

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 4/48

(45) 공고일자 2005년05월03일
 (11) 등록번호 10-0485982
 (24) 등록일자 2005년04월20일

(21) 출원번호	10-2000-7003974	(65) 공개번호	10-2001-0024489
(22) 출원일자	2000년04월14일	(43) 공개일자	2001년03월26일
번역문 제출일자	2000년04월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/003289	(87) 국제공개번호	WO 1999/19255
국제출원일자	1998년02월17일	국제공개일자	1999년04월22일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 가나, 감비아, 기니비사우, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/950,628 1997년10월15일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캠판
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 단제프리알
미국미네소타주55133-3427세인트폴피오박스33427

젱타오
미국미네소타주55133-3427세인트폴피오박스33427

(74) 대리인 김승호
나영환
김성기

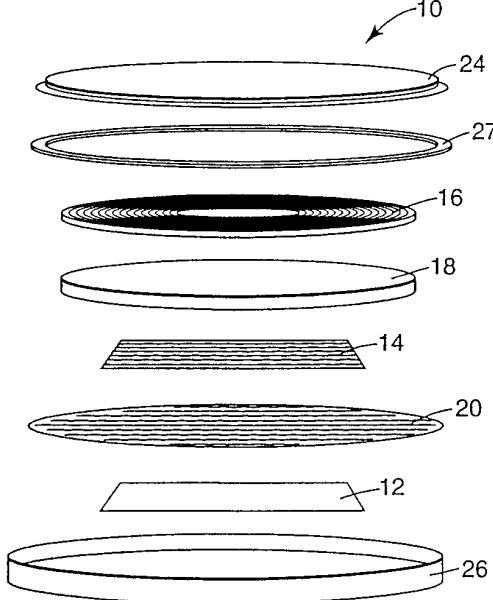
심사관 : 김수미

(54) 전극으로서 사용가능한 니켈 함유 화합물 및 그 제조 방법

요약

화학식 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 를 가지며 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물. 본 발명은 이 화합물을 포함하는 전극 조성물 및 화학식 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 를 가지며 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물 제조 방법을 특징으로 한다.

대표도



명세서

기술분야

본 발명은 리튬 이온 배터리용 전극 조성물로 사용가능한 화합물의 제조에 관한 것이다.

배경기술

리튬 이온 배터리는 일반적으로 한 쌍의 전극을 특징으로 하며, 상기 한 쌍의 전극 중 적어도 하나는 리튬-전이 금속 산화물의 형태로 리튬을 함유한다. 이를 배터리는 고 에너지저장 용량 및 재충전성의 장점을 제공한다. 적절한 성능을 위해서, 리튬 금속에 대하여 약 2.5 V 내지 약 4.2 V의 범위의 차단 전압 사이에서 전극 용량을 최대화하는 것이 바람직하다.

제 1 태양에서, 본 발명은 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 이 화합물을 포함하는 전극 조성물을 특징으로 한다. 바람직한 구체예에 있어서, $2.0 \leq q \leq 2.5$, $x \geq 1.0$, $0 < y \leq 0.6$ 이며, 더욱 바람직하게는, $x \geq 1.0$, $0 < y \leq 0.2$ 이다. 다른 바람직한 구체예에 있어서, $x \leq 1.25$, $0 < y \leq 0.9$ 이며, 더욱 바람직하게는, $x \leq 1.25$, $0 < y \leq 0.8$ 또는 $x \leq 1.25$, $0 < y \leq 0.4$ 이다.

제 2 태양에서, 본 발명은 (a) (i) 크롬 공급원 (ii) 니켈 공급원 (iii) 망간 공급원 (iv) 리튬 공급원 및 (v) 산소 공급원을 포함하며, 각 원소 공급원의 상대량은 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물이 단계(C) 후에 제조되도록 선택되는 용액을 제조하는 단계, (b) 상기 용액을 처리하여 젤을 형성하는 단계, 및 (c) $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물을 제조하기에 충분한 온도 및 시간 동안 상기 젤을 비활성 대기 하에서 가열하는 단계를 포함하는 화합물 제조 방법을 특징으로 한다.

바람직한 구체예에 있어서, 젤은 약 900°C 미만의 온도에서 가열되며, 바람직하게는 약 800°C 이하에서 가열되며, 더욱 바람직하게는 약 500°C 내지 약 800°C에서 가열된다. 용액은 바람직하게는 수용액이다. 젤은 바람직하게는 수산화 암모늄으로 용액을 처리함으로써 형성된다.

크롬, 니켈, 망간, 리튬 및 산소 공급원은 네 개의 독립된 물질의 형태일 수도 있으며, 또는 이들 요소 중 둘 이상을 결합시킨 물질의 형태일 수도 있다. 예를 들면, 크롬 공급원은 바람직하게는 크롬을 주성분으로 하며, 산소, 질소, 탄소 및 수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부가적 요소로 이루어지는 화합물이다. 이와 같은 크롬 공급원의 예로서는 크롬 산화물 및 크롬 질산염과 같은 크롬 염을 포함한다. 크롬 질산염은 크롬과 산소 양자 모두의 공급원으로서 작용한다. 니켈 공급원은 바람직하게는 니켈을 주성분으로 하며, 산소, 질소, 탄소 및 수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부가적 요소로 이루어지는 화합물이다. 이와 같은 니켈 공급원의 예로서는 니켈 산화물 및 니켈 질산염과 같은 니켈 염을 포함한다. 유사하게, 망간 공급원은 바람직하게는 망간을 주성분으로 하며, 산소, 질소, 탄소 및 수소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부가적 요소로 이루어지는 화합물이다. 그 예로서는 망간 탄산염 및 망간 초산

염과 같은 망간 염을 포함한다. 크롬, 질산염의 경우와 유사하게, 망간 초산염은 망간 및 산소 양자 모두의 공급원으로서 작용한다. 리튬 공급원은 바람직하게는 리튬을 주성분으로 하며, 산소, 질소, 탄소 및 수소로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 부가적 요소로 이루어지는 화합물이다. 그 일례로서는 리튬 및 산소 양자 모두의 공급원으로서 작용하는 물질인, 수산화 리튬과 같은 리튬 염이 있다.

하나의 구체예에 따르면, 크롬, 니켈, 망간, 리튬 및 산소 공급원은 단계 (c) 후에 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물이 생성되도록 선택된다. 다른 구체예에 있어서, 크롬, 니켈, 망간, 리튬 및 산소 공급원은 단계 (c) 후에 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $x \leq 1.25$, $0 < y < 0.8$ 또는 $x \leq 1.25$, $0 < y \leq 0.4$, $z \geq 0$ 인 화합물이 생성되도록 선택된다. 또 다른 구체예에 있어서, 크롬, 니켈, 망간, 리튬 및 산소 공급원은 단계 (C) 후에 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며 이때 $q \geq 2$, $x \geq 1.0$, $0 < y \leq 0.6$, $z \geq 0$ 인, 더욱 바람직하게는 $x \geq 1.0$, $0 < y \leq 0.2$ 인 화합물이 생성되도록 선택되어진다.

다른 구체예에 있어서, 본 발명은 (a) (i) 크롬 공급원 (ii) 니켈 공급원 (iii) 망간 공급원 (iv) 리튬 공급원 및 (v) 산소 공급원을 화합시키며, 이때 각 원소 공급원의 상대량을, $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물이 단계 (C) 후에 제조될 수 있도록 선택하는 단계, (b) 상기 혼합물을 분쇄하여 실질적으로 균일한 분말을 형성하는 단계, 및 (c) $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물을 제조하기에 충분한 온도 및 시간 동안 비활성 대기 하에서 상기 분말을 가열하는 단계를 포함하는 화합물 제조 방법을 특징으로 한다.

바람직한 구체예에 있어서, 상기 균일한 분말은 약 1000°C 미만의 온도에서 가열되며, 바람직하게는 약 900°C 이하에서 가열되며, 더욱 바람직하게는 약 700°C 내지 약 900°C에서 가열된다.

제 3 태양에서, 본 발명은 (a) $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 0$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물을 포함하는 제 1 전극, (b) 제 2 전극 및, (c) 제 1 전극이, 10 시간 이하의 시간에 완전 방전하는데 상응하는 속도로 방전될 때, 리튬 금속에 대하여 2.5 V 내지 4.2 V의 범위에서 적어도 100 mAh/g의 가역적 비용량(specific capacity)을 가지는 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리를 특징으로 한다.

본 발명은 리튬 이온 배터리용 전극 조성물을 예를 들면 캐소드(cathode) 조성물과 같은)로서 사용가능한 화합물을 제공한다. 이 전극 조성물은, 예를 들어, 리튬 금속에 대하여 2.5 V 내지 4.2 V의 범위로 가역적 및 비가역적 비용량의 측면에서 측정하였을 때 양호한 성능을 나타내며, 낮은 충전-방전 분극을 나타낸다. 이와 같은 전극 조성물을 포함하는 리튬 이온 배터리는 성능의 큰 저하 없이 반복적으로 재생될 수 있다.

상기 화합물을 비교적 온화한 조건 하에서(예를 들어, 바람직하게는 약 1000°C 미만의 온도에서) 진행되고, 비교적 짧은 방응시간(예를 들어, 10 내지 24 시간 정도의)을 요하는 출-겔 방법을 사용하여 제조된다. 또 다른 방법으로, 상기 화합물은 고체상 방법을 사용하여 제조되며, 이는 산업적 규모의 합성에 매우 적합하다.

본 발명의 다른 특징 및 장점은 하기의 그 바람직한 구체예 및 청구항의 기재로부터 분명하게 될 것이다.

도 1은 다양한 전극 조성물을 테스트하기 위해 사용되는 전기화학적 전지의 분해사시도이다.

도 2는 비교예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 물질에 대한 두 개의 용량에 대한 전압 프로필을 나타내는 도면이다.

도 3은 비교예 1 및 실시예 2 및 8에 따라 얻어진 물질에 대한 일련의 용량에 대한 전압 프로필을 나타내는 도면이다.

도 4는 비교예 1 및 실시예 2에 대한 사이클 수에 대한 용량 도면이다.

도 5는 실시예 10 내지 13에 따라 얻어진 물질에 대한 일련의 x-선 회절 프로필을 나타내는 도면이다.

도 6은 실시예 10 내지 13에 대한 사이클 수에 대한 방전 용량을 도시하는 일련의 도면이다.

발명의 상세한 설명

본원에 기재된 리튬-크롬-니켈-망간 산화물은 일반 화학식 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 이다. 이 산화물은 특히 리튬이온 배터리의 전극 조성물로 사용가능하다. 이는 크롬, 리튬, 니켈, 망간 및 산소 공급원이 용액(바람직하게는 수용액)을 형성하기 위하여 결합되며 이 용액이 수산화암모늄(NH_4OH)와 같은 시약의 침가로 겔상태로 전환되는 출-겔 방법으로 제조되는 것이 바람직하다. 이어서 겔은 비활성 대기(예컨대 아르곤 대기) 하에서 가열되어 원하는 산화물로 전환된다. 또 다른 방법으로 상기 산화물은 리튬, 크롬, 니켈, 망간 및 산소 공급원이 함께 혼합(예를 들어 자동분쇄기 이용)되어 분말을 형성하고 이어서 비활성 대기하에서 가열되는 고체상 반응 방법으로 제조된다.

다양한 물질이 크롬, 리튬, 니켈, 망간 및 산소 공급원으로 사용될 수 있다. 산화물이 출-겔 방법으로 제조될 경우, 크롬, 리튬, 니켈, 망간 및 산소 물질은 겔을 제조하기 위하여 사용되는 매질에서 가용성이어야 한다. 예컨대, 수용액의 경우, 크롬, 리튬, 니켈, 망간 및 산소 공급원은 수용해성이어야 한다. 하나의 물질이 상기 원소 중의 하나 이상의 공급원으로 작용할 수 있다.

바람직한 물질은 원소 구성요소(크롬, 리튬, 니켈, 망간 및 적어도 산소의 일부를 제외)가 가열 단계 동안 휘발성 부산물을 형성하여, 이들 원소 구성요소가 최종 생성 산화물의 일부가 되지 않는 물질이다. 따라서, 생성된 산화물은 그 원소 구성요소로서 리튬, 크롬, 니켈, 망간 및 산소만을 함유한다. 이 방법에서, 산화 생성물은 본질적으로 전극 성능을 떨어뜨릴 수 있는 불순물이 없다.

적절한 물질의 예는 질소 함유 화합물(가열동안 질소 함유 가스를 방출할 수 있음), 탄소 함유 화합물(가열동안 예를 들어 이산화탄소 및/또는 일산화탄소를 방출할 수 있음), 수소 함유 화합물(가열 동안 예를 들어 수증기를 방출할 수 있음)을 포함한다. 특정 예는 질산염, 수산화물 및 아세테이트, 시트레이트, 타르타레이트 및 옥살레이트와 같은 유기산의 에스테르를 포함한다.

반응물의 가열 온도 및 화학량론 비는 생성물이 단일상 물질인지 다중상 물질인지 뿐만 아니라, 산화 생성물의 결정 구조(및 격자 상수 및 단위셀 부피와 같은 관련 수치)를 결정한다. 일반적으로 졸-겔 방법의 경우, 900°C 미만의 온도가 바람직하고, 온도 범위 500°C 내지 800°C가 특히 바람직하다. 고체상 방법의 경우, 온도는 1000°C 미만이 일반적으로 바람직하고, 온도 범위 약 700°C 내지 약 900°C가 특히 바람직하다.

본 발명은 하기의 실시예를 이용하여 추가로 설명할 것이다.

실시예

전기화학적 전지 제조

전극은 하기와 같이 제조했다. 약 12 중량%의 $\text{Li}_2\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ (하기 기재된 바와 같이 제조), 6 중량%의 키나르 플렉스(Kynar Flex) 2801 (아토켐사에서 시판하는 비닐리덴 플루오리드헥사플루오로프로필렌 공중합체), 10 중량%의 EC/PC(에틸렌 카르보네이트/프로필렌 카르보네이트, 부피기준 50/50), 1.5 중량%의 수퍼 S 카본 블랙(벨기에의 MMM카본사 시판) 및 70.5 중량%의 아세톤을 슬러리를 형성하기 위하여 4 시간동안 50°C에서 밀봉된 병에서 교반에 의해 완전히 혼합했다. 이어서 슬러리를 닉터 블레이드 스프레더를 사용하여 유리판위에 얇은층(약 150 마이크론 두께)으로 펴뜨렸다. 아세톤을 증발시킨 후에, 생성된 필름을 유리로부터 벗겨내고 직경 1cm의 원형 전극을 전극 편치를 사용하여 필름으로부터 뚫었다. 이어서, 원형 전극의 중량을 측정하고 활성 질량($\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 에 의해 형성된 전극 중량의 비율을 곱한 원형 전극의 총중량)을 계산한 후, 전기화학적 전지를 조립하기 위해 사용될 때까지 원형 전극은 열 밀봉기로 폴리에틸렌 주머니 내에 밀봉되었다.

전기화학적 전지를 조립하기 위하여, EC/PC를 제거하고 전해질이 전지 조립 동안 채울 전극에서의 구멍을 형성하기 위하여 각 원형 전극을 5분동안 디에틸에테르내에 우선 놓는다. 이어서 전극을 전기화학적 전지가 제조될, 아르곤이 충전된 글로브 상자내에 놓았다.

전기화학적 전지(10)의 분해사시도는 도 1에 나타내었다. 스테인레스 스틸 캡(24) 및 특정 내산화 상자(26)는 전지를 함유하며 각각 음성 및 양성의 단말부로 작용한다. 캐소드(12)는 상기 기재된 바와 같이 제조된 전극이다. 애노드(anode)(14)는 125 마이크로미터의 두께를 갖는 리튬 호일이었다; 애노드는 표준전극으로 작용했다. 2320 주화 전지 하드웨어로 특징되는 전지는 스페이서판(18)(304 스테인레스 스틸) 및 디스크 스프링(16)(마일드 스틸)을 갖추었다. 디스크 스프링은 전지를 주름지게 할 때 약 15 바의 압력이 각 전지 전극에 적용되도록 선택되었다. 분리기(20)는 에틸렌 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트(미쓰비시 케미칼)의 30:70 부피비의 혼합물에 용해된 LiPF₆의 1M 용액으로 적신 셀가드(Celgard) #2502 미세다공성 폴리프로필렌 필름(헥스트-셀라니즈)이었다. 가스켓(27)은 시일(seal)로서 사용되고 두 단 말부를 분리하기 위하여 제공된다.

졸-겔 합성

실시예 1

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (알드리히 케미칼사(Aldrich Chemical Co.), 99%) 63.692 g(0.158몰), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.926 g(0.030 몰) (알드리히 케미칼사(Aldrich Chemical Co.), 99%) 및 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (알드리히 케미칼사, 99%) 27.576 g(0.113 몰)을 전이 금속 용액을 생성하기 위하여 증류수 60 ml에 용해시켰다. 다른 비이커에서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FMC사, 98%) 12.86 g(0.306 몰)을 증류수 70 ml에 용해시켰다. 교반하면서, LiOH 용액을 전이 금속 용액에 약 10분에 걸쳐 적가했다. 마지막으로 젤을 형성하기 위하여 NH_4OH 약 26 ml를 약 10분에 걸쳐 적가했다. 젤을 180°C로 맞춘 '피셔 브랜드' 머플 오븐에 넣은후, 공기중에서 밤새 젤을 건조 및 고형화했다. 초기 건조 후에, 고형화된 젤을 랙치 모델 RM-O의 자동 분쇄기에서 15분 동안 분말로 만들었다.

분말이 된 젤을 스테인레스 스틸 노(furnace) 튜브 및 밀봉된 말단 캡이 있는 린드버그 튜브 노를 사용하여 500°C까지 가열시켰다. 젤을 노 튜브내에 넣은 후, 가열을 시작하기 전에, 말단 캡을 밀봉하고 원하지 않는 공기를 제거하기 위하여 노 튜브를 UHP 등급의 아르곤(캐나디안 리퀴드 에어)으로 완전히 세척하였다.

합성동안 밀봉된 말단 캡내의 부품을 통하여 UHP등급의 아르곤을 약 150cc/min의 비율로 통과시켰다. 가열 프로펠은 하기와 같다: 30°C 내지 500°C에서 10°C/min 후 아르곤 흐름하에 500°C에서 10시간의 침지. 샘플을 3시간내에 실온까지 냉각시켜 화학식 $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.05}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ ($z \geq 0$)을 가지는 화합물을 제조하였다. 이어서 샘플을 약 15분동안 자동 분쇄

기에서 분쇄시키고 2.83 g의 샘플을 노튜브에 다시 넣고, 가열 시작 전에 말단 캡을 밀봉시키고, 원하지 않는 공기를 제거하기 위하여 노튜브를 UHP 등급의 아르곤으로 완전히 세척하였다. 이어서 샘플을 10°C/min로 700°C까지 가열하고, 아르곤 흐름하에 700°C에서 10시간 동안 침지시켰다.

구리 타겟 X-선 투브 및 회절된 광선 모노크로메이터를 갖춘 지멘스 D-5000 회절측정기를 사용하여 생성물의 분말 X-선 회절 패턴을 모았다. 10도와 130도의 분산각 사이에서 데이터를 모았다.

결정 구조는 (a) C.J. Howard 및 R.J.Hill, Australian Atomic Energy Commission Report No. M112 (1986); 및 (b) D.B. Wiles 및 R.A. Young, J.Appl.Cryst., 14:149-151 (1981)에 기재된 X-선 회절 데이터에 근거하여 결정하였다. 샘플의 회절 패턴은 두 개의 '호메오모르피(homeomorphic)' 결정 구조 중 하나에 의해 맞춰질 수 있다. 이들은 동일 위치내의 브래그 피크를 부여하는 $c/a = (24)^{1/2}$ 및 16c(Li) 및 16d(Mn, Cr, Ni)위치에 양이온이 있는 입방 스피넬(spinel)과 관련된 구조와 동일한 분말 강도를 갖는, 층을 이룬 LiCoO_2 유사 구조이다. 이 구조는 '큐브/헥스'로 명명하였다. "층을 이룬 LiCoO_2 "를 나타내는 물질을 본원에서는 "헥스"로 나타낸다.

계산 및 측정된 브래그 피크의 위치에 대해 제곱 세분화를 최소한으로 사용하여 격자 상수를 결정하고, 통상의 X-선 회절 교파서, 예를 들어 B.D.Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA(1969)에 기재된 방법에 따라 격자 상수를 이용하여 단위 부피를 계산하였다. 단위 부피는 물질의 화학식 단위당 결정의 부피를 가리키며, 화학식 단위는 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 이다. 정방형 스피넬과 관련된 단위전지에 표시된 큐브/헥스 구조에서, 단위전지는 8개의 화학식 단위를 함유한다. 6각형의 단위전지에 표시된 큐브/헥스 구조에서, 단위전지는 3/2 화학식 단위를 함유한다. 6각형의 단위전지에 표시된 헥스 구조에서, 단위전지는 3/2 화학식 단위를 함유한다.

샘플의 격자 상수 및 단위 부피는 표 1에 기록하였다. 계산값은 스페이스 군 R-3M이 있는 층구조를 예상하여 얻은 값이다. 사용한 격자 상수는 $a=2.895\text{\AA}$ 및 $c=14.190\text{\AA}$ 이었다.

실시예 1은 망간 및 크롬과 동일한 결정학적 위치에 무작위적으로 놓여있는 니켈을 가진 헥스 구조를 가졌다.

캐소드로 실시예 1의 물질을 사용하여 상기 기재한 방법에 따라 전기화학적 전지를 제조하였다. 이 전지를 15 mA/g의 전류를 사용하여 2.5 V 및 4.2 V의 전압 한계 사이에서 순환시켰다. 가역적 및 비가역적 용량이 결정되었으며 표 1에 기록되어 있다.

비교예 1

50.524 g(0.125 몰)의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (알드리히 케미칼사, 99%), 및 18.38 g(0.075 몰)의 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (알드리히 케미칼사, 99%)을 중류수 80ml에 용해시켜 전이 금속 용액을 형성하였다. 다른 비이커에서 8.564 g(0.2 몰)의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FMC사, 98%)을 중류수 70ml에 용해시켰다. 교반하면서, LiOH 용액을 전이 금속 용액에 약 5분에 걸쳐 적가했다. 용액을 약 15분동안 교반하였다. 마지막으로, NH_4OH 약 10ml를 약 5분에 걸쳐 적가하여 젤을 형성하였다. 젤을 170°C로 맞춘 '피셔 브랜드'머플 오븐에 넣은 후 공기중에서 밤새 젤을 건조 및 고형화했다. 초기 건조 후에, 고형화된 젤을 렛치 모델 RM-O의 자동 분쇄기에서 약 10분 동안 분말로 만들었다.

스테인레스 스틸 노튜브 및 밀봉된 말단 캡이 있는 린드버그 투브 노를 사용하여 분말이 된 젤을 500°C까지 가열시켰다. 젤을 노튜브내에 옮겨놓은 후, 가열을 시작하기 전에, 말단 캡을 밀봉하고, 원하지 않는 공기를 제거하기 위하여 노튜브를 UHP 등급의 아르곤(캐나디안 리퀴드 에어)으로 완전히 세척하였다.

합성동안 밀봉된 말단 캡내의 부품을 통하여 UHP등급의 아르곤을 약 150CC/min의 속도로 통과시켰다. 가열 프로필은 하기와 같다: 30°C 내지 150°C에서 20분동안 가열후 150°C에서 3시간 침지시킴. 샘플을 40분동안 500°C까지 가열시키고 10시간 동안 침지시킨후에 실온으로 1시간동안 냉각시켜 화학식 $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.25}\text{Mn}_{2}\text{O}_{4+z}$ 를 가지며 $z \geq 0$ 인 화합물을 제조하였다.

상기 분말 물질의 샘플 2g을 700°C에서 24시간 동안 노에서 추가로 열처리 하였다. 결정 구조, 격자 상수 및 단위전지 부피는 실시예 1에서 기재된 것에 따라 결정하였고 표 1에 기록하였다.

캐소드로 비교예 1의 물질을 사용하여 상기 기재한 방법에 따라 전기화학적 전지를 제조하였다. 15 mA/g의 전류를 사용하여 2.5 V 및 4.2 V의 전압 한계 사이에서 전지를 순환시켰다. 가역적 및 비가역적 용량이 결정되었으며 표 1에 기록되어 있다.

비교예 1의 물질을 사용하여 제조한 전지 및 실시예 1의 물질을 사용하여 제조한 전지의 전압 프로필이 얻어졌으며 도 2에서 나타난다. 비교예 1의 전압 프로필은 실선으로 표현되고 실시예 1의 전압 프로필은 점선으로 표현된다. 이 프로필들은 실시예 1이 비교예 1에 비하여 증가된 가역적 용량 및 감소된 충전-방전 분극화를 가진다는 것을 나타낸다.

실시예 2-7

실시예 2-7은 반응물($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 상태량이 화학식 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ 를 가지며 $z \geq 0$ 인 화합물을 제조하도록 선택된 것을 제외하고는 실시예 1에서 기재한 방법에 따라 제조되었다. 500°C에서 10시간 동안 물질을 침지시키고 실온까지 냉각시키는 지점까지 실시예 1의 방법을 따른다. 이 물질의 일부는 추가 사용을 위하여 보존되고 실시예 3으로 언급된다.

다섯개의 상기 분말 물질의 2g 샘플을 하기의 온도에서 10 시간동안 노에 열 담금 처리시켰다: 700°C(실시예 2), 600°C(실시예 4), 800°C(실시예 5), 900°C(실시예 6), 1000°C(실시예 7). 700°C 이상에서 제조된 샘플의 경우, 석영 노튜브를 사용했다. 모든 경우에 니켈은 무작위적으로 동일한 결정학적 위치에서 크롬과 망간을 치환한다.

결정 구조, 격자 상수 및 단위 부피를 실시예 1의 방법에 따라 각 샘플에 대해 결정하였다. 결과는 표 1에 요약되었다.

몇몇의 전기화학적 전지는 캐소드로서 실시예 2-7에 따라 제조되는 샘플을 사용하여 상기 기재된 방법에 따라 구성되었다. 특히 6개의 전지는 실시예 2-7의 물질을 사용하여 제조되고, 15 mA/g의 전류를 사용하여 2.5 V 및 4.2 V의 전압 한계 사이에서 순환되었다. 가역적 및 비가역적 용량이 결정되었으며 표 1에 기록되어 있다.

비교예 1(실선) 및 실시예 2(점선)로부터의 물질을 사용하여 제조된 전지의 전압 프로필은 도 3의 하부 도면에 도시되어 있다. 이 프로필은 실시예 2가 비교예 1과 비교하여 증가된 용량, 감소된 비가역적 용량 및 감소된 충전-방전 분극을 갖는다는 것을 나타낸다.

도 4는 실시예 2의 사이클 수에 대한 용량을 보여준다. 비교예 1로부터의 물질을 사용하여 제조된 전지는 전지가 15 mA/g의 전류를 사용하여 2.5 V 및 4.2 V의 전압 한계 사이에서 충전되고 방전되는 동안 열한번 사이클에 노출되었다. 비교예 1에서 충전시 용량은 열린 삼각형으로 표시되고, 방전시 용량은 역삼각형으로 나타낸다. 실시예 2에서 충전시 용량은 실선의 다이아몬드형으로 표시되고 방전시 용량은 실선의 원형으로 표시된다. 비교예의 열한번 사이클 및 실시예 2의 처음의 열다섯번 사이클에서 충전 및 방전은 10 시간에 걸쳐 일어났다. 실시예 2의 사이클 프로필은 하기와 같다: 2.5 V 및 4.2 V 사이(사이클 1 및 2); 2.5 V 및 4.5 V 사이(사이클 3 및 4); 2.5 V 및 4.2 V 사이(사이클 5 내지 100). 남은 사이클(16-100)의 경우, 실시예 2의 전지는 50 mA/g의 전류로 방전시켰으며 15 mA/g의 전류로 충전시켰다. 매 10번째 사이클에서 전지는 150 mA/g의 "C-속도" 방전 전류에 노출되었다. C-속도 방전에 이어 하기의 전류로 전지를 연속 방전시켰다: 75 mA/g, 37.5 mA/g, 18.75 mA/g, 9.375 mA/g, 4.687 mA/g. C-속도 방전에 이어, 전지는 15 mA/g의 전류로 충전된다. 데이터는 도 4에서 보여지고, 우수한 용량 유지 및 사이클 수명을 나타낸다.

실시예 8

실시예 8은, 화학식 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.45}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ 를 가지며 $z \geq 0$ 인 화합물을 생산하도록 반응물의 상대량이 선택된다는 점을 제외하고는, 실시예 2의 방법을 따라 제조되었다.

결정 구조, 격자 상수 및 단위 부피는 실시예 1의 방법에 따른 각 샘플에 대하여 결정되었다. 결과는 표 1에 요약되어 있다.

캐소드로 실시예 8에 따라 제조된 물질을 사용하여 상기 기재된 방법에 따라서 전기화학적 전지를 제조하였다. 전지는 15 mA/g의 전류를 사용하여 2.5 V 및 4.2 V의 전압 한계 사이에서 순환되었다. 가역적 및 비가역적 용량이 결정되었으며 결과는 표 1에 기록되어 있다.

비교예 1(실선) 및 비교예 8(점선)로부터의 물질을 사용하여 제조된 전지에 대한 전압 프로필이 얻어졌으며, 도 3의 상부 도면에 도시되어 있다. 이를 프로필은, 실시예 8이 비교예 1에 비하여 증가된 가역적 용량을 가지며 감소된 비가역적 용량을 가진다는 것을 보여준다. 또한, 실시예 8은 비교예 1에 비하여 감소된 충전-방전 분극을 가진다. 데이터는 증가된 니켈 성분이 충전-방전 분극을 감소시킨다는 점을 나타낸다.

실시예 9

7.688 g의 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(알드리히 케미칼사, 99%), 36.78 g의 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 48.537 g의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 60 ml의 중류수에 용해시켜 전이 금속 용액을 형성하였다. 다른 비이커에서, 12.91 g의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 70 ml의 중류수에서 용해시켰다. 교반하면서, LiOH 용액을 약 10 분에 걸쳐 전이 금속 용액에 적가하였다. 마지막으로, 겔을 형성하기 위하여 약 70 ml의 NH_4OH 를 약 10분에 걸쳐 적가하였다. 이후 겔은, 500°C로 가열한 후에 물질을 아르곤 흐름하에서 500°C에서 16 시간 침지시켰다는 점을 제외하고는, 실시예 1에서 기재한 바와 동일한 과정을 거쳤다. 이어서, 샘플은 화학식 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.80}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{4+z}$ 을 가지며 $z \geq 0$ 인 화합물을 생산하기 위해 약 3 시간 동안 실온까지 냉각되었다. 그 후, 샘플을 약 15분 동안 자동 분쇄기에서 분쇄하였고, 2.90 g의 샘플은 노튜브 내에 다시 놓았으며, 가열 시작 이전에 말단 캡은 밀봉하고, 노튜브는 UHP 등급 아르곤으로 완전히 세척되어 원치 않는 공기를 제거하였다. 이후, 샘플을 700°C의 온도까지 10°C/분의 속도로 가열하였고, 이어서 아르곤 흐름하에서 700°C에서 10 시간 침지시켰다.

결정 구조, 격자 상수 및 단위 부피를 실시예 1에서의 방법을 따라 샘플에 대하여 결정하였다. 그 결과는 표 1에 요약하였다.

캐소드로 실시예 9의 물질을 사용하여 상기 기재한 방법에 따라서 전기화학적 전지를 제조하였다. 15 mA/g의 전류를 사용하여 2.5 V 및 4.2 V의 전압 한계 사이에서 전지를 순환시켰다. 가역적 및 비가역적 용량이 결정되었으며 표 1에 기록되어 있다.

비교예 2

비교예 2는 반응물($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 상대량이 화학식 $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{4+z}$ 을 가지며 $z \geq 0$ 인 화합물을 생산하기 위해 선택되어지는 것을 제외하고는 비교예 1의 방법에 따라 제조되었다. 분말 물질의 샘플 2 g을 700°C에서 24시간 동안 노에서 추가로 열처리 하였다. 결정 구조, 격자 상수 및 단위전지 부피는 실시예 1의 기재에 따라 결정하였고 표 1에 기록하였다.

전기화학적 전지는 비교예 2의 물질이 캐소드로 사용되는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법에 따라 제조되고 순환되었다. 가역적 용량이 결정되었으며 표 1에 기록되어 있다.

고체상 방법

실시예 10-13

8.587 g의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 34.45 g의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 11.89 g의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 8.666 g의 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 자동 분쇄기로 약 15 분동안 분쇄하여 완전히 혼합하였다. 이 분말형 물질을 건조하기 위하여 110°C로 맞춘 머플 오븐에 3 시간 동안 넣었다. 물질을 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ 이며 $z \geq 0$ 인 화합물을 생산하기 위해 500°C로 15 시간 동안 실시예 1의 방법을 사용하여 아르곤 흐름하에서 가열하였다.

실시예 10-13은 3 g의 물질 샘플을 추가로 하기의 온도에서 15 시간동안 노에서 열처리 하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 제조되었다: 600°C (실시예 10), 700°C (실시예 11), 800°C (실시예 12), 및 900°C (실시예 13).

분말의 X-선 회절 패턴을 각 샘플에 대해 얻고 도 5에 도시하였다. 결정 구조, 격자 상수 및 단위 부피는 실시예 1에 기록된 바와 같이 결정하였으며, 표 1에 기록하였다.

전기화학적 전지는 실시예 10-13의 물질을 사용하여 상기의 기재와 같이 제조하였으며, 15 mAh/g의 전류로 하기와 같이 순환시켰다.: 2.5 V 및 4.2 V 사이의 충전 방전 사이클 1 및 2, 2.5 V 및 4.5 V 사이의 충전 방전 사이클 3 및 4, 2.5 V 및 4.2 V 사이의 나머지 충전 방전 사이클. 사이클수에 대한 얻어진 방전 용량은 도 6에 도시되었다. 실선 삼각형과 원은 동일한 물질로부터 만들어지고, 동일한 테스트 조건이었던 두 전지를 나타낸다. 실시예 11 및 13에서는, 삼각형으로 표현되는 전지의 순환은 원으로 표현되는 전지의 순환을 종결하기 전에 종결되었다. 데이터는 우수한 순환 행동을 보여준다. 이를 각 전지의 가역 및 비가역 용량이 결정되고 표 1에 기록하였다.

실시예 14

17.143 g의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 12.937 g의 Cr_2O_3 (알드리히 케미칼사, 99%), 6.003 g의 NiO (알드리히 케미칼사, 99%) 및 17.277 g의 MnCO_3 (알드리히 케미칼사, 99%)을 자동 분쇄기로 약 15 분동안 분쇄하여 완전히 혼합하였다. 혼합물을 아르곤 하에서 15 시간동안 500°C까지 가열하였다. 생성물을 자동 분쇄기에서 15분동안 분말화하고 아르곤 하에서 15 시간동안 500°C까지 가열하였다. 일반적 화학식 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ 을 가지며 $z \geq 0$ 인 화합물을 생산하기 위해 샘플을 하기의 각 온도로 15 시간동안 순차적으로 가열시켰다: 아르곤 하에서 700°C, 공기 하에서 800°C, 아르곤 하에서 900°C.

실시예 14를 X-선 회절로 검증하였으며, 거의 동일한 격자 상수를 갖는 실시예 13과 명목상 같은 회절 패턴을 나타내었다. 결정 구조, 격자 상수 및 단위 부피는 실시예 1의 방법에 따라 결정하였다. 결과는 표 1에 요약하였다.

표 1.

실시 예	화학량론	방법	가열 온도 (°C)	a(Å)	c(Å)	부피 (Å³)	구조 형	비가역적 용량(mA/g)@ 10시간 속도 (2.5-4.2V)	가역적 용량(mA/g)@ 10시간 속도(2.5-4.2V)
1	$\text{Li}_2\text{Cr}_{1.05}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	700	2.9023	14.424	70.152	헥스	35	120
비교 예 1	$\text{Li}_2\text{Cr}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	700	2.904	14.426	70.22	헥스	37	106
2	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	700	2.9033	14.3289	69.735	헥스	22	130
3	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	500	2.8936	14.2901	69.082	큐브/헥스	18	128
4	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	600	2.8951	14.329	69.341	큐브/헥스	25	140
5	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	800	2.907	14.409	70.305	헥스	30	125
6	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	900	2.9117	14.426	70.612	헥스	45	65
7	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	1000	2.9119	14.428	70.636	헥스	65	30
8	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.45}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	졸-겔	700	2.8994	14.3397	69.600	헥스	30	123

9	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$	졸-겔	700	2.8939	14.3495	69.383	헥스	N/A	132
비교 예2	$\text{Li}_2\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$	졸-겔	700	2.901	14.357	69.78	헥스	15	110
10	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	고체상	600	2.8983	14.3273	69.483	헥스	40	90
11	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	고체상	700	2.9031	14.378	69.960	헥스	30	130
12	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	고체상	800	2.9042	14.389	70.066	큐브/헥스	45	120
13	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	고체상	900	2.9053	14.398	70.163	헥스	30	140
14	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	고체상	900	2.9057	14.406	70.222	헥스	N/A	N/A

다른 구체예는 하기 청구항 범위내이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, $z \geq 0$ 인 화합물.

청구항 2.

제 1 항의 화합물을 포함하는 전극 조성물.

청구항 3.

하기의 단계를 포함하는 화합물의 제조 방법:

(a) (i) 크롬 공급원, (ii) 니켈 공급원, (iii) 망간 공급원, (iv) 리튬 공급원, 및 (v) 산소 공급원을 포함하며, 각 원소 공급원의 상대량은 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, 그리고 $z \geq 0$ 인 화합물이 단계 (C) 후에 제조되도록 선택되는 용액을 제조하는 단계,

(b) 상기 용액을 처리하여 젤을 형성하는 단계, 및

(c) $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, 그리고 $z \geq 0$ 인 화합물을 제조하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 상기 젤을 비활성 대기 하에서 가열하는 단계.

청구항 4. 삭제

청구항 5. 삭제

청구항 6. 삭제

청구항 7. 삭제

청구항 8. 삭제

청구항 9. 삭제

청구항 10. 삭제

청구항 11.

하기의 단계를 포함하는 화합물을 제조하는 방법:

(a)(i) 크롬 공급원, (ii) 니켈 공급원, (iii) 망간 공급원, (iv) 리튬 공급원, 및 (v) 산소 공급원을 혼합시키며, 이때 각 원소 공급원의 상대량은, $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, 그리고 $z \geq 0$ 인 화합물이 단계(C) 후에 제조되도록 선택되는 단계,

(b) 상기 혼합물을 분쇄시켜 실질적으로 균일한 분말을 형성하는 단계, 및

(c) $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 의 화학식을 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, 그리고 $z \geq 0$ 인 화합물을 제조하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 상기 분말을 비활성 대기 하에서 가열하는 단계.

청구항 12. 삭제

청구항 13.

(a) 화학식 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ 를 가지며, 이때 $q \geq 2$, $1.0 \leq x \leq 1.25$, $0 < y < 0.9$, 그리고 $z \geq 0$ 인 화합물을 포함하는 제 1 전극;

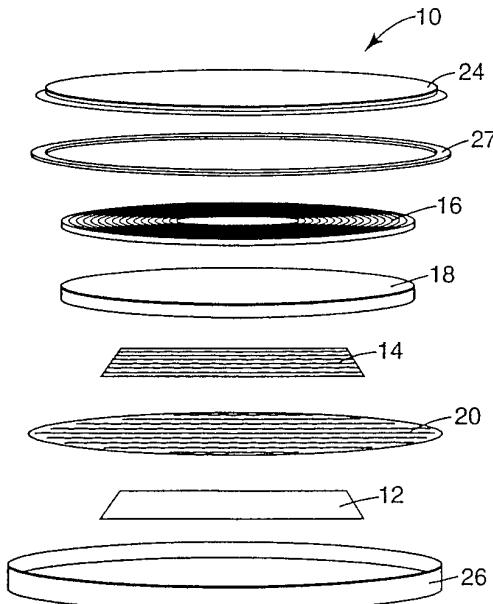
(b) 제 2 전극; 및

(c) 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리로서,

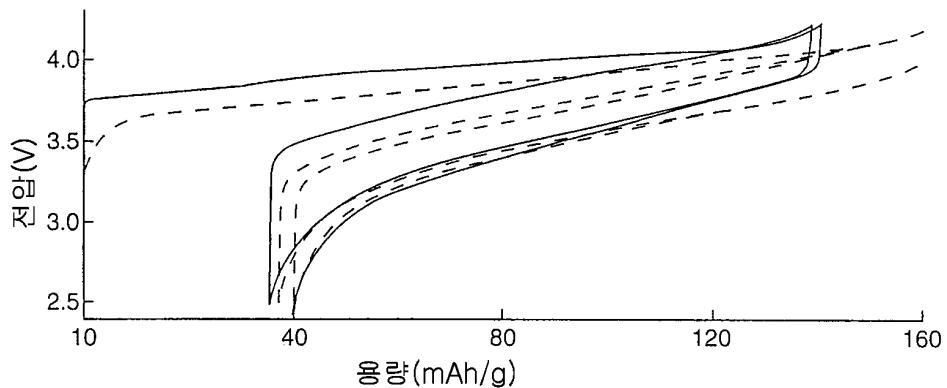
상기 제 1 전극은, 10 시간 이하의 시간 동안 완전 방전되는데 상응하는 속도로 방전될 때, Li 금속에 대하여 2.5 V 내지 4.2 V의 범위에서 100 mAh/g 이상의 가역적 비용량을 갖는 리튬 이온 배터리.

도면

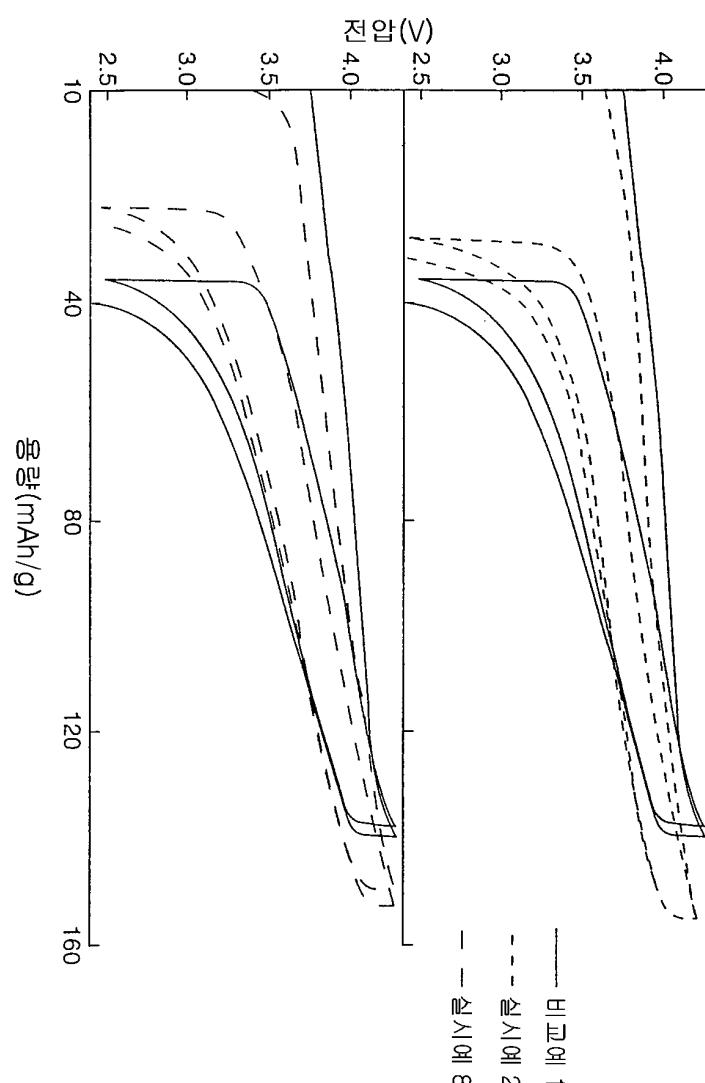
도면1



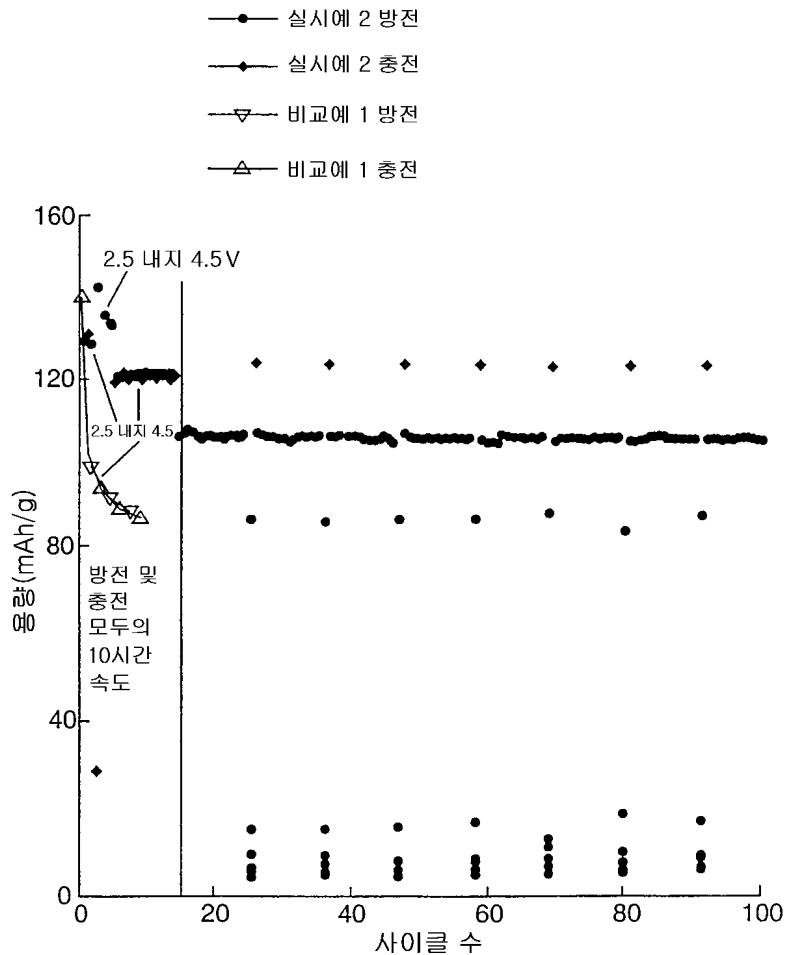
도면2



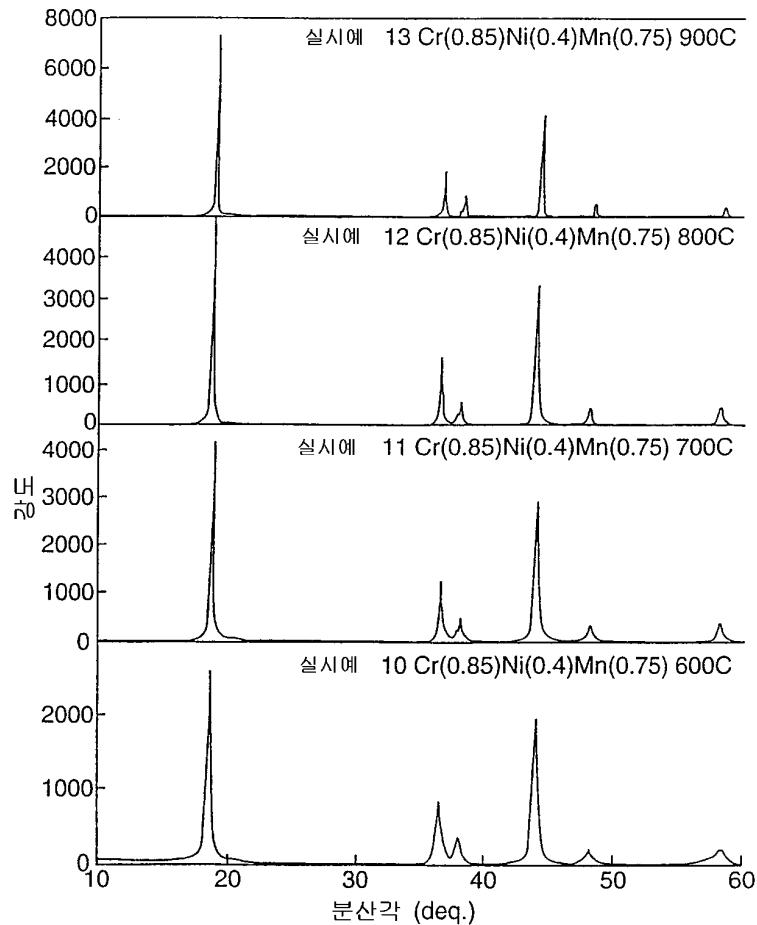
도면3



도면4



도면5



도면6

