(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0086276
(43) 공개일자 2020년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/44 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7012935
(22) 출원일자(국제) 2018년09월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월06일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/057496
(87) 국제공개번호 WO 2019/073328
국제공개일자 2019년04월18일
(30) 우선권주장
2017/06772 2017년10월09일 남아프리카(ZA)

(71) 출원인
씨에스아이알
남아프리카공화국 0002 프레토리아 린우드 로드 씨에스아이알 캠퍼스
(72) 발명자
루오, 홍제
남아프리카공화국 0081 프레토리아 린우드, 메이어링 노데 로드, 씨에스아이알 캠퍼스 씨에스아이알 씨/오
라풀레니안, 노마손토
남아프리카공화국 0081 프레토리아 린우드, 메이어링 노데 로드, 씨에스아이알 캠퍼스 씨에스아이알 씨/오
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 이노

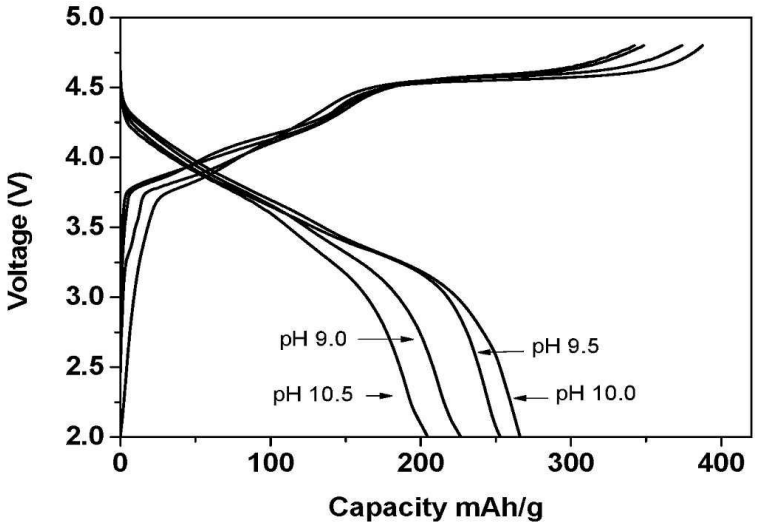
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **음극 재료**

(57) 요 약

리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material) 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material precursor)의 제조를 위한 공정은 리튬- 망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체로서 $MnCO_3$ 및 리튬 화합물을 포함하는 침전물을 제공하도록, 적어도 용해된 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는 침전제(precipitator)의 존재 하에, 수용액으로부터, $Mn(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 용해된 Li 화합물 및 용해된 Mn 염을 공침하는 것을 포함한다. 본 발명은 전술된 바와 같은 상기 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체, 전기 화학 전지, 그리고 전기 화학 전지의 제조 및 작동 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
C01P 2002/76 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
(72) 발명자
세테니, 보나니
남아프리카공화국 0081 프레토리아 린우드, 메이어링 노데 로드, 씨에스아이알 캠퍼스 씨에스아이알 씨/오
마테, 므쿨루
남아프리카공화국 0081 프레토리아 린우드, 메이어링 노데 로드, 씨에스아이알 캠퍼스 씨에스아이알 씨/오

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material) 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material precursor)를 제조하기 위한 공정으로서,

리튬- 망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체로서 $MnCO_3$ 및 리튬 화합물을 포함하는 침전물을 제공하도록, 적어도 용해된 Mn 염(Mn salt)과 반응하여 탄산염(carbonate)을 형성하는 침전제(precipitator)의 존재 하에, 9를 초과하는 pH를 가지는 수용액으로부터, $Mn(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 용해된 Li 화합물 및 용해된 Mn 염을 공침하는(co-precipitating) 것을 포함하는 공정.

청구항 2

제1항에 있어서,

리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 제조하기 위한 공정은,

하소된 재료(calcined material)를 제공하도록, 임의의 탄산염 재료를 산화물 재료로 전환시키기기 위하여 침전물을 하소하는(calcining) 것; 및

리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 제공하도록 상기 하소된 재료를 어닐링하는(annealing) 것을 포함하는 공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

적어도 용해된 상기 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는 침전제는 요소(urea), $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 공정.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용액은 또한 금속 M(metal M)의 적어도 하나의 추가로 용해된 염(at least one further dissolved salt)을 포함하는데, 상기 염은 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 황산염(sulfate), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되며, 및/또는 상기 금속 M은 Ni, Co, Fe, Al, Mg, Ti, 및 이들의 둘 이상으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 공정.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용해된 Li 화합물은 용해된 Li 염(Li salt)인데, 상기 Li 염은 $Li(CH_3COO)$, $LiNO_3$, LiCl, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 적어도 상기 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는 침전제의 존재는, Li_2CO_3 및 $MnCO_3$의 형성 및 공침(co-precipitation), 그리고 수용액에 존재할 수 있는 Li 또는 Mn 이외의 금속

M의 탄산염을 야기하는 공정.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용해된 Li 화합물은 LiOH인 공정.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용해된 Li 화합물 및 상기 용해된 Mn 염의 공침 동안, 상기 수용액은 9.5와 10.5 사이의 pH를 가지는 공정.

청구항 8

제6항에 있어서,

적어도 상기 Mn 염과 반응시켜 탄산염을 형성하는, 상기 LiOH 및 상기 침전제를, 제1 용액을 형성하도록 물에서 함께 용해시키는 것, 그리고 용해된 상기 Mn 염을 가지고, Ni, Co, Fe, Al, Mg, Ti, 및 이들의 둘 이상으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 금속 M의 초산염, 질산염, 황산염 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가로 용해된 염을 가지는 제2 용액을, 제1 용액에 첨가하여 상기 수용액을 형성하고 공침을 수행하는 것을 포함하는 공정.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료는 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$인 공정.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체.

청구항 11

전지 하우징; 및

상기 전지 하우징 내의 음극, 양극 및 전해질

을 포함하고,

상기 음극은 상기 양극으로부터 전기적으로 절연되지만 상기 전해질에 의해 그것에 전자적으로 연결되며, 상기 음극은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material)를 포함하는 전기 화학 전지.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료(lithium-

manganese-rich layered oxide cathode material)를 포함하는 음극을 가지고, 전지 하우징 내에, 전해질, 양극, 세퍼레이터(separatpr) 및 음극을 로딩하는(loading) 것을 포함하는 전기 화학 전지의 제조 방법.

청구항 13

상기 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 가지는 상기 전기 화학 전지가 음극 재료의 20 mA/g의 전류 밀도에서, 음극 재료의 적어도 200 mA h g^{-1}, 또는 음극 재료의 적어도 240 mA h g^{-1}, 또는 음극 재료의 적어도 260 mA h g^{-1}의 초기 방전 용량을 가지는, 제11항의 전기 화학 전지.

청구항 14

상기 전기 화학 전지는 30 사이클 후, 음극 재료의 20 mA/g의 전류 밀도에서, 95% 초과, 또는 96% 초과, 또는 97% 초과의 용량 보유를 보이는, 제11항의 전기 화학 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 음극 재료에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체를 제조하기 위한 공정, 상기 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체, 전기 화학 전지, 전기 화학 전지의 제조 방법 그리고 전기 화학 전지의 작동 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 층상 리튬-망간-풍부 금속 산화물 복합재는 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차를 포함하지만 이에 한정되지 않는 광범위한 적용 분야에 필요한 전력 요구 사항을 제공하기 위해 더 높은 용량(> 200mAh/g), 전압 안정성 및 우수한 사이클 수명을 달성하기 위한 음극 재료로서 후보로 여겨지고 있다. 이들 재료의 작동 전압 윈도우(operating voltage window)는 2.0 V - 4.8 V의 높은 범위 내에 있는 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고, 리튬-망간-풍부 층상 전이 금속 산화물 복합재와 같은 리튬-망간-풍부 층상 산화물 재료는 초기 불가역적 충전 용량, 장시간 사이클링시 용량 감소, 낮은 연속 충전 및 방전 속도 성능 그리고 고전압에서 전해질과의 높은 반응성을 포함하는 고유의 단점이 있는 복잡한 구조를 가진다.

[0003] 리튬-망간-풍부 금속 산화물의 일반적인 화학식은 $xLi_2MnO_3(1-x)LiMO_2$로 표시될 수 있으며, 여기서 M = Mn, Ni, Co 및 x는 0과 1사이이다. 탄산염 전구체 또는 수산화물 전구체를 통한 리튬-망간-풍부 금속 산화물 재료의 대규모 제조를 위한 가장 유망한 공정으로, 예를 들어 미국 일리노이 주 레몬트의 아르곤 국립 연구소(The Argonne National Laboratory of Lemont)(US 8,492,030 참조)에 의해, 채택된 합성 방법은 공침(co-precipitation)과 고상 경로(solid-state route)의 조합을 포함한다. 예를 들어, $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$를 제조하기 위해, $Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO_3$ 전구체는 먼저 침전제로서 Na_2CO_3를 사용하여 니켈 및 탄산 망간 전구체를 함유하는 슬러리로부터의 공침을 통해 제조되며, 슬러리는 여과를 거쳐 필터 케이크(filter cake)를 제공하기 전에 상당 기간동안 남겨져 노후되고, 이어서 필터 케이크를 건조하고 건조된 분말 재료를 Li_2CO_3와 혼합하여 고체 상태 가열 방법을 통해 최종적인 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 제품을 제조한다. 이 공침 방법은 $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$, 리튬이 풍부한 층상 음극 산화물 및 스피넬 산화물(spinel oxide) $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $Li_{1.05}M_{0.05}Mn_{1.9}O_4$의 상업적 제조를 위한 전구체를 제조하기 위해 산업계에서 사용되고 있다. 동일한 방법이 중간(intermediate) $Mn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)_2$ 전구체를 통해 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}]O_2$ 음극 재료를 합성하기 위하여 이미 전에 사용되어 왔다. 그러나, 이 방법은 최종 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}]O_2$로 이어지는 다양하고 광범위한(various extensive) 세척 및 건조 단계를 포함한다. $Mn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)_2$ 수산화물 전구체 중간체(hydroxide precursor intermediate)는 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}]O_2$를 제조하도록 리튬화 공정(lithiation process)으로 진행하기 전에 조성을 확인하기 위하여 SEM 및 XRD에 의해 특성화되어야(characterized) 한다. 일반적으로, 상기 기술된 바와 같이, 리튬-망간-풍부 음극 재료를 제조하기 위해 상

업적으로 채택된 방법은 시간 소모적이고(72 시간까지 소요될 수 있음) 이들 물질의 본격적인 상업화에는 실행 가능하지 않은 다수의 단계를 포함하는 단점을 가진다.

[0004] 현재 사용되는 공정의 적어도 일부 결점을 해결하는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체의 제조를 위한 공정 또는 방법이 유익할 것이다. 특히, 현재 공정(특히 아르곤 국립 연구소 공정)에 의해 제조된 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료와 동일하거나 더 나은 배터리 성능을 보증하는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 제조하는 덜 시간 소모적인 합성 공정이 바람직할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 용이한 1-포트 공침 합성 방법(one-pot co-precipitation synthesis method)으로 묘사될 수 있는 본 발명의 방법은, 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체를 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 유리하게도, 본 공정은 신속하고 요소(urea)와 같은 비싸지 않은 침전제를 사용하는데, 이러한 침전제는 상이한 전기 화학 특성을 가지는 음극 재료를 제조하기 위해 다양한 비율로 사용될 수 있다. 제시된 바와 같이, 본 발명의 적어도 하나의 실시예에서, 여과 및 세척의 필요성이 방지되어, 잠재적으로 물을 절약할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일실시예에 따르면, 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material) 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material precursor)의 제조를 위한 공정이 제공되며, 상기 공정은

[0007] 리튬- 망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체로서 $MnCO_3$ 및 리튬 화합물을 포함하는 침전물을 제공하도록, 용해된 Mn 염(Mn salt)과 적어도 반응하여 탄산염(carbonate)을 형성하는 침전제(precipitator)의 존재 하에, 수용액으로부터, $Mn(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 용해된 Li 화합물 및 용해된 Mn 염을 공침하는(co-precipitating) 것을 포함한다.

발명의 효과

[0008] 용이한 1-포트 공침 합성 방법(one-pot co-precipitation synthesis method)으로 묘사될 수 있는 본 발명의 방법은, 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체를 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 유리하게도, 본 공정은 신속하고 요소(urea)와 같은 비싸지 않은 침전제를 사용하는데, 이러한 침전제는 상이한 전기 화학 특성을 가지는 음극 재료를 제조하기 위해 다양한 비율로 사용될 수 있다. 제시된 바와 같이, 본 발명의 적어도 하나의 실시예에서, 여과 및 세척의 필요성이 방지되어, 잠재적으로 물을 절약할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 본 발명은 이제 다음의 실례 및 첨부되는 도해적인 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명된다.

도 1은 각각 상이한 pH를 가지는 4개의 수용액으로부터 본 발명의 공정에 따라 준비된 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 음극 재료의 분말 XRD 패턴을 나타낸다;

도 2는 0.1 C의 속도(rate)로 2.0 V 및 4.8 V의 사이로 충전된(20 mA/g 전류 밀도), 각각 상이한 pH를 가지는 4개의 수용액으로부터 본 발명의 공정에 따라 준비된 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 음극 재료의 제1 충전/방전 전압 프로파일(profiles)을 나타낸다;

도 3은 10 사이클 동안 전압 범위 2.0 V 내지 4.8 V에서 20 mA/g, 50 mA/g 및 100 mA/g로 방전된, 각각 상이한 pH를 가지는 4개의 수용액으로부터 본 발명의 공정에 따라 준비된 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 음극 재료의 속도 성능(rate performances) 그래프 및 50 사이클 동안 50 mA/g에서 추가 사이클링 성능을 나타낸다; 그리고

도 4는 50 mA/g에서 방전된, 상이한 pH를 가지는 4개의 수용액으로부터 본 발명의 공정에 따라 준비된

$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 음극 재료에 대해 50 사이클에 걸친 사이클링 효율의 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 일실시예에 따르면, 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material) 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체(lithium-manganese-rich layered oxide cathode material precursor)의 제조를 위한 공정이 제공되며, 상기 공정은

[0011] 리튬- 망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체로서 $MnCO_3$ 및 리튬 화합물을 포함하는 침전물을 제공하도록, 용해된 Mn 염(Mn salt)과 적어도 반응하여 탄산염(carbonate)을 형성하는 침전제(precipitator)의 존재 하에, 수용액으로부터, $Mn(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 용해된 Li 화합물 및 용해된 Mn 염을 공침하는(co-precipitating) 것을 포함한다.

[0012] 상기 공정은 대표적으로 다음을 포함한다.

[0013] 하소된 재료(calcined material)를 제공하도록, 임의의 탄산염 재료를 산화물 재료로 전환시키도록 침전물을 하소하는(calcining) 것; 및

[0014] 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 제공하도록 하소된 재료를 어닐링하는(annealing) 것.

[0015] Mn 염은 일반적으로 Mn(II) 염이다.

[0016] 적어도 용해된 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는 침전제는 요소(urea), $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 바람직하게는, 적어도 용해된 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는 침전제는 요소(urea)이다.

[0018] 바람직하게는, 수용액은 또한 금속 M(metal M)의 적어도 하나 이상의 용해된 염을 포함하며, 여기서 염은 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 황산염(sulfate), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0019] 금속 M은 Ni, Co, Fe, Al, Mg, Ti, 및 이들의 둘 이상으로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0020] 용해된 Li 화합물은 용해된 Li 염일 수 있는데, 여기서 Li 염은 $Li(CH_3COO)$, $LiNO_3$, LiCl, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되고, 적어도 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는 침전제의 존재는, Li_2CO_3 및 $MnCO_3$의 형성 및 공침(co-precipitation), 그리고 수용액에 존재할 수 있는 Li 또는 Mn 이외의 금속 M의 탄산염을 야기한다.

[0021] 그 대신에, 용해된 리튬 화합물은 LiOH일 수 있다.

[0022] 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체로서, $MnCO_3$ 및 리튬 화합물을 포함하는 침전물은, 따라서 $MnCO_3$, LiOH, 및 Ni, Co, Fe 및 Al의 하나 이상과 같은, 다른 금속 M을 포함할 수 있다.

[0023] LiOH는 $Li(CH_3COO)$보다 덜 비싸고 $Li(CH_3COO)$보다 더 나은 생산량을 제공하는 것으로 여겨진다. 본 발명의 공정의 적어도 하나의 실시예에서, LiOH는 그러므로 $Li(CH_3COO)$보다 바람직하다.

[0024] 공침은 약 실온으로부터 약 100℃, 바람직하게는 약 60℃ 및 약 80℃의 사이, 예를 들어 약 70℃의 수용액에 대해 높은 침전 온도에서 수행될 수 있다.

[0025] 대표적으로, 공침은 수용액의 교반으로 수행되어, 현탁액이 형성된다.

[0026] 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체로서, 침전물은, 공기 중에서 하소될 수 있다. 하소(calcination) 동안, 바람직하게는 침전물에 존재할 수 있는, 초산염과 같은, 모든 유기 재료가 연소될 수 있다.

[0027] 침전물은 약 200℃ 및 약 700℃ 사이의 온도, 예를 들어 약 600℃에서 전처리될 수 있다.

[0028] 침전물은 약 2시간 및 약 10시간 사이의 기간, 예를 들어 약 3시간 동안 전처리될 수 있다.

[0029] 하소된 재료의 어닐링은 재료를 결정화하기에 충분히 높은 온도에서 수행될 수 있다. 어닐링은 요구되는 정도의 어닐링을 달성하기에, 즉 요구되는 정도의 결정성(desired degree of crystallinity)을 달성하기에 충분한 시간 동안 수행될 수 있다. 어닐링은 공기 중에서 수행될 수 있다.

[0030] 하소된 재료는 약 600℃ 및 약 1000℃ 사이의 온도, 바람직하게는 약 800℃ 및 약 1000℃ 사이, 예를 들어 약 900℃에서 어닐링될 수 있다.

[0031] 하소된 재료는 약 2시간 및 약 24 사이의 기간, 예를 들어 약 3시간 동안 어닐링될 수 있다.

[0032] 용해된 Li 화합물 및 용해된 Mn 염의 공침 동안, 수용액은 대표적으로 7을 넘는 pH를 가진다. 바람직하게는, pH는 9 초과, 더욱 바람직하게는 9.5 및 10.5의 사이, 예를 들어 약 10이다. 적어도 용해된 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는 침전제가 베이스(base)일 때, 수용액의 pH는 초과량의 침전제, 예를 들어 초과량의 요소(urea)의 첨가에 의해 조절될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일실시예에 따르면, 화학량론적인 비율(stoichiometric ratio)의 1.2, 1.6 또는 1.8배와 같은 몰 비(molar ratio)의 요소(urea)가 사용된다.

[0034] 그 대신에, 화학량론적인 양(stoichiometric amount)의 침전제가 사용될 수 있다.

[0035] 용해된 Li 화합물이 LiOH인 경우, 상기 공정은 적어도 Mn 염과 반응하여 탄산염을 형성하는, LiOH 및 침전제를, 제1 용액을 형성하도록 물에서 함께 용해시키는 것, 그리고 용해된 Mn 염을 가지는, 그리고 바람직하게는 상술된 금속 M의 적어도 하나의 추가로 용해된 염을 가지는 제2 용액을, 제1 용액에 첨가하여 상기 수용액을 형성하고 공침을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0036] 따라서, 상기 공정은 적어도 Mn 염과 반응시켜 탄산염을 형성하는, LiOH 및 침전제를, 제1 용액을 형성하도록 물에서 함께 용해시키는 것, 그리고 용해된 Mn 염을 가지는, 그리고 Ni, Co, Fe, Al, Mg, Ti, 및 이들의 둘 이상으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 금속 M의 초산염, 질산염, 황산염 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 추가로 용해된 염을 가지는 제2 용액을, 제1 용액에 첨가하여 상기 수용액을 형성하고 공침을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 공정은, 예를 들어 물의 여과 또는 증발에 의해, 수용액으로부터 침전물을 분리하는 것을 포함할 수 있다. 본 발명의 적어도 하나의 실시예에서, 물의 증발이 바람직하다.

[0038] 본 발명의 일실시예에서, 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료는 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$이다.

[0039] 본 발명은 전술된 바와 같은 상기 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체로 확장된다.

[0040] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전기 화학 전지가 제공되는데, 이는,

[0041] 전지 하우징; 및

[0042] 상기 전지 하우징 내의 음극, 양극 및 전해질

[0043] 을 포함하고,

[0044] 상기 음극은 상기 양극으로부터 전기적으로 절연되지만 상기 전해질에 의해 그것에 전자적으로 연결되며, 상기 음극은 전술된 바와 같은 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 포함한다.

[0045] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 전술된 바와 같은 공정에 의해 제조되는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 포함하는 음극을 가지고, 전기 하우징 내에, 전해질, 양극, 세퍼레이터(separatpr) 및 음극을 로딩하는(loading) 것을 포함하는 전기 화학 전지의 제조 방법이 제공된다.

[0046] 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료를 가지는 전기 화학 전지는 20 mA/g의 전류 밀도에서 적어도 약 200 mA h g^{-1}, 또는 적어도 약 240 mA h g^{-1}, 또는 적어도 약 260 mA h g^{-1}, 예를 들어 약 266 mA h g^{-1}의 초기 방전 용량을 가질 수 있다.

[0047] 전기 화학 전지는 30 사이클 후, 20 mA/g의 전류 밀도에서, 95% 초과, 또는 96% 초과, 또는 97% 초과의 용량 보유를 보일 수 있다.

[0048] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전기 화학 전지의 작동 방법이 제공되는데, 이 방법은 전술된 바와 같이 전기 화학 전지에 충전 전위(charging potential)를 가함으로써 음극으로부터의 리튬이 양극의 적어도 일부를 형성하도록 하는 것; 및

[0049] 전지의 방전 전위(discharging potential)가 리튬 금속에 대해 2.0 - 3.5 V에 도달하도록 허용하고, 전지의 충

전 및 방전 동안 약 3.5+ 또는 더 높은 평균 망간 원자가 상태(average manganese valence state)를 가지는 것을 포함한다.

[0050] 전지의 충전 전위는 리튬 금속에 대해 4.5 - 5.1 V에 도달하도록 허용될 수 있다. 평균 망간 원자가 상태는 전지의 충전 및 방전 동안 약 3.8+ 또는 더 높을 수 있다.

[0051] 실시예

[0052] 본 발명에 따른 용이한 1-팟 공침 합성(one-pot co-precipitation synthesis) 방법 또는 공정이 리튬-망간-풍부 금속 산화물 음극 재료 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$를 제조하기 위하여 이용되었다. Li:Mn:Ni의 화학양론적인 비율은 요구되는 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 층상 재료에 대해 고정된 상태로 유지된 반면, 침전제로서의 요소(urea)는 요구되는 화학량론적인 비율의 1.0배 로부터 1.8배로 변화되어, 각각 pH 9.0 (1.0 × 화학량론적인 요소 비율), pH 9.5 (1.2 × 화학량론적인 요소 비율), pH 10.0 (1.6 × 화학량론적인 요소 비율) 및 pH 10.5 (1.8 × 화학량론적인 요소 비율)의, pH가 서로 다른 4개의 수용액으로부터 제조되는 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 의 4개 배치(batches)를 생성하였다. 합성 절차는, 제1 비이커에서, 적절한 화학량론적인 양의 망간 초산염 4수화물(manganese acetate tetrahydrate) [$Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$] 및 니켈 초산염 4수화물(nickel acetate tetrahydrate) [$Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$]을 증류수에 용해시키는 것을 포함하였다. 리튬 수산화물(Lithium hydroxide) [$LiOH.H_2O$] 및 요소(urea) [$CO(NH_2)_2$]는, $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ 및 $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$와 별도로, 베이스 용액(base solution)을 형성하도록 제2 비이커에서 탈이온수(deionized water)에 용해되었다.

[0053] 두 비이커의 용액이 완전히 용해될 때까지 70℃에서 1000 rpm으로 교반되었다 (10분 내에 용해됨). 이어서, 70℃에서 1000 rpm으로 교반하는 동안 제1 비이커 내의 금속 이온 초산염 용액이 제2 비이커 내의 베이스 용액에 적가(dropwise)되었다. 제2 비이커 내의 수용액은 현탁된 침전물이 형성된 현탁액으로서 점차 갈색으로 변하였다. 그 다음, 현탁액은 소정 시간 동안 70℃에서 교반되었고, 그 후 100℃에서 물이 증발되었다. 모든 초산염/유기물(acetates/organics)을 연소시키기 위하여 공기 유동 용광로(air flowing furnace)에서 2시간 동안 약 600℃로(5℃ min^{-1}의 온도 상승률로) 제1 가열 단계에서 하소되된, 미세한 갈색의/불그스름한 분말이 얻어졌다. 제2 가열 단계, 즉 어닐링 단계는, 최종적으로 요구되는 결정상의 형성을 촉진하기 위하여, 약 12 시간 동안, 약 900℃의 더 높은 온도에서 수행되었다.

[0054] 물리 화학적 정보는XRD (X-ray diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법 및 Maccor 배터리 테스터 (전기 화학 정보용)를 사용하여 얻어졌다. 4개의 제조된 재료의 물리적 특성은 XRD, SEM 및 BET에 따르면 크게 다르지 않았다 (4개 재료의 XRD 패턴을 보여주는, 도 1 참조). 제조된 4개의 리튬-망간-풍부 금속 산화물은 문헌에 보고된 것들과 유사하였다. 도 1에 나타난 바와 같이, 4개의 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ 산화물에 대한 XRD 패턴은 모두 유사하며 문헌에 보고된 층상 구조(layered structure)로 색인된다(indexed). 재료는 각각의 경우에 입방 및 단사정계의 결정 구조(cubic and a monoclinic crystal structure)의 혼합물이다. 리트벨트 정제법(Rietveld refinement)은 그들의 조성물이 도 1에 도시된 바와 같이 각각 pH 9, pH 10.5, pH 9.5 및 pH 10.0을 가지는 수용액으로부터 제조된 재료에 대해 90.1%, 93.4%, 94.2% 및 94.3% 단사정계(monoclinic)임을 나타낸다.

[0055] 그러나, 이들 4개 재료의 전기 화학(electrochemistry)은 현저히 상이하였다.

[0056] 4개 음극 재료는 코인-전지(coin-cells)에 내장되었고, 2.0 V - 4.8 V의 전압 범위에서 20 mA/g의 정전류 밀도로 200 mA h g^{-1} 보다 더 많이 전달하는(delivering) 탁월한 전기 화학적 성능을 나타내었다.

[0057] 도 3에 나타난 바와 같이, 10.0의 pH를 가지는 수용액으로부터 공침에 의해 얻어진 음극 재료는 20 mA/g 전류 밀도에서 266 mA h g^{-1}의 초기 높은 방전 용량을 전달하였고 50 사이클 후 50 mA/g에서 220 mA h g^{-1}보다 높은 방전 용량을 유지하였다.

[0058] 4개의 음극 재료 모두 4.8V의 높은 전위를 시작할 때 우수한 안정성을 나타냈다. 이들 재료들은 20 mA/g에서 >4.5V인 전위에서 높은 방전 용량을 나타냈다. 제1 방전 사이클에서, 4개의 음극 재료 모두 Li_2MnO_3 계 복합재(Li_2MnO_3 based composites)에 대해 예상된 바와 같이 용량 손실을 입었고, 이들 타입의 복합 재료를 연구하는 다른 그룹에 의해 보고된 결과와 유사하였다. 초기 사이클 동안의 큰 용량 손실은 Li_2MnO_3 성분의 활성화 동안

Li_2O의 완전한 손실과 관련이 있는 것으로 다른 이들에 의해 보고되었다. 모든 전극은 4.4 V 보다 낮은 슬로핑 전압 프로파일(sloping voltage profile)을 보였고, 제1 충전 공정 동안 4.5 V 부근의 비교적 긴 정체기(plateau)가 이어졌다. 슬로핑 전압 프로파일은 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 성분에서 Ni^{2+}의 Ni^{4+} 이온으로의 산화에 기인할 수 있으며, 4.5 V 정체기 전압 프로파일(plateau voltage profile)은 Li^+ 이온 및 산소 (Li_2O)의 동시에 일어나는 불가역적 제거로부터 유발된다.

[0059] 본 발명의 공정은 우수한 성능을 가지는 재료를 제조하였다; 그 결과는 도 2에 나타난 바와 같이 10.0의 pH를 가지는 수용액으로 제조된 음극 재료가 각각 373 mA h g^{-1} 및 266 mA h g^{-1}의 최고 초기 충전 및 방전 용량을 가진 것을 보여주었다.

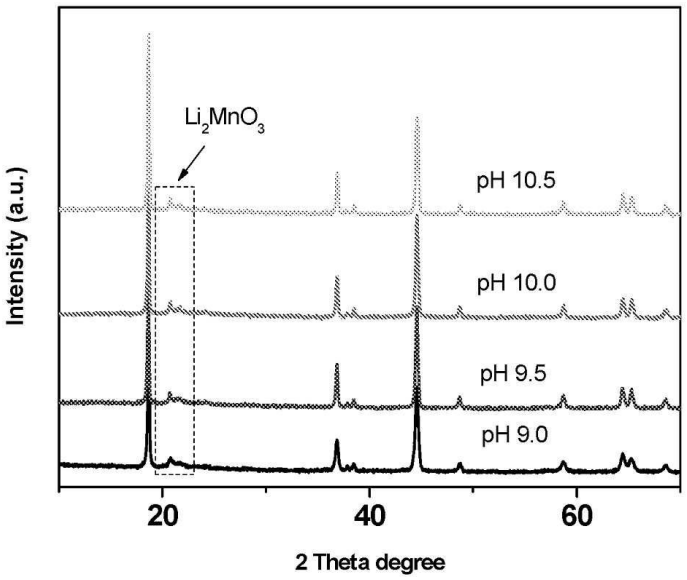
[0060] 도 3은 다양한 음극 재료로 만들어진 전지가 모두 200 mA h g^{-1}을 넘어서 달성했음을 보여준다. 본 전지는 또한 30 사이클 후 20 mA/g에서 약 95% 용량 보유로 우수한 용량 보유 특성을 나타냈다(도 4 참조). 도 3에서 전류 밀도가 증가함에 따라 용량이 꾸준히 감소하는 것이 명백하다. 9.5의 pH 또는 10.0의 pH를 가지는 수용액으로부터 제조된 재료는 100 mA/g 전류 밀도로 충전된 경우에도 > 200 mA h g^{-1} 용량을 추가로 전달하였고, 음극 재료는 더 높은 전류 밀도에서도 안정적인 용량을 전달하였다.

[0061] 제조된 모든 4개의 균질의 리튬-망간-풍부 금속 산화물 음극 재료는 높은 전위에서 꾸준한 사이클링 그리고 우수한 속도 성능을 나타내었으며, 이들이 고용량 리튬-이온 배터리 어플리케이션(applications)에 사용하기 위한 후보임을 보증하는 것을 암시한다.

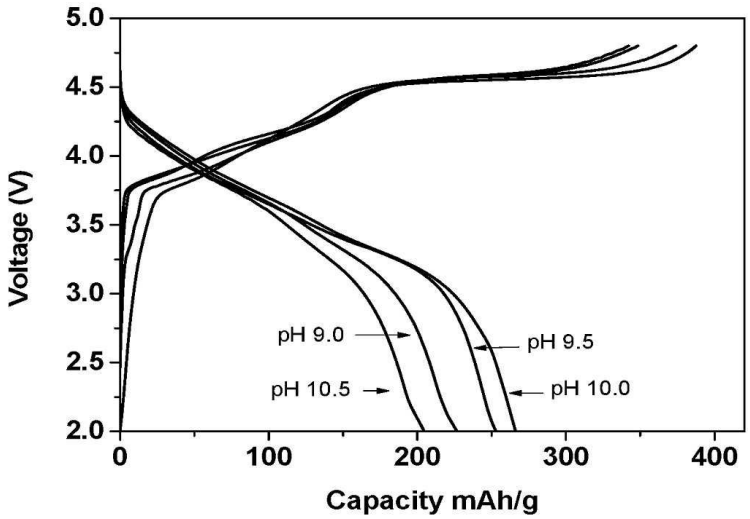
[0062] 용이한 1-포트 공침 합성 방법(one-pot co-precipitation synthesis method)으로 묘사될 수 있는 본 발명의 방법은, 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 또는 리튬-망간-풍부 층상 산화물 음극 재료 전구체를 제조하기 위하여 사용될 수 있다. 유리하게도, 본 공정은 신속하고 요소(urea)와 같은 비싸지 않은 침전제를 사용하는데, 이러한 침전제는 상이한 전기 화학 특성을 가지는 음극 재료를 제조하기 위해 다양한 비율로 사용될 수 있다. 제시된 바와 같이, 본 발명의 적어도 하나의 실시예에서, 여과 및 세척의 필요성이 방지되어, 잠재적으로 물을 절약할 수 있다.

도면

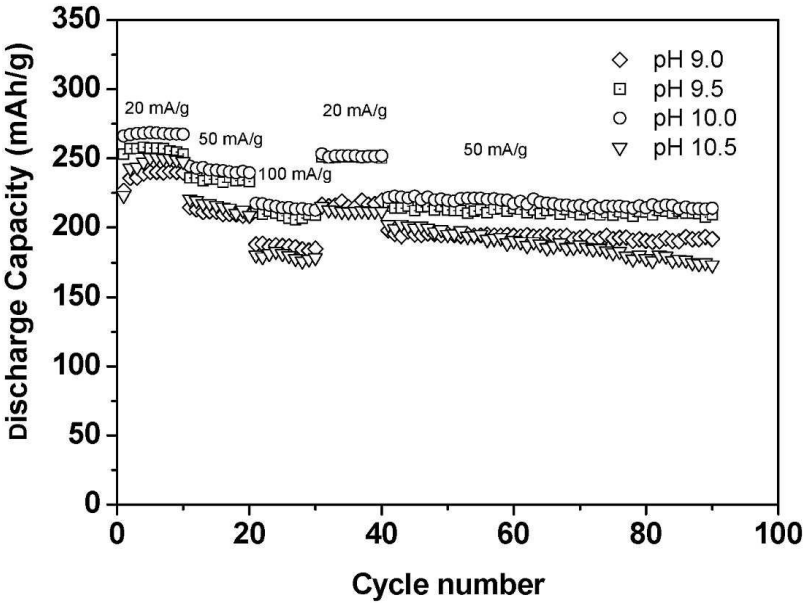
도면1



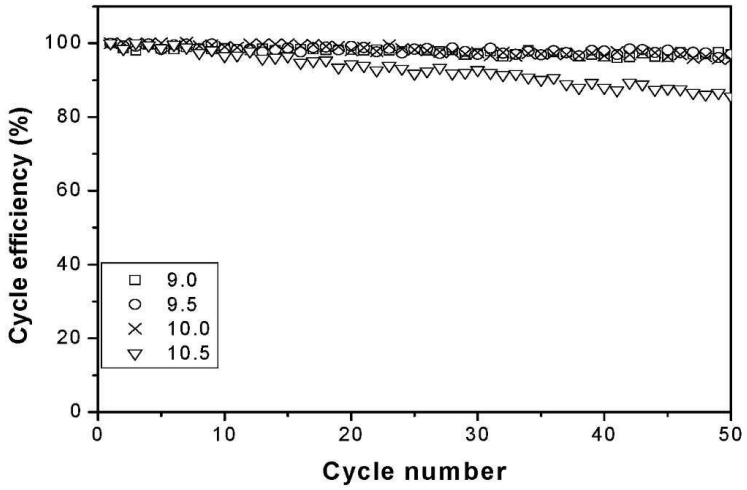
도면2


Voltage (V)
Capacity mAh/g
pH 9.0
pH 9.5
pH 10.5
pH 10.0

도면3


Discharge Capacity (mAh/g)
Cycle number
20 mA/g
50 mA/g
100 mA/g
20 mA/g
50 mA/g
pH 9.0
pH 9.5
pH 10.0
pH 10.5

도면4


Cycle efficiency (%)
Cycle number
9.0
9.5
10.0
10.5
0
20
40
60
80
100
0
10
20
30
40
50