



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월03일  
(11) 등록번호 10-2393748  
(24) 등록일자 2022년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/525 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/5825 (2013.01)  
H01M 4/525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0070493  
(22) 출원일자 2015년05월20일  
심사청구일자 2020년03월09일  
(65) 공개번호 10-2015-0133665  
(43) 공개일자 2015년11월30일  
(30) 우선권주장  
14/281,924 2014년05월20일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110047263 A\*  
US20120273716 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
가버먼트 오브 더 유나이티드 스테이츠, 에즈 리  
프리젠티드 바이 더 시크리터리 오브 더 아미  
미국 워싱턴 디씨 20000  
(72) 발명자  
잔 엘. 앨런  
미국, 몽고메리 카운티, 메릴랜드 20910, 실버 스프링,  
에버그린 스트리트 9622  
조수아 엘. 앨런  
미국, 하워드 카운티, 메릴랜드 21044, 콜롬비아,  
도브코트 드라이브 6610  
(74) 대리인  
특허법인세신

전체 청구항 수 : 총 20 항

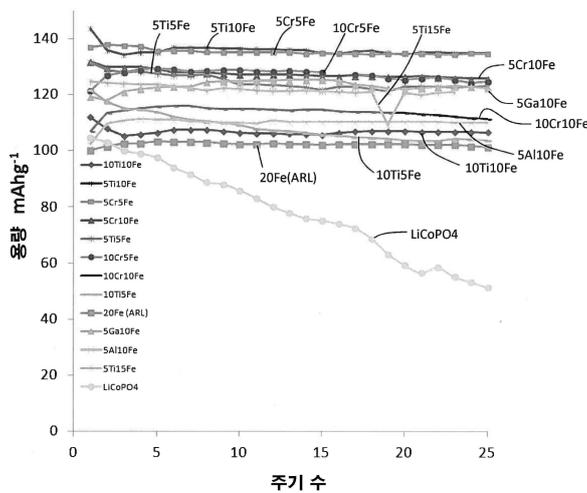
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 고전압 리튬 이온 양극 물질

(57) 요약

양극 물질은  $Li_{1+y/2}Co_{1-x-y-z-d}Si_zFe_xM_yM'_d(PO_4)_{1+y/2}$ 의 공칭 화학양론을 갖고, 여기에서 상기 M은 Cr, Ti, Al, Mn, Ni, V, Sc, La 및/또는 Ga 중에서 선택된 적어도 1종의 3가 양이온이고, 상기 M'은 Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca 및/또는 Mg 중에서 선택된 적어도 1종의 2가 양이온이고, y는  $0 < y \leq 0.10$ 의 범위 내이고, x는  $0 \leq x \leq 0.2$ 의 범위 내이다. LiCoPO<sub>4</sub>에 대한 이중의 조성 변형을 사용하는 것은 단일 Fe-치환된 LiCoPO<sub>4</sub>의 방전 보존용량을 유지하면서 ~ 100 mAh/g 내지 약 130 mAh/g의 방전 용량을 증가시킨다. Si를 포함하도록 하는 추가의 조성 변형은 주기 수명을 증가시키고 C/3 주기율에서 쿨롱 효율을 97 내지 100%로 크게 개선시킨다.

대표도



(52) CPC특허분류

*H01M 2004/028* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**사무엘 에이. 델프 3세**

미국, 몽고메리 카운티, 메릴랜드 20910, 실버 스프링, 아파트 235, 더블유. 포클랜드 레인 1533

**제프리 비. 올펜스틴**

미국, 몽고메리 카운티, 메릴랜드 20902, 실버 스프링, 라드 스트리트 1802

**티. 리차드, 조우**

미국, 몽고메리 카운티, 메릴랜드 20854, 포토맥 샌달풋 코트 26

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 공칭 화학양론을 갖는 Li-이온 양극 물질을 포함하는 양극 물질로서,

여기에서 M은 Cr, Ti, Al, Mn, Ni, V, Sc, La 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 1종의 3가 양이온이고, M'은 Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca 및 Mg로 이루어진 군에서 선택된 1종의 2가 양이온이고, y는  $0 < y \leq 0.10$ 의 범위 내이고, x는  $0 \leq x \leq 0.20$ 의 범위 내이고, z는  $0 \leq z \leq 0.10$ 의 범위 내이고, d는  $0 \leq d \leq 0.20$ 의 범위 내이고;

상기 Li-이온 양극 물질은 적어도 120 mAh/g의 초기 용량과 500 주기 후에 적어도 100 mAh/g의 방전 용량을 갖는, 양극 물질.

**청구항 2**

제1항에 있어서, z는 0이고, y는  $0.02 \leq y \leq 0.08$ 의 범위 내이고, x는  $0.05 \leq x \leq 0.15$ 의 범위 내이고, M은 Cr 또는 Ti인, 양극 물질.

**청구항 3**

제2항에 있어서, y는  $0.04 \leq y \leq 0.06$ 의 범위 내이고, x는  $0.08 \leq x \leq 0.12$ 의 범위 내인, 양극 물질.

**청구항 4**

제2항에 있어서, y는 0.05이고, x는 0.10인, 양극 물질.

**청구항 5**

제4항에 있어서, M은 Cr이고, 상기 Li-이온 양극 물질은 적어도 125 mAh/g의 초기 용량과 500 주기 후에 적어도 105 mAh/g의 방전 용량을 갖는, 양극 물질.

**청구항 6**

제4항에 있어서, M은 Ti인, 양극 물질.

**청구항 7**

제1항에 있어서, z는  $0 < z \leq 0.1$ 의 범위 내인, 양극 물질.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 Li-이온 양극 물질은 C/3 주기율에서 97 내지 100%의 쿨롱 효율을 갖는, 양극 물질.

**청구항 9**

제8항에 있어서, z는  $0 < z \leq 0.05$ 의 범위 내인, 양극 물질.

**청구항 10**

제9항에 있어서, z는  $0 < z \leq 0.02$ 의 범위 내인, 양극 물질.

**청구항 11**

제10항에 있어서, z는 0.01인, 양극 물질.

**청구항 12**

$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 공칭 화학양론을 갖는 Li-이온 양극 물질을 포함하는 고전압 리튬 이온 양

극 물질로서,

여기에서 M은 Cr, Ti, Al, Mn, Ni, V, Sc, La 및 Ga로 이루어진 군에서 선택된 1종의 3가 양이온이고, M'은 Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca 및 Mg로 이루어진 군에서 선택된 1종의 2가 양이온이고, y는  $0 < y \leq 0.10$ 의 범위 내이고, x는  $0 \leq x \leq 0.20$ 의 범위 내이고, z는  $0 \leq z \leq 0.10$ 의 범위 내이고, d는  $0 \leq d \leq 0.20$ 의 범위 내이고;

상기 Li-이온 양극 물질은 500 주기 후에 적어도  $100 \text{ mAhg}^{-1}$ 의 방전 용량을 갖는, 양극 물질.

**청구항 13**

제12항에 있어서, z는 0이고, y는  $0.02 \leq y \leq 0.08$ 의 범위 내이고, x는  $0.05 \leq x \leq 0.15$ 의 범위 내이고, M은 Cr 또는 Ti인, 양극 물질.

**청구항 14**

제13항에 있어서, y는  $0.04 \leq y \leq 0.06$ 의 범위 내이고, x는  $0.08 \leq x \leq 0.12$ 의 범위 내인, 양극 물질.

**청구항 15**

제14항에 있어서, y는 0.05이고, x는 0.10인, 양극 물질.

**청구항 16**

제15항에 있어서, M은 Cr이고, 상기 Li-이온 양극 물질은 적어도  $125 \text{ mAh/g}$ 의 초기 용량과 500 주기 후에 적어도  $105 \text{ mAh/g}$ 의 방전 용량을 갖는, 양극 물질.

**청구항 17**

제15항에 있어서, M은 Ti인, 양극 물질.

**청구항 18**

제12항에 있어서, z는  $0 \leq z \leq 0.10$ 의 범위 내이고, 상기 Li-이온 양극 물질은 C/3 주기율에서 97 내지 100%의 쿨롱 효율을 갖는, 양극 물질.

**청구항 19**

제18항에 있어서, z는  $0 < z \leq 0.05$ 의 범위 내인, 양극 물질.

**청구항 20**

제19항에 있어서, d는 0이고, z는 0.01인, 양극 물질.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원의 참조
- [0002] 본 출원은 2013년 12월 04일에 제출된 미국 가 특허 출원 제61/911,700호의 이익을 주장하며, 이 가출원의 완전한 개시가 전체로 본 명세서에 참조로 통합된다.
- [0003] 정부 이익
- [0004] 본 명세서에 기술된 발명은 미국 정부에 의해 또는 미국 정부를 위하여 제조, 사용, 및 라이선스될 수 있다.
- [0005] 관심 분야
- [0006] 본 발명은 일반적으로 양극 물질에 관한 것이고, 특히 고전압 리튬 이온 양극 물질에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0007]  $\text{LiFePO}_4$  [1]은 강한 오용 내성(abuse tolerance)때문에 선호되는 Li-이온 양극 물질이고, 이것은 결과적으로 포스페이트 기 [2]에 결합하는 산소의 특성에 기인한다. 또한, 더 많은 에너지를 저장하는 물질 중 포스페이트 계열 캐소드의 오용 내성을 이용하는 것이 바람직하다. 하나의 가능성은 저장된 에너지가 전압에 비례하기 때문에, 고전압 감람석, 예를 들어  $\text{LiMnPO}_4$  [1] 4.1 V,  $\text{LiCoPO}_4$  [3] 4.8 V 또는  $\text{LiNiPO}_4$  [4] 5.1 V를 고려해보는 것이다. 특히  $\text{LiCoPO}_4$ 는  $\text{LiFePO}_4$ 에 비하여 에너지가 ~ 40% 증가될 가능성이 있다. 또한, 그것의 전자 구조는 폴라론 전도도(polaronic conductivity)와 폴라론을 형성하는 능력 면에서,  $\text{LiMnPO}_4$ 와  $\text{LiNiPO}_4$ 보다 각각 더 유리하다.

[0008] 그러나,  $\text{LiCoPO}_4$ 에 대한 최초 연구가 방전율의 개선을 가져왔을지라도, 용량 저하(capacity fade)는 추가 발전을 방해하였다 [6-10]. 이와 같이, 높은 방전 용량과 낮은 용량 저하를 갖는 개선된 Li-이온 양극 물질이 바람직할 것이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] Li-이온 양극 물질이 제공된다. 물질은  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 공칭 화학양론(nominal stoichiometry)을 갖고, 여기에서 M은 3가 양이온, 예를 들어 Cr, Ti, Al, Mn, Ni, V, Sc, La 및/또는 Ga이고, M'은 2가 양이온, 예를 들어 Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca 및/또는 Mg이고, y는  $0 < y \leq 0.10$ 의 범위 내이고, x는  $0 \leq x \leq 0.2$ 의 범위 내이고, z는  $0 \leq z \leq 0.1$ 의 범위 내이고, d는  $0 \leq d \leq 0.20$ 의 범위 내이다. 몇몇 경우, d는  $0 \leq d \leq 0.10$ 의 범위 내이고, 바람직하게는  $0 \leq d \leq 0.05$ 의 범위 내이다. Li-이온 양극 물질은 적어도 120 mAh/g의 초기 용량과 500 주기 후에 적어도 100 mAh/g의 방전 용량을 갖는다.

[0010] 몇몇 경우, 양극 물질은, y가  $0.02 \leq y \leq 0.08$ 의 범위 내이고, x가  $0.05 \leq x \leq 0.15$ 의 범위 내이고, M이 Cr 또는 Ti인 조성을 갖는다. 다른 경우, y는  $0.04 \leq y \leq 0.06$ 의 범위 내이고, x는  $0.08 \leq x \leq 0.12$ 의 범위 내이고, M은 Cr 또는 Ti이다. 또 다른 경우, y는 0.05이고, x는 0.10이고, M은 Cr 또는 Ti이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 하나의 실시형태에서, z 및 d는 0과 동일하고, Li-이온 양극 물질은  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 공칭 화학양론을 갖으며, 적어도 125 mAh/g의 초기 용량과 500 주기 후에 적어도 105 mAh/g의 방전 용량을 갖는다.

[0012] 또 다른 실시형태에서, d는 0과 동일하고, Z는 0과 동일하지 않고, 양극 물질은 Si를 포함하고, Li-이온 양극 물질은  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 공칭 화학양론을 갖으며, 여기에서 x와 y는 상기에서 주어진 값을 갖고 z는  $0 < z \leq 0.1$ 의 범위 내이고, 바람직하게는  $0 < z \leq 0.05$ 의 범위 내이고, 보다 바람직하게는  $0 < z \leq 0.02$ 의 범위 내이다. 몇몇 경우, z는 0.01이다. 또한, Si를 첨가하는 것은 물질의 쿨롱 효율을 개선시키며, 몇몇 경우, C/3 주기율(cycle rate)에서 쿨롱 효율은 97 내지 100%이다.

**도면의 간단한 설명**

[0013] 도 1은 M이 Cr, Ti, Al 및 Ga인  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 조성을 갖는 샘플에 대한 주기 수(cycle number)에 대한 함수로서 방전 용량의 그래프 플롯이고, 여기에서 10Ti10Fe는  $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}(\text{PO}_4)_{1.05}$ 를 나타내고, 5Ti10Fe는  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$  등을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 실시형태에 따른 물질에 대한 주기 수의 함수로서 방전 용량의 그래프 플롯이다.

도 3은 본 발명의 실시형태에 따른 물질에 대한 주기 수의 함수로서 장기(long term) 방전 용량의 그래프 일러스트이다.

도 4는 Pnma 공간군(Pnma spacegroup), 포스포-올리빈 구조의 밀러 지수로 표지된 피크를 갖는,  $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.10}(\text{PO}_4)_{1.05}$ (위)와  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ (아래)에 대한 X-선 분말 회절 패턴의 그래프 플롯이다.

도 5는 Pnma 공간군, 포스포-올리빈 구조의 밀러 지수로 표지된 피크를 갖는,  $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}(\text{PO}_4)_{1.05}$ (위),

$\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ (중간)과  $\text{Li}_{1.0125}\text{Co}_{0.875}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.025}(\text{PO}_4)_{1.0125}$ (아래)의 X-선 분말 회절 패턴의 그래프 플롯이다.

도 6은 비율(rate)의 함수로서  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 전압 대 방전 용량의 그래프 플롯이다.

도 7은 (A)  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ ; 대(versus) (B)  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 용량과 쿨롱 효율의 그래프 플롯이다.

도 8은 (A)  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ ; 대 (B)  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 용량과 쿨롱 효율의 그래프 플롯이다.

도 9는  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 X-선 분말 회절 패턴의 그래프 플롯이다.

도 10은  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 X-선 분말 회절 패턴의 그래프 플롯이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 적어도 120 mAh/g의 초기 용량과 500 주기 후 적어도 100 mAh/g의 방전 용량을 갖는 개선된 Li-이온 양극 물질이 제공된다. 몇몇 경우, 개선된 Li-이온 양극 물질은 적어도 125 mAh/g의 초기 용량과 500 주기 후 적어도 105 mAh/g의 방전 용량을 갖는다. 또한, 물질은 Si를 포함함으로써, C/3 주기율에서 97 내지 100%의 쿨롱 효율을 제공할 수 있다.
- [0015] 용량의 개선과 용량 저하의 급격한 감소는  $\text{LiCoPO}_4$ 에 비하여 현저한 것으로 인식된다. 이중의 조성 변형을 사용하는 것은 단일 Fe-치환된  $\text{LiCoPO}_4$ 의 방전 보존용량(discharge capacity retention)을 유지시키면서,  $\text{LiCoPO}_4$ 의 Ti와 Fe 또는 Cr과 Fe 변형에 있어서 가장 바람직한 경우에는 ~ 100 mAh/g 내지 약 130 mAh/g의 방전 용량을 증가시킨다. Si를 포함하도록 하는 추가의 조성 변형은 주기 수명을 증가시키고 C/3 주기율에서 쿨롱 효율을 97 내지 100%로 크게 개선시킨다.
- [0016] 이 물질은  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 공칭 화학양론을 갖고, 여기에서 M은 3가 양이온, 예를 들어 Cr, Ti, Al, Mn, Ni, V, Sc, La 및/또는 Ga이고, M'은 2가 양이온, 예를 들어 Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca 및/또는 Mg이고, y는  $0 < y \leq 0.10$ 의 범위 내이고, x는  $0 \leq x \leq 0.2$ 의 범위 내이고, z는  $0 \leq z \leq 0.1$ 의 범위 내이고, d는  $0 \leq d \leq 0.20$ 의 범위 내이다. 몇몇 경우, y는  $0.02 \leq y \leq 0.08$ 의 범위 내이고, x는  $0.05 \leq x \leq 0.15$ 의 범위 내이고, M은 Cr 또는 Ti이다. 다른 경우, y는  $0.04 \leq y \leq 0.06$ 의 범위 내이고, x는  $0.08 \leq x \leq 0.12$ 의 범위 내이고, M은 Cr 또는 Ti이다. 또 다른 경우, y는 0.05이고, x는 0.10이고, M은 Cr 또는 Ti이다.
- [0017] 이 양극 물질은 또한 Si를 포함할 수 있고, Li-이온 양극 물질은  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 공칭 화학양론을 가질 수 있고, 여기에서 x와 y는 상기에서 주어진 값을 갖고 z는  $0 < z \leq 0.1$ 의 범위 내이고, 바람직하게는  $0 < z \leq 0.05$ 의 범위 내이고, 보다 바람직하게는  $0 < z \leq 0.02$ 의 범위 내이다. 몇몇 경우, z는 0.01이다.
- [0018] 본 발명을 보다 잘 교시하기 위해, 그러나 결코 발명의 범위를 제한하지 않고,  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$  물질을 제조하기 위한 고체 상태 합성 방법과 하나 이상의 본 발명의 실시예들을 아래에서 논의한다.
- [0019] M이 Cr, Ti, Al 및/또는 Ga이고,  $0 < y \leq 0.10$  및  $0 \leq x \leq 0.2$ 인  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$  샘플을 고체 상태 루트를 통해 제조하였다.  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  및/또는 아세틸렌 블랙의 화학량론적 양(최종 산물의 5 중량%)을 90분 동안 볼-밀하였다(ball-milled). 그 다음 혼합물을  $\text{N}_2$  흐름 하에서  $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 의 가열률로  $700^\circ\text{C}$ 까지 가열한 후, 반응 혼합물을 12시간 동안 이 온도로 유지시켰다. Si 소스로서  $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$ 를 사용하여 동일한 방법을 통해 M이 Cr 또는 Ti인  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 샘플을 제조하였다.
- [0020] X-선 분말 회절을 사용하여 최종 결정질 상(들)을 확인하였다. X-선 데이터는 Rigaku Ultima III 회절 분석기를 이용하여 수집되었다. 격자 상수는 평행-광 기하학으로 수집된 패턴의 리트벨트 구조검증법(Rietveld

refinement)을 사용하여 피크 위치로부터 계산되었다. 전기화학적 시험을 위해, 복합 전극(composite electrode)은 슬러리 코팅법에 의해 제조되었다. 용매로서 N-메틸피롤리돈(NMP)을 사용하여, 슬러리를 Al 호일 기판을 코팅하는데 사용하여 80 중량% 활성 물질, 10 중량% 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 8 중량% 슈퍼-P 탄소 및 2 중량% 전도성 탄소 나노튜브 복합재(CheapTubes.com)의 캐소드(ca.)의 복합 전극을 제조하였다. 전극 필름을 0.97 cm<sup>2</sup> 면적을 갖는 작은 디스크로 조각내고, 사용하기 전에 공기 중의 적외선 램프 아래에서 건조시켰다. 건조실(이슬점 < -50°C)에서, 세퍼레이터로서 셀가드(Celgard®) 2400의 세계의 층, 및 에틸렌 카보네이트(EC)와 HFIP 1 중량%를 갖는 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 전해질의 3:7(중량%) 혼합물의 1.0 몰 LiPF<sub>6</sub> 용액을 사용하여 Li/활성 코인 셀(Hohsen Al-clad CR2032)을 제조하였다. 또한, 코인 셀 당 100 내지 150 μl의 전해질을 사용하였고, Maccor Series 4000 테스터를 사용하여 전기화학적 테스트를 수행하였다. 충방전율(C-rate)을 계산하였더니, ~ 150 mA h g<sup>-1</sup>의 용량으로 추정되었다.

[0021] Co를 Fe뿐 아니라 Cr, Ti, Al 및 Ga을 포함하는 원소들로 치환하는 것은 긴 주기 수명을 유지하면서, Fe-치환된 LiCoPO<sub>4</sub>의 방전 용량을 증가시켰다. 이론에 의해 구애되지 않고, Co 위치(site)와 양이온 공공(cation vacancies)에서의 치환에 유리한 공칭 화학양론, Li<sub>1+y/2</sub>Co<sub>1-x-y</sub>Fe<sub>x</sub>M<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1+y/2</sub>, (M = Cr, Ti, Al 및/또는 Ga)은 Li 위치에서의 치환이 Li-이온 전도를 방해하기 때문에, 바람직한 성능을 나타내었다. 또한, 상기 화학양론은 Li-이온 전도도를 강화시킬 수 있는 양이온 공공이 존재에 유리하다.

[0022] 지금부터 도 1을 검토하면, 다수의 상이한 조성에 대한 주기의 함수로서 용량이 나타나있다. Ti, Fe 및 Cr, Fe 이중 변형이 가장 바람직한 방전 용량과 주기 수명을 나타내었다. 또한, 조성 수준은 0.10의 Fe와 0.05의 Ti 또는 Cr인 것으로 밝혀졌다. 모든 샘플들은 LiCoPO<sub>4</sub>에 비하여 우수한 주기 수명을 나타내었고, 단일 Fe-치환 LiCoPO<sub>4</sub>(도면에서 20Fe(ARL)로 표지되고 LiCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>의 공칭 화학양론에 해당함)에 비해 방전 용량이 증가하였다.

[0023] 도 2는 0.10 Fe와 0.05 Ti 또는 Cr의 최적의 도펀트 레벨에서, Ti, Fe 및 Cr, Fe 이중의 조성 변형이 용량 저하에 미치는 영향을 설명한다. 비치환된 LiCoPO<sub>4</sub> 대조군 샘플을 포함하는 모든 샘플들은 3:7의 중량비를 갖는 에틸렌 카보네이트 : 1 중량% HFIP 전해질 첨가제를 포함하는 에틸 메틸 카보네이트 전해질에서 1 M LiPF<sub>6</sub>을 사용하여 3.5 내지 5 V로 사이클링되었다. 셀들(cells)은 C/3 정전류를 사용하여 5 V로 충전된 후 전류가 C/15 미만이 될 때까지 5 V의 정전압으로 충전되었다. 용어 "C", "C/3", "C/15" 등은 배터리 산업에서 배터리의 충전 및 방전 전류를 측정하는데 사용되는 충방전율(C-rate)을 나타내는 것으로 인식된다. 예를 들어, 1 충방전율에서 방전된 1,000 mAh 배터리는 1시간 동안 1,000 mA의 전류를 이상적으로 제공하는 반면에, C/2 방전율의 1,000 mAh 배터리는 2시간 동안 500 mA의 전류를 이상적으로 제공한다.

[0024] 도 2에서 나타난 바와 같이, 비치환 LiCoPO<sub>4</sub> 대조군 샘플은 급격한 용량 저하를 나타냈다. 그러나, LiCoPO<sub>4</sub>의 Fe-치환체(공칭 LiCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>)는 비치환 LiCoPO<sub>4</sub>에 비해 용량 저하가 유의적으로 감소되었다. 또한, Fe 뿐 아니라 다른 원소로의 추가 조성 변형에 의해서 방전 용량이 증가되는 것으로 나타난다. 예를 들어, Li<sub>1.025</sub>Co<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.10</sub>Cr<sub>0.05</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.025</sub> 샘플은 Li<sub>1.025</sub>Co<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.10</sub>Ti<sub>0.05</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.025</sub>보다 조금 작은 초기 방전 용량을 갖음에도 불구하고 사이클링하는 동안 더 우수한 보존용량을 나타내었다.

[0025] 도 3은 Li<sub>1.025</sub>Co<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.10</sub>Cr<sub>0.05</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.025</sub> 조성의 장기 사이클을 LiCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> 조성의 사이클과 비교한다. Fe-치환된 LiCoPO<sub>4</sub>는 500번째 사이클에서 그 용량의 약 80%(108 mAh g<sup>-1</sup>의 초기 용량 중 89 mAh g<sup>-1</sup>)를 유지했다. Cr과 Fe로 이중 치환된 LiCoPO<sub>4</sub>는 Fe로 치환된 LiCoPO<sub>4</sub>보다 더 높은 초기 용량을 가졌으나, 또한 500번째 사이클에서 용량의 약 80%(131 mAh g<sup>-1</sup>의 초기 용량 중 107 mAh g<sup>-1</sup>)를 유지했다.

[0026] 도 4는 Li<sub>1+y/2</sub>Co<sub>0.90-y</sub>Fe<sub>0.10</sub>Cr<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1+y/2</sub>의 XRD 패턴들을 비교한 것이고, 여기에서 y는 0.05와 0.10이다. 더 낮은 XRD 패턴에서 관찰되는 바와 같이, Li<sub>1.025</sub>Co<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.10</sub>Cr<sub>0.05</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.025</sub>은 다른 XRD 검출가능 상(phase) 없이 포스포-올리빈 구조를 형성한다. 패턴은 단일 상의 존재를 확인하는 포스포-올리빈 구조로 색인화될 수 있다. X-선 회절 데이터의 리트펠트 분석(Rietveld analysis)으로부터, Li<sub>1.025</sub>Co<sub>0.85</sub>Fe<sub>0.10</sub>Cr<sub>0.05</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1.025</sub>의 단위 셀 부피가 282.9 Å<sup>3</sup>으로 결정되었다. 또한, 격자 파라미터는 LiCoPO<sub>4</sub> [11]와 LiCo<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> [12]를 비교하여 아래의 표 1에 나열

되어 있다.  $\text{LiCoPO}_4$ 와  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 의 단위 셀 부피는 각각  $284.3 \text{ \AA}^3$ 와  $285.1 \text{ \AA}^3$ 이다.  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 에 대한 단위 셀 부피의 이러한 감소는  $\text{Co}^{2+}$  (유효 이온 반경 =  $0.745 \text{ \AA}$  [13])와  $\text{Fe}^{2+}$  (유효 이온 반경 =  $0.780 \text{ \AA}$  [13]) 대신 상당히 더 작은 6 배위수  $\text{Cr}^{3+}$  (유효 이온 반경 =  $0.615 \text{ \AA}$  [13])로의 치환 및, 전하 중성조건을 유지하는데 필요한 양이온 공공의 존재와 일치한다. Cr, Fe 치환된  $\text{LiCoPO}_4$ 에 대한 단위 셀 부피의 감소는 파라미터 c의 작은 변화와 함께 격자 파라미터 a와 b에서의 감소로 인해 발생한다.

[0027] 이론에 구애되지 않고, 방전 전기화학적 성능의 개선은 전기 및/또는 이온 전도도의 증가에 의해 발생할 가능성이 있다. Li-이온 전도도는, 물론, Li-이온 농도와 Li-이온 이동도의 함수이다. 변형된  $\text{LiCoPO}_4$ 과 변형되지 않은  $\text{LiCoPO}_4$  사이에 Li-이온 농도의 차이가 거의 없기 때문에, Li-이온 이동도의 증가는  $\text{LiCoPO}_4$ 에 비해 Cr, Fe-치환된  $\text{LiCoPO}_4$ 의 방전 용량과 방전용량비(rate capability)(비는 도 6에 나타냄)의 개선에 대한 가능성 있는 가설이다.

표 1

[0028]

공칭조성 (nominal composition)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{LiCoPO}_4$	10.2048	5.9245	4.7017	284.3
$\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$	10.2175	5.9335	4.7025	285.1
$\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$	10.1703	5.9204	4.6991	282.9
$\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$	10.2019	5.9299	4.6976	284.2
$\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$	10.2009	5.9314	4.6999	284.4
$\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$	10.2060	5.9308	4.6986	284.4

[0029] 높은 Cr 함량으로 제조하는 경우,  $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.10}(\text{PO}_4)_{1.05}$ 의 XRD 패턴은  $\text{Li}_9\text{Cr}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$ 와 일치하는 25도 2-세타 부근에서 특별한(extra) 피크를 나타내었다. 높은 Cr 함량에서 비-전기화학적으로 활성인 제2 상( $\text{Li}_9\text{Cr}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$ )이 나타나기 때문에, 이것은 최적 수준의 0.05 Cr을 나타내는 전기화학적 결과와 일치한다.

[0030] 도 5는  $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{0.90-y}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ 의 XRD 패턴들을 비교한 것이고, 여기에서 y는 0.025, 0.05 및 0.10이다. 패턴은 모든 Ti-포함 샘플들에 존재하는  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 형 상에 지정될 수 있는 대략 24.5도 2-세타에서의 넓은 피크를 제외하고  $\text{LiCoPO}_4$ 와 일치한다. 이 2차 상은 Ti 수준의 증가에 따라 성장한다.  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 단위 셀 부피는  $284.4 \text{ \AA}^3$ 가 되도록 결정되었다. 또한 격자 파라미터는  $\text{LiCoPO}_4$  [11]와  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$  [12]를 비교하여 표 1에 나열되어 있다.  $\text{LiCoPO}_4$ 와  $\text{LiCo}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 의 단위 셀 부피는 각각  $284.3 \text{ \AA}^3$ 과  $285.1 \text{ \AA}^3$ 이다. 약간 작은 단위 셀은  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.745 \text{ \AA}$ ) [13] 대신  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.65 \text{ \AA}$ ) 또는  $\text{Ti}^{3+}$  ( $0.67 \text{ \AA}$ )로 치환된 것과 일치한다.

[0031] 제2  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -형 상의 존재는 Ti, Fe-치환된  $\text{LiCoPO}_4$ 의 전기화학적 성능을 증가시키는 메카니즘이 Cr, Fe 치환된  $\text{LiCoPO}_4$ 의 메카니즘과 다를 수 있다는 것을 제시한다. 이전에 논의한 바와 같이, 0.05 Cr 치환 수준에서, Co를 대체한 거대(bulk) 치환체가 획득된다. 반면에, Ti, Fe 변형된  $\text{LiCoPO}_4$  샘플들은  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -형 상의 작은 분획물을 모두 포함하고, 따라서 우리는 Ti, Fe 변형된  $\text{LiCoPO}_4$ 의 전기화학적 성능의 개선이 치환된  $\text{LiCoPO}_4$ 의 Li-이온 전도도에 대해 이 상이 갖는 유용한 효과에 의해 일어날 수 있다는 것을 제시한다.

[0032]  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -형 상은 NASICON 구조이고, 이것은 높은 Li-이온 전도도에 유리한 NASICON 구조의 구조적 특성의 결과로 인해 우수한 Li-이온 도체로 알려져 있다. 또한, 2개의 Li-이온 도체성 물질들의 인터페이스는 시너지 효과를 통하여 인터페이스의 양 면 상에 수십배 증가된 Li-이온 전도도를 야기할 수 있다.

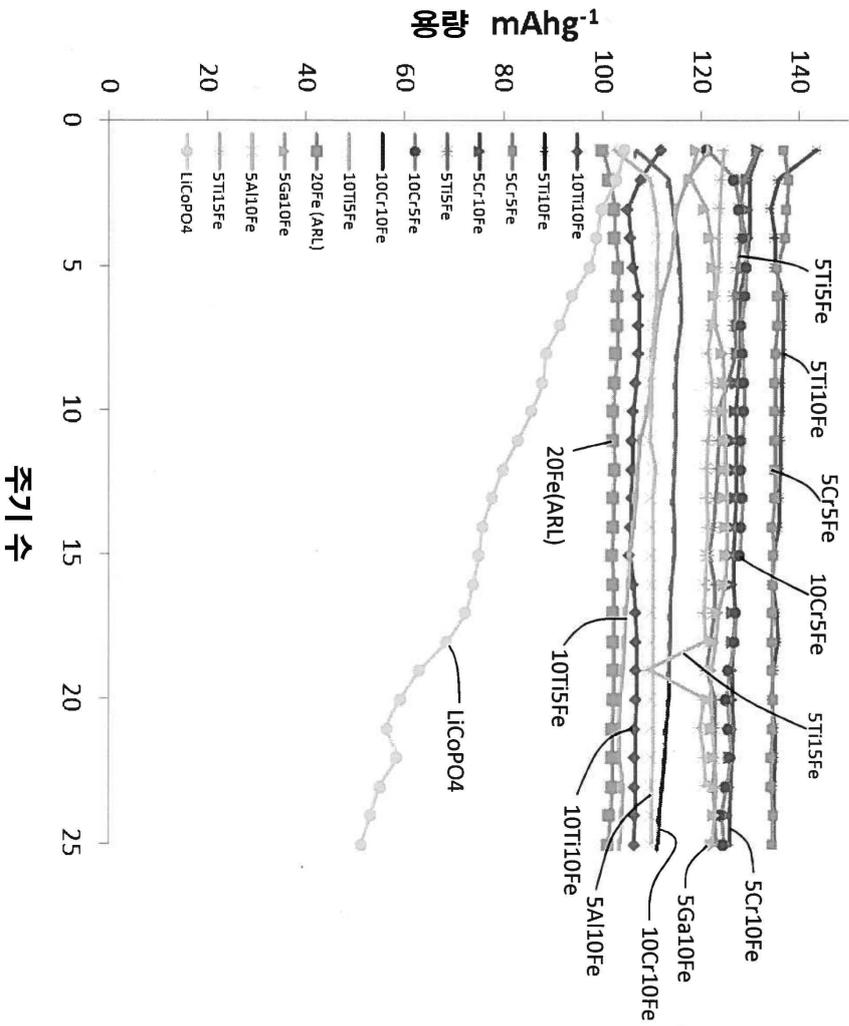
[0033] 도 6에서  $\text{LiCoPO}_4$ 의 이중의 조성 변형으로 인해 용량 저감의 개선이 나타나고, 조성 변형이

$\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 용량에 미치는 바람직한 영향은 도 6에서 비율(rate)의 함수로서 나타나 있다. 세개의 비율, C/10, C/2 및 C에서 전형적인 방전 곡선이 그려진다. C/10에서 용량은 약 132 mAh/g이다. 1C 비율에서 용량은 약 126 mAh/g이며, 따라서 물질은 우수한 방전용량비를 나타낸다. 개선은 향상된 Li-이온 전도도의 결과라는 것을 제시한다.

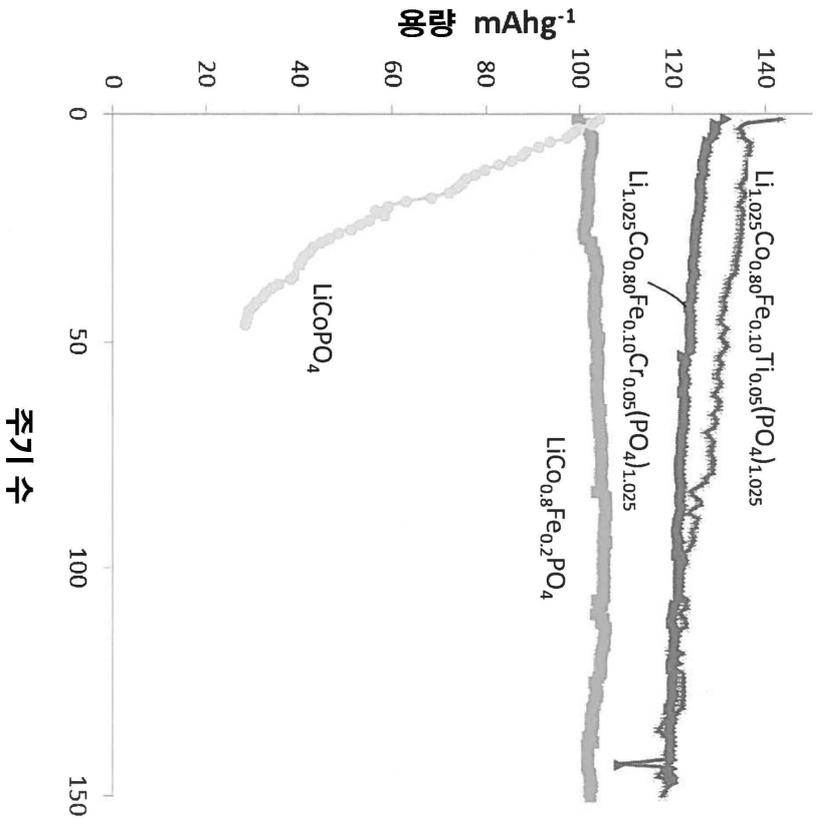
[0034] 상기에 더하여, M이 Cr 또는 Ti인  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 공칭조성의 쿨롱 효율은 Si를 첨가하여 개선되었다. 도 7은 Si가 포함되지 않은 유사체(analog)에 비해  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 에 대한 주기 및 주기 수명의 함수로서 방전 용량을 나타낸다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 쿨롱 효율과 주기 수명의 유의적인 개선이 관찰되었다. 도 8에서 알 수 있는 바와 같이,  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 는 쿨롱 효율의 유사한 개선과 주기 수명의 상당히 큰 개선을 나타내었다.

[0035] 공칭조성  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 x-선 회절 패턴은 도 9에 나타나있다. 포스포-올리빈 구조와 대응되지 않는 25도 부근에 피크가 있다. 이것은 Si와 관련되거나 이전에 언급한  $\text{Li}_9\text{Cr}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$ 일 수 있다. 격자 상수(표 1 참조)는 단위 셀 부피가  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 보다 크지만  $\text{LiFe}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{PO}_4$ 에 비해 단위 셀 부피가 감소된 것을 나타내고, 이것은 출발 조성에 Si가 포함되면  $\text{LiCoPO}_4$ 에 치환될 수 있는 Cr의 양을 감소시킬 수 있다는 것을 제시한다. 그러나,  $\text{LiFe}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{PO}_4$ 에 비해 감소된 단위 셀 부피는 Co 격자 위치에 일부 치환이 여전히 일어나는 것을 나타낸다. 결정 화학적 관점에서, Cr(유효 반경 = 0.615 Å [13])은 Si(유효 이온 반경 0.40 Å [13])보다 Co(유효 이온 반경 0.745 Å [13])를 치환할 가능성이 크다. 공칭조성  $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 x-선 회절 패턴은 도 10에 나타나있다. 포스포-올리빈 구조에 대응하지 않는 24.6도 2-세타 부근에 피크가 있다. 이 피크는  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 에서 기인한 것일 수 있으나, 오직 1개의 피크가 발견되고 Ti 포함 샘플에 대해 이전에 언급한  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -형 상과 동일한 영역 내에 속하기 때문에, 확정적으로 지정되지 않았다. 샘플들에 대한 단위 셀 부피(표 1)는  $284.41 \text{ \AA}^3$ 으로 밝혀졌으며, 이것은 측정불확도 범위 내에서 Si가 포함되지 않은 유사체로부터 변함이 없는 것을 나타낸다.

[0036] 본 명세서에서 기술된 교시에 따른 변경 및 변형은 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이고 본 발명의 범위 내에 포함된다. 이와 같이, 본 발명의 범위는 청구항과 이의 모든 균등물에 의해 정의된다.

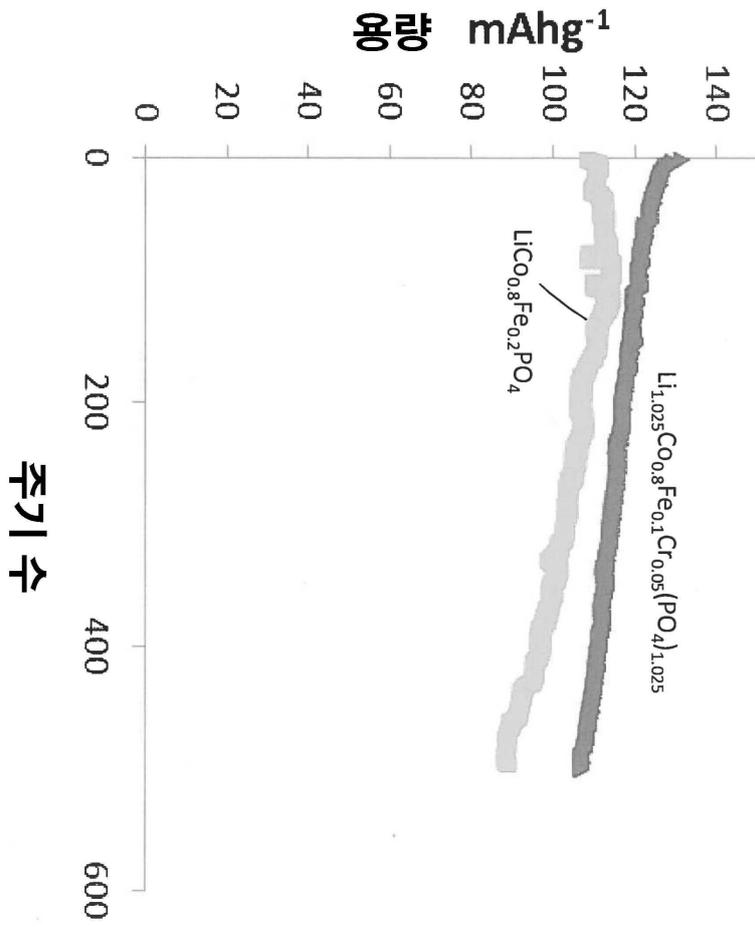


도면  
도면1

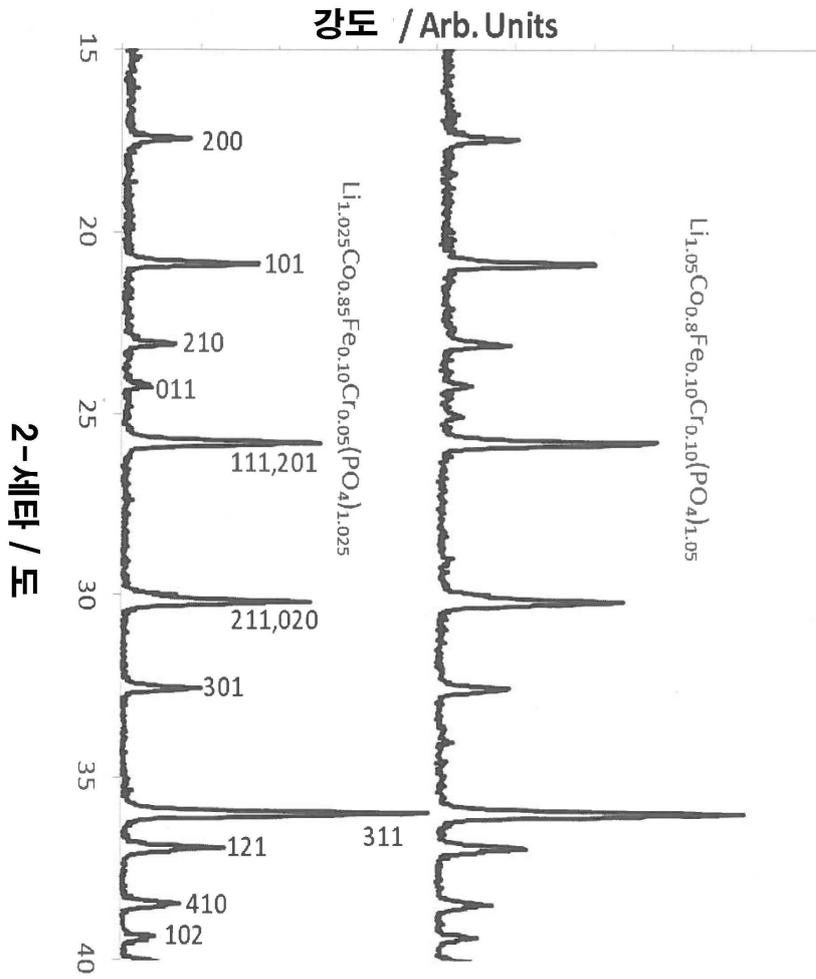


도면2

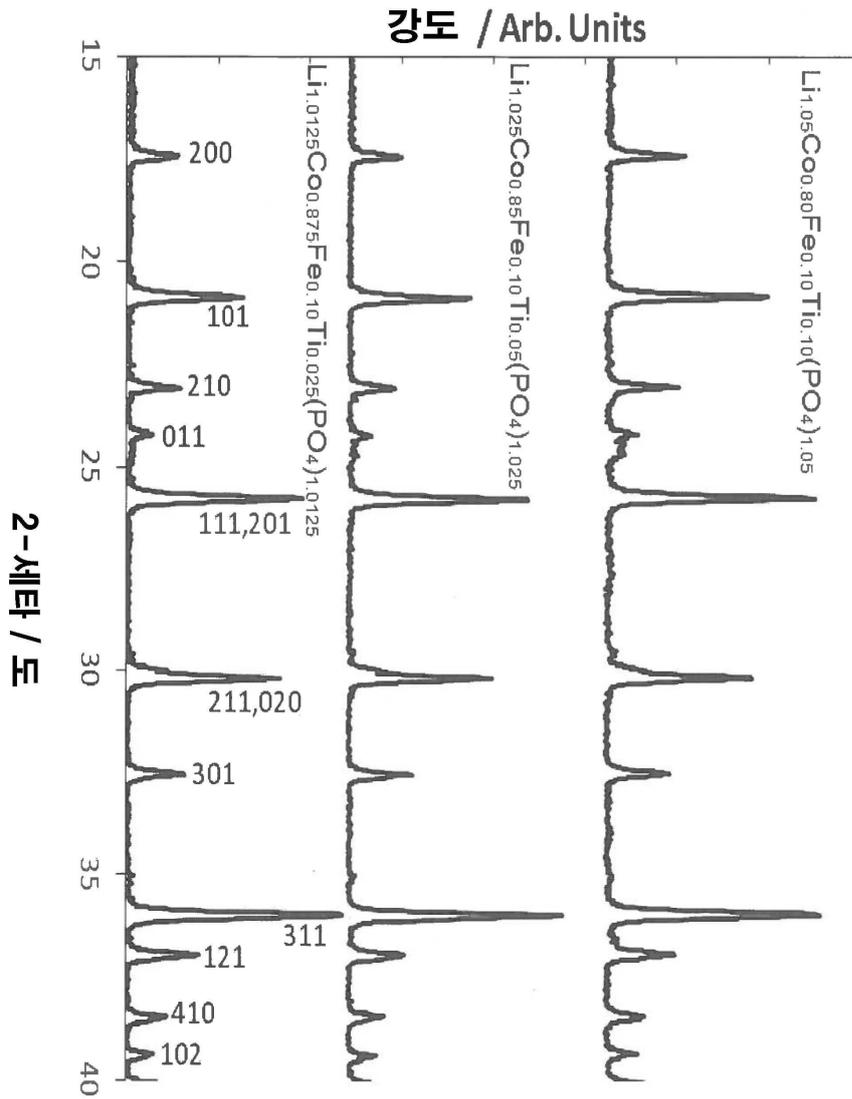
도면3



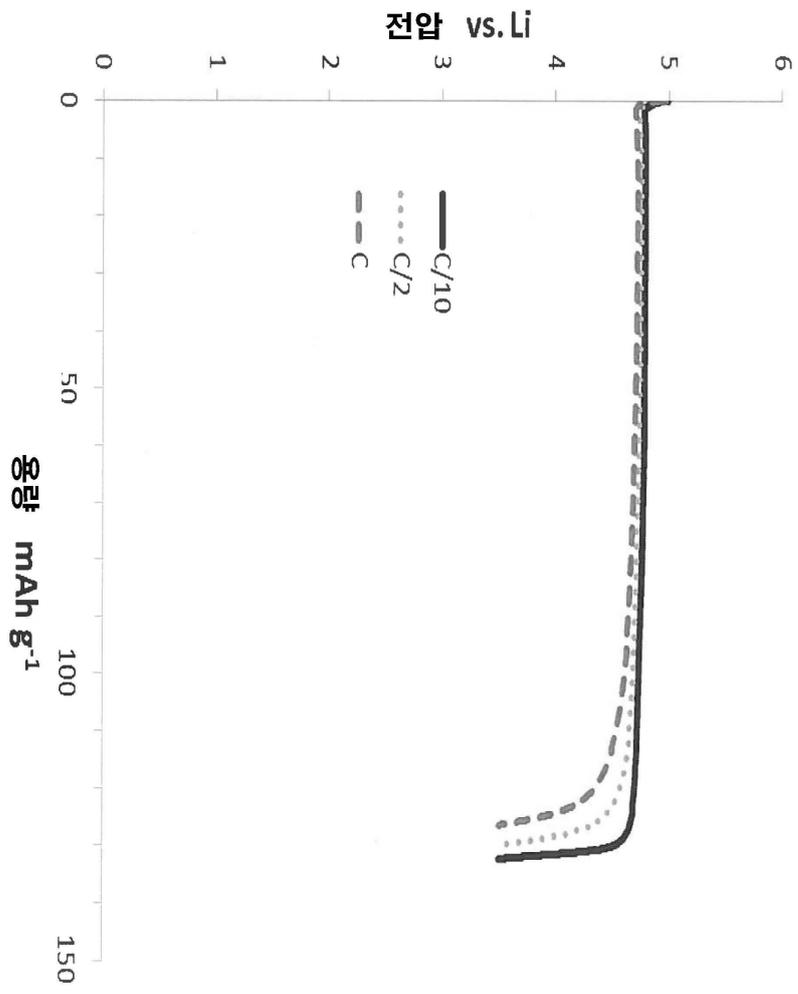
도면4



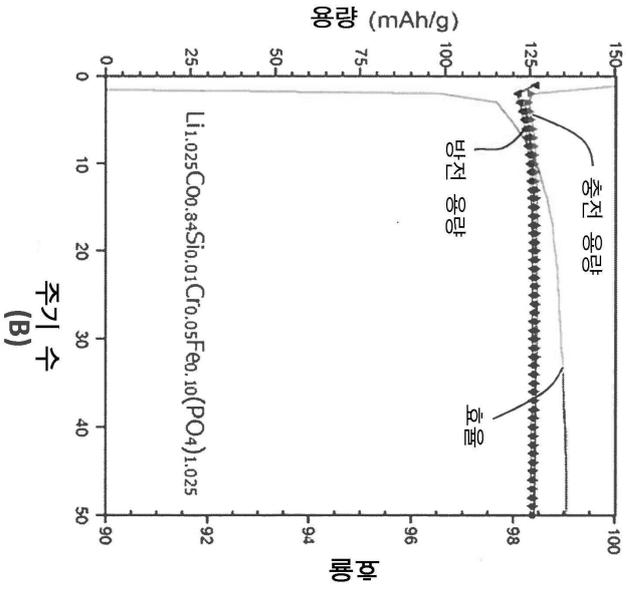
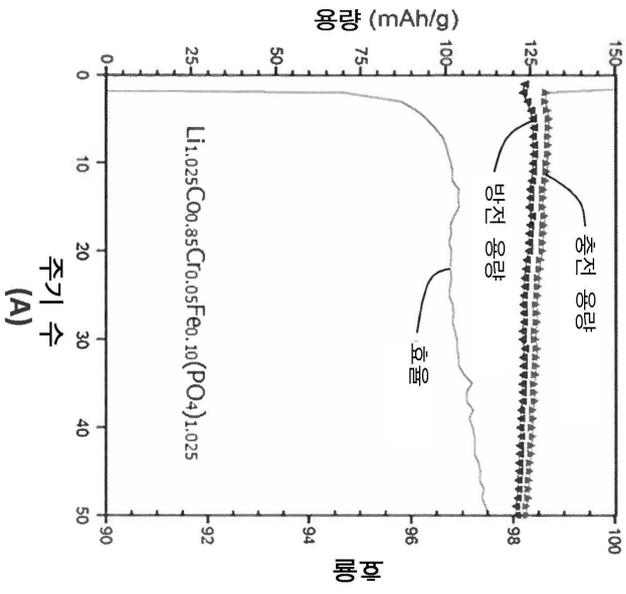
도면5



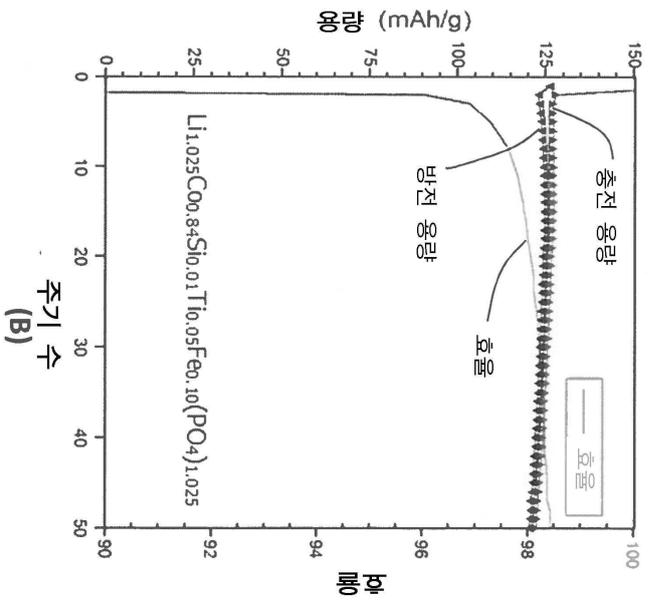
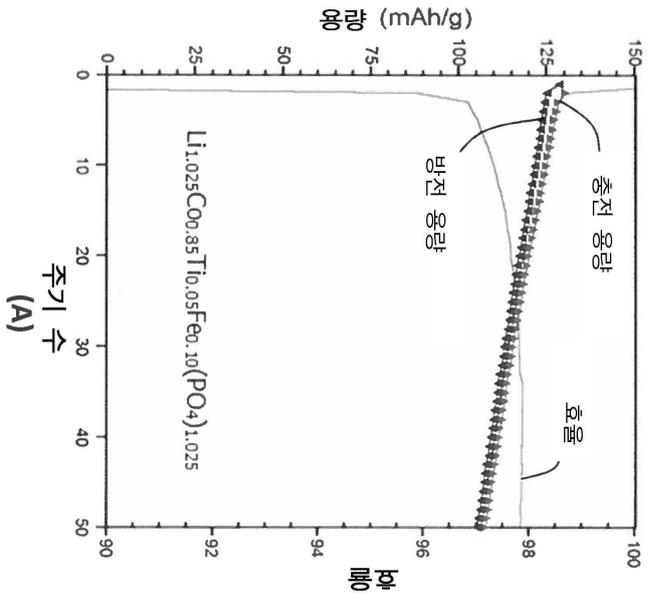
도면6



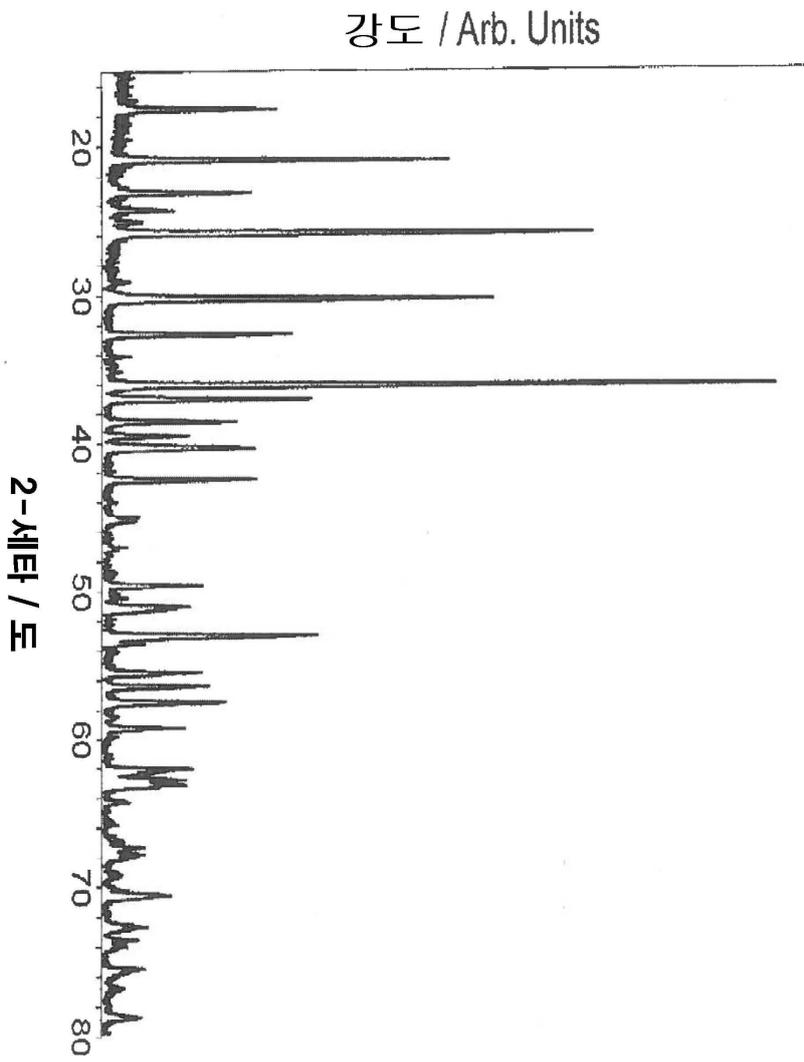
도면7



도면8



도면9



도면10

