



(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

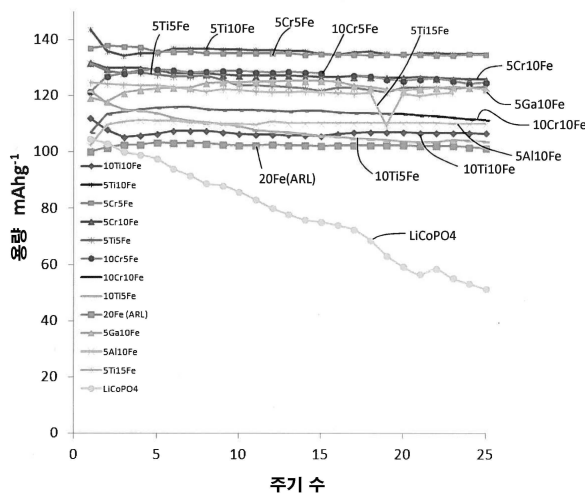
심사관 : 임홍철

(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. LiCoPO₄에 대한 이중의 조성 변형을 사용하는 것은 단일 Fe-치환된 LiCoPO₄의 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 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 mAh/g 의 초기 용량과 500 주기 후에 적어도 105 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] LiFePO₄ [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 LiMnPO₄ [1] 4.1 V, LiCoPO₄ [3] 4.8 V 또는 LiNiPO₄ [4] 5.1 V를 고려해보는 것이다. 특히 LiCoPO₄는 LiFePO₄에 비하여 에너지가 ~ 40% 증가될 가능성이 있다. 또한, 그것의 전자 구조는 폴라론 전도도(polaronic conductivity)와 폴라론을 형성하는 능력 면에서, LiMnPO₄와 LiNiPO₄보다 각각 더 유리하다.

[0008] 그러나, LiCoPO₄에 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 $Li_{1+y/2}Co_{1-x-y-z}Si_zFe_xM_yM'_d(PO_4)_{1+y/2}$ 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 $Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO_4)_{1.025}$ 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 $Li_{1+y/2}Co_{1-x-y-z}Si_zFe_xM_y(PO_4)_{1+y/2}$ 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 $Li_{1+y/2}Co_{1-x-y}Fe_xM_y(PO_4)_{1+y/2}$ 의 조성을 갖는 샘플에 대한 주기 수(cycle number)에 대한 함수로서 방전 용량의 그래프 플롯이고, 여기에서 10Ti10Fe는 $Li_{1.05}Co_{0.80}Fe_{0.10}Ti_{0.10}(PO_4)_{1.05}$ 를 나타내고, 5Ti10Fe는 $Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Ti_{0.05}(PO_4)_{1.025}$ 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, $Li_{1.05}Co_{0.8}Fe_{0.10}Cr_{0.10}(PO_4)_{1.05}$ (위)와 $Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO_4)_{1.025}$ (아래)에 대한 X-선 분말 회절 패턴의 그래프 플롯이다.

도 5는 Pnma 공간군, 포스포-올리빈 구조의 밀러 지수로 표지된 피크를 갖는, $Li_{1.05}Co_{0.8}Fe_{0.10}Ti_{0.10}(PO_4)_{1.05}$ (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 LiCoPO_4 에 비하여 현저한 것으로 인식된다. 이중의 조성 변형을 사용하는 것은 단일 Fe-치환된 LiCoPO_4 의 방전 보존용량(discharge capacity retention)을 유지시키면서, 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. $\text{Co}(\text{OH})_2$, LiH_2PO_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Ga_2O_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 N_2 흐름 하에서 $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 의 가열률로 700°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 cm² 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 LiPF₆ 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⁻¹의 용량으로 추정되었다.

[0021] Co를 Fe뿐 아니라 Cr, Ti, Al 및 Ga을 포함하는 원소들로 치환하는 것은 긴 주기 수명을 유지하면서, Fe-치환된 LiCoPO₄의 방전 용량을 증가시켰다. 이론에 의해 구애되지 않고, Co 위치(site)와 양이온 공공(cation vacancies)에서의 치환에 유리한 공칭 화학양론, Li_{1+y/2}Co_{1-x-y}Fe_xM_y(PO₄)_{1+y/2}, (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 LiCoPO₄에 비하여 우수한 주기 수명을 나타내었고, 단일 Fe-치환 LiCoPO₄(도면에서 20Fe(ARL)로 표지되고 LiCo_{0.8}Fe_{0.2}PO₄의 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 LiCoPO₄ 대조군 샘플을 포함하는 모든 샘플들은 3:7의 중량비를 갖는 에틸렌 카보네이트 : 1 중량% HFIP 전해질 첨가제를 포함하는 에틸 메틸 카보네이트 전해질에서 1 M LiPF₆을 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 LiCoPO₄ 대조군 샘플은 급격한 용량 저하를 나타냈다. 그러나, LiCoPO₄의 Fe-치환체(공칭 LiCo_{0.8}Fe_{0.2}PO₄)는 비치환 LiCoPO₄에 비해 용량 저하가 유의적으로 감소되었다. 또한, Fe 뿐 아니라 다른 원소로의 추가 조성 변형에 의해서 방전 용량이 증가되는 것으로 나타난다. 예를 들어, Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025} 샘플은 Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Ti_{0.05}(PO₄)_{1.025}보다 조금 작은 초기 방전 용량을 갖음에도 불구하고 사이클링하는 동안 더 우수한 보존용량을 나타내었다.

[0025] 도 3은 Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025} 조성의 장기 사이클을 LiCo_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ 조성의 사이클과 비교한다. Fe-치환된 LiCoPO₄는 500번째 사이클에서 그 용량의 약 80%(108 mAh g⁻¹의 초기 용량 중 89 mAh g⁻¹)를 유지했다. Cr과 Fe로 이중 치환된 LiCoPO₄는 Fe로 치환된 LiCoPO₄보다 더 높은 초기 용량을 가졌으나, 또한 500번째 사이클에서 용량의 약 80%(131 mAh g⁻¹의 초기 용량 중 107 mAh g⁻¹)를 유지했다.

[0026] 도 4는 Li_{1+y/2}Co_{0.90-y}Fe_{0.10}Cr_y(PO₄)_{1+y/2}의 XRD 패턴들을 비교한 것이고, 여기에서 y는 0.05와 0.10이다. 더 낮은 XRD 패턴에서 관찰되는 바와 같이, Li_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}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_{1.025}Co_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}(PO₄)_{1.025}의 단위 셀 부피가 282.9 Å³으로 결정되었다. 또한, 격자 파라미터는 LiCoPO₄ [11]와 LiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO₄ [12]를 비교하여 아래의 표 1에 나열

되어 있다. LiCoPO_4 와 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 의 단위 셀 부피는 각각 284.3 \AA^3 와 285.1 \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 Co^{2+} (유효 이온 반경 = 0.745 \AA [13])와 Fe^{2+} (유효 이온 반경 = 0.780 \AA [13]) 대신 상당히 더 작은 6 배위수 Cr^{3+} (유효 이온 반경 = 0.615 \AA [13])로의 치환 및, 전하 중성조건을 유지하는데 필요한 양이온 공공의 존재와 일치한다. Cr, Fe 치환된 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 LiCoPO_4 과 변형되지 않은 LiCoPO_4 사이에 Li-이온 농도의 차이가 거의 없기 때문에, Li-이온 이동도의 증가는 LiCoPO_4 에 비해 Cr, Fe-치환된 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 ³)
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 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 \AA^3 가 되도록 결정되었다. 또한 격자 파라미터는 LiCoPO_4 [11]와 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ [12]를 비교하여 표 1에 나열되어 있다. LiCoPO_4 와 $\text{LiCo}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 의 단위 셀 부피는 각각 284.3 \AA^3 과 285.1 \AA^3 이다. 약간 작은 단위 셀은 Co^{2+} (0.745 \AA) [13] 대신 Ti^{4+} (0.65 \AA) 또는 Ti^{3+} (0.67 \AA)로 치환된 것과 일치한다.

[0031] 제2 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -형 상의 존재는 Ti, Fe-치환된 LiCoPO_4 의 전기화학적 성능을 증가시키는 메카니즘이 Cr, Fe 치환된 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 LiCoPO_4 샘플들은 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -형 상의 작은 분획물을 모두 포함하고, 따라서 우리는 Ti, Fe 변형된 LiCoPO_4 의 전기화학적 성능의 개선이 치환된 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.

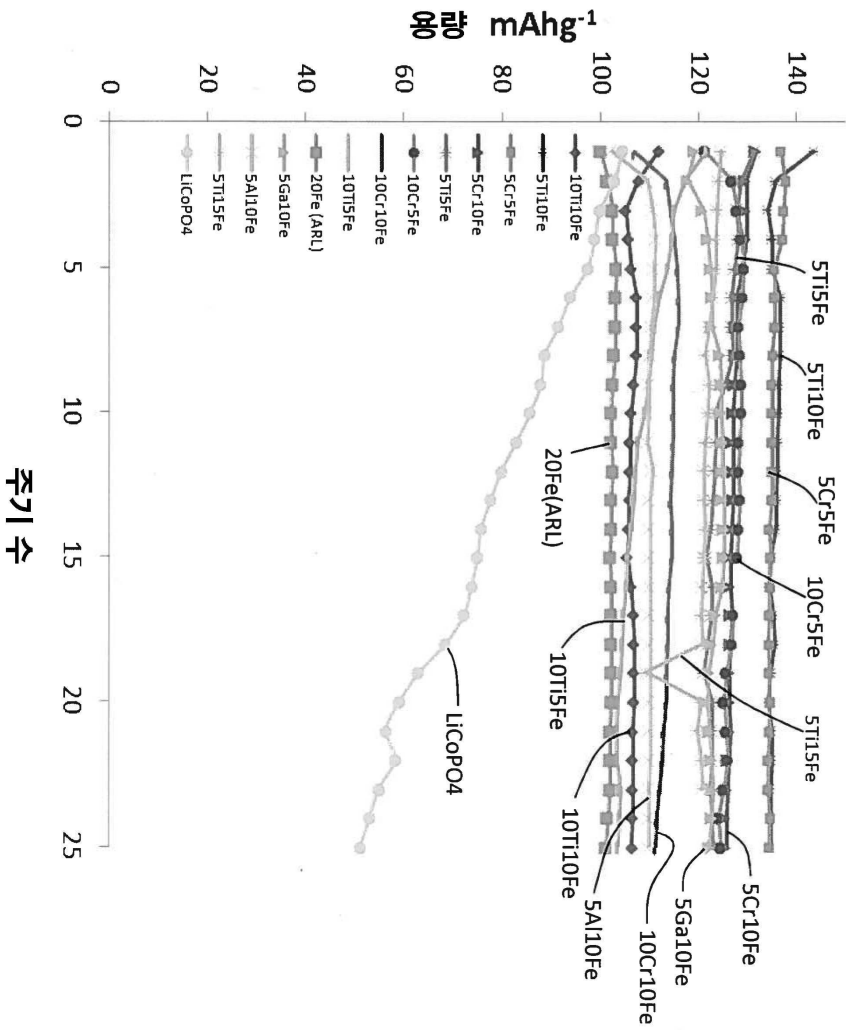
[0033] 도 6에서 LiCoPO_4 의 이중의 조성 변형으로 인해 용량 저감의 개선이 나타나고, 조성 변형이

$\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 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.

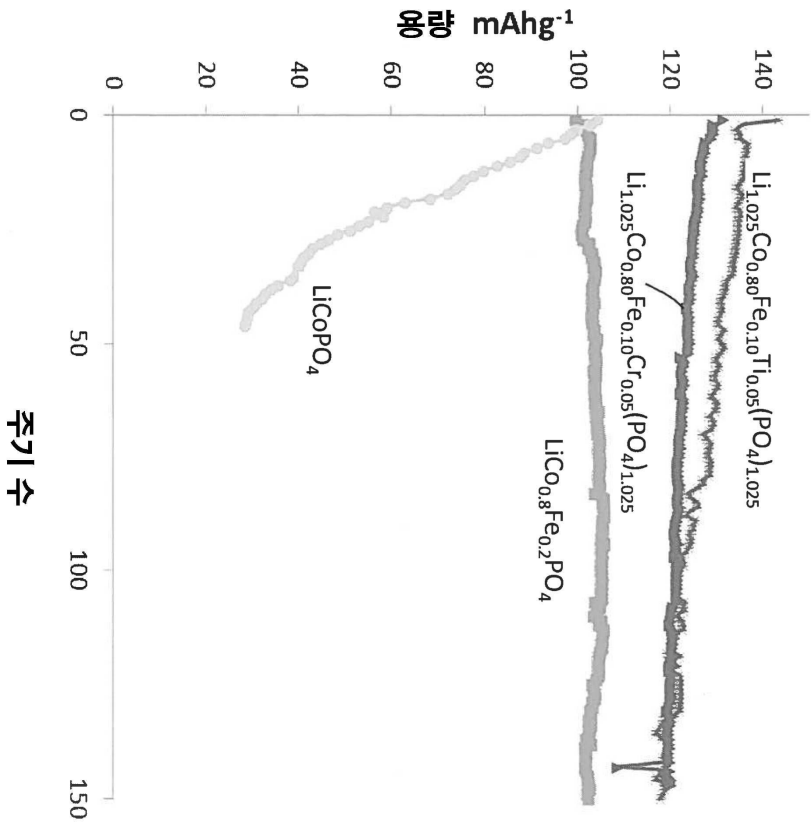
[0035] 공칭조성 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.84}\text{Si}_{0.01}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 의 x-선 회절 패턴은 도 9에 나타나있다. 포스포-올리빈 구조와 대응되지 않는 25도 부근에 피크가 있다. 이것은 Si와 관련되거나 이전에 언급한 $\text{Li}_9\text{Cr}_3\text{P}_8\text{O}_{29}$ 일 수 있다. 격자 상수(표 1 참조)는 단위 셀 부피가 $\text{Li}_{1.025}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05}(\text{PO}_4)_{1.025}$ 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 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 \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.

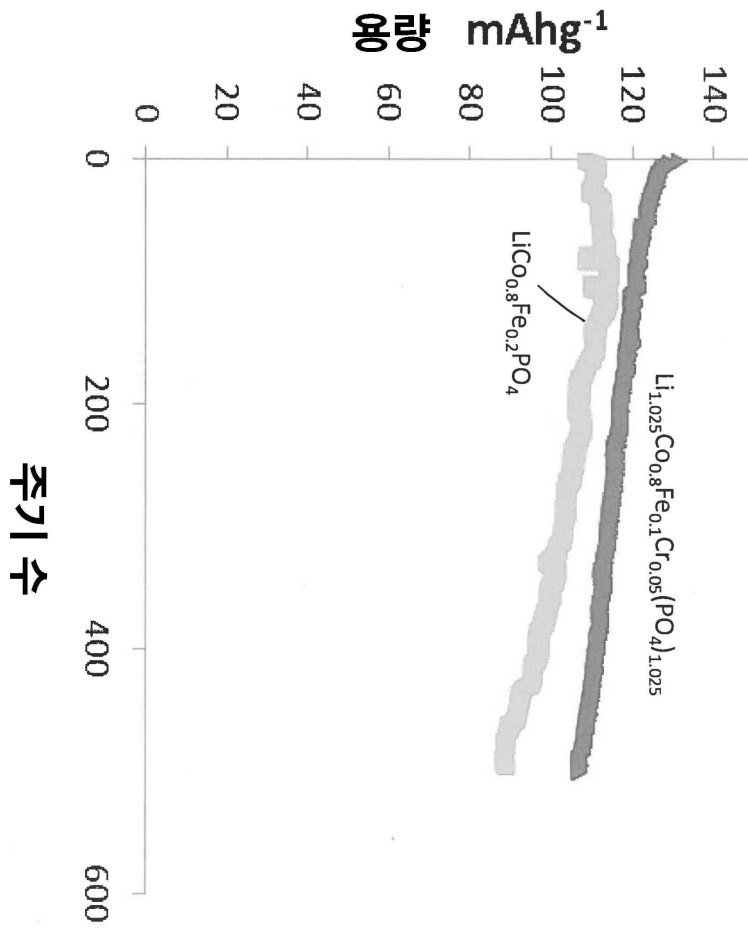


도면
도면1

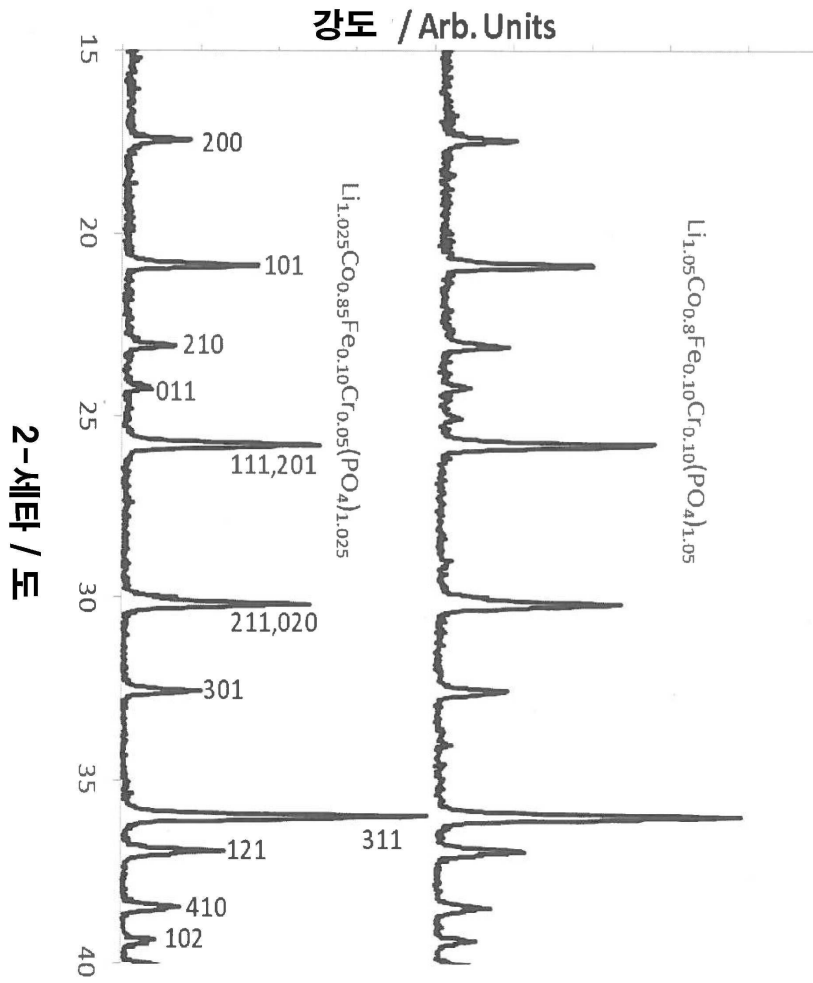
도면2



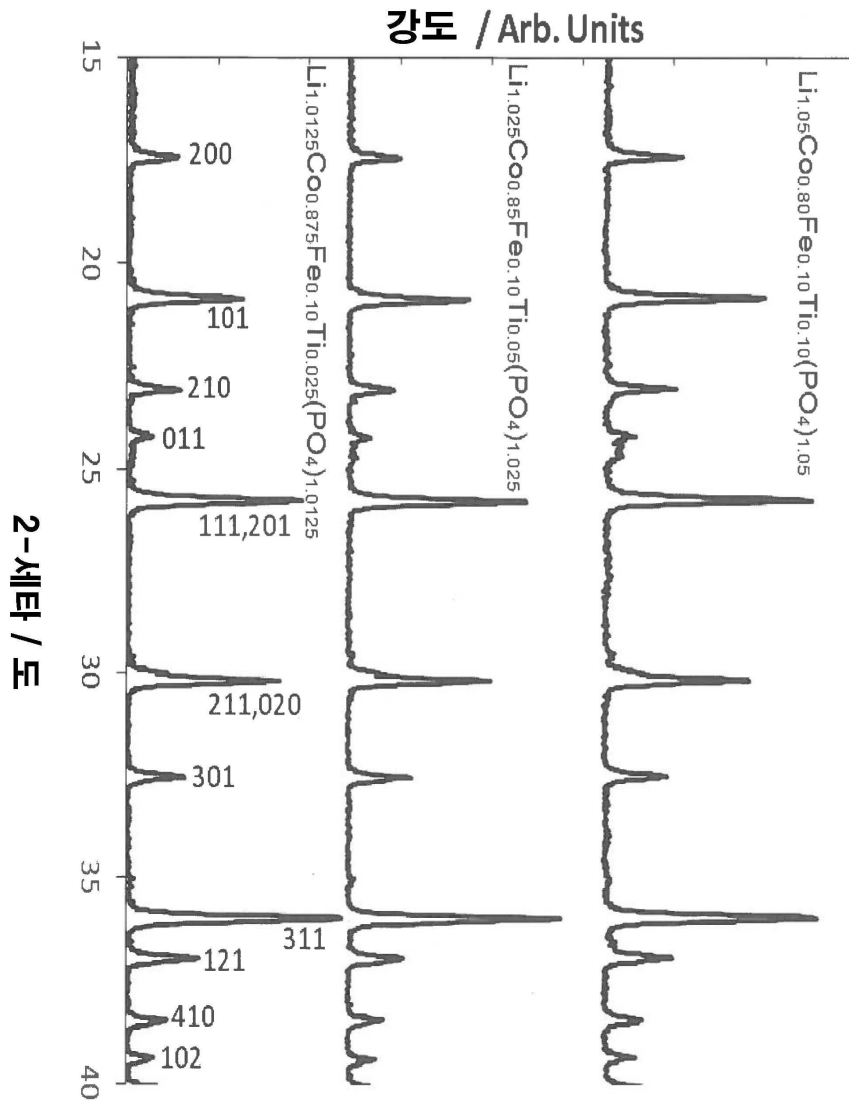
도면3



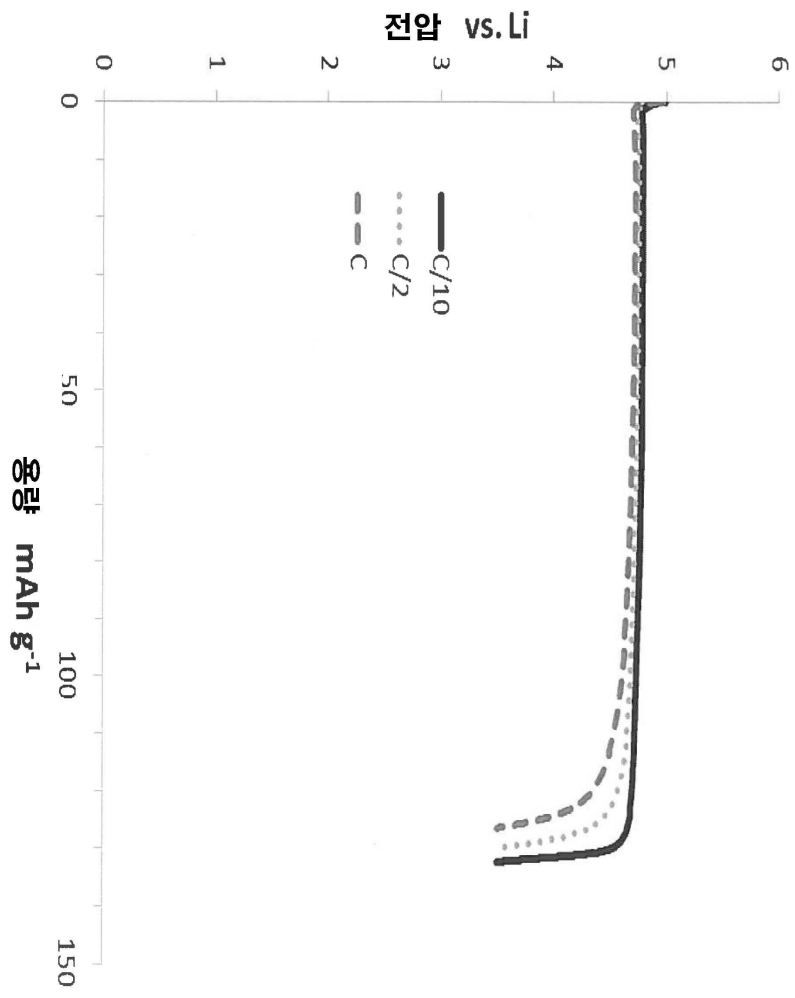
도면4



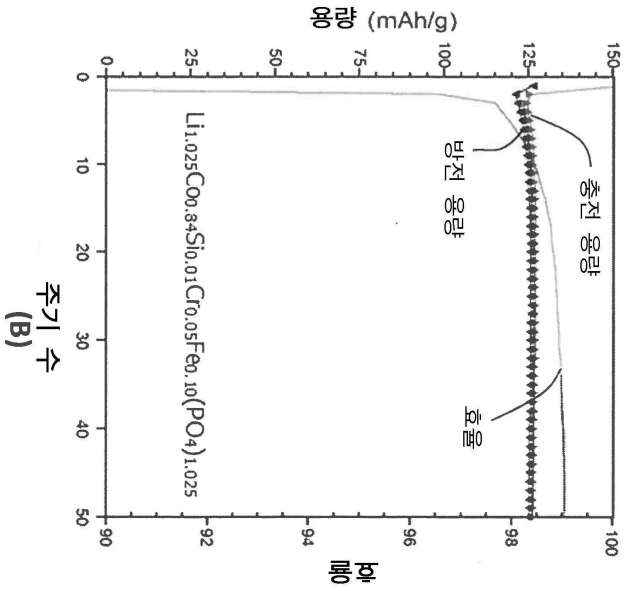
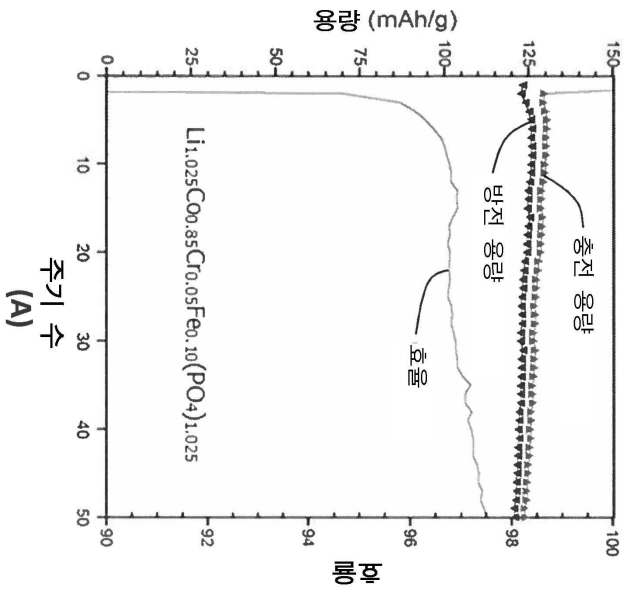
도면5



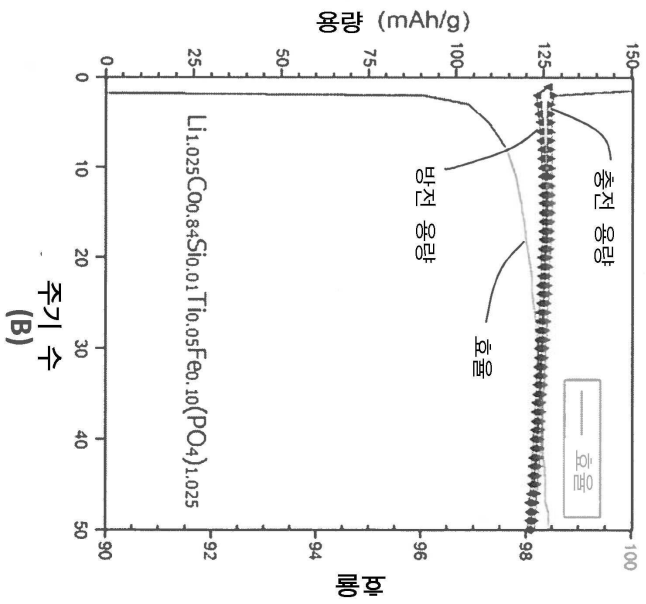
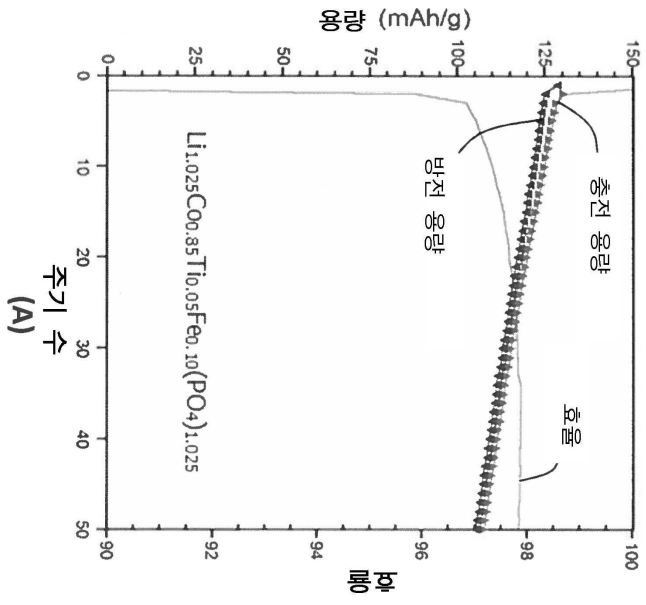
도면6



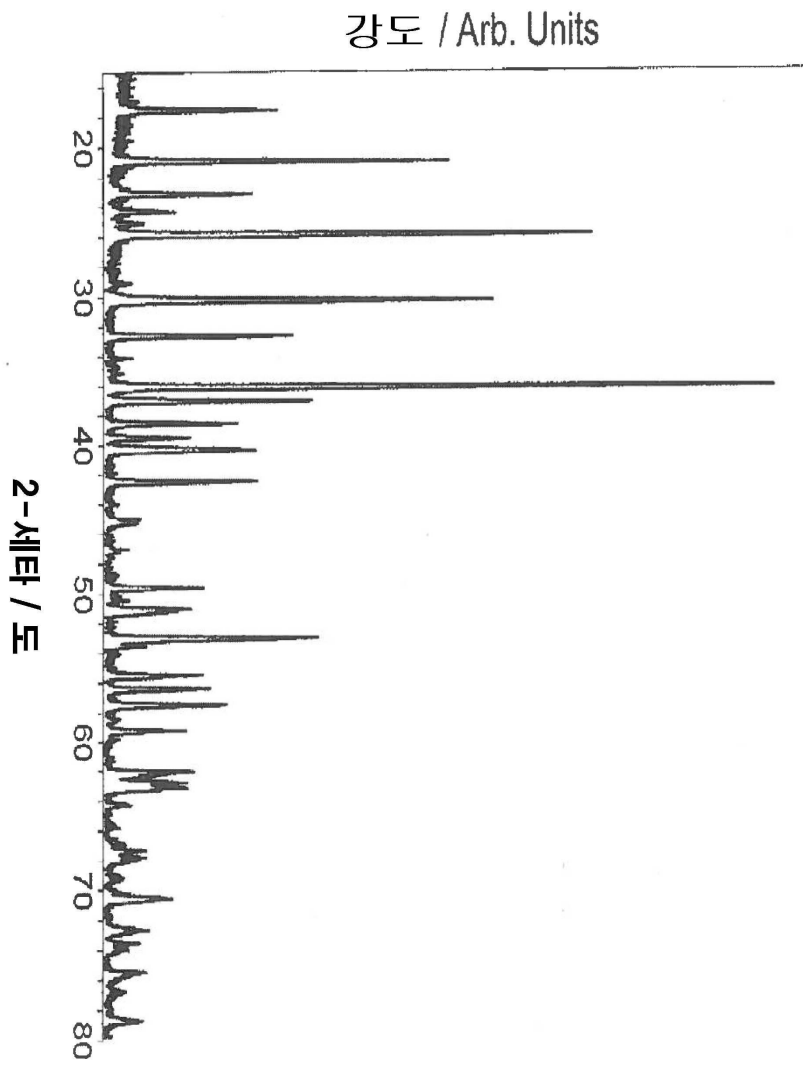
도면7



도면8



도면9



도면10

