

(19)  
(12)

(KR)  
(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01M 4/36

(45)  
(11)  
(24)

2003 09 29  
10-0389052  
2003 06 13

(21) 10-1995-0040497  
(22) 1995 11 09

(65)  
(43)

1996-0019833  
1996 06 17

(30) 94-275432 1994 11 09 (JP)  
95-101081 1995 04 25 (JP)

(73) 가 가  
103 2 2 1

(72) 가 2 10-A1-16

가 920-97

가 1 21-10

(74)

:

(54) , 2



( , A (1) 2 , , , 2 (2) (3)

B Ni 1 ;  
X A A가 1 ; X ;  
Y B , B가 1 Y ;

X, Y, a b  
 $0 < X \leq 0.10$

$0 < Y \leq 0.30$

$-0.10 \leq a \leq 0.10$

$-0.15 \leq b \leq 0.15$

A 가 2 B 가 :

가 2

가 2

가 2 가 2 가

1.2V 가 0.534 가 가 가 가

가 가 ( )

( )

62-90863 2

가 2

58-93176 , 58-192266 , 62-90863 , 62-122066 , 57-208079 , 3-66856

( , )

4V

가

$\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < X \leq 1.0$ ),  $\text{LiNiO}_2$  ( $0 < X \leq 1.0$ )

가 , 가 가

4V ,  $\text{LiNiO}_2$   $\text{LiCoO}_2$

100mAh/g ,  $\text{LiNiO}_2$  100mAh/g 가 가

가  $\text{LiNiO}_2$  2 가 (1)

(deintercalation)

Co가 3d (t2g) (2)  $\text{LiCoO}_2$  가 가  $\text{LiNiO}_2$  4가

4가 3d (t2g)가 6 가 가

$\text{LiNiO}_2$  (1) (2)가

(1) (1) (2) 5-299092( $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ), 6-150929( $\text{Li}_x\text{M}_y\text{NiO}_2$ ; M Na, K

1 ), 5-325966 6-150929 가

5-299092 5-325966

4-171659

가 . ,

가 .  
가

10%

(2) 863 (AXMYNZO<sub>2</sub>; A 62-90863 , M , N Al, In, Sn 1 ) 62-90  
 $x O_2$ ; Me Cu, Zn, Ag ) 6-124707(Li<sub>y</sub> Ni<sub>1-x</sub> Me

5-283076(Li<sub>y</sub> Ni<sub>1-x</sub> Me<sub>x</sub> O<sub>2</sub>; Me Ti, V, Mn, Fe ) ,

가

LiNiO<sub>2</sub>

가 1 가 1

LiNiO<sub>2</sub> 3 R-3m , 6 c

1 1 가 Li<sub>1-x</sub> Ni<sub>1+x</sub> O<sub>2</sub> (X>0)

가

2

) , 40 80% (

90%

2

가 , 가 가 .

가 , 가 .

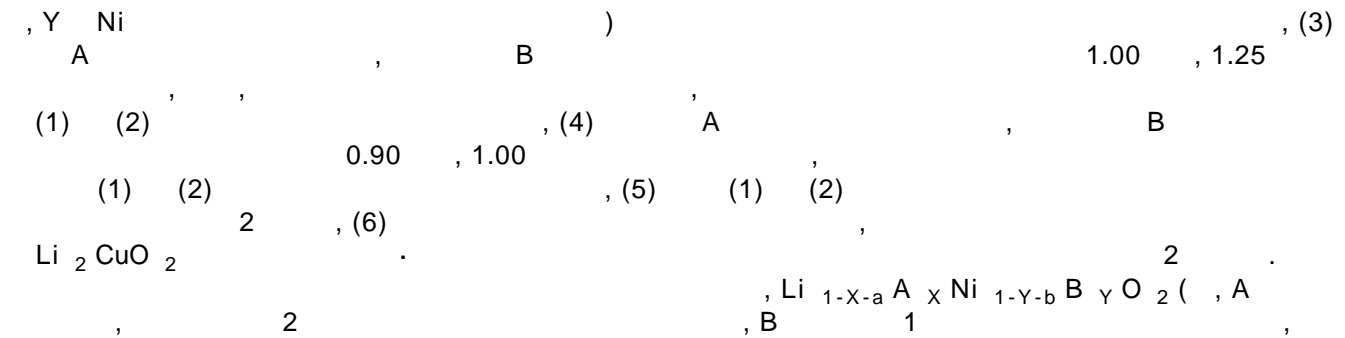
2

(1) Li<sub>1-x-a</sub> A<sub>x</sub> Ni<sub>1-y-b</sub> B<sub>y</sub> O<sub>2</sub> ( , A 2 , X A  
 , B Ni 1 , ; Y B  
 , A가 1 X  
 , B가 1

소라면 Y는 전체 전이금속원소의 총몰수이고, X, Y는, 0<X≤0.10, 0<Y≤

0.30, a, b는 -0.10≤a≤0.10, -0.15≤b≤0.15를 만족하는 것을 특징으로

하는 정극활성물질, (2) 화학식  $Li_{1-x-a}A_xNi_{1-y-b}B_yO_2$ (단, A는 적어도 2종이상의 알카리토금속원소원소, B는 적어도 일종이상의 전이금속원소여야 하고, 식중 X, Y는  $0 < X \leq 0.10$ ,  $0 < Y \leq 0.30$ , a, b는  $-0.10 \leq a \leq 0.10$ ,  $-0.15 \leq b \leq 0.15$ ; 단, X는 알카리토금속원소의 총몰수, B가 2종이상의 원소로 된 경우



중의 X, Y는  $0 < X \leq 0.10$ ,  $0 < Y \leq 0.30$ , a, b는  $-0.10 \leq a \leq 0.10$ ,  $-0.15 \leq b \leq 0.15$ ; 단, A, B가 각각 2종이상의 원소로 된 경우는, X는 전체 알카리 토 금속원소의, Y는 Ni이외의 전체 전이금속원소의 총몰수이다)라고 하는 일반적인 화학식을 보유하는 정극활성물질을 발견하기에 이르렀다. 이 때 전이금속원소로서는 망간, 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 철, 코발트가 각각 마찬가지로의 효과를 표시하였다.

1 10%

, X가 0.10 가 X 0.08

, 0.05 , Y가 0.3 가 Y 0.2

가 a b , Y 0.25 , a가 -0.10 (cathode pasts)

0.05, 0.10 , b가 -0.15 -0.05 a

b가 0.15 -0.02 a 0.02 가 , -0.08 b 0.08,

-0.04 b 0.04 가, (solid solution)

(1)

가

가

(2)

(1)

(1)

LiNiO<sub>2</sub> 가

(R.V.Moshtev et al., Journal of Power Sources 54 329(1995)).

3d 가

1.0 1.21

300 800  
500 900

0.9 1.00 가

가 가

(集電)

(conductive

agent) 가

(PAN)

PAN

(vapor growth carbon fiber)

가  
2

가  
PAN

P

AN  
'TORAYCA' T

가  
'TORAYCA' M

PAN

( ) (Toray Industries)

(cloth)

가  
가  
100μm

가 가

Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>

Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> 가

2.5

0.8 1.2가  
2

0.3 1.5가

0.1 1.3,

2

, 1,3-

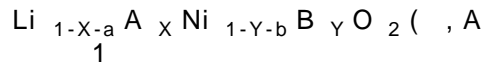
, N-

, N,N-

, 1,2-

2

17



원소로 이루어지며, 식 중 X, Y는  $0 < X \leq 0.10$ ,  $0 < Y \leq 0.30$ , a, b는  $-0.10$

$\leq a \leq 0.10$ ,  $-0.15 \leq b \leq 0.15$ ; 단, A,B가 각각 2종이상의 원소로 이루어지는

X, Y Ni



(Co(OH)<sub>2</sub>), (LiNO<sub>3</sub>), (Ni(OH)<sub>2</sub>), (Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O),  
 (automatic mortar) Li<sub>1.10</sub> Sr<sub>0.022</sub> Ni<sub>0.90</sub> Co<sub>0.10</sub> O<sub>2</sub> 가

( 1 / ), 650 , 16 , 30 , 2 , 800 24 , 150 , 4 , 20 , 1

10 O<sub>2</sub>

가 (cathode paste)

10wt%

N- (NMP)

): ( )가 89 : 4 : 7 ( ) : 90 , 200μm, 10mm, 20mm

가 1M LiBF<sub>4</sub> 3 가

30mA/g ( 1:1 ) 4.2V(vs. Li+/Li) 200 , 200 1

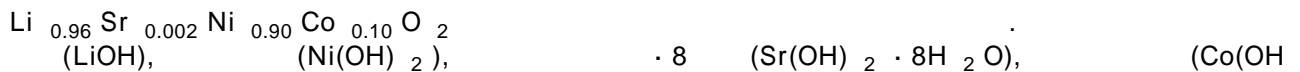
$$(\%) = \{(200) / (1)\} \times 100$$

2

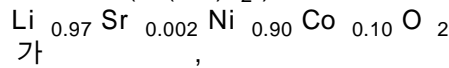
가

ICP

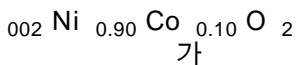
18



(LiOH), (Ni(OH)<sub>2</sub>), (Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O), (Co(OH)<sub>2</sub>)



가 ( 1 / ), 600 10 , 2 , 750 12 , (瑪瑙)



가 Li<sub>0.96</sub> Sr<sub>0.002</sub> Ni<sub>0.90</sub> Co<sub>0.10</sub> O<sub>2</sub> 가

2

2

19

실시예	반응물의 조성 정량분석조성
1	$Li_{1.10}Sr_{0.022}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
2	$Li_{1.05}Sr_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.95}Sr_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
3	$Li_{0.99}Sr_{0.11}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.90}Sr_{0.10}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
4	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
5	$Li_{1.02}Ba_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.95}Ba_{0.05}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
6	$Li_{0.99}Ba_{0.11}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.90}Ba_{0.10}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
7	$Li_{1.10}Mg_{0.011}Ca_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Mg_{0.01}Ca_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
8	$Li_{1.10}Mg_{0.011}Ba_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Mg_{0.01}Ba_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
9	$Li_{1.10}Mg_{0.011}Sr_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.01}Sr_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
10	$Li_{1.10}Ca_{0.011}Sr_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ca_{0.01}Sr_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
11	$Li_{1.10}Ca_{0.011}Ba_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ca_{0.01}Ba_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
12	$Li_{1.10}Ba_{0.011}Sr_{0.011}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.01}Sr_{0.01}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
13	$Li_{1.10}Sr_{0.022}Ni_{0.90}Cu_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Cu_{0.10}O_2$
14	$Li_{1.10}Sr_{0.022}Ni_{0.90}Ti_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Sr_{0.02}Ni_{0.90}Ti_{0.10}O_2$
15	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Mn_{0.10}O_2$
16	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.90}Mn_{0.20}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.90}Mn_{0.20}O_2$
17	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.70}Mn_{0.30}O_2$ $Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.70}Mn_{0.30}O_2$
18	$Li_{0.97}Sr_{0.002}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$ $Li_{0.94}Sr_{0.002}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$

19  
 1 30mg PAN ('TORAYCA' T-300,  
 ( ) ) 1 (3K : 3000 ) 7mg ( 가 #2500, ( )  
 ) , 2 1MLi pF 6  
 ( 1 : 1 )  
 2 40mA/g 4.10V  
 , 40mA/g ( )  
 2  
 20  
 , 19 10% 2  
 ( )  
 2.

실시예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)	실시예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)
1	178	100	11	176	97
2	155	99	12	177	98
3	149	99	13	150	92
4	168	98	14	156	85
5	151	97	15	157	80
6	142	97	16	140	71
7	172	99	17	127	64
8	169	98	18	182	96
9	175	100	19	155	96
10	173	99	20	170	98

6  
 1  
 3, 4 가 1 가  $\text{LiNiO}_2$   
 1 가 3  
 2 가 20 % 1 가  $\text{Li}_{0.3}$   
 $0.80 \text{ Mg}_{0.20} \text{ Ni}_{0.90} \text{ Co}_{0.10} \text{ O}_2$   
 3 가 20 % 1 가  $\text{Li}_{0.80} \text{ Sr}_{0.20} \text{ Ni}_{0.90} \text{ Co}$   
 $0.10 \text{ O}_2$  1 가  
 3  
 4 가 40 % 1 가  $\text{Li}_{0.98} \text{ Ba}_{0.02} \text{ Ni}_{0.60} \text{ Mn}_{0.40}$   
 $\text{O}_2$  1 가  
 5  
 1 가  $\text{Li}_{0.98} \text{ Sr}_{0.02} \text{ Ni}_{0.90} \text{ Co}_{0.10} \text{ O}_2$   
 10 가  
 6  
 1  $\text{LiNiO}_2$  19 가 2 가  
 3  
 1 4  
 1 4

비교예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)	비교예	초기용량 (mAh/g)	용량유지율 (%)
1	161	45	4	112	49
2	120	85	5		
3	122	88	6	128	41

4

4.



비교예	반응물의 조성	정량분석조성
1	$Li_{1.10}Ni_{1.00}O_2$	$Li_{1.0}Ni_{1.0}O_2$
2	$Li_{0.88}Mg_{0.22}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$	$Li_{0.80}Mg_{0.20}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
3	$Li_{0.88}Sr_{0.22}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$	$Li_{0.80}Sr_{0.20}Ni_{0.90}Co_{0.10}O_2$
4	$Li_{1.10}Ba_{0.022}Ni_{0.60}Mn_{0.40}O_2$	$Li_{0.98}Ba_{0.02}Ni_{0.60}Mn_{0.40}O_2$

2 3 , 1 3 가  $LiNiO_2$  X 0.10 ,  
 15 17 , 4 Y 0.30 ,  
 가 ,  
 가 ,  
 5 가 ,  
 5 1 18 ,  
 , 19 6 2 가  
 , 19 20 가  $Li_2CuO_2$  가  
 2

(57)

- $Li_{1-X-a}AXNi_{1-Y-b}B_YO_2$   
 ( , A , , , 2 , ;  
 B Ni 1 , ;  
 X A , A가 1 X ;  
 Y B , B가 1 Y ;  
 X, Y, a b .  
 $0 < X \leq 0.10$   
 $0 < Y \leq 0.30$   
 $-0.10 \leq a \leq 0.10$   
 $-0.15 \leq b \leq 0.15$
- 1 ,  
 A가
- 1 , , 2 .
- 1 ,

X가 0 < X 0.08

5.

<sup>4</sup>X가 0 < X 0.05

6.

<sup>1</sup>Y가 0 < Y <sup>5</sup>0.25

7.

<sup>6</sup>Y가 0 < Y 0.20

8.

<sup>1</sup>a가 -0.05 <sup>5</sup>a 0.05

9.

<sup>8</sup>a가 -0.02 <sup>5</sup>a 0.02

10.

<sup>1</sup>b가 -0.08 <sup>5</sup>b 0.08

11.

<sup>10</sup>b가 -0.04 <sup>5</sup>b 0.04

12.

<sup>1</sup>A <sup>11</sup>(a) B (b) ((a):(b)) 1.00 : 1.00 ~ 1.25 : 1

13.

<sup>12</sup>A <sup>11</sup>(a) B (b) ((a):(b)) 0.90 : 1.00 ~ 1.00 : 1

14.

15.

<sup>1</sup>가 <sup>11</sup>가 2

16.

가 <sup>2</sup>Li <sub>2</sub> CuO <sup>2</sup>가 2

17.

<sup>16</sup>1 2

18.

<sup>15</sup>12 2

19.

<sup>15</sup>16 2

20.

<sup>9</sup>가 2

21.

<sup>20</sup>가 100μm 2