(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월28일
(11) 등록번호 10-1711221
(24) 등록일자 2017년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/02* (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-7012890
(22) 출원일자(국제) 2009년11월23일
심사청구일자 2014년07월30일
(85) 번역문제출일자 2011년06월03일
(65) 공개번호 10-2011-0097811
(43) 공개일자 2011년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/SG2009/000441
(87) 국제공개번호 WO 2010/059134
국제공개일자 2010년05월27일
(30) 우선권주장
61/200,057 2008년11월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000149995 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
내셔널 유니버시티 오브 싱가포르
싱가포르 119077 로우어 켄트 리지 로드 21
(72) 발명자
루,리
싱가포르 119077 로우어 켄트 리지 로드 21 싱가포르 국립대학교 기계공학부
라이, 만온
싱가포르 119077 로우어 켄트 리지 로드 21 싱가포르 국립대학교 기계공학부
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 티앤아이

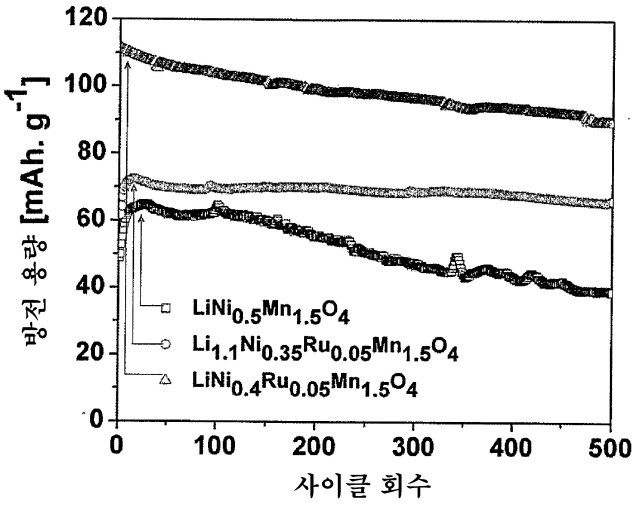
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 **높은 전류밀도에서 향상된 사이클 성능을 갖는 전지의 양극 재료**

(57) 요 약

루테늄 및 선택적으로 전이금속으로 도핑된 리튬화된 망간 산화물로부터 제조되는 전지의 양극 터미널로의 사용을 위한 재료 및 그것의 합성을 위한 방법. 상기 재료는 높은 전류 밀도(1470mA/g 및 그보다 높은 전류 밀도)에서 향상된 전도도 및 사이클 성능을 나타내며, 높은 전류 밀도에서의 우수한 사이클 성능 및 그의 상대적으로 큰 용량으로 인하여 하이브리드 운송기 및 다른 전기적 장치로 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자

왕, 하이롱

싱가포르 119077 로우어 켄트 리지 로드 21 싱가포르 국립대학교 기계공학부

샤, 후이

싱가포르 119077 로우어 켄트 리지 로드 21 싱가포르 국립대학교 기계공학부

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 터미널 및 제2 터미널을 포함하는 전지로서, 상기 제1 터미널은 루테늄으로 도핑된 리튬화된 망간 산화물을 포함하고, 상기 리튬화된 망간 산화물은 리튬, 망간 및 니켈(Ni)을 포함하며; 상기 루테늄은 상기 니켈(Ni)을 위한 자리, 상기 결정 구조 내 리튬을 위한 자리, 및 상기 니켈(Ni)의 자리 및 상기 리튬을 위한 자리 중 하나에 위치하고; 상기 루테늄 함량은 도핑 후 총 이온 함량이 전하 중성의 결과가 되도록 선택되며; 스피넬 결정 구조를 가지는 전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에서, 상기 루테늄은 $LiRu_xNi_{0.5-(cx/2)}Mn_{1.5}O_4$, 여기서 x는 0.0001 내지 1/C 범위 내 숫자이고, C는 루테늄 배위인 식을 갖는 결정 구조 내에서 니켈 자리에 위치하는 전지.

청구항 6

제1항에서, 상기 루테늄은 $Li_{1-cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, 여기서 x는 0.0001 내지 0.5/C 범위 내 수이고, C는 루테늄 배위인 식을 갖는 결정 구조 내에서 리튬 자리에 위치하는 전지.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에서, 상기 루테늄은 Ni 원자를 부분적으로 대체하는 전지.

청구항 9

제1항에서, 상기 루테늄은 리튬 원자를 부분적으로 대체하는 전지.

청구항 10

제1항에서, 상기 루테늄은 리튬 원자를 부분적으로 대체하고 Ni 원자를 부분적으로 대체하는 전지.

청구항 11

스피넬 결정 구조를 갖는 루테늄 도핑된 리튬화된 망간 산화물 재료의 합성을 위한 공정으로,

리튬 화합물, 니켈(Ni) 화합물, 망간 화합물 및 루테늄 화합물을 혼합하여 혼합물을 얻고;

상기 혼합물을 하소(calcining)하고; 및

상기 하소된 혼합물을 열처리(firing) 하는 것을 포함하며,

상기 화합물의 양은 루테늄 도핑된 리튬화된 망간 산화물이 중성의 전하가 되도록 선택되는 것을 특징으로 하는 공정.

청구항 12

제11항에서, 상기 리튬 화합물은 Li_2O_3, Li_2O, LiOH 및 리튬과 적어도 다른 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 공정.

청구항 13

제11항에서, 상기 니켈(Ni) 화합물은 NiO, $NiCO_3$, $Ni(OH)_2$ 및 니켈과 적어도 다른 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 공정.

청구항 14

제11항에서, 상기 망간 화합물은 MnO_2, $Mn(OH)_4$ 및 망간과 적어도 다른 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 공정.

청구항 15

제11항에서, 상기 루테늄 화합물은 RuO_2 또는 루테늄과 적어도 다른 원소를 포함하는 화합물인 공정.

청구항 16

제11항에서, 상기 하소 및 상기 열처리는 상기 혼합물의 간헐적인 분쇄와 함께 수행되는 공정.

청구항 17

제11항에서, 상기 하소는 200-700℃ 범위의 온도에서 1 내지 50 시간 범위의 기간 동안 수행되는 공정.

청구항 18

제11항에서, 상기 열처리는 600-1400℃ 범위의 온도에서 1 내지 50 시간 범위의 기간 동안 수행되는 공정.

청구항 19

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 전지의 양극 재료, 더욱 상세히는 높은 작동 전압 및 높은 전류밀도에서 양극 재료의 사이클 성능을 향상시키기 위해 리튬 이온 및 리튬 충방전 전지의 양극 터미널로 사용되는 스피넬 결정 구조를 갖는 루테늄(Ru) 도핑된 리튬화된 망간 산화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 높은 리튬 함량의 전지는 현대 생활에서 전기화학적 파워 소스로서 광범위하게 사용되고 있다. 리튬 전지에는 두 타입, 즉 1차 리튬 전지 및 2차 리튬 전지가 있다. 리튬-이온 이차 전지는 휴대폰, 랩탑 및 다른 현대의 기기들에서 널리 사용되어 왔다.

[0003] 전형적인 충방전 리튬 이온 전지의 양극은 예를들어 탄소가 음극 물질로 사용될 때 높은 전압 차이에서 가역적으로 리튬을 삽입/탈리 시킬 수 있는 전이 금속 산화물 재료를 사용한다. 1990년 대에 Sony Corporation에 의해 소개된 최초의 상업적 리튬-이온 전지는 양극 재료로서 $LiCoO_2$를 사용하였고, 이것은 90%를 넘는 리튬-이온 전지에서 사용되었다. $LiCoO_2$는 잘-정돈된 적층 결정 구조로, 용이하게 제조되고, 빠른 그리고 가역적인 리튬 삽입이 가능하다. 그러나, $LiCoO_2$는 열악한 열적 안정성을 갖고, 독성이며, 전지가 안정적이고, 경제적이며, 친환경적인 동시에 우수한 성능을 갖출 것이 요구되는 전기적 및 하이브리드 운송기와 같은 큰 사이즈의 전지 응용

에는 적합하지 않다.

[0004] 적층 구조의 $LiCoO_2$를 대체하기 위하여, 다른 양극 재료가 오랜 세월동안 개발되어 왔다. 이러한 다른 양극 재료는 스피넬 결정구조를 갖는 양극 재료와 올리빈 결정 구조를 갖는 양극 재료로 나뉘어질 수 있다. 올리빈 결정구조를 갖는 전형적인 양극 재료의 예로서, $LiFePO_4$는 약 170mAh/g의 높은 이론적 용량을 가지며, 낮는 비용 및 비독성이다. 그러나, 이러한 타입의 양극 재료는 전기 전도도가 나빠, 예로서 하이브리드 운송기와 같은 높은 충전/방전 속도 적용에서 그것의 사용이 제한된다. 올리빈 리튬-기반의 양극 재료의 전도도를 향상시키기 위한 많은 방안이 연구되어 왔다. 예로서, $LiFePO_4$ 입자가 얇은 탄소층으로 코팅되거나 어떤 금속 양이온으로 도핑되어 왔으며, 나노 사이즈의 양극 입자가 합성되었다. 이러한 방법은 전기 전도도를 향상시켜왔다.

[0005] 스피넬 결정 구조를 가지는 망간 산화물은 코발트에 비해 더 낮은 비용 및 더 낮은 독성을 제공하고, 과충전되었을 때 더 안전한 것으로 보여져 왔다. 스피넬 결정 구조를 갖는 가장 쉽게 제조되는 리튬화된 망간 산화물은 $LiMn_2O_4$이다. $LiMn_2O_4$는 리튬 확산을 가능하게 하는 3차원 채널을 포함한다. 리튬화된 망간 산화물은 높은 작동 전압(약 4.2V)를 가지지만, $LiCoO_2$에 비해 더 낮은 용량 및 리튬 삽입/탈리 과정에서 J-T 뒤틀림으로 인하여 낮은 안정성을 갖는다. 그 특성을 향상시키기 위하여, $LiMn_2O_4$는 Cr, Ni 및 Cu와 같은 전이금속으로 도핑되어 왔으며, 그중에서 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$는 더 높은 작동 전압(약 4.5~4.7V), 더 큰 용량(약 147mAh/g) 및 약 147mA/g의 상대적으로 높은 전류 밀도 아래 상대적으로 우수한 사이클 성능을 나타낸다. 리튬 확산을 더 용이하게 하기 위해 나노 사이즈의 리튬화된 니켈 망간 산화물 입자를 합성하고, 그것의 구조적 안정성 및 전도도를 향상시키기 위해 리튬화된 니켈 망간 산화물을 금속 양이온으로 도핑함으로써 높은 전류 밀도에서 리튬화된 니켈 망간 산화물의 전기화학적 성능을 더욱 최적화하기 위한 많은 노력이 이루어져왔다. 그러나, 이러한 향상은 하이브리드 운송기에 적합한 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 구조적 안정성 및 전도도를 부여하는데 그리 효과적이지 못해왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$는 특히 하이브리드 운송기를 위해 높은 작동 전압을 요구하는 적용에 전망있는 양극 재료이다. 그러나, 높은 전류밀도에서 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 사이클 성능은 그것의 구조 불안정성 및 제한된 전도도로 인하여 열악하다. 본 발명은 일 면으로서 Ru 도핑으로 높은 전류밀도에서 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 사이클 특성을 향상시키는 방법을 유리하게 제공한다.

[0007] 본 발명의 목적은 전지에서의 사용을 위해 신규한 양극 재료를 개발하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 높은 전류밀도에서 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 Ru 도핑된 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 양극 재료 분말을 생산하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따르는 신규한 재료의 일 예는 스피넬 구조를 갖는 루테늄(Ru) 도핑된 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 양극 재료를 개발하는 것이다. Ru는 +2에서 +8까지 확대되는 큰(large) 산화 상태를 갖는 금속이다.

[0009] 본 발명에 따르는 전지는 제1 터미널 및 제2 터미널을 포함하고, 상기 제1 터미널은 루테늄으로 도핑된 리튬화된 망간 산화물로부터 제조되고, 상기 리튬화된 망간 산화물은 리튬 및 망간을 포함하고, 스피넬 결정 구조를 갖는 것이다. 바람직한 형태에서, 상기 루테늄 도핑된 리튬화된 망간 산화물은 추가적으로 Cr, Ni, Cu로 이루어지는 그룹에서 선택될 수 있는 전이 금속을 포함한다. 상기 루테늄은 결정 구조 내 상기 전이금속을 위한 자리, 결정 구조 내 상기 리튬을 위한 자리, 및 결정 구조 내 상기 전이 금속을 위한 자리 및 상기 리튬을 위한 자리 중 한 곳에 위치할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 루테늄은 2^+ 내지 8^+의 배위를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 재료는 높은 전류 밀도(1470mA/g 및 그보다 높은 전류 밀도)에서 향상된 전도도 및 사이클 성능을 나타내며, 높은 전류 밀도에서의 우수한 사이클 성능 및 그의 상대적으로 큰 용량으로 인하여 하이브리드 운송기 및 다른 전기적 장치로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도1a는 하소 및 열처리 공정 전 Ru 도핑된 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 분말 시스템의 x-ray 회절(XRD) 스펙트럼이다.

도1b는 하소 및 열처리 공정 후 Ru 도핑된 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 분말 시스템의 x-ray 회절(XRD) 스펙트럼이다.

도2a-2c는 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (도2a), $Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ (도2b), $LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ (도2c)의 주사전자현미경(SEM) 결과를 보여준다.

도3은 다른 온도에서 측정된 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 및 $Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 의 전기 전도도에 관련된 데이터를 보여준다.

도4는 높은 전류밀도 1470mA/g에서 충전/방전되는 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 및 $LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$의 용량 보존에 관련된 데이터를 보여준다.

도5는 29.4mA/g(0.2C)에서 충전되고, 다른 전류밀도에서 방전되는 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 및 $LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$의 레이트 용량에 관련된 데이터를 보여준다.

도6a-6b는 800℃에서 15시간 동안 및 1000℃에서 2시간 동안 소성된 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(도6a) 및 $Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ (도6b) 펠렛의 -20℃ 내지 40℃ Nyquist 플롯의 비교를 보여준다.

도7은 전기 전도도가 Ru 농도의 증가와 함께 증가하는 것을 보여주는 전기 전도도 측정에 관련된 데이터를 나타낸다.

도8은 높은 전류 밀도 1470mA/g에서 충전/방전되는 $Li_{0.88}Ru_{0.03}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 의 용량 보존에 관련된 데이터를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 일 실시예에서, 니켈이 전이 금속이고, 루테늄은 $Li[Li_{(c-2)x}Ru_xNi_{0.5-(c-1)x}]Mn_{1.5}O_4$, 여기서 x는 0.0001 내지 0.5/(C-1) 범위 내 수이고, C는 루테늄 배위인 식을 갖는 결정 구조 내에서 니켈 자리에 위치한다. 이에 따라, 배위 4^+의 루테늄에서 x는 0.0001 내지 0.1666의 범위 내일 수 있다.

[0013] 다른 실시예에서, 니켈이 전이 금속이고, 루테늄은 $Li_{1-cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, 여기서 x는 0.0001 내지 0.5/C 범위 내 수이고, C는 루테늄 배위인 식을 갖는 결정 구조 내에서 리튬 자리에 위치한다. 이에 따라, 배위 4^+의 루테늄에서 x는 0.0001 내지 0.125의 범위 내일 수 있다.

[0014] 또 다른 실시예에서, 니켈이 전이 금속이고, 루테늄은 $LiRu_xNi_{0.5-(cx/2)}Mn_{1.5}O_4$, 여기서 x는 0.0001 내지 1/C 범위 내 숫자이고, C는 루테늄 배위인 식을 갖는 결정 구조 내에서 니켈 자리에 위치한다. 이에 따라, 배위 4^+의 루테늄에서 x는 0.0001 내지 0.25의 범위 내일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르는 재료의 합성을 위한 공정은 혼합물을 얻기 위한 리튬 화합물, 전이 금속 화합물, 망간 화합물 및 루테늄 화합물의 혼합; 상기 혼합물의 하소(calcining); 및 상기 하소된 혼합물의 열처리(firing)를 포함한다. 상기 리튬 화합물은 Li_2CO_3, Li_2O 및 LiOH로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있고, 상기 전이 금속 화합물은 NiO, $NiCO_3$ 및 $Ni(OH)_2$로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있고, 상기 망간 화합물은 MnO_2 및 $Mn(OH)_4$로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있으며, 상기 루테늄 화합물은 RuO_2이다. 각 화합물의 양은 루테늄 도핑된 리튬화된 망간 산화물이 중성 전하가 되도록 선택된다. 상기 하소는 200-700℃ 범위 내의 하소 온도에서 1 내지 50 시간 범위 내의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리는 600-1400℃ 범위 내의 열처리 온도에서 1 내지 50 시간 범위 내의 시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 하소 및 열처리는 상기 혼합물의 간헐적인 분쇄와 함께 수행될 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 형태 및 장점은 첨부된 도면을 참조로 하는 발명에 대한 하기의 기술로부터 명확해질 것이다.

[0017] 통상적으로 전지는 제1 터미널(즉, 양극) 및 제2 터미널(즉, 음극)을 포함한다. 본 발명에 따르면, 상기 전지의

제1 양극은 스피넬 결정 구조를 갖는 루테늄으로 도핑된 리튬화된 망간 산화물($LiMn_2O_4$)로부터 제조된다. 본 발명의 리튬화된 망간 산화물은 바람직하게 전이금속, 예를들면 크롬(Cr), 니켈(Ni) 또는 구리(Cu)로 도핑되고, 그 안에서 루테늄 원자는 결정 구조 내 리튬 원자로 채워질 위치(즉, 일부 리튬 원자의 대체), 결정 구조 내 전이 금속으로 채워질 위치(즉, 일부 전이 금속의 대체) 또는 리튬 원자로 채워질 위치 및 전이금속으로 채워질 위치(즉, 일부 리튬 원자의 대체 및 일부 전이금속의 대체)에 자리한다. 따라서, 일 실시예에서, 니켈이 전이금속으로 사용되고, 루테늄은 결정 구조 내 리튬 위치, 리튬화된 망간 산화물의 결정 구조 내 니켈 위치 또는 양자 모두를 채울 수 있다. 본 발명에서 사용되는 루테늄은 2^+ 내지 8^+의 배위를 가질 수 있다.

[0018] $Li[Li_{(c-2)x}Ru_xNi_{0.5-(c-1)x}]Mn_{1.5}O_4$ (식 1)은 본 발명에 따른 일 재료 시스템에 대한 식으로, x는 0.0001 내지 0.5/(C-1)의 수이고, C는 루테늄의 배위이다. 이 재료 시스템에서 상기 루테늄 함량은 도핑 후 총 이온 함량이 전하 중성의 결과가 되도록 선택되어야 한다는 점에 주목한다. 따라서, 배위 4^+의 루테늄에 대하여, x는 0.0001 내지 0.1666의 범위 내일 수 있고, 상기 식은 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 으로 재작성될 수 있다. 식 1에 따른 재료 시스템 내에서, 니켈 원자는 부분적으로 루테늄에 의해 및 부분적으로 리튬 원자에 의해 대체된다.

[0019] $LiRu_xNi_{0.5-(cx/2)}Mn_{1.5}O_4$ (식 2)는 루테늄이 결정 구조 내 니켈 원자를 대체하는 재료 시스템의 또 다른 식이다. 식 2에서, x는 0.0001 내지 1/C 범위 내 수이고, C는 루테늄의 배위이다. 따라서, 배위 4^+의 루테늄에 대하여, x는 0.0001 내지 0.25 일 수 있다. 이 예에서, 루테늄은 재료 시스템 내 니켈 이온을 부분적으로 대체한다.

[0020] $Li_{1-cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (식 3)은 루테늄이 결정 구조 내 리튬을 부분적으로 대체하는 재료 시스템의 식이다. 식 3에서, x는 0.0001 내지 0.5/C 범위 내 수이고, C는 루테늄의 배위이다. 따라서, 배위 4^+의 루테늄에 대하여, x는 0.0001 내지 0.125 일 수 있다.

[0021] 상기 언급된 각 예에서 니켈 또는 리튬의 함량은 상기 루테늄 함량에 따라 달라진다는 점에 주목한다. 그러나, 망간 산화물 함량은 변하지 않는다. 따라서, 각 식은 $(A)Mn_{1.5}O_4$, 여기서 A는 $Li_{1+(c-2)x}Ru_xNi_{0.5-(c-1)x}$, $LiRu_xNi_{0.5-(cx/2)}$ 및 $Li_{1-cx}Ru_xN_{0.5}$ 중 하나이다. 상기 기재된 예들은 일반식 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 갖는 스피넬 결정 구조를 기본으로 하며, 어떤 경우 O_4는 $O_{(4-a)}$일 수 있고, 여기서 a는 0보다 크고 Mn 및 Ni은 4^+ 및 2^+의 배위를 갖지 않는다는 점에 주목한다. 따라서, 화합물은 $Mn_{(1.5-b)}$ 및 $Ni_{(0.5-c)}$를 포함할 수 있으며, 여기서 b 및 c는 0보다 큰 수이다. 본 기술분야에서 숙련된 자는 Mn 및/또는 Ni 함량이 변할 때, 화합물의 화학적 조성을 나타내는 식도 따라서 변해야 하며, 반드시 여기 예로서 개시된 식들에 따르지 않을 수 있음을 이해할 것이다.

[0022] 본 발명에 따르는 재료의 합성을 위한 방법은 혼합물을 얻기 위하여 리튬 화합물, 니켈 화합물, 망간 화합물 및 루테늄 화합물의 혼합; 상기 혼합물의 하소(calcining); 및 상기 하소된 혼합물의 열처리(firing)를 포함한다. 상기 하소 및 열처리는 간헐적으로 멈추어지고, 상기 혼합물이 분쇄된다. 상기 리튬 화합물은 Li_2O_3, Li_2O 및 LiOH로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있고, 상기 니켈 화합물은 NiO, $NiCO_3$ 및 $Ni(OH)_2$ 또는 다른 Ni 함유 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 상기 망간 화합물은 MnO_2 및 $Mn(OH)_4$ 또는 다른 Mn 함유 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 루테늄 화합물은 RuO_2 또는 다른 Ru 함유 화합물이다. 상기 하소는 200-700℃ 범위의 하소 온도에서 1 내지 50 시간 동안 수행될 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 혼합물은 2시간 동안 하소된다. 열처리는 600-1400℃ 범위의 열처리 온도에서 1 내지 50시간 동안 수행될 수 있다. 이러한 변수들은 전구체 재료가 결정화되고 성장하여 결정화된 양극 재료를 잘 형성하기에 충분한 열 에너지 및 시간을 제공하여야 한다.

[0023] 루테늄 함량은 도핑의 경우에도 재료가 중성 전하일 수 있도록 선택되어야 함이 주목된다.

[0024] 혼합물을 위한 화합물들은 바람직하게 금속 산화물이지만 다른 화합물일 수 있음에 주목한다. 나아가, 상기 혼합은 볼 밀링, 공침(co-precipitation), 졸-겔 또는 페치니 프로세스(Pechini process)에 의해 수행될 수 있으며, 상기 혼합은 균일하게 분산된 분말을 형성하기에 충분한 시간 동안 수행된다. 다음으로, 예로서, 상기 금속 산화물 전구체/화합물은 루테늄 양이온의 산화물과 함께 처음으로 혼합될 수 있다. 어느 정도의 균일도(homogeneity)에 도달하기 위해 상기 혼합물은 바람직하게 약 1 내지 3 시간동안 갈아지거나, 또는 대안적으로, 1 내지 24 시간 동안 일정한 스터링 하에서 적합한 용매에 용해된다. 모든 전구체는 적어도 어느 정도의 균일성에 도달하기 위하여 바람직하게 적어도 1시간 동안 볼밀(ball milled)되거나 적어도 1시간 동안 균일한 스터링

하에서 용액 내 용해된다.

[0025] 전구체/화합물의 조성을 변화시키는 것과 별도로, 분말의 특성 및 질은 하소 온도, 소성 온도(sintering temperature) 및 휴지 시간(dwell time) 등의 공정 변수를 변화시킴에 따라 달라질 수 있다. 이러한 변수들은 최적의 성능에 도달하기 위해 유리하게 조절된다.

[0026] 실시예

[0027] 하기 예들은 본 발명의 실시예를 보여주는 것일 뿐 어느 경우에든 본 발명에 대한 한정으로 이해되어서는 안된다.

[0028] **실시예 1: Ni 위치에 도핑된 Ru- 식 1 및 식 2 시스템**

[0029] 본 실시예에서, C는 4^+으로, 상기 식은 루테늄 함량의 관점에서 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$(식 1) 및 $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$(식 2)으로 재작성될 수 있다. $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 시스템(식 1) 및 $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$ 시스템(식 2)의 경우에, Ru의 함량은 0.05(x=0.05)이다. LiOH, NiO, MnO_2 및 RuO_2의 화학양론적 양이 대응되는 식 1 및 식 2에 따라 각각 혼합되었다. 상기 혼합물은 분말 혼합물을 형성하기 위하여 120분 동안 제1차 볼밀되었다. 볼밀 후에 하소가 650℃에서 3,000분 동안 수행되었다. $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$의 형성이 관찰되었다. 도1a 및 1b는 고체상 반응 전 및 후의 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 분말 시스템의 x-ray 회절(XRD) 스펙트럼을 보여준다. 도1a는 NiO, MnO_2 및 RuO_2 회절 피크가 보여지는 볼밀된 분말 혼합물 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 고체상 반응 후에 순수 NiO, MnO_2 및 RuO_2 회절 피크가 사라지고, 새로운 스피넬 타입의 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 상이 관찰되었다. $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 및 $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$의 미세구조가 도2a, 2b 및 2c에 보여진다. 도2a-2c에서 보여지는 바와 같이, $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 은 동일한 합성 조건으로 상대적으로 작은 분말 사이즈에 도달된다. $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 및 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 의 전도도는 도3에 보여진다. 실온에서 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 의 전기적 전도도는 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 약 8배이며, 테스트된 온도의 총 범위내에서 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 의 전기적 전도도는 항상 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 것보다 수 배 높다. 이러한 세가지 양극 재료의 1470mA/g에서의 사이클 성능이 도 4에 보여진다. $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 는 수회 사이클 후에 약 70mAh/g의 최대 용량에 도달하며, 그 용량은 500 사이클 후 변화없이 거의 일정하게 유지된다; 반면, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 시스템은 약 65mAh/g의 최대 용량에 도달하고, 500 사이클 후에 40mAh/g로 급격하게 감소한다. $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$는 111mAh/g의 가장 높은 용량을 낼 수 있다. 이 세 가지 재료 시스템의 레이트 용량(rate capacity)은 도 5에 플롯팅 되어 있고, 여기서 상기 세 시스템은 동일한 충전 속도(rate)로, 그러나 다른 방전 속도(rate)로 사이클되었다. 모든 시스템에 대한 용량은 충전 속도가 0.5C 미만일 때 동일하지만, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$의 레이트 용량은 높은 충전 속도에서 급격하게 감소한다. 이는 Ru 도핑된 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 는 도핑되지 않은 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$에 비해 낮은 저항을 가짐을 보여준다(도 6). 도 7은 DC 분극화(polarization)를 사용한 전기 전도도 측정을 보여준다. 상기 측정은 전기 전도도가 Ru 농도의 증가와 함께 증가함을 보여준다.

[0030] **실시예 2: Li 위치에 도핑된 Ru- 식 3 시스템**

[0031] 본 실시예에서, 루테늄은 리튬 이온 사이트에 도핑되어 일부 리튬 이온 결함의 형성을 가져온다. LiOH, NiO, MnO_2 및 RuO_2의 화학양론적 양이 대응하는 식 3에 따라 혼합되었다. 상기 혼합물은 분말 혼합물을 형성하기 위하여 120분 동안 제1차 볼밀되었다. 볼밀 후에 하소가 650℃에서 3,000분 동안 수행되었다. 루테늄 이온에 의한 리튬 이온의 일부 대체로 인하여, 낮은 충전 및 방전 속도에서 상기 용량이 약간 감소한다. 그러나, 10C의 높은 충전 및 방전 속도(1470mA/g)에서, 그 용량은 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 의 것보다 높다(도8). 추가적으로, 10C 속도에서 거의 용량 감퇴가 없다.

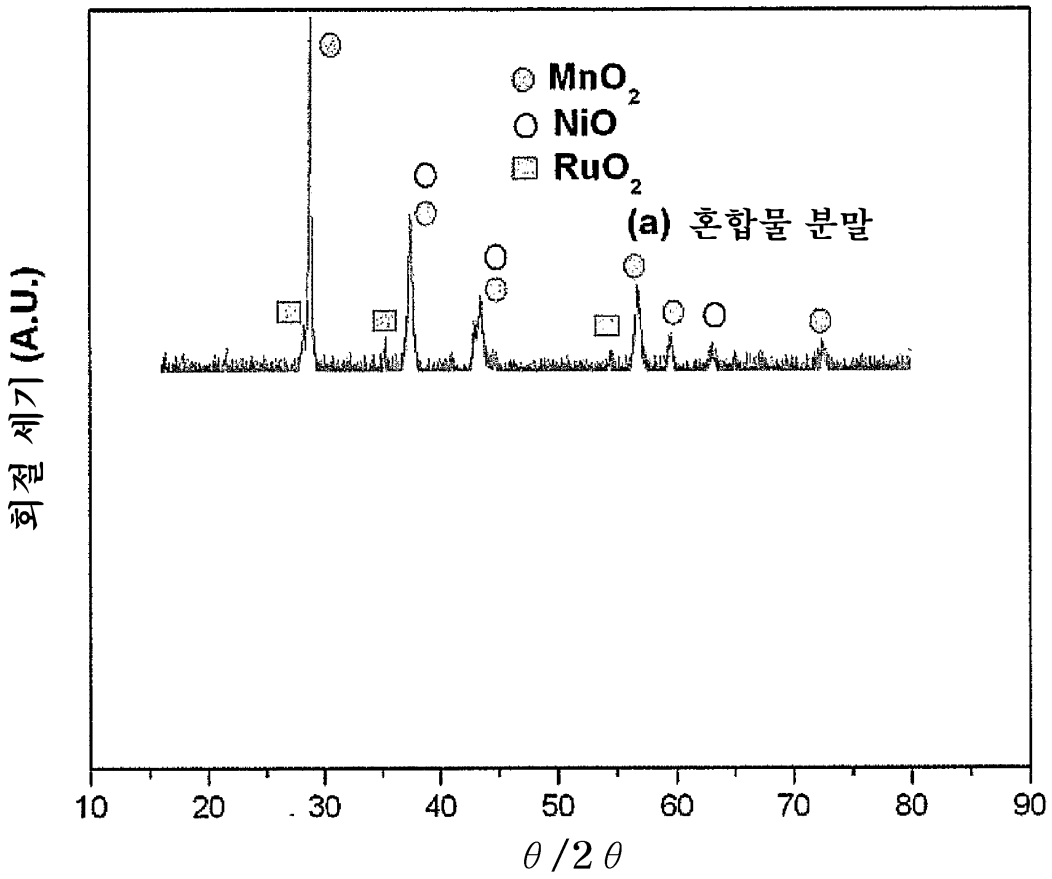
[0032] 상기 예들은 재료 시스템을 바탕으로 하는 리튬화된 니켈 망간 산화물과 관련되어 있지만, 본 기술 분야의 숙련자는 본 발명의 원리는 또한 루테늄 도핑이 적용되는 다른 양극 재료 시스템에 적용될 수 있음을 인식할 것이다.

[0033] 본 발명이 그것의 특정한 실시예에 관련되어 기술되었으나, 많은 다른 변형 및 수정 및 다른 사용은 본 기술분야의 숙련자들에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 여기 특정 기재에 한정되는 것이 아니라 첨부된 청구항에

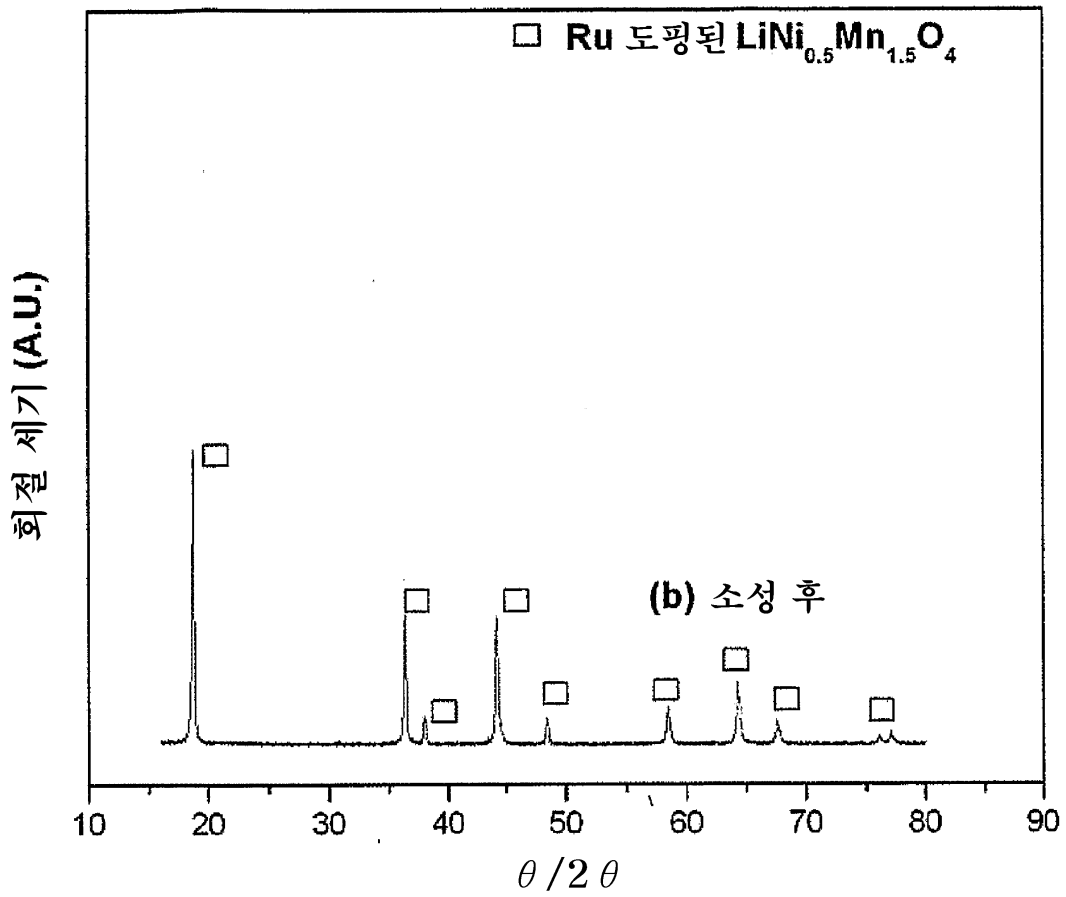
의해 한정된다.

도면

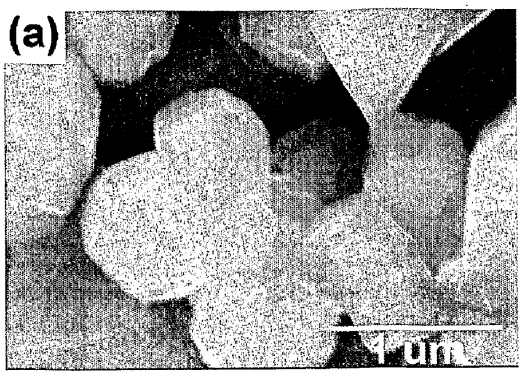
도면1a



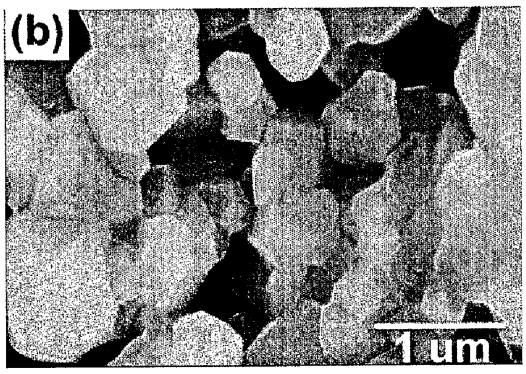
도면1b


□ Ru 도핑된 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$
(b) 소성 후
회절 세기 (A.U.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
θ /2 θ

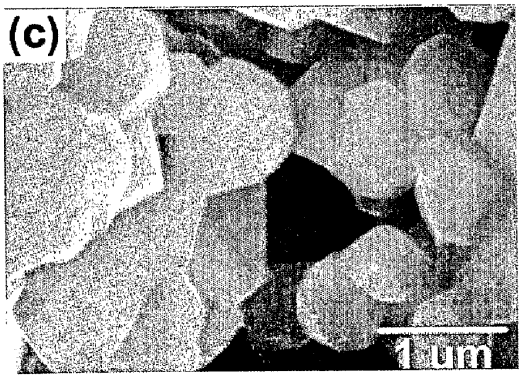
도면2a


(a)
1 um

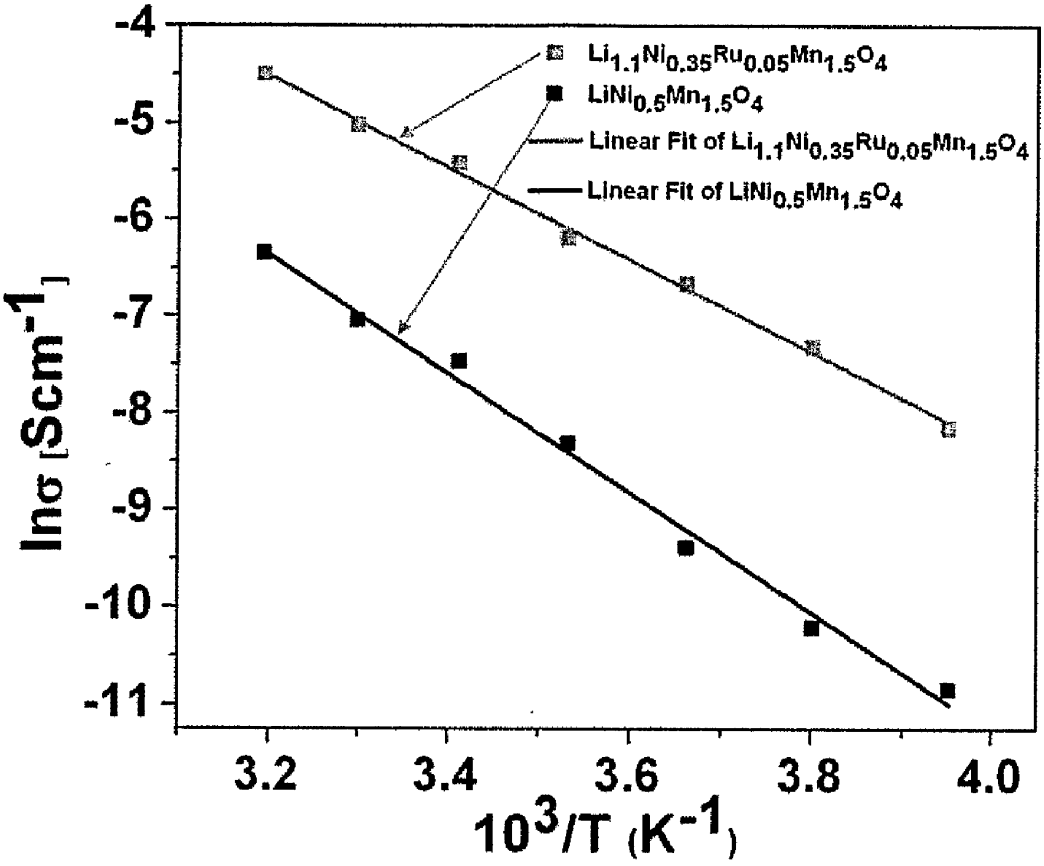
도면2b



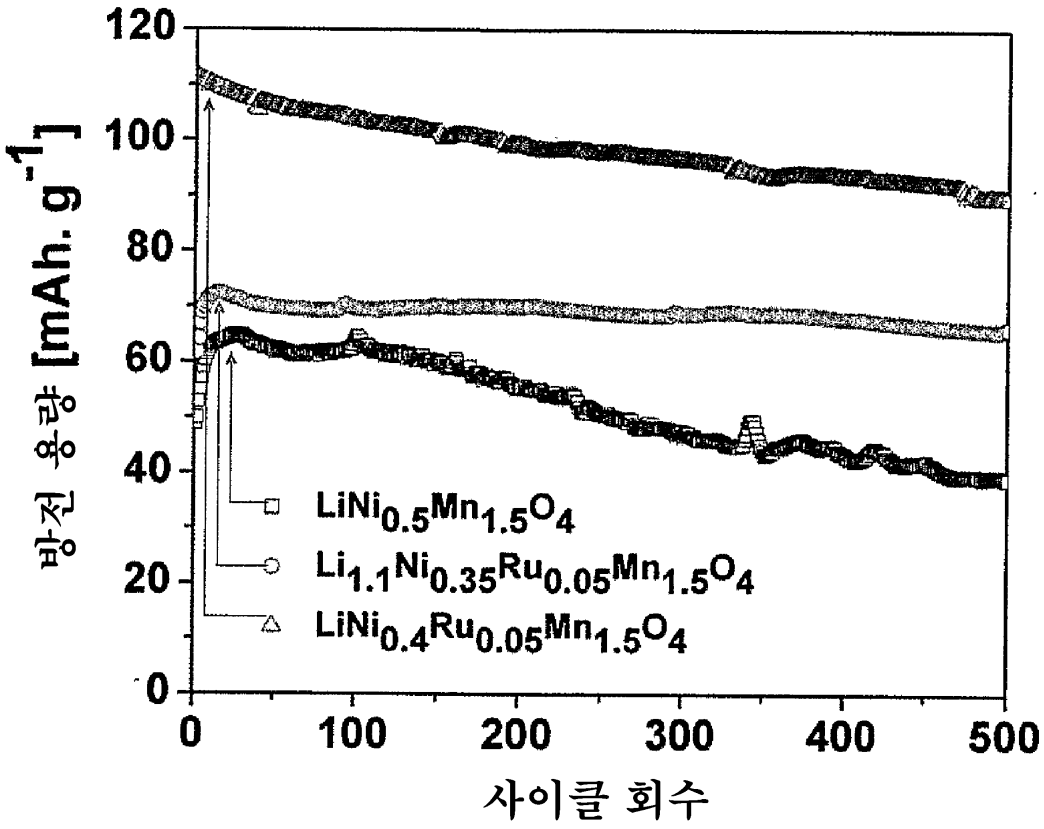
도면2c



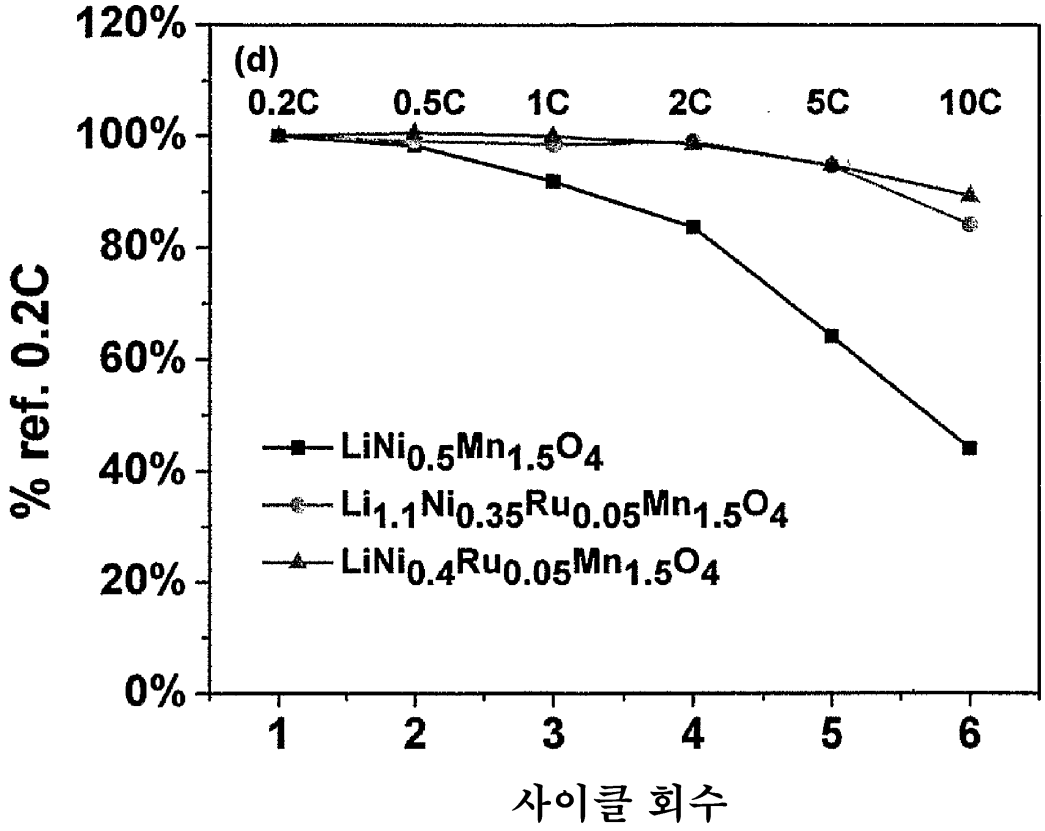
도면3


-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
-11
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
lnσ [Scm-1]
10^3/T (K-1)
Li1.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5O4
LiNi0.5Mn1.5O4
Linear Fit of Li1.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5O4
Linear Fit of LiNi0.5Mn1.5O4

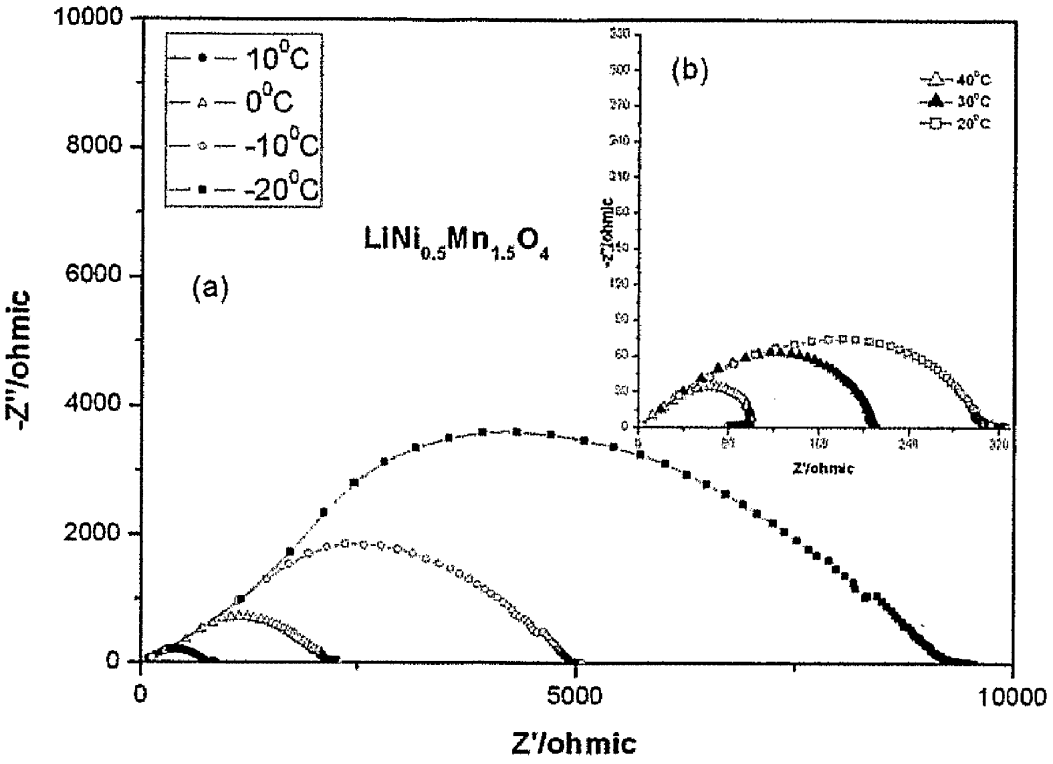
도면4


120
100
80
60
40
20
0
방전 용량 [mAh. g-1]
0
100
200
300
400
500
사이클 회수
LiNi0.5Mn1.5O4
Li1.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5O4
LiNi0.4Ru0.05Mn1.5O4

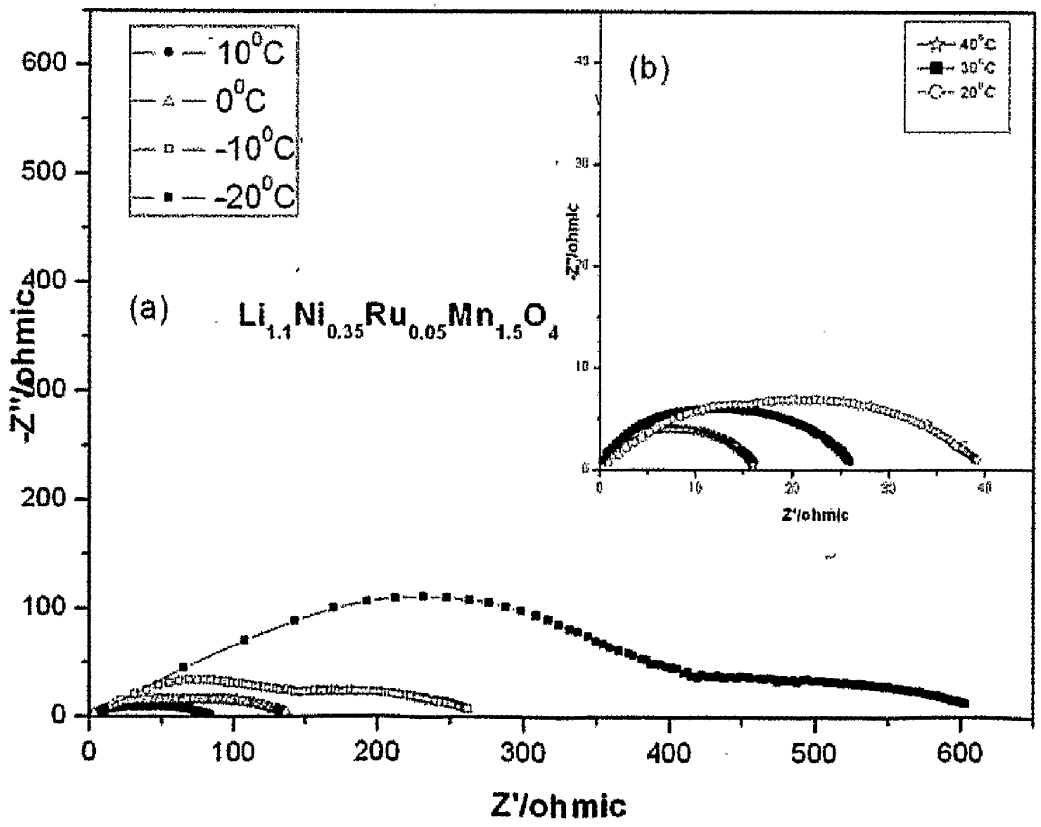
도면5


(d)
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
10C
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
% ref. 0.2C
LiNi0.5Mn1.5O4
Li1.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5O4
LiNi0.4Ru0.05Mn1.5O4
1
2
3
4
5
6
사이클 회수

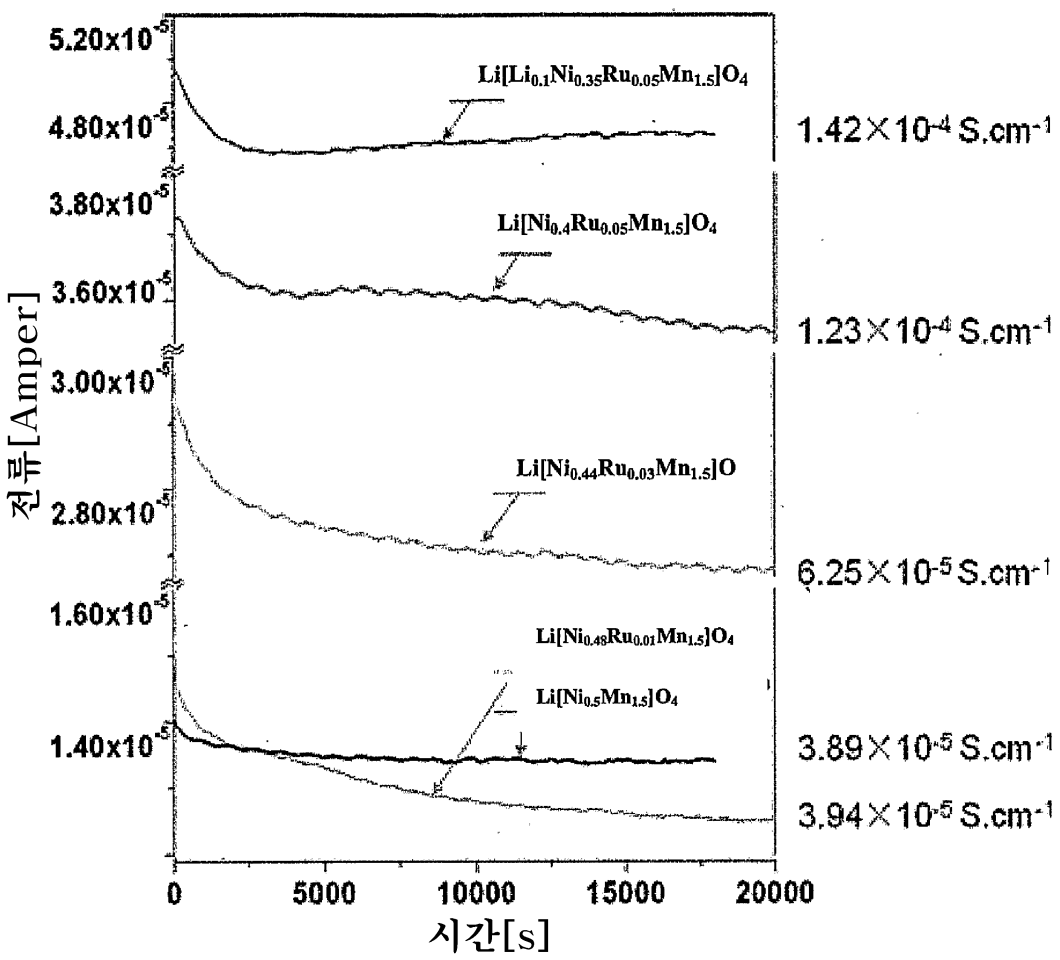
도면6a


10°C
0°C
-10°C
-20°C
LiNi0.5Mn1.5O4
(a)
(b)
40°C
30°C
20°C
-Z''/ohmic
Z'/ohmic
10000
8000
6000
4000
2000
0
5000

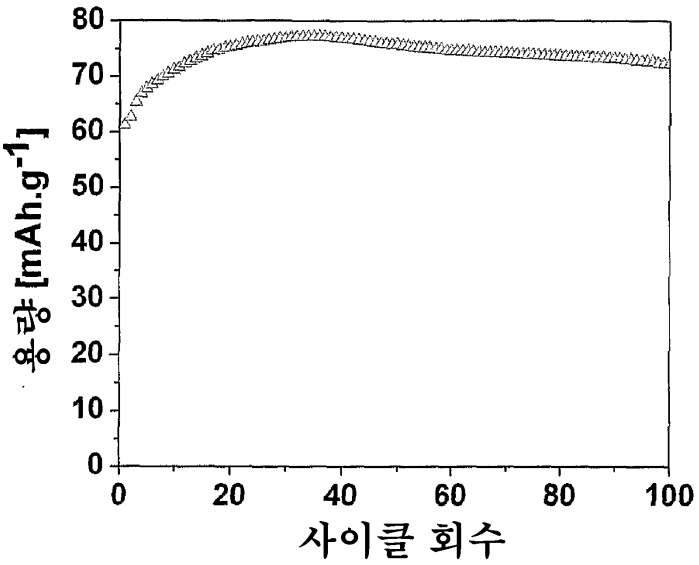
도면6b


10°C
0°C
-10°C
-20°C
(a)
Li1.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5O4
-Z''/ohmic
Z'/ohmic
0
100
200
300
400
500
600
(b)
40°C
30°C
20°C
-Z''/ohmic
Z'/ohmic

도면7


5.20x10⁻⁵
4.80x10⁻⁵
3.80x10⁻⁵
3.60x10⁻⁵
3.00x10⁻⁵
2.80x10⁻⁵
1.60x10⁻⁵
1.40x10⁻⁵
전류[Amper]
Li[Li0.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5]O4
Li[Ni0.4Ru0.05Mn1.5]O4
Li[Ni0.44Ru0.03Mn1.5]O
Li[Ni0.48Ru0.01Mn1.5]O4
Li[Ni0.5Mn1.5]O4
1.42×10⁻⁴ S.cm⁻¹
1.23×10⁻⁴ S.cm⁻¹
6.25×10⁻⁵ S.cm⁻¹
3.89×10⁻⁵ S.cm⁻¹
3.94×10⁻⁵ S.cm⁻¹
0
5000
10000
15000
20000
시간[s]

도면8


80
70
60
50
40
30
20
10
0
용량 [mAh.g⁻¹]
0
20
40
60
80
100
사이클 회수