

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C01G 45/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월18일 10-0636446 2006년10월12일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-0017214	(65) 공개번호	10-1999-0088267
(22) 출원일자	1999년05월13일	(43) 공개일자	1999년12월27일

(30) 우선권주장 09/082,329 1998년05월21일 미국(US)

(73) 특허권자 카루스 코퍼레이션
미국 일리노이 61354-0599 페루 5번 스트리트 315

(72) 발명자 파디아크샤야쿠마르
미국일리노이61301라살레9번스트리트어파트먼트비901

필라이지.치탐바라타누
미국일리노이61301라살레26번스트리트808

(74) 대리인 차윤근

심사관 : 이영재

(54) 리튬화 망간 옥사이드의 제조방법

요약

본 발명은 화학 제조된 MnO_2 로부터 고순도 리튬화 망간 옥사이드($Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$)를 제공하는 방법에 관한 것이다. 리튬화 망간 옥사이드는 재충전 배터리의 양극 재료로서 사용하기에 특히 효과적인 용도를 지닌다. 본 발명은 리튬 화합물을 화학제조된 망간 디옥사이드와 블렌딩하여 망간 디옥사이드/리튬 화합물 블렌드를 형성하는 방법을 포함한다. 블렌드내 리튬 화합물은 망간 디옥사이드 매 1 몰에 대해 리튬 적어도 약 1 몰이다. 블렌드내 리튬 화합물과 망간 디옥사이드는 이온 교환 반응을 거쳐 리튬 이온이 MnO_2 내 나트륨 및 칼륨 이온을 치환시켜 이온 교환 산물을 형성하는 이온 교환 산물을 제공한다. 이어서, 이온 교환 산물은 가열되거나 하소되어 리튬화 망간 디옥사이드를 제공한다.

대표도

도 1

색인어

리튬화 망간 디옥사이드, 이온 교환 산물,

명세서

도면의 간단한 설명

제 1 도는 본 발명에 따라 제조될 수 있는 LiMn_2O_4 의 x-선 회절 방식이다.

제 2 도는 본 발명의 방법에 의하여 제조된 LiMn_2O_4 샘플에 대한 C/2 속도에서의 방전 곡선을 도시한다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬/망간 건전지의 제조 또는 리튬 삽입물 또는 추출물과 관련된 다른 적용 분야에서 특히 유용한 리튬화 망간 옥사이드의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 나트륨 및/또는 칼륨 이온들을 함유하는 망간 디옥사이드로부터 나트륨 및/또는 칼륨 이온들을 이온 교환 반응으로 리튬 이온으로 교환함으로써 LiMn_2O_4 를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 여기서 LiMn_2O_4 는 건전지의 제조에 특히 유용한 것으로 생각되는 x-선 패턴을 가진다.

발명의 배경

망간 디옥사이드는 건전지에서 음극 물질로서 사용되는 물질로 알려져 있다. 그것은 또한 재충전 건전지에 대해서는 특히 적절하지 않은 것으로 알려져 있다. 망간 디옥사이드는 분명히, 방전 동안, 재충전을 허용하지 않는 비가역적 구조적 변화를 일으킬 것이다.

망간 디옥사이드(MnO_2)로부터 제조된 리튬화 망간 옥사이드가 재충전 건전지에서의 사용을 위해 연구되어 왔다. 리튬화 망간 옥사이드를 제조하는 방법 및 망간 디옥사이드 출발 물질이, 재충전 건전지에서 사용되는 리튬화 망간 옥사이드의 효과에 물질적으로 영향을 주는 것 같다. Hunter의 미국 특허 제 4,312,930 호 및 4,246,253 호는, Hunter의 말에 의하면 재충전 건전지에 대하여 특히 효과적인 용도를 가지는 리튬화 망간 옥사이드에 대하여 기술하고 있다. 이들 Hunter의 특허는, 마치 다시 쓰여진 것과 같이 여기에 포함되어 있다.

리튬화 망간 화합물의 제조는 반드시 신규한 것은 아니다. Monchilov 및 Manev는 리튬화 망간 화합물의 제조를 기술하고 있으나 {Journal of Power Sources, 41, (1993) 305-314, 및 Log Batteries, Battery Mater., Vol. 14 (1995)를 각각 참조하라}, 이들은 높은 나트륨 및/또는 칼륨 함량을 가지는 비교적 불순한 화합물들로부터 그러한 화합물을 제조하는 것 및 순수한 리튬화 화합물을 제조하기 위하여 나트륨 및/또는 칼륨을 제거하고 그들 알칼리 금속들을 리튬으로 치환시키므로써 비교적 순수한 리튬화 망간 화합물을 제조하는 것에 관해서는 기재하지 않았다.

Phillai의 미국 특허 제 5,759,510 호 및 1997년 9월 30일에 출원된 동시 계류 중인 일련 번호 제 PCT/US97/17081 호의 출원(이것은 미국 특허 제 5,757,510 호로서 특허된 출원으로 부터의 부분 계속 출원이다)은, 망간 디옥사이드로부터 리튬화망간 옥사이드를 제조하는 것을 기재하고 있다. 여기 기술된 방법과 비교할 때, 이들 동시 계류된 출원들에 기재된 방법은 더 복잡하며 더 높은 온도를 요구하고, 이온 교환 반응을 사용하지 않으며, 그리하여 이후 다시 하소될 최초로 하소된 산물을 제조함에 있어서 보다 엄격한 조건을 요구한다. 결과적으로 이들 방법들은 불순물들을 보다 많이 생성시키는 것 같고, 또한 더욱 에너지 집중적이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 리튬화 망간 옥사이드를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 나트륨 및/또는 칼륨 이온을 가지는 화학적으로 제조된 망간 디옥사이드를, 본 발명의 방법에 의해 리튬화 망간 옥사이드를 제조하는데 사용하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은, 나트륨 및/또는 칼륨 퍼망가네이트 또는 망가네이트의 환원에 의하여 리튬화 망간 옥사이드의 순수한 형태를 제조하고, 또한 퍼망가네이트 또는 망가네이트의 환원에 의하여 생성된 비정질 망간 옥사이드에서의 나트륨 및/또는 칼륨 이온들의 비율을 조절함으로써, 재충전용 건전지의 음극 물질로서 특히 효과적인 용도를 가지는 리튬화 망간 옥사이드를 제조하고자 하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은, 공정 단계가 보다 적으며 망간 및 리튬 손실이 적고, 또한 에너지 효율적인 공정에 의하여 리튬화 망간 옥사이드를 제조하고자 하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적 및 장점들은, 이하 명세서를 참조하여 발견할 수 있을 것이다.

발명의 구성 및 작용

여기서 사용되는 바와 같이, LiMn_2O_4 는 일반식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서, x 는 약 -0.11 보다 크고 약 +0.33 보다 작으며, y 는 약 0 내지 약 0.33 이다)를 가지는 리튬화 망간 옥사이드를 의미한다.

여기서 사용되는 바와 같이, "비정질 망간 디옥사이드"은 실질적으로 x-선 회절법에 의하여 측정되는 것과 같은 결정 구조에 의하여 확인할 수 있는 결정 구조를 가지지 않는 망간 디옥사이드를 의미한다.

여기서 사용되는 바와 같이, "델타 망간 디옥사이드"은 적어도 하나의 확인할 수 있는 결정 구조를 가지는 망간 디옥사이드를 제공하기에 우세한 하나의 단결정 구조를 가지지 않는 망간 디옥사이드를 의미한다. 델타 망간 디옥사이드는 종종 다음과 같은 일반식 $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{MnO}_2$ (여기서 M 은 알칼리 금속 양이온이다)를 가지는 것으로 기술된다.

여기서 사용되는 바와 같이, "퍼망가네이트의 환원"이란 망간 (VII)의 산화 상태를 망간 (III 또는 IV)로 전환시키는 것을 의미한다.

여기서 사용되는 바와 같이, "실질적으로 모두 Mn IV"란 적어도 약 90 중량의 Mn IV 및 약 10 중량이하의 Mn III 을 의미한다.

여기서 사용되는 바와 같이, "흠있는 스피넬 (defect spinel)"이란 일반식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서 x 는 -0.11 보다 크고 +0.33 보다 작고, y 는 대략 0 내지 0.33 이다) 내에 있는 모든 물질을 의미하지만, LiMn_2O_4 (이 때 x 및 y 는 모두 0 이다)는 아니다. 용도를 가지는 특정 흠있는 스피넬은 Mn 에 대한 Li 의 이온 몰비가 약 0.5 이다.

용도를 가지는 또다른 종류의 흠있는 스피넬은, 망간의 산화 상태가 약 3.5 로 부터 4.0 에 이르는 다양한 화학양론적 스피넬이다. 흠있는 스피넬의 전자의 예에서는, Mn 에 대한 Li 이온의 몰비가, 얼마나 많은 나트륨 및/또는 칼륨 이온들이 MnO_2 내에 있는지 및 스피넬을 얻기 위한 반응(LiOH 의 사용을 통하여)의 pH 조절에 의하여 조절될 수 있다. Mn 에 대한 Li 의 비율을 약 0.6 까지 상승시키기 위해서는, pH 를 높여야 한다. 화학양론적 스피넬의 성질은 반응 온도에 의하여 조절될 수 있다. 스피넬을 얻기 위하여 온도를 높이고, Mn 의 산화 상태는 낮추어야 한다.

발명의 요약

본 발명의 공정은 나트륨 및 칼륨 불순물을 포함하고 있는 화학적으로 제조된 비정질 MnO_2 로 부터 고순도의 LiMn_2O_4 를 제공하는 것이다. 결과 리튬화 망간 옥사이드 내의 리튬의 양은 비정질 망간 디옥사이드 내의 나트륨 및/또는 칼륨 이온의 비를 통하여 조절될 수 있다. 이는 나트륨 및/또는 칼륨 이온이 궁극적으로는 이온 교환 반응을 통하여 리튬 이온으로 교환 또는 대체되기 때문이다. 리튬화 망간 옥사이드에 재충전 건전지에서 음극 물질로서 사용하기 위하여 특히 효과적인 용도를 제공하는 것은, 리튬화 망간 옥사이드 내에 있는 이러한 리튬 이온들이다. 본 발명은 특별히 유용하며 자명한 것이 아닌데, 그 이유는 (1) 알칼리 금속 불순물들을 그 안에 포함하고 있는, 비교적 비싸지 않은 화학적으로 제조된 망간 디옥사이드를 출발 물질로서 사용하며, (2) 이전에 공지된 기술들 보다 망간 손실을 낮추면서, 나트륨 및 칼륨과 같은 원하지 않는 알칼리 금속들을 제거하며, (3) 이전에 알려진 공정들 보다 적은 단계의 공정에 의해 나트륨 및/또는 칼륨을 리튬으로 대체시키고, (4) 이전에 알려진 공정들에 비하여 리튬 손실을 낮추며, (5) 순수한 스피넬 LiMn_2O_4 물질을 제조함에 있어 이전에 알려진 공정들 보다 에너지 소비를 낮추는데, 이는 본 발명의 방법이 하소시 리튬화 망간 옥사이드를 제공하는 이온 교환된 산물을 제조함에 있어 더 낮은 온도를 허용하기 때문이며, (6) 비교적 낮은 온도에서 이온 교환 반응을 실시함으로써

망간으로 부터 불순물의 양을 낮추는데, 이는 나트륨 및/또는 칼륨 이온들을 리튬 이온으로 대체하기 위한 고온 또는 엄격한 조건에서 생성되는 망간 불순물들이 낮은 온도에서는 생성되지 않기 때문이며, (7) 이전에 알려진 공정에 비해 물질의 물리적 특성을 보다 높은 정도로 조절할 수 있으며, 또한 (8) 일련의 흠있는 그리고 화학양론적 스피넬들의 제조 방법을 제공할 수 있기 때문이다. 건진지에 있어서 특히 유용한 것이 스피넬 물질이다. 본 발명은 또한, 리튬화 망간 화합물 내에서, 망간 1 몰 당, 나트륨 및 칼륨을 합하여 적어도 약 0.001 몰 이하의 양으로, 나트륨 및/또는 칼륨을 제거할 수 있는 능력을 가진다 (즉, 리튬화 망간 화합물 내에 망간 1 몰 당, 0.001 몰 이하의 나트륨 및 칼륨이 잔존한다).

본 발명의 공정은 망간 디옥사이드 내 망간에 대한 나트륨 및/또는 칼륨의 비가 약 0.40 내지 약 0.8 의 범위에 있는 비정질 망간 디옥사이드를 사용하며, 중요한 측면에서, 망간에 대한 나트륨 및/또는 칼륨 이온의 비는 약 0.45 내지 약 0.55 이다. 이 비는 나트륨 및/또는 칼륨 알칼리 금속을 리튬 이온으로 교환하는 이온 교환 반응을 통하여 망간 디옥사이드 내로 들어갈 수 있는 리튬 이온의 양을 결정한다. 중요한 측면에서, 리튬 화합물 블렌드를 얻기 위하여, 나트륨 및/또는 칼륨 퍼망가네이트 및/또는 망가네이트를 환원시켜 비정질 망간 디옥사이드를 제조한다. 매우 중요한 측면에서, 비정질 망간 디옥사이드를 위한 출발 물질은 나트륨 및/또는 칼륨 퍼망가네이트이다.

본 발명의 방법에 있어서, 상기에 기술된 망간 디옥사이드는 리튬 화합물 블렌드를 제공하기 위하여 리튬 화합물과 블렌드된다. 이온 교환 반응이 블렌드 내에서 개시된다. 이온 교환 반응은 약 5°C 내지 약 400°C의 온도에서 수행되며 망간 디옥사이드 내의 나트륨 및/또는 칼륨 이온들을 리튬 화합물로 부터의 리튬 이온으로 교환하여 이온 교환된 산물을 제공한다. 리튬 화합물 블렌드는 나트륨 및/또는 칼륨 알칼리 금속 이온들 보다 리튬 화합물로 부터의 리튬 이온을 더 많이 가지며, 교환 후, 결과 이온 교환된 산물이 Mn 1 몰 당 약 0.40 내지 약 0.80 몰의 Li를 갖도록, 중요한 측면에서, Mn 1 몰 당 약 0.45 몰 내지 약 0.55 몰의 Li를 가지도록 충분한 시간 동안 수행된다. 또다른 중요한 측면에서, 첫번째 이온 교환 반응은 약 240°F 내지 약 250°F 의 온도 범위에서 수행되며, 상술한 Li : Mn 의 비율을 얻기 위하여 그 이후의 교환이 대략 상온 (즉, 25°C)에서 수행된다.

이온 교환 반응은 액체 매질 내에서 수행된다. 액체 매질은 리튬 화합물을 용융시킴에 의한 용융물이거나, 유기 또는 수성 용매일 수 있다. 중요한 측면에서, 액체 매질은 수성 용매이다. 이온 교환 반응은 원하는 Li : Mn 비에 도달하기 위하여 필요한 만큼 반복될 수 있다 (여기서, 중간 이온 교환된 산물은 부가적인 이온 교환 반응을 한다). 다른 측면에서, 리튬 화합물은, 이온-대체된 산물이 약 0.1 몰 이하의 Na 및/또는 K를, 중요한 측면에서 약 0.01 몰 이하의 Na 및/또는 K를 그 산물 내에 가지도록 나트륨 및/또는 칼륨을 대체하는데 효율적인 화학양론적으로 과량이다. 매우 중요한 측면에서, 과량의 리튬 화합물은 형성된 이온 교환된 산물이 망간 1 몰 당 약 0.001 몰 이하의 나트륨 및/또는 칼륨을 가지도록 하는 정도이다. 일반적으로, 리튬 화합물 블렌드 내 리튬 화합물의 화학양론은 망간 디옥사이드 1 몰 당 적어도 약 1 당량 몰의 리튬이다.

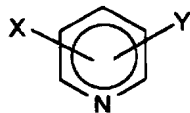
적어도 0.40의 비를 가지는 이온 교환된 산물이 블렌드 내 비정질 망간 디옥사이드로부터 제거된 나트륨 및/또는 알칼리 금속 이온으로부터 분리된다. 이는 여과, 기울여 따르기, 원심분리 및 세척에 의하여 수행된다.

이온 교환 반응으로부터의 이온 교환된 산물은 약 500 내지 약 900°C의 온도에서 일반식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ - 를 가지는 리튬화 망간 옥사이드를 제공하기에 효율적인 시간 동안 가열된다. 후자의 온도 범위에서의 가열은 일반적으로 약 0.5 내지 약 16 시간이다. 본 발명의 방법은 적어도 99.5 중량%의 스피넬 상 순도를 허용한다. 더욱이, 주어진 하소 또는 가열 온도에 대하여, 본 발명의 방법은 "암염 상(rock salt phase)" 리튬화된 망간 옥사이드(Li_2MnO_3) 및 단지 MnO_2 를 리튬 화합물과 함께 가열시킴에 의하여 생성되는 Mn_2O_3 상을 보다 적게 생산한다.

과량의 리튬 화합물, 리튬 화합물 및 망간 디옥사이드 블렌드의 이온 교환 반응의 시간 및 온도, 및 이온 교환된 산물을 가열하는 이차 가열 단계의 시간 및 온도는 모두 LiMn_2O_4 스피넬의 순도 및 기전력을 생성하는 스피넬의 능력에 영향을 미친다. 보다 중요한 측면에서, 이러한 기전력은 적어도 약 50 회 재생가능한 Li 금속 음극을 함유하는 전지 내 양극 물질로서 사용될 때 약 2.5 내지 약 4.5 볼트이다.

다른 측면에서, 망간 디옥사이드가 블렌딩된 리튬 화합물은 리튬 나이트레이트, 리튬 하이드록사이드, 리튬 클로라이드, 리튬 보로마이드, 리튬 요오다이드, 리튬 셀레이트, 리튬 퍼콜레이트 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 질화 리튬의 사용은 본 발명의 특히 중요한 측면이다.

마지막으로, 또 다른 측면에서, 리튬 화합물/망간 디옥사이드 블렌드 내 사용되는 화학적으로 환원된 망간 디옥사이드는 과망간산 나트륨 및/또는 칼륨과 유기 환원제와의 반응 산물이다. 특히 중요한 측면에서, 유기 환원제는 측쇄 저급 알킬기(메틸, 에틸, 프로필 및 부틸기와 같이 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가지는 측쇄)를 가진다. 이러한 화합물들은 하기 일반식을 갖는 알킬 치환된 피리딘 및 디알킬 치환된 피리딘을 포함한다:



(상기 식에서, 적어도 하나의 x 및 y는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸이나, 하나의 x 또는 y는 수소일 수 있다.) 퍼망가네이트를 환원시키는데 사용될 수 있는 다른 유기 화합물들은 푸마르산, 프로판올, 글루코스, 톨루엔 설포아미드, 피콜린을 포함한다. 유기 환원제의 사용은 망간 디옥사이드의 입자 크기의 조절을 허용하며, 이는 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 스피넬 입자 크기의 정확한 조절을 허용한다.

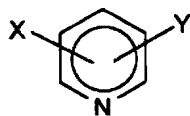
본 발명은 화학적으로 제조된 망간 디옥사이드로부터 LiMn_2O_4 를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 특히 재충전 가능한 전지에 대한 양극 물질로서 유용한 LiMn_2O_4 를 제공한다. 본 발명은 나트륨 및/또는 칼륨 이온을 상당량 함유하는 산화/환원 반응의 산물인 비정질 MnO_2 의 사용을 허용한다. 중요한 측면에서, 나트륨 및/또는 칼륨 퍼망가네이트 또는 망가네이트, 특히 나트륨 및/또는 칼륨 퍼망가네이트는 환원되어, 퍼망가네이트 또는 망가네이트에 의한 유기 화합물의 산화 동안 비정질 망간 디옥사이드를 제공한다. 유기 환원제를 사용하는 산화/환원 반응은 적어도 7의 pH에서 수행되나, 중요한 측면에서 약 10 이상의 pH에서 수행된다. 산화/환원 반응으로부터 생성되는 망간 디옥사이드는 비정질 또는 델타 망간 디옥사이드로서 특징지워 질 수 있다. 이러한 비정질 망간 디옥사이드는 Mn 1 몰 당 약 0.40 내지 약 0.80 몰의 Na 및/또는 K를 가진다. 유기 화합물은 결과 생성되는 망간 디옥사이드가 실질적으로 모두 망간 IV가 되도록(적어도 약 90 중량% 망간 IV) 퍼망가네이트 또는 망가네이트를 환원시킨다. 약 10 중량% 이하의 결과 생성되는 망간 디옥사이드는 망간 III이다. 망간 디옥사이드를 제공하는 산화 환원 반응에서 사용되는 알칼리 또는 염기의 pH 및 유형은 모두 망간 디옥사이드 내 나트륨 및/또는 칼륨 이온의 양에 영향을 미치고 이를 조절한다.

본 발명의 방법의 화학은 리튬화 산화망간을 제조하는데 사용되는 망간으로 하여금 퍼망가네이트 또는 망가네이트로서 망간(VII) 또는 망간(VI)으로서 출발하는 것을 허용하며, 그렇다면 망간은 비정질 망간 디옥사이드의 일부로서 망간(IV)으로 진행하며, 그렇다면 망간은 하소 반응 후 약 3.5의 망간으로 진행한다. 이러한 원자가에 있어서의 변화는 연속적인 방식이며, 하소 반응 이전에 에너지 소비를 많이 필요로 하지 않는다. 다른 선행 기술 방법은 망간의 원자가가 3 보다 적고 산화상태가 3 이하로부터 3.5 이하로 되어야 하는 보다 많은 단계를 필요로 한다.

본 발명의 다른 측면은 리튬화 산화망간(LiMn_2O_4) 스피넬을 제조하는데 사용되는 비정질 MnO_2 입자 크기를 조절함으로써 LiMn_2O_4 입자 크기의 조절을 허용한다. 비정질 MnO_2 의 제조 후, 본 발명의 방법은 MnO_2 산물의 평균 입자 크기를 약 20% 이상, 중요한 측면에서, LiMn_2O_4 의 제조에 사용되는 MnO_2 입자 크기로부터 10% 이하로 감소시키지 않도록 충분히 온화하다. 비정질 MnO_2 입자 크기는 비정질 MnO_2 를 제조하는데 사용되는 반응물의 혼합 속도를 조절, 반응물의 교반 속도를 조절 및 MnO_2 를 제조하기 위한 반응 온도를 조절함으로써 조절될 수 있다. 반응물의 혼합 속도의 증가, 반응 동안 반응물의 교반의 증가 및 반응 온도의 증가는 MnO_2 입자 크기를 감소시킬 것이다.

중요한 측면에서, 본 발명은 약 10 내지 약 200°C의 온도를 사용하고, 유기 화합물을 환원제로서 사용하고, 전구체 망간 디옥사이드를 형성하기 위한 산화제로서 Mn^{+7} 또는 Mn^{+6} 을 사용함으로써, 리튬화 산화망간의 평균 입자 크기를 약 2 내지 약 35 마이크론의 범위로 조절한다.

산화/환원 반응에서 사용될 수 있는 유기 화합물은 측쇄 저급 알킬기(메틸, 에틸, 프로필 및 부틸기와 같은 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가지는 측쇄)를 가지는 유기 화합물일 수 있다. 그러한 화합물은 하기 일반식을 가지는 알킬 치환된 피리딘 및 디알킬 치환된 피리딘을 포함한다.



(상기 식에서, 적어도 하나의 x 및 y는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸이나, 하나의x 또는 y는 H일 수 있다) 피망가네이트 또는 망가네이트를 환원시키는데 사용될 수 있는 다른 유기 화합물들은 푸마르산, 프로판올, 글루코스, 톨루엔 설펜아미드, 피콜린 및 하기 표 I에 기재된 화합물들을 포함한다. 표 I은 산화/환원 반응의 pH 의존성을 보여주며, 유기 환원제가 사용될 때 알칼리 조건의 요구를 보여준다.

[표 1]

화학 문헌*에 보고된 수성 피망가네이트를 환원시키는 유기 화합물

화합물	pH 7	pH 10
프로판올	반응	반응
프로필아민	무반응	반응
에틸 포르메이트	무반응	반응
알라닌	무반응	반응
피루브산	반응	반응
아크롤레인	반응	반응
아릴아민	반응	반응
아크릴산	반응	반응
아릴 알콜	반응	반응
벤즈알데히드	반응	반응
페놀	반응	반응
아닐린	반응	반응
벤질 알콜	반응	반응
2-부탄논	무반응	반응

* [유기 화합물] = 50 mg/L.
[KMnO₄] = 32 mg/L.
6 시간에 10 mg/L의 KMnO₄의 소비는 반응이 일어났음을 가리키는 것이다.

[표 2]

교반, 터번 및 유동을 달리함으로써, KMnO₂를 루티딘으로 환원시킴으로써 제조된 MnO₂의 평균 입자 크기의 조절이 하기에 예시된다.

산화제	환원제	알칼리	알칼리 ()	터번*의 수	유동** 방향	교반 속도*** (RPM)	공급율 (lbs/ 시간)	MNO ₂ 평균 입자 크 기 (μ)
KMnO ₄	2,3 루티딘	KOH	13	2	하향	64	1750	7.64
MnO ₄	2,3 루티딘	NaOH	9.1	2	하향	64	1750	6.85
KMnO ₄	2,3 루티딘	NaOH	9.1	2	하향	68	1750	7.64
KMnO ₄	2,3 루티딘	NaOH	9.1	2	하향	64	1800	5.27
KMnO ₄	2,3 루티딘	NaOH	9.1	2	상향	64	1800	16.5
KMnO ₄	2,3 루티딘	KOH	13	3	하향	72	2500	16.5

* 혼합용 블레이드
** 성분 혼합의 유동
*** 교반 속도 RPM

다른 양태에서 무기 환원제가 사용될 수 있다. 예로써, 망간 나이트레이트가 환원제로서 사용될 경우, 산 또는 알칼리 조건이 사용될 수 있다.

리튬화 망간 디옥사이드를 제조하기 위해서, 산화/환원 반응으로부터의 망간 디옥사이드를 리튬 화합물/망간 디옥사이드 블렌드를 제공하기 위해서 과량의 리튬 화합물, 예를 들면, 리튬 나이트레이트, 리튬 하이드록사이드, 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 리튬 요오다이드, 리튬 퍼클로라이드 및 리튬 설페이트와 블렌딩할 수 있다. 리튬 나이트레이트의 사용은 본 발명의 양태에서 특히 중요하다. 리튬 화합물내 리튬은 망간 디옥사이드에서 화학양론적 과량이어서, 망간 디옥사이드 1몰 당 약 1 몰 당량 이상의 리튬이 존재한다. 리튬화 망간 옥사이드 스피넬이 적어도 약 5 회 재순환할 수 있는 재충전 배터리에서 양극 물질로서 사용되는 경우 Li 금속 음극에 관하여 적어도 약 2.5 볼트, 중요한 양태에서 약 4 내지 4.5 볼트의 기전력을 제공하는 능력을 갖는 생성된 리튬화 망간 옥사이드를 제공하기에 과량이 또한 효과적인 망간 옥사이드에서 과량의 리튬 화합물이 칼륨 및/또는 나트륨을 대체하기에 충분해야 한다. 생성된 리튬화 망간 디옥사이드 또는 이온 교환 산물은 Mn 1몰 당 적어도 0.40, 바람직하게는 약 0.45 내지 약 0.55 몰 Li를 지녀야 한다. 중요한 양태에서, 양극 물질은 적어도 300 회의 재순환가능한 재충전을 허용한다. 중요한 양태에서, 이온 교환 산물은 또한 Mn 1몰 당 약 0.001 몰 이상의 나트륨 및/또는 칼륨을 지니는 안된다. 약 3 몰 당량 이상의 리튬이 사용될 수 있지만, 경제적인 공정을 유지하기 위해서, 리튬 재순환 또는 리튬 보존의 일부 다른 방법이 사용되어야 한다.

이온 교환 산물이 리튬 화합물과 망간 디옥사이드의 반응에 이어 원하는 리튬 이온 함량과 감소된 나트륨 및 칼륨 함량을 갖는 최종 이온 교환 산물을 수득하기 위해서 임의로 중간체 이온 교환 산물 반응물을 사용하는 반응을 반복한 후 이온 교환 산물이 Mn 1몰 당 적어도 약 0.45 몰 Li를 갖거나 이온 교환 산물이 Mn 1몰 당 0.01 몰 이하의 나트륨 및/또는 칼륨을 갖도록 과량의 리튬 화합물과 리튬 화합물내 나트륨 및/또는 칼륨 이온 양 이상의 리튬 이온은 나트륨 및/또는 칼륨 이온을 리튬 이온으로 대체하는 반응을 도출하기에 충분한 농도 구배를 생성한다.

망간 디옥사이드 중의 나트륨 및/또는 칼륨 이온을 리튬 화합물로부터의 리튬 이온으로 교환하는 이온 교환 반응이 용융물로서 액체 매질에서 또는 용매로서 물 또는 무기 용매를 사용하는 시스템에서 수행될 수 있다. 용융물로서 수행될 경우, 망간 디옥사이드 및 리튬 화합물을 블렌딩하고 블렌드를 용융물을 제조하기 위해서 적어도 리튬 화합물의 용융점 (예를 들면, 리튬 나이트레이트에 대해 약 264 °C)에서 가열한다. 그런 다음, 가열된 망간 디옥사이드/용융 블렌드 반응 산물을 냉각하고 이어서 용매, 예를 들면, 물로 세척하거나 과량의 리튬 화합물을 용해하고 제거하기 위해서 및 망간 디옥사이드로부터 제거되거나 교환된 나트륨 및/또는 칼륨 이온을 제거하기 위해서 물과 유기 용매의 블렌드로 세척한다. 그런 다음, 세척물로서 사용된 용매를 고체 이온 교환 산물로부터 여과한다.

과량의 리튬을 갖는 세척 용매가 이온 교환 산물로부터 분리된다. 이어서 용매를 과량의 리튬 화합물을 회수하기 위해서 증발시킨다. 앞서 기재된 바와 같이, 원하는 수준의 리튬이 최종 이온 교환 산물에서 수득될 때까지 리튬 화합물과 반응하는 중간체 이온 교환 산물 또는 망간 디옥사이드와 이온 교환 산물의 블렌드를 사용하여 이온 교환 산물을 수득하기 위한 반응을 임의로 반복 (다수의 "교환")할 수 있다. 세척은 산물로의 탈이온수로 수행할 수 있다. 고체 이온 교환 산물 대략 매 파운드에 대해 약 1 파운드의 물을 이온 교환 산물을 세척하기 위해서 사용한다.

중요한 양태에서, 이온 교환 산물이 액체 매질로서 용매를 사용하여 제조된다. 매우 중요한 양태에서, 용매는 물이다. 액체 매질이 용매를 포함할 경우, 망간 디옥사이드 및 리튬 화합물을 물과 같은 용매 및/또는 아세트니트릴, 클로로포름, 에탄올 또는 아세톤과 같은 유기 용매에 분산하거나 용해할 수 있고 그런 다음 용매/반응물 블렌드를 상기와 같이 나트륨 및/또는 칼륨의 리튬으로의 대체를 수행하는 시간 및 온도로 가열할 수 있다. 리튬 화합물과 망간 디옥사이드의 비, 사용된 리튬 화합물, 사용된 용매 (사용하는 경우)의 유형, 리튬 화합물/망간 디옥사이드 블렌드의 가열의 시간 및 온도 및 교환 반응의 수 모두 리튬 이온에 의해서 대체되는 칼륨 및 나트륨 이온의 양에 영향을 미치는 조건이다. 본 발명의 특히 효과적인 용매 시스템은 약 25 °C에서 약 4 교환으로의 1:2의 MnO_2 /리튬 화합물 비 또는 약 3 교환으로의 1:3의 MnO_2 /리튬 화합물 비를 갖는 수성 분산물의 사용이다. 다양한 반응물 및 이의 유효도가 하기의 표 3에 예시되어 있다. 하기의 표에 대한 언급은 리튬 나이트레이트 ($LiNO_3$)가 나트륨 및 칼륨 이온을 리튬 이온으로 대체하기 위해 매우 유효함을 나타낸다. 다수 이온 교환은 단일 단계 반응 보다 더 유효하다.

Li-염	용매	MnO_2 :Li 염 비 (중량)	교환의 수	Li에 의해 대체된 K (%)
$LiNO_3$ -용융		1:4	1	97.0

LiNO ₃ -용융		1:2	2	94.6
LiNO ₃ -용융		1:2	2	99.3
LiNO ₃ -용융		1:2	3	99.4
LiNO ₃	물	1:20	1	84.7
LiBr	아세트니트릴	1:4	1	15.4
LiBr	아세트니트릴	1:4	2	59.8
LiBr	물	1:4	1	61.6
LiBr	물	1:4	2	71.6
LiCl	아세트니트릴	1:4	1	65.3
LiCl	아세트니트릴	1:4	2	86.3
LiCl	물	1:4	1	81.1
LiCl	물	1:4	2	92.1
Li ₂ SO ₄	물	1:4	1	71.2
Li ₂ SO ₄	물	1:4	2	87.7
LiOH	물	1:10	1	83.0
LiOH	물	1:10	2	96.2

망간 디옥사이드와 리튬 화합물의 반응으로부터의 산물이고 과량의 리튬과 망간 디옥사이드로부터 제거된 나트륨 및/또는 칼륨 이온으로부터 분리된 세척된 최종 이온 교환 산물을 약 300 °C 내지 약 900 °C에서 약 0.5 내지 약 16 시간 동안 가열하고 석회화한다. 최종 이온 교환 산물의 석회화의 온도는 망간 옥사이드 스피넬 산물의 입자 크기, 표면적 및 격자 파라미터에 영향을 미친다. 그러나, 일반적으로 본 발명의 과정은 느리고, LiMn₂O₄의 평균 입자 크기는 공정에 사용되는 비결정 MnO₂의 입자 크기의 조절을 통하여 조절될 수 있다. 이것이 표 4에서 예시된다.

【표 4】

본 발명의 공정 및 동시계류 출원 제08/726,323 (LiOH)의 공정에 의해서 제조된 LiMn₂O₄의 입자 크기 조절의 비교. LiOH 공정 사용시, 평균 입자 크기는 9.8 μ이고 표준 편차는 1.8 μ이다. (크기는 약 30 감소). 본 발명의 방법을 사용하지 만 조건을 달리한 본 발명의 공정에서, 평균은 12.5 μ이고 표준 편차는 0.7 μ이다. (크기는 이들 예에서 약 10 감소).

번호	방법 경로	SMD의 평균 입자 크기 (μ)	스피넬의 평균 입자 크기 (μ)	
1	LiOH	4.0	2.6	
2	LiOH	14.3	10.1	
3	LiOH	14.3	9.5	2 내지 9
4	LiOH	14.3	12.5	
5	LiOH	14.3	8	평균
6	LiOH	14.3	8	9.78
7	LiOH	14	8.1	S.D.
8	LiOH	14	12.25	1.81
9	LiOH	14	9.8	
10	발명	14	12	10 내지 15
11	발명	14	13.3	
12	발명	14	13.3	평균
13	발명	14	12.2	12.52
14	발명	14	12.8	S.D.
15	발명	14	11.5	0.74

망간 옥사이드 스피넬을 생성하기 위한 최종 이온 교환 산물의 석회화 온도는 본 공정 및 스피넬의 방전 특성에 의해서 생성된 결합 스피넬의 유형에 영향을 미친다. 상기에 주지된 바와 같이, 온도의 증가는 스피넬내 Mn의 산화 상태를 감소시킬 것이다.

비용량 및 스피넬 용량의 희미해짐은 산물이 석회화 후 얼마나 빨리 냉각되는가에 영향을 받는다. 서서히 냉각된 샘플의 비용량은 실온에서 빨리 냉각된 샘플의 비용량 보다 더 빨리 희미해진다. 본 발명에서, 더 나은 용량은 산물을 2 시간 이하, 중요한 양태에서 1/2 시간 이하에 거의 실온으로 냉각시킴으로써 수득된다. 또한, 더 느린 냉각이 용량에 실질적으로 영향을 미치기에 충분한 냉각 환경내 O_2 가 존재하지 않는 조절된-유리 환경에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의해 화학 제조된 MnO_2 로부터 고순도 리튬화 망간 옥사이드($Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$) 제공방법이 제공된다. 리튬화 망간 옥사이드는 재충전 배터리의 양극 재료로서 사용하기에 특히 효과적인 용도를 지닌다. 본 발명은 리튬 화합물을 화학제조된 망간 디옥사이드와 블렌딩하여 망간 디옥사이드/리튬 화합물 블렌드를 형성하는 방법을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

삭제

청구항 46.

삭제

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

나트륨 이온, 칼륨 이온 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중에서 선택된 알칼리 금속 이온을 포함하는 화학적으로 제조된 비정질 MnO_2 를 리튬 화합물과 블렌딩하여 리튬 화합물 블렌드를 수득하는 단계 (비정질 망간 디옥사이드내 알칼리 금속 이온:망간의 비는 0.4 내지 0.8이다),

5℃ 내지 400℃의 온도에서 리튬 화합물 블렌드내에 존재하는 MnO_2 내 알칼리 금속 이온을 리튬 이온으로 이온 교환시켜 이온 교환 산물을 수득하는 단계 (리튬 화합물 블렌드는 알칼리 금속 이온보다 리튬 화합물로부터의 리튬 이온을 좀 더 많이 가지고 있어 교환 후, 이온 교환 산물은 Mn 1몰 당 적어도 0.4몰의 Li를 가진다),

비정질 망간 디옥사이드에서 제거된 알칼리 금속 이온으로부터 이온 교환 산물을 분리하는 단계, 및

화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서 x는 -0.11 이상이고 +0.33 이하이며, y는 0 내지 0.33임)를 지닌 리튬화 망간 옥사이드 스피넬을 제공하는데 효과적인 시간동안 300℃ 내지 900℃의 온도에서 이온 교환 산물을 가열하는 것을 포함하는 리튬화 망간 옥사이드의 제조방법.

청구항 55.

칼륨 퍼망가네이트, 나트륨 퍼망가네이트, 칼륨 망가네이트, 나트륨 망가네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중에서 선택되는 알칼리 금속 망간 화합물을 화학적으로 환원시켜 제조된 비정질 MnO_2 를 리튬 화합물과 블렌딩하여 리튬 화합물 블렌드를 수득하는 단계 (알칼리 금속 이온:망간의 비는 0.4 내지 0.8이다),

5℃ 내지 400℃의 온도에서 비정질 MnO_2 내의 나트륨 이온, 칼륨 이온 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중에서 선택된 알칼리 금속 이온을 블렌드내의 리튬 화합물로부터의 리튬 이온으로 이온 교환시키는 단계 (리튬 화합물 블렌드는 알칼리 금속 이온 보다 리튬 화합물로부터의 리튬 이온을 더 많이 가지고 있어 교환 후, Mn 1 몰당 0.001몰의 알칼리 금속 이온을 초과하지 않는 최종 이온 교환된 산물이 수득된다),

비정질 망간 디옥사이드에서 제거된 알칼리 금속 이온으로부터 이온 교환 산물을 분리하는 단계, 및

화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서 x는 -0.11 이상이고 +0.33 이하이며, y는 0 내지 0.33임)를 지닌 리튬화 망간 옥사이드를 제공하는데 효과적인 시간동안 300℃ 내지 900℃의 온도에서 최종 이온 교환된 산물을 가열하는 것을 포함하는 리튬화 망간 옥사이드의 제조방법.

청구항 56.

칼륨 퍼망가네이트, 나트륨 퍼망가네이트, 칼륨 망가네이트, 나트륨 망가네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중에서 선택된 알칼리 금속 망간 화합물을 화학적으로 환원시켜 제조된 비정질 MnO_2 를 리튬 화합물과 블렌딩하여 리튬 화합물 블렌드를 수득하는 단계 (비정질 망간 디옥사이드내 알칼리 금속 이온:망간의 비는 0.45 내지 0.55이고, 알칼리 금속 이온은 나트륨, 칼륨 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중에서 선택됨),

5℃ 내지 400℃의 온도에서 리튬 화합물 블렌드내에 존재하는 비정질 MnO_2 내 알칼리 금속 이온을 리튬 이온으로 교환시켜 이온 교환 산물을 수득하는 단계 (리튬 화합물 블렌드는 알칼리 금속 이온 보다 리튬 화합물로부터의 리튬 이온을 더 많이 가지고 있어 교환 후, 이온 교환 산물이 Mn 1몰당 적어도 0.45몰의 Li를 갖는다),

비정질 망간 디옥사이드에서 제거된 알칼리 금속 이온으로부터 이온 교환된 산물을 분리하는 단계,

화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서 x는 -0.11 이상이고 +0.33 이하이며, y는 0 내지 0.33임)를 지닌 리튬화 망간 옥사이드를 제공하는데 효과적인 시간 및 온도에서 이온 교환 산물을 가열 (소정의 시간 및 온도에서 과량의 화학적으로 환원된 알칼리 금속 망간 화합물로 존재하는 리튬 화합물 블렌드의 가열 및 이온 교환 산물의 가열)하는 단계를 포함하는, 적어도 50회 재순환 가능한 Li 금속 음극을 사용하는 배터리에서 양극 물질로 사용될 경우 3 내지 4볼트의 기전력을 제공하는데 효과적인 리튬화 망간 옥사이드의 제조방법.

청구항 57.

나트륨 이온, 칼륨 이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 알칼리 금속 이온을 포함하는 화학제조된 비정질 MnO_2 와 리튬 화합물을 블렌딩하여 리튬 화합물 블렌드를 수득하는 단계 (비정질 MnO_2 내 알칼리 금속 이온 : 망간의 비는 0.4 내지 0.8이고, 비정질 망간 디옥사이드는 1 내지 4 개의 탄소원자를 갖는 측쇄를 포함하는 유기 환원 화합물로 알칼리 금속 망간 화합물을 화학적으로 환원시켜 제조되며, 리튬 화합물 블렌드는 MnO_2 내 알칼리 금속 이온을 리튬 이온으로 교환한 후, 이온 교환 산물이 Mn 1몰 당 적어도 0.40 몰 Li 이온을 갖도록 알칼리 금속 이온 보다 리튬 화합물로부터의 리튬 이온을 더 많이 갖는다),

비정질 MnO_2 내 알칼리 금속 이온을 액체 매질내 리튬 화합물 블렌드 중의 리튬 이온으로 이온 교환하여 이온 교환 산물을 수득하는 단계,

비정질 망간 디옥사이드로부터 제거된 알칼리 금속 이온으로부터 이온 교환 산물을 분리하는 단계,

화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기에서, x 는 -0.11 보다 크고 $+0.33$ 보다 작으며, y 는 0 내지 0.33 이다)의 리튬화 망간 옥사이드를 제공하기에 효과적인 시간동안 및 300 내지 900°C 의 온도에서 이온 교환 산물을 가열하는 단계(가열 시간과 온도는 비정질 MnO_2 의 입자크기를 2 내지 25 마이크론으로 생성하며 리튬화 망간 옥사이드의 평균 입자크기를 80% 이하로 생성하기에 유효하다)를 포함하는, 리튬화 망간 옥사이드의 제조방법.

청구항 58.

나트륨 이온, 칼륨 이온 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 알칼리 금속 이온을 포함하는 화학제조된 비정질 MnO_2 와 리튬 화합물을 블렌딩하여 리튬 화합물 블렌드를 수득하는 단계(비정질 MnO_2 내 알칼리 금속 이온 : 망간의 비는 0.4 내지 0.8 이다),

5 내지 400°C 의 온도에서 리튬 화합물 블렌드내의 MnO_2 내 알칼리 금속 이온을 리튬 이온으로 이온 교환하여 이온 교환 산물을 수득하는 단계 (액체 매질 및 블렌드내 리튬 화합물 블렌드는 교환 후, 이온 교환 산물이 Mn 1 몰당 적어도 0.4 몰 Li 를 가지나 Mn 1 몰당 0.1 몰의 알칼리 금속 양이온을 초과하지 않도록 알칼리 금속 이온 보다 리튬 화합물로부터의 리튬 이온을 더 많이 갖는다),

비정질 망간 디옥사이드로부터 제거된 알칼리 금속 이온으로부터 이온 교환 산물을 분리하는 단계, 및

화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기에서, x 는 -0.11 보다 크고 $+0.33$ 보다 작으며, y 는 0 내지 0.33 이다)의 리튬화 망간 옥사이드 스피넬을 제공하기에 효과적인 시간 동안 300 내지 900°C 의 온도에서 이온 교환 산물을 가열하는 단계를 포함하는, 리튬화 망간 옥사이드가 적어도 50 회 재순환 가능한 Li 금속 음극을 사용하는 배터리에 양극 물질로서 사용될 때 2.5 내지 4.5 볼트의 기전력을 제공하기에 유효한 리튬화 망간 옥사이드의 제조방법.

청구항 59.

제 54-58 항중 어느 한 항에 있어서, 이온 교환 산물이 0.5 시간 내지 16 시간 동안 300°C 내지 900°C 에서 가열되는 방법.

청구항 60.

제 54-58 항중 어느 한 항에 있어서, 블렌드내 화학양론적 양을 초과하는 리튬 화합물이 1 이상인 방법.

청구항 61.

제 54-58 항중 어느 한 항에 있어서, 리튬 화합물이 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트, 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 리튬 요오다이드, 리튬 설페이트, 리튬 퍼클로레이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 62.

제 54-58 항중 어느 한 항에 있어서, 망간 옥사이드가 적어도 50 회 재순환 가능한 리튬 금속 음극을 사용하는 배터리에서 양극 물질로 사용될 경우 2.5 내지 4.5 볼트의 기전력을 제공하는데 효과적인 방법.

청구항 63.

제 62 항에 있어서, 리튬 화합물 블렌드내 비정질 MnO_2 내의 알칼리 금속 이온의 이온 교환이 중간체 이온으로 치환된 산물을 제공하고, 본 방법이 비정질 망간 디옥사이드에서 제거된 알칼리 금속 이온으로부터 중간체 이온 교환된 산물을 분리한 다음 리튬 화합물의 리튬 이온과 중간체 이온 교환된 산물 중의 MnO_2 에서 알칼리 금속 이온을 블렌딩 및 교환하여 중간체 이온 교환된 산물의 블렌딩 및 교환을 반복한 후 Mn 1몰당 0.001 몰의 알칼리 금속 이온을 초과하지 않는 최종 이온 교환된 산물(최종 이온 교환된 산물은 300°C 내지 900°C 의 온도에서 가열되어 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 를 제공함)을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 64.

제 63 항에 있어서, 리튬 화합물이 리튬 나이트레이트인 방법.

청구항 65.

제 54-58 항중 어느 한 항에 있어서, 이온 교환은 액체 매질에서 수행되고, 액체 매질은 리튬 화합물의 용융물인 방법.

청구항 66.

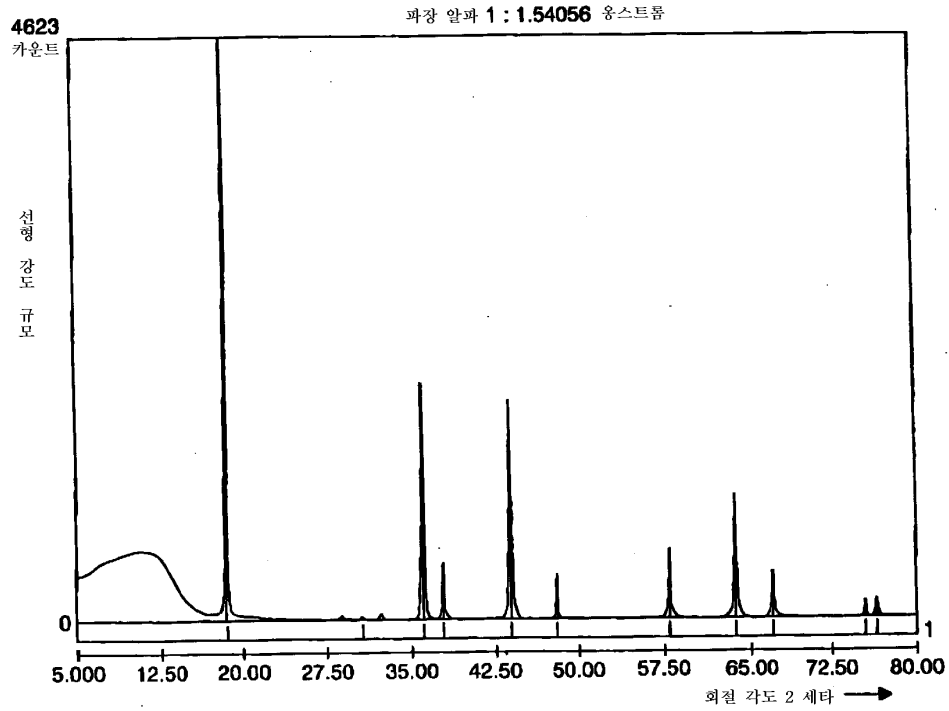
제 54-58 항중 어느 한 항에 있어서, 이온 교환이 액체 매질에서 수행되고 액체 매질이 물을 포함하며 이온 교환이 리튬 화합물과 비정질 망간 디옥사이드를 포함하는 슬러리로 수행되는 방법.

청구항 67.

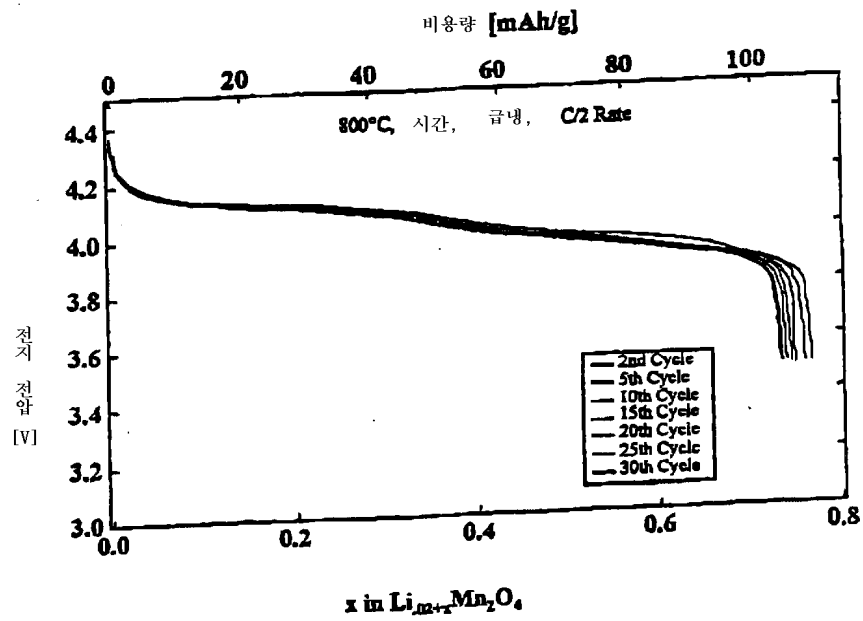
제 54-58 항중 어느 한 항에 있어서, 이온 교환이 액체 매질에서 수행되고 액체 매질이 유기 용매를 포함하는 방법.

도면

도면1



도면2



800°C 에서 2시간 하소하고 실온으로 급냉시킨 Li-SMD 의 샘플에 대한 C/2율에서의 방전곡선