이 있다. 특히 바람직한 캐소드 조성물은 하기 화학식을 갖는 것이다.

[0013] $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$

[0014] $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Co}_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$

[0015] $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$

[0016] 캐소드 조성물은 애노드 및 전해질과 혼합되어 리튬 이온 배터리를 형성한다. 적절한 애노드의 예로는 리튬 금속, 그래파이트 및 리튬 합금 조성물, 예컨대 Turner의 미국 특허 제6,203,944호 (발명의 명칭: "리튬 배터리용 전극") 및 Turner의 국제 특허 공개 제WO 00/03444호 (발명의 명칭: "전극 소재 및 조성물")에 기재된 유형의 것이 있다. 전해질은 액상 또는 고상이 될 수 있다. 고형 전해질의 예로는 중합체 전해질, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소 함유 공중합체 및 이의 조합 등이 있다. 액상 전해질의 예로는 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이의 조합 등이 있다. 전해질에는 리튬 전해질 염이 있다. 이러한 염의 적절한 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 및 LiClO_4 등이 있다.

[0017] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 추가로 설명될 것이다.

[0018] <실시예>

[0019] 전기화학 셀 제조

[0020] 전극은 하기와 같이 제조된다. 약 21 중량%의 활성 캐소드 소재 (하기에서와 같이 제조됨), 5.3 중량%의 Kynar Flex 2801 (불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 아토켄 시판) 8.4 중량%의 디부틸 프탈레이트, 2.1 중량%의 Super S 카본 블랙 (MMM 카본 시판, 벨기에 소재) 및 63.2 중량%의 아세톤을 1~2 시간 동안 지르코니아 비이드 (직경 8 mm)가 첨가된 혼합 바이알 내에서 기계 교반하여 균일한 슬러리를 형성하였다. 그 후, 노치-바아 스프레더를 사용하여 유리판에 슬러리를 박층 (두께 약 150 μm)으로 도포하였다. 아세톤을 증발시킨 후, 생성된 필름을 유리로부터 박리시키고, 직경이 1.3 cm인 원형 전극을 전극 펀치를 사용하여 필름으로부터 펀칭 처리하고, 그 후, 전극을 디에틸 에테르에 약 10 분간 침지시켜 디부틸 프탈레이트를 제거하고, 전극에 공극을 형성시켰다. 에테르로 2회 반복해서 행구었다. 그 후, 전극을 90℃에서 밤새 건조시켰다. 건조 시간이 완료되면, 원형 전극을 평량하고, 활성 중량 (활성 캐소드 소재를 이루는 전극 중량의 분율을 곱한 원형 전극의 총 중량)을 결정한다. 통상적으로 전극은 74 중량%의 활성 소재를 포함한다. 전극은 전기화학 셀이 구조되어 있는, 아르곤이 채워져 있는 글로브 박스에 넣었다.

[0021] 도 1에는 전기화학 셀 (10)의 확대 단면도를 도시한다. 스테인레스 스틸 캡(24) 및 특수 산화 방지 케이스 (26)는 셀을 포함하며, 이는 각각 음극 단자 및 양극 단자로서 역할을 한다. 캐소드 (12)는 전술한 바와 같이 제조한 전극이다. 애노드 (14)는 두께가 125 μm 인 리튬박이며; 애노드는 또한 기준 전극으로서 작용한다. 셀은 스페이서판(18) (304 스테인레스 스틸) 및 디스크 스프링 (16)(연강)이 구비된 2,325 개의 코인-셀 하드웨어를 특징으로 한다. 디스크 스프링은, 셀이 클램프로 닫힌 경우, 셀 전극 각각에 약 15 bar의 가압이 인가되도록 선택한다. 분리막 (20)은 Celgard #2502 미공성 폴리프로필렌 필름 (헥스트-셀라니즈)이며, 이는 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트 (미즈비시 케미칼)의 30:70 부피비의 혼합물에 용해시킨 LiPF_6 의 1 M 용액으로 수화시켰다. 가스켓 (27)은 두 단자를 분리하기 위하여 격막으로서 사용하였다.

[0022] 실험 분석

[0023] 약 0.02 g의 각각의 샘플을 50 ml의 유리 클래스 A 용량 플라스크로 미량천칭 (1 μg 까지)을 사용하여 정확하게 평량하였다. 그 후, 2 ml의 염산 및 1 ml의 질산을 첨가하여 염을 형성하였다. 일단 염이 용해되면, 용액을 탈이온수로 50 ml로 희석하고, 그 용액을 교반하여 혼합하였다. 이 용액을 추가로 10 배 더 희석하였다. 그 다음, 5 ml의 분액을 유리 클래스 A 용량 피펫으로 꺼내고, 4% HCl 및 2% 질산이 들어 있는 유리 클래스 A 용량 플라스크내에서 50 ml로 희석하였다.

- [0024] 4 % HCl/2% HNO₃중의 0, 1, 3, 10 및 20 ppm의 Co, Ni, Mn, Li 및 Na의 표준물을 사용하는 Jarrell-Ash 61E ICP로 희석된 용액을 분석하였다. 각 원소의 5 ppm 표준물을 사용하여 검정의 안정도를 모니터하였다. 모든 표준물은 공인된 스톡 용액으로부터 클래스 A 용량 유리 제품을 사용하여 제조하였다. 원소 분석 이전에, ICP의 투입관을 세정하여 임의의 부착물을 제거하였다. 모든 원소 검정 곡선에 의하면, r² 값이 0.9999를 초과하는 것으로 나타났다. 분석 결과를 중량% 단위로 측정하였다. 그 후, 이 값을 원자비로 변환시킨 후, 산소 함량을 화학량론값 2로 정규화된 화학량론값으로 변환시켰다.
- [0025] 실시예 1~6
- [0026] 실시예 1은 0.1 몰의 Li[Li_{(1-2y)/3}Ni_yMn_{(2-y)/3}]O₂ (y=0.416)의 합성을 설명한다.
- [0027] 12.223 g의 Ni(NO₃)₂·6H₂O (알드리치 케미칼 컴파니) 및 13.307 g의 Mn(NO₃)₂·4H₂O (알드리치 케미칼 컴파니)를 30 ml의 증류수에 용해시켜 전이 금속 용액을 형성하였다. 별도의 비이커에 9.575 g의 LiOH·H₂O (FMC 코포레이션)를 200 ml의 증류수에 용해시켰다. 이를 교반하면서, 전이 금속 용액을 수산화리튬 용액에 뷰렛을 사용하여 약 3 시간 동안 적가하였다. 이로써 Ni-Mn 수산화물이 함께 공침되었고, LiNO₃ (용해됨)이 형성되었다. 침전물을 여과로 회수하고, 이를 진공 여과를 사용하여 반복적으로 세정하였다. 그 후, 180℃로 설정된 박스 퍼니스에 넣어 건조시킨 후, 이를 자동 분쇄기내에서 4.445 g의 LiOH·H₂O와 혼합하고, 각 중량이 2 g인 다수의 펠릿으로 프레스 처리하였다.
- [0028] 펠릿을 공기중에서 480℃에서 3 시간 동안 가열한 후, 이를 실온으로 급냉시키고, 합하고, 다시 분말로 분쇄하였다. 새로운 펠릿을 프레스 처리하고, 이를 공기중에서 900℃로 3 시간 동안 가열하였다. 가열 단계 완료후 펠릿을 실온으로 급냉시키고, 다시 분말로 분쇄하여 캐소드 소재를 얻었다.
- [0029] 캐소드 소재의 원소 분석에 의하면, 이의 조성은 화학량론 Li[Li_{0.06}Ni_{0.393}Mn_{0.51}]O₂으로서, 이는 목표 화학량론인 Li[Li_{0.06}Ni_{0.42}Mn_{0.53}]O₂에 근접한다는 것을 알 수 있다.
- [0030] 실시예 2~6는 y=0.083 (실시예 2), 0.166 (실시예 3), 0.25 (실시예 4), 0.333 (실시예 5) 및 0.5 (실시예 6)인 샘플을 산출하도록 반응물의 상대량을 조절한 것을 제외하고, 유사한 방법으로 제조하였다. 실시예 5의 캐소드 소재의 원소 분석에 의하면, 조성은 화학량론 Li[Li_{0.13}Ni_{0.314}Mn_{0.55}]O₂로서, 이는 목표 화학량론 Li[Li_{0.11}Ni_{0.33}Mn_{0.56}]O₂에 근접한다는 것을 알 수 있다.
- [0031] 각 샘플에 대한 분말 X선 회절 패턴은 구리 표적 X선관 및 회절 비임 단색화 장치가 구비된 Siemens D5000 회절계를 사용하여 수집하였다. 10° 와 130° 의 산란각 사이에서 데이터를 수집하였다.
- [0032] 각 샘플의 결정 구조체는 (a) [문헌: C. J. Howard 및 R. J. Hill, Australian Atomic Energy Commission Report No. M112 (1986)] 및 (b) [문헌: D. B. Wiles 및 R. A. Young, *J. Appl. Cryst.*, 14:149-151 (1981)]에 기재된 바와 같은 X선 회절 데이터를 기초로 하여 측정하였다. 격자 변수는 Rietveld 세분화를 사용하여 측정하였다. 각 샘플의 격자 변수는 하기 표 1에 기재하였다. 각 샘플의 결정 구조체는 O3 결정 구조체 유형에 의하여 설명될 것이다. 전기화학 셀은 캐소드로서 실시예 1 및 실시예 3-6의 소재를 사용하여 전술한 방법에 의하여 구조하였다. 각 셀을 30℃에서 4.4 V~3.0 V에서 물리 에너지 리미티드 (캐나다 메이플 릿지, 비.썸 소재)의 컴퓨터 제어 방전 스테이션 및 활성 소재의 10 mA/g의 전류를 사용하여 충방전시켰다. 도 2는 각 셀에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다. 가역적 및 비가역적 캐패시티를 측정하고, 이를 하기 표 1에 기재하였다. 각 샘플은 15 회 이상의 사이클 처리동안 가역성이 우수하며, 캐패시티 유지가 우수한 것으로 나타났다.
- [0033] 전기화학 셀의 제2의 세트는 실시예 1 및 실시예 3-6의 소재를 사용하고, 활성 소재의 5 mA/g의 전류를 사용하여 4.8 V~2.0 V에서 충전과 방전시킨 것을 제외하고 조립하고, 이를 전술한 바와 같이 사이클 처리하였다. 도 3은 각 셀에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다. 가역적 및 비가역적 캐패시티를 측정하고, 이를 하기 표 1에 기재하였다. 각 샘플은 잘 작동하였다. 실시예 3 및 4는 비가역적 캐패시티가 큰 것으로 나타났으나, 이는 200 mAh/g 이상에서 가역적 캐패시티가 우수한 것으로 나타났다. 샘플 1, 5 및 6은 비가역적 캐패시티가 30 mAh/g 미만이고, 가역적 캐패시티가 200 mAh/g 초과이었다. 특히 실시예 1은 약 15 mAh/g만의 비가역적 캐패시티 및 약 230 mAh/g의 가역적 캐패시티를 나타낸다.

표 1

실시예	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)	가역적 캐패시티 mAh/g 3.0-4.4V	비가역적 캐패시티 mAh/g 3.0-4.4V	가역적 캐패시티 mAh/g 2.0-4.8V	비가역적 캐패시티 mAh/g 2.0-4.8V
1	0.416	900	2.8793	14.2871	160	10	230	15
2	0.083	900	2.8499	14.2386	*	*	*	*
3	0.166	900	2.8589	14.2427	82	10	230	120
4	0.25	900	2.8673	14.258	117	12	250	50
5	0.333	900	2.8697	14.2654	142	10	240	25
6	0.5	900	2.8900	14.2971	140	10	200	25

[0034]

[0035]

"HTT"는 열 처리 온도를 나타낸다. "a" 및 "c"는 격자 변수를 나타낸다. *는 "테스트하지 않음"을 나타낸다.

[0036]

실시예 1의 소재를 사용하여 또다른 전기화학 셀을 조립하고, 30 mA/g의 전류를 사용하여 3.0 V~4.4 V에서 사이클 처리하였다. 몇몇의 사이클은 30°C에서 수집되었으나, 다른 사이클은 55°C에서 수집되었다. 결과를 도 12에 기재하였다. 소재의 캐패시티는 연장된 사이클 처리후 55°C에서 조차도 유지되었으며, 이는 본 발명의 소재가 연장된 사이클 처리후 상 분리가 일어나지 않았다는 것을 예시한다.

[0037]

또다른 전기화학 셀은 실시예 1의 소재를 사용하여 조립하였으며, 이를 소재의 비율 능력(rate capability)의 테스트에 사용하였다. 데이터를 30°C에서 2.0 V 컷오프 이상에서 수집하였다. 결과를 도 13에 기재하였다. 결과에 의하면, 소재의 캐패시티는 400 mA/g 정도의 방전 전류 이하에서조차 유지되는 것으로 예시되었다.

[0038]

실시예 7~9

[0039]

실시예 7~9는 샘플을 900°C가 아닌 600°C (실시예 7), 700°C (실시예 8) 및 800°C (실시예 9)로 가열한 것을 제외하고, y=0.166인 실시예 1~6에 대하여 기재한 절차에 따라 제조하였다. 각 샘플에 대한 X선 회절 패턴을 수집하고, 이를 900°C에서 생성된 실시예 3에 대한 X선 회절 패턴과 함께 도 4에 도시하였다. 또한, 격자 변수를 측정하고, 이를 실시예 3의 데이터와 함께 하기 표 2에 기재하였다. 이러한 데이터에 의하면, 가열 온도가 증가할수록 회절 패턴에서의 피크 폭이 점차 좁아지며, 이는 결정도가 증가한다는 것을 예시하는 것이다. 모든 피크는 03 결정 구조체를 기초로 한 것으로 이해될 수 있다.

표 2

실시예	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)
7	0.166	600	2.8653	14.1739
8	0.166	700	2.8614	14.2076
9	0.166	800	2.8597	14.2289
3	0.166	900	2.8589	14.2427

[0040]

[0041]

"HTT"는 열 처리 온도를 나타낸다. "a" 및 "c"는 격자 변수를 나타낸다.

[0042]

실시예 10~12

[0043]

실시예 10~12는 샘플을 900°C가 아니라 600°C (실시예 10), 700°C (실시예 11) 및 800°C (실시예 12)로 가열한 것을 제외하고, y=0.333인 실시예 5에 대하여 설명한 방법에 의하여 제조하였다. 각 샘플에 대한 X선 회절 패턴을 수집하고, 900°C에서 생성한 실시예 5에 대한 X선 회절 패턴과 함께 도 5에 도시하였다. 또한, 격자 변수를 측정하였으며, 실시예 5의 데이터와 함께 하기 표 3에 기재하였다. 데이터에 의하면, 가열 온도가 증가할수록

록 회절 패턴에서의 피이크 폭이 점차 좁아지며, 이는 결정도가 증가한다는 것을 예시하는 것이다. 모든 피이크는 03 결정 구조체를 기초로 한 것으로 이해될 수 있다.

전기화학 셀은 캐소드로서 실시예 10 및 12의 소재를 사용하여 조립하였으며, 전술한 바와 같이 사이클 처리하였다. 또한, 실시예 5의 데이터와 함께 가역적 및 비가역적 캐패시티를 기록하였다. 모든 샘플은 잘 작동되었다.

표 3

실시예	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)	가역적 캐패시티 mAh/g 3.0-4.4V	비가역적 캐패시티 mAh/g 3.0-4.4V	가역적 캐패시티 mAh/g 2.0-4.8V	비가역적 캐패시티 mAh/g 2.0-4.8V
10	0.333	600	2.8800	14.2389	110	50	210	65
11	0.333	700	2.8761	14.2569	*	*	*	*
12	0.333	800	2.8714	14.2644	120	20	230	50
5	0.333	900	2.8697	14.2654	160	10	230	15

"HTT"는 열 처리 온도를 나타낸다. "a" 및 "c"는 격자 변수를 나타낸다. *는 "테스트하지 않음"을 나타낸다.

*실시예 13~15

실시예 13~15는 샘플을 900°C가 아니라 600°C (실시예 13), 700°C (실시예 14) 및 800°C (실시예 15)에서 가열한 것을 제외하고, y=0.416인 실시예 1에 대하여 기재된 방법에 따라 제조하였다. 격자 변수를 각 샘플에 대하여 측정하고, 실시예 1 (y=0.416, 900°C)에 대한 데이터와 함께 하기 표 4에 기재하였다. 또한, 이들 샘플은 03 결정 구조체를 나타낸다.

표 4

실시예	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)
13	0.416	600	2.8829	14.2609
14	0.416	700	2.8824	14.2720
15	0.416	800	2.8824	14.2808
1	0.416	900	2.8793	14.2781

"HTT"는 열 처리 온도를 나타낸다. "a" 및 "c"는 격자 변수를 나타낸다.

실시예 16~18

실시예 16~18은 샘플을 900°C가 아닌 600°C (실시예 16), 700°C (실시예 17) 및 800°C (실시예 18)에서 가열한 것을 제외하고, y=0.5인 실시예 6에 대하여 기재된 방법에 의하여 생성하였다. 각 샘플에 대한 X선 회절 패턴을 수집하고, 900°C에서 생성한 실시예 6에 대한 X선 회절 패턴과 함께, 이를 도 6에 도시한다. 또한, 격자 변수를 측정하였으며, 실시예 6에 대한 데이터와 함께 하기 표 5에 기재하였다. 이러한 데이터에 의하면, 가열 온도가 증가할수록 회절 패턴에서의 피이크 폭이 점차 좁아지며, 이는 결정도가 증가한다는 것을 예시하는 것이다. 모든 피이크는 03 결정 구조체를 기초로 한 것으로 이해될 수 있다.

전기화학 셀은 캐소드로서 실시예 16~18의 소재를 사용하여 조립하였으며, 전술한 바와 같이 사이클 처리하였다. 또한, 실시예 6의 데이터와 함께 가역적 및 비가역적 캐패시티를 기록하였다. 또한, 도 7에는 4.4 V~3.0 V에서 사이클 처리시 실시예 6을 사용하여 조립한 셀 뿐 아니라 각각의 셀에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시

티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다. 도 8은 4.8 V~2.0 V에서 사이클 처리시 실시예 6을 사용하여 조립한 셀 뿐 아니라 각각의 셀에 대한 전압 vs 캐패시티 및 캐패시티 vs 사이클수의 그래프를 도시한다. 모든 시료는 잘 작동하였으며, 고온에서 생성된 샘플은 캐패시티 유지가 최상이었으며, 비가역적 캐패시티가 가장 낮았다.

표 5

실시예	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)	가역적 캐패시티 mAh/g 3.0-4.4V	비가역적 캐패시티 mAh/g 3.0-4.4V	가역적 캐패시티 mAh/g 2.0-4.8V	비가역적 캐패시티 mAh/g 2.0-4.8V
16	0.5	600	2.8926	14.298	120	60	200	50
17	0.5	700	2.8914	14.2842	140	20	210	25
18	0.5	800	2.8889	14.2812	145	15	210	20
6	0.5	900	2.8899	14.2964	140	10	200	25

"HTT"는 열 처리 온도를 나타낸다. "a" 및 "c"는 격자 변수를 나타낸다.

실시예 19~20

실시예 19는 $y=0.375$ 인 0.1 몰의 $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 의 제조를 설명한다. 반응물로서 10.918 g의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9.420 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 7.280 g의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1~6에 기재된 방법을 수행하였다. 또한, 건조된 전이 금속 수산화물을 4.195 g의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 혼합하였다. 격자 변수를 측정하였으며, 이는 $a=2.870$ Å이고, $c=14.263$ Å인 것으로 측정되었다. 소재의 원소 분석에 의하면, 조성은 화학량론 $\text{Li}_{1.04}[\text{Ni}_{0.368}\text{Co}_{0.263}\text{Mn}_{0.38}]\text{O}_2$ 로서, 이는 표적 화학량론 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}]\text{O}_2$ 에 근접한다는 것을 알 수 있다.

실시예 20은 $y=0.25$ 를 산출하도록 성분의 상대량을 조절한 것을 제외하고, 유사한 방법으로 생성하였다. 격자 변수를 측정하였으며, 이는 $a=2.8508$ Å이고, $c=14.206$ Å인 것으로 측정되었다. 소재의 원소 분석에 의하면, 조성은 화학량론 $\text{Li}_{1.03}[\text{Ni}_{0.243}\text{Co}_{0.517}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$ 로서, 이는 표적 화학량론 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$ 에 근접한다는 것을 알 수 있다.

전기화학 셀을 캐소드로서 실시예 19~20의 소재를 사용하여 조립하고, 이를 전술한 바와 같이 사이클 처리하였다. 도 9는 2.5 V~4.8 V에서 사이클 처리한 경우의 각 셀에 대한 전압 vs 캐패시티의 그래프를 도시한다.

제2의 전기화학 셀의 세트는 실시예 19~20의 소재를 사용하여 조립하고, 이를 2.5 V~4.4 V에서 40 mA/g의 전류를 사용하여 전술한 바와 같이 사이클 처리하였다. 결과를 도 10 및 도 11에 도시하였다. 실시예 19 (도 10)의 경우, 데이터는 30°C 및 55°C 모두에서 수집한 반면, 실시예 20 (도 11)의 경우, 데이터를 30°C에서만 수집하였다. 샘플 모두 잘 작동되었다.

실시예 19의 캐소드 소재는 차동 주사 열량계 (DSC)를 사용하여 추가로 분석하였다. 샘플 셀은 외경이 3.14 mm이고, 벽 두께가 0.015 mm인 타입 304 스테인레스 스틸의 접합선이 없는 관으로서, 이를 8.8 mm 길이의 조각 (마이크로그룹, 미국 매사추세츠주 메드웨이 소재)으로 절단하였다. 셀을 세정한 후, 한 단자를 평평하게 하였다. 평평하게 된 단자를 Snap Start II 고주파 ARC 스타터가 구비된 Miller Maxstar 91 ARC 용접기를 사용하여 텅스텐 불활성 가스 용접으로 이를 용접 차단시켰다.

평평하게 된 단자를 밀봉시킨 후, 전술한 방법을 사용하여 4.2 V로 충전시킨 2325 코인 셀로부터 취한 실시예 19의 캐소드 소재 2 mg으로 아르곤 충전된 글러브 박스내에 관을 장전시켰다. 전해질을 캐소드 샘플로부터 제거하지는 않았다. 샘플을 장전시킨 후, 관을 크립트 처리하고, 이를 용접으로 차단시켰다.

TA Instruments DSC 910 장치를 사용하여 DSC 측정을 수행하였다. DSC 스위프(sweep) 속도는 2°C/분이었다. 개시 온도 및 발생된 총 열량을 기록하였다. 개시 온도는 제1의 주요 발열 피크가 생성되는 온도에 해당한다. 결과를 하기 표 6에 기재하였다. 비교를 위하여, LiNiO_2 및 LiCoO_2 를 사용하여 제조한 캐소드로부터

의 데이터도 함께 기재하였다. 이러한 결과에 의하면, 실시예 19로부터의 소재를 사용하여 생성한 캐소드는 개시 온도가 높으며, LiNiO_2 및 LiCoO_2 를 사용하여 생성된 캐소드보다 발산된 열량이 더 적은 것으로 나타났다.

표 6

소재	개시 온도(℃)	총 열량(J/g)
실시예 19	290	404
LiNiO_2	180	1369
LiCoO_2	185	701

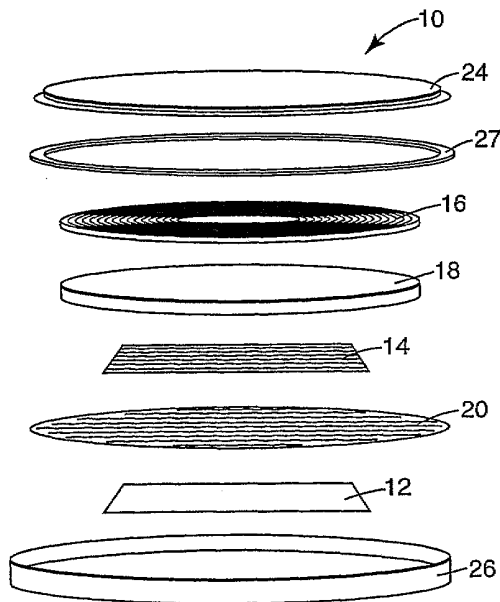
[0064]

[0065]

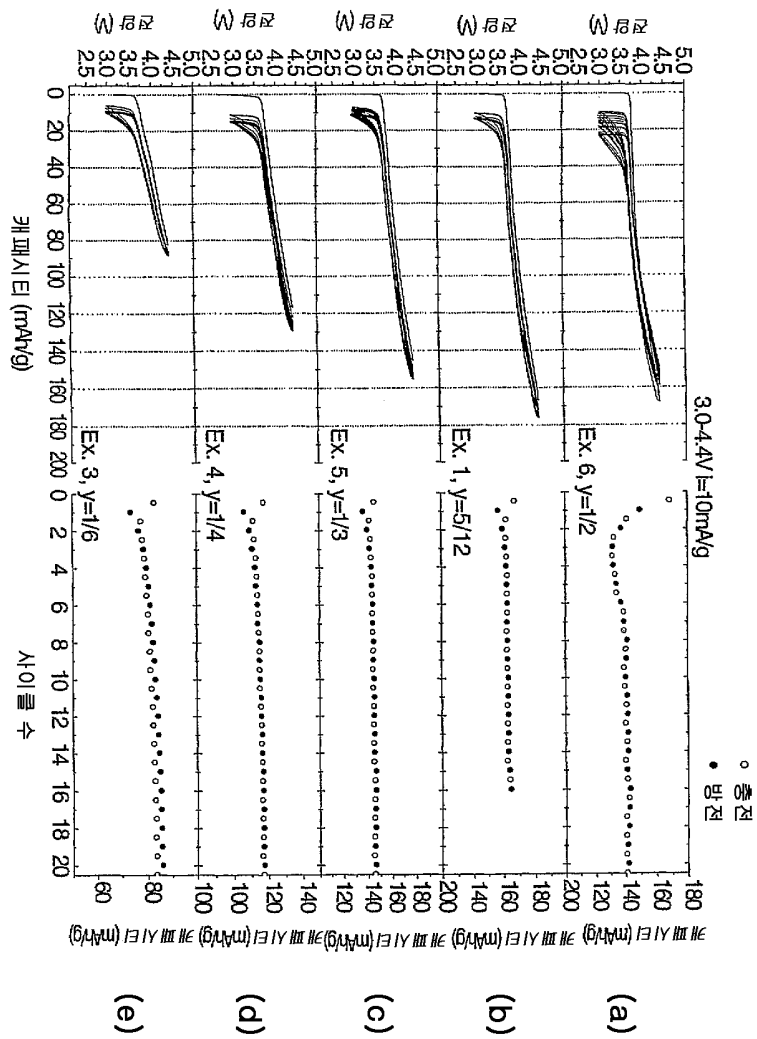
본 발명의 다수의 구체예를 설명하였다. 그러나, 각종의 변형에는 본 발명의 정신 및 범위로부터 벗어남이 없이 가능한 것으로 이해하여야 한다. 따라서, 기타의 구체예는 하기의 청구의 범위에 존재한다.

도면

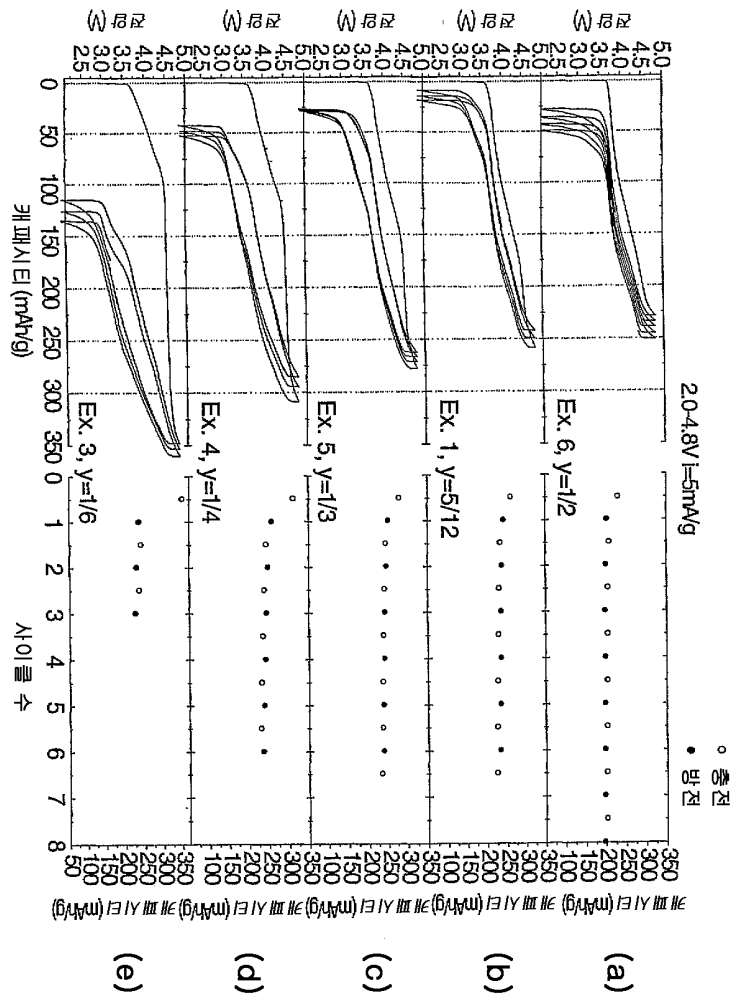
도면1



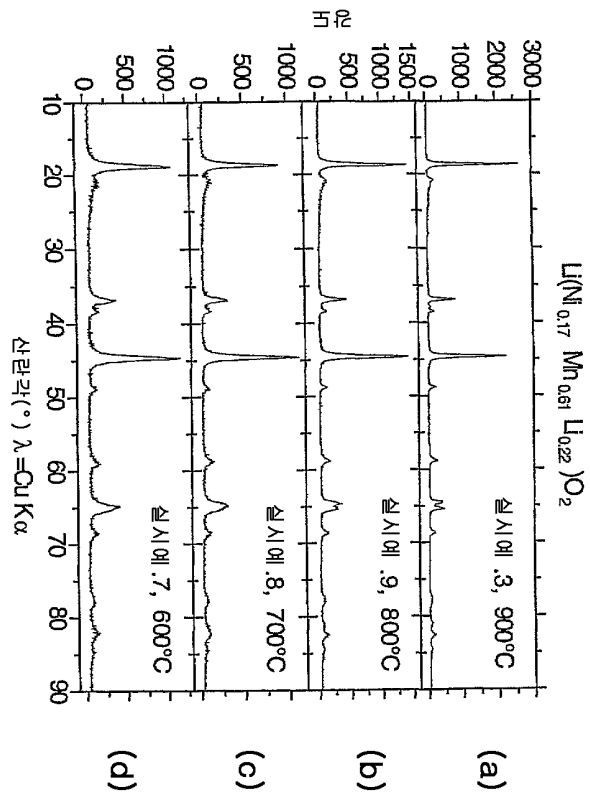
도면2



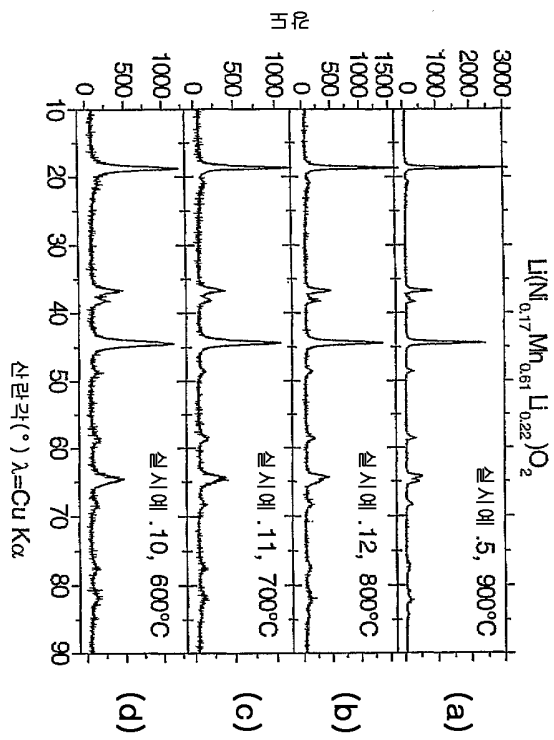
도면3



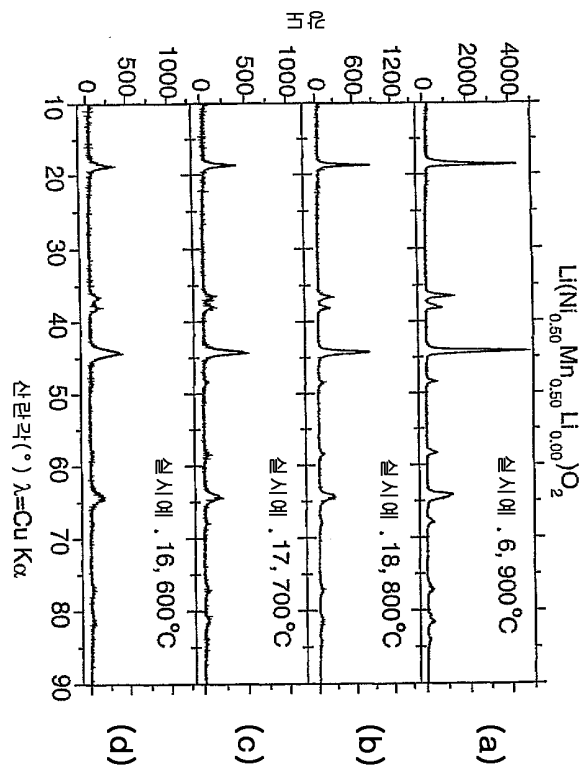
도면4



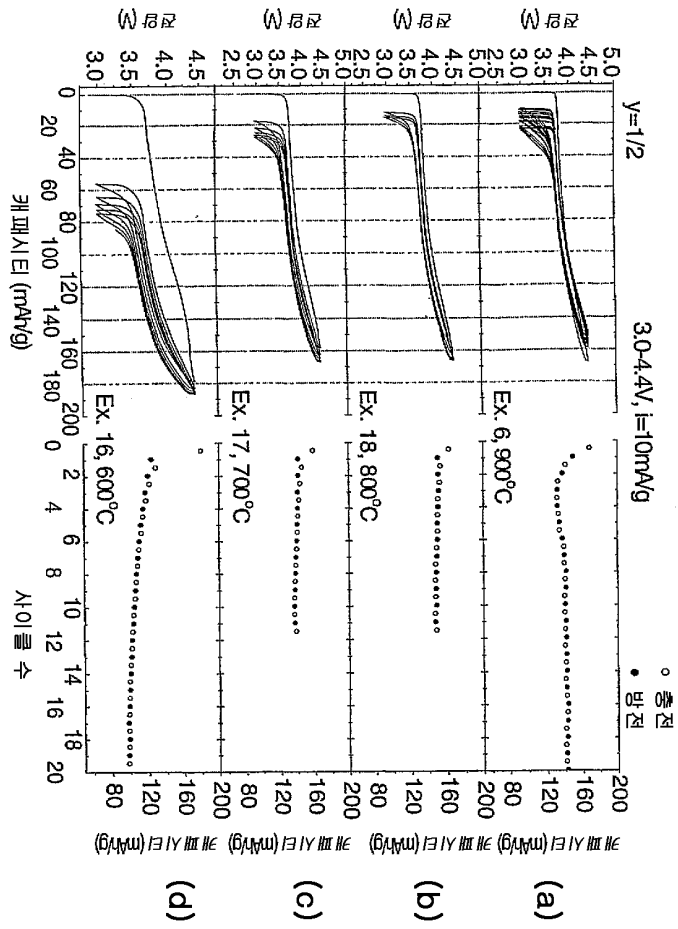
도면5



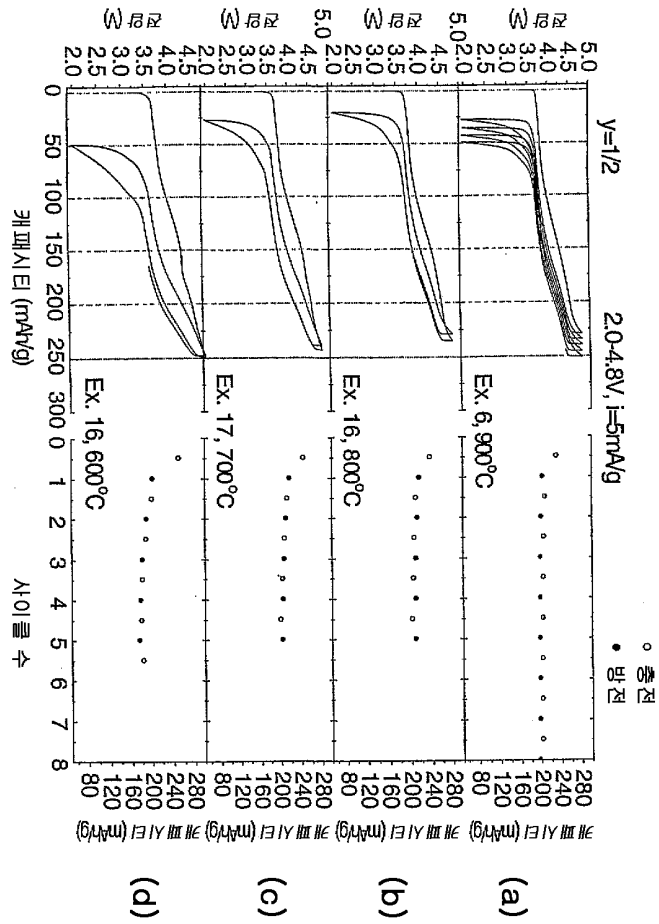
도면6



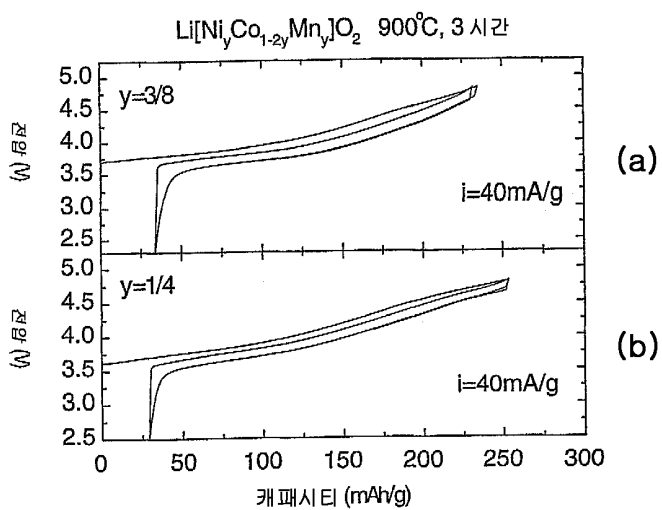
도면7



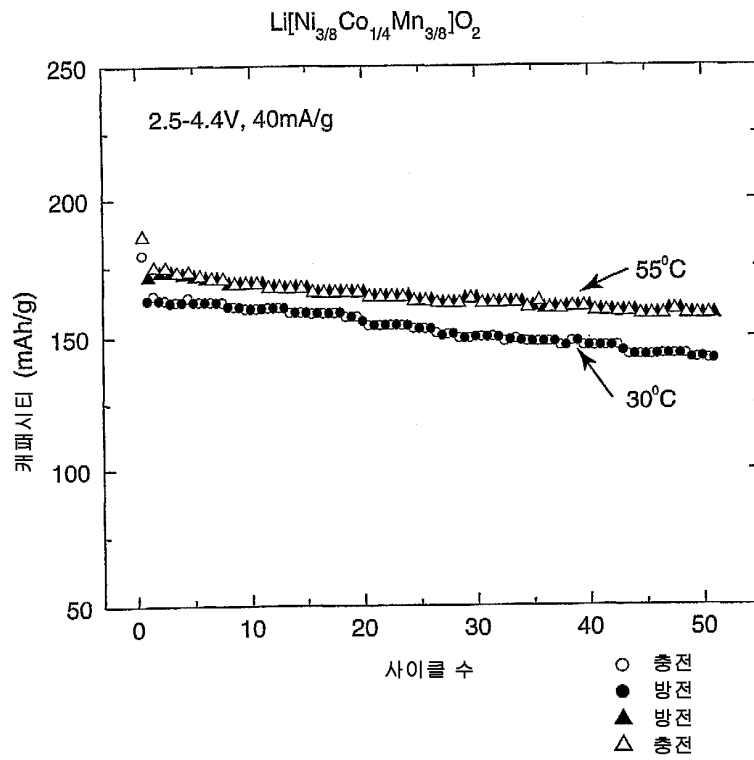
도면8



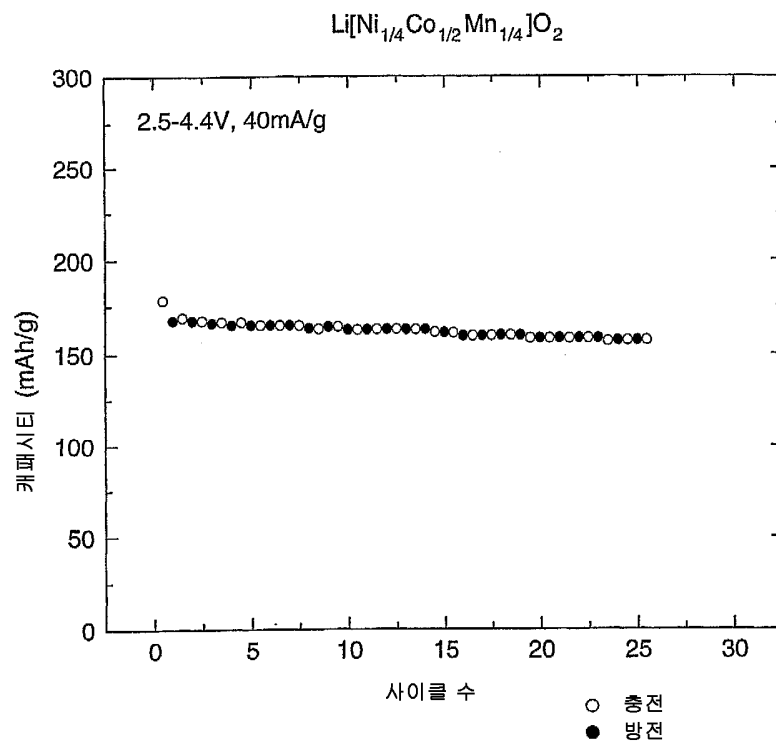
도면9



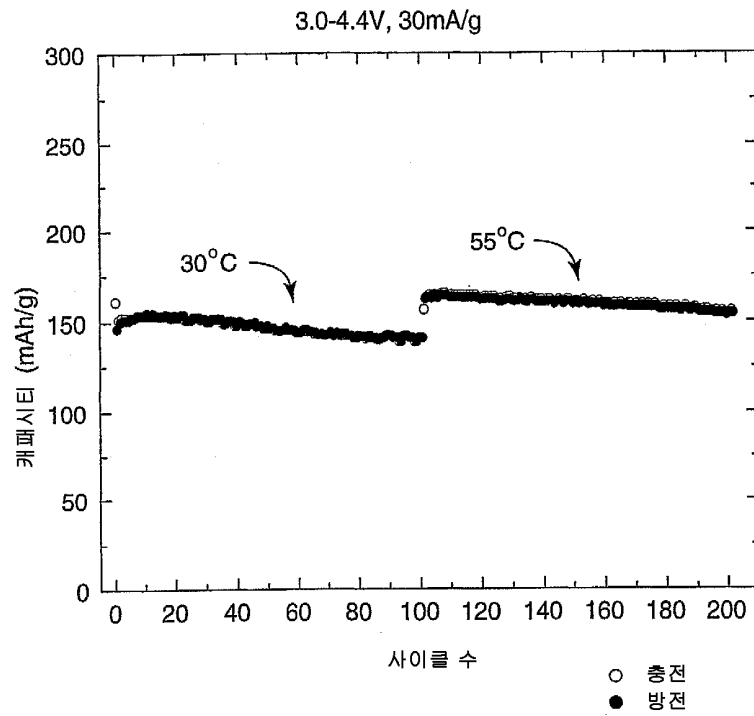
도면10



도면11



도면12



도면13

