



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0083445
(43) 공개일자 2020년07월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 45/1242 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7009420
- (22) 출원일자(국제) 2018년08월29일
심사청구일자 2020년04월01일
- (85) 번역문제출일자 2020년04월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/CL2018/050076
- (87) 국제공개번호 WO 2019/041057
국제공개일자 2019년03월07일
- (30) 우선권주장
2221-2017 2017년09월01일 칠레(CL)

- (71) 출원인
우니베르시다드 데 안토파가스타
칠레, 1240000, 안토파가스타, 양가모스 601
- (72) 발명자
그라헤다 세가라, 마리오 산드로
칠레, 안토파가스타, 아베니다 양가모스 601
루스꼬 끼스빠, 알렉세이 원저
칠레, 안토파가스타, 아베니다 양가모스 601
우샤크 데 그라헤다, 스페틀라나 니콜라에브나
칠레, 안토파가스타, 아베니다 양가모스 601
- (74) 대리인
강주영

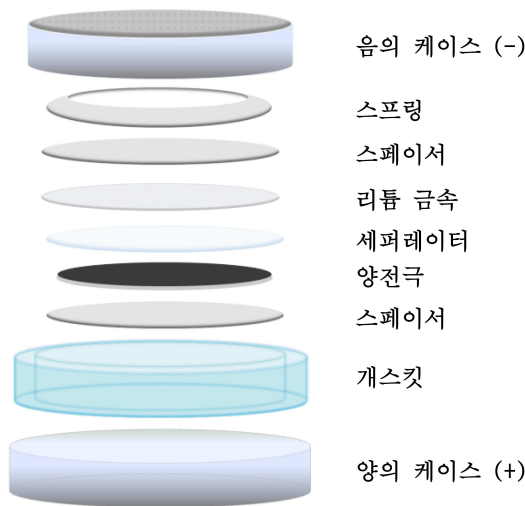
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬, 상기 망간 스피넬을 포함하는 캐소드 재료, 이들의 조제 방법 및 상기 스피넬을 포함하는 리튬 이온 배터리**

(57) 요약

본 발명은 휴대용 전자 부품들, 전기 도구들, 하이브리드 차량 및 전기 차량 및 재생가능한 에너지 원들을 위한 저장 시스템들에 전력을 공급하는 기술분야에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 리튬 이온 배터리, 더 구체적으로는 상기 리튬 이온 배터리 내의 캐소드들을 제조하는 데 유용한 활성 화합물에 관한 것이다. 더욱 더 구체적으로는, 본 발명은 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬, 상기 망간 스피넬을 포함하는 캐소드 재료, 이들의 조제 방법 및 상기 스피넬을 포함하는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2002/32 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 를 가지는, 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬 조제 방법으로서, 리튬 및 망간 원재료들인 Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 이용하여, 초음파에 의하여 지원되는 졸-겔 방법에 의하여 순수 스피넬을 합성을 포함하고, 상기 순수 스피넬을 합성하는:

- a) 실온에서 금속 이온 전구물질들인 Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 증류수에 용해되는 화학량론적 양에 대응하는 제1 용액을 조제하는 단계;
- b) 시트르산 및 에틸렌 글리콜 유기 전구물질의 증류수에의 용해에 대응하는 제2 용액을 조제하는 단계;
- c) 단계 a) 및 단계 b)에서 획득된 용액들을 연속적인 교반(continuous stirring) 하에 혼합하는 단계;
- d) 단계 c)의 결과인 용액의 pH를 7 내지 7.5의 범위 사이로 조절하는 단계;
- e) 단계 d)에서 획득된 졸을 초음파 처리에 노출시키고 가열함으로써 물을 증발시켜 겔을 획득한 후, 상기 겔을 건조하는 단계; 및
- f) 단계 e)에서 획득된 합성 전구물질을 그라인딩하고 하소(calcining)함으로써 마그네슘으로 도핑된 스피넬 ($\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$)을 획득하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 원재료들 중 하나로서 99.5% 초과인 배터리 등급을 가진 Li_2CO_3 를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 d)에서 상기 pH는 수산화 암모늄을 첨가함으로써 조절되는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 e)에서 상기 초음파 처리는 초음파 조(ultrasonic bath)를 이용하여 수행되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 e)에서 상기 졸은 80°C 에 이르기까지 가열되는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 e)에서 상기 건조는 175°C 에서 수행되는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 f)의 상기 하소는 공기 분위기에서 4시간 동안 500°C에서, 그리고 12시간 동안 750°C에서 수행되는, 방법.

청구항 8

화학식 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 의, 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬을 이용하여 리튬 이온 배터리 용 셀들의 캐소드 코팅을 조제하는 방법으로서,

- a) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따라 조제된 망간-도핑된 스피넬 90% 중량비, 전도성 첨가제로서 카본 블랙(carbon black) 5% 중량비, N-메틸 피롤리돈(NMP; n-methyl pyrrolidone) 용액 내의 바인더(binder)로서 이플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF; polyvinylidene difluoride) 5% 중량비의 혼합으로 구성된 현탁액을 조제하는 단계;
- b) 응집(agglomeration)이 최소화되고 균일성이 확보되도록 전극, $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 캐소드 활성 재료, 전도성 첨가제 및 바인더의 상이한 성분들을 하나하나씩 첨가함으로써 단계 a)에서 조제된 상기 현탁액을 혼합하는 단계;
- c) b)에서 획득된 현탁액을 Al 포일 위에 침착(deposit)하고 건조시켜 상기 현탁액을 고정하고 캐소드 코팅을 획득하는 단계;
- d) 상기 Al 포일 위 상기 캐소드 현탁액의 접착력을 개선하고 상기 코팅의 다공성(porosity)을 확립하도록 상기 캐소드 코팅을 임의선택적으로 압착 롤링(calendering)하는 단계; 및
- e) 모든 수분 함량을 제거하도록 진공 건조하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

회절분석도에서 CuK α 방사에 대해 2 θ 각도들인 18.45, 35.66, 37.28, 43.33, 47.42, 57.27, 62.92, 66.19에서 8개의 특성 피크들(characteristic peaks)을 포함하되, 상기 특성 피크들은 결정면 (1 1 1), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1), (5 1 1), (4 4 0) 및 (5 3 1) 각각에 대응하는, 화학식 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 의, 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 스피넬의 활성 분말들은 구형의 형태를 가지고 125nm의 평균 입자 크기를 가지는, 스피넬.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 망간의 산화수는 3.6⁺인, 스피넬.

청구항 12

제9항에 있어서, a = 8.355Å의 셀 파라미터를 가지는 입방 셀 Fd3m을 구비하는 스피넬.

청구항 13

제9항에 있어서, 대략 125nm의 입자 크기를 가지는 스피넬.

청구항 14

제9항에 있어서, 4.2gcm⁻¹의 밀도를 가지는 스피넬.

청구항 15

리튬 이온 배터리를 제조하는 데에 유용한, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따라 조제되거나 제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따라 한정된, 화학식 LiMg_xMn₂O₄의 마그네슘 도핑된 스피넬의 용도.

청구항 16

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따라 조제되거나 제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따라 한정된, 화학식 LiMg_{0.05}Mn_{1.95}O₄의 마그네슘 도핑된 스피넬을 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 17

제16항에 있어서, 4Ah 용량 및 12mm 두께의 단위 셀 유형 파우치(unit cells type pouch) (폴리머/알루미늄의 가단성 껍질의 프리즘형 셀)로 구성된 리튬 이온 배터리.

청구항 18

제16항에 있어서, 스피넬 구조를 가지는 마그네슘으로 도핑된 리튬 망간 산화물 (LiMg_{0.05}Mn_{1.95}O₄)의 양의 전극(캐소드), 및 층상 구조를 가지는 흑연 (G)의 음의 전극(애노드)으로 구성된 리튬 이온 배터리.

청구항 19

제17항에 있어서, 4Ah 용량의 상기 리튬 이온 파우치 셀은, 12개의 양의 전극들 및 11개의 음의 전극들을 포함하는 23개의 이중 코팅 전극들; 및 2개의 단일 코팅 음의 전극들을 포함하고, 상기 전극들은 교번 배치되며 그 배치의 시작과 끝에는 단일 코팅 음의 전극이 있는, 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 휴대용 전자 부품들, 전기 도구들, 하이브리드 차량 및 전기 차량, 및 재생가능한 에너지 원들을 위한 저장 시스템들에 전력을 공급하는 기술분야에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 리튬 이온 배터리들, 더 구체적으로, 상기 리튬 이온 배터리 내의 캐소드들을 제조하는 데 유용한 활성 화합물에 관한 것이다. 더욱 더 구체적으로는, 본 발명은 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬, 이를 포함하는 캐소드 재료, 이들의 조제 방법 및 상기 스피넬을 포함하는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬-이온 배터리들은 높은 에너지 밀도 및 높은 전력이라는 타의 추종을 불허하는 조합을 가지지만, 이는 그 리튬-이온 배터리가 휴대용 전자 부품, 전기 도구, 하이브리드 차량 및 전기 차량에 전력을 공급하고 재생가능한 에너지 원으로부터 에너지를 저장 시스템들에 공급하는 기술로 선택된 이유이다.

- [0003] 현재 리튬 코발트 산화물인 LiCoO_2 가 리튬 이온 배터리의 캐소드의 제조에 가장 널리 쓰이는 화합물이다. 그런데 그것의 높은 비용, 높은 독성, 열 불안정성 및 안전성 문제로 인해 그 용례는 작은 포맷(format)의 배터리에 한정되어 있다. 그 반면, 리튬 망간 스피넬인 LiMn_2O_4 는 큰 포맷(large-format)의 리튬-이온 배터리를 위한 가장 유망한 캐소드 재료이다. 이는 3차원에서 리튬 이온들의 확산, 저비용, 저독성 및 원재료의 풍부함으로 인한 것이다. 그런데, LiMn_2O_4 는 고온(50°C)에서의 좋지 못한 사이클(cycling), Mn 용해, 높은 화학적 포텐셜에서의 전해질 분해, 얀-텔러 왜곡(Jahn-Teller distortion) 및 구조적 불안정성과 같은 문제점을 가지고 있는바, 이는 상업적 적용을 위해서는 해결되어야 한다.
- [0004] LiMn_2O_4 의 다양한 한계를 극복하기 위하여, 본 발명은 구조적 전기화학적 성능을 개선하는 문제를 해결하는바, 그 문제는, (1) 나노미터 규모로 입자 크기를 줄이는 것과 (2) 마그네슘 이온들로 구조를 도핑하는 것이다. 이를 위해, 초음파에 의해 지원되는(assisted by ultrasound) 졸-겔 합성 방법이 이용되었고, Li 및 Mg의 원재료, 전형적으로 칠레의 살라르 데 아타카마(the Salar de Atacama)의 원재료가 이용되었다.
- [0005] 본 발명에 관한 특허문헌들 중에는 CN 106207153을 언급할 수 있겠는데, 이는 붕소로 도핑된 양의 전극 재료 LiMn_2O_4 인 $\text{LiB}_{0.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 를 급속 조제하는 방법에 관한 것인바, 그 방법은, 먼저 시약들, 즉, 질산 리튬, 아세트산 리튬, 질산 망간, 아세트산 망간 및 붕산을 1:1.96:0.04의 리튬, 망간, 붕소 몰 비율로 용광로에 넣는 단계; 그 반응물들을 예열된 오븐 내에서 균일하게 가열, 용융 및 혼합하는 단계; 혼합물을 액체상에서 무화염 연소 반응을 위하여 머플 로(muffle furnace)에 넣는 단계, 일정 시간 주기 동안 열의 보존을 수행하는 단계; 분말 생성물을 냉각 및 그라인딩(grinding)하여 스피넬 전극 재료 $\text{LiB}_{0.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 를 획득하는 단계를 포함하고, 리튬 이온 배터리 용의 그 양의 전극 재료는 운용이 간편하고 합성 속도가 높으며 저비용이라는 성질을 가지며, 대량 생산을 실시하기에 용이하다. 충전 또는 방전 사이클에 있어 리튬 망간 스피넬 재료의 용량에서 감소라는 기술적 문제가 발생하는데, B로 상기 재료를 도핑하는 것은 그러한 결점을 해소하기 위한 것이다.
- [0006] US2016329563에는 플루오르로 도핑된 스피넬 구조를 가지는 리튬 금속의 망간 산화물로 코팅된 활성 캐소드 재료가 개시되는데, 이는 이차 리튬 배터리 및 이를 조제하는 방법에 포함될 수 있다. 그 캐소드 활성 재료는 개선된 화학적 안정성을 지니며, 고온($55-60^\circ\text{C}$)과 고속에서 개선된 충/방전 특성을 제공한다. 상기 캐소드 활성 재료는 리튬 이온들이 쉽게 코팅 층을 통과할 수 있게 하고 화학적으로 안정되었으므로 고전력 리튬 이차 배터리 용의 캐소드 활성 재료로서 효과적으로 이용될 수 있다. 상기 캐소드 활성 재료는, 플루오르로 도핑된 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 금속 산화물의 덮개 층이 껍질인 껍질-코어 구조(shell-core structure)를 가지는 바, 이는 화학식 $\text{Li}_1\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-n}\text{F}_n$ 으로 표현될 수 있으며, 여기에서 x는 $1/(4-z)$ 이고, z는 M의 산화수이며, n은 $0 < n < 0.3$ 을 만족하는 실수이다. 코어(nucleus)는 스피넬 구조로 된 리튬 망간 산화물(LMO)이다. 상기 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 산화물 금속 껍질과 코어는 1: 20 내지 200의 중량비로 이용되고, 1nm-1 μm 의 두께를 가진다.
- [0007] 이 문헌은 저비용으로 스피넬 구조를 가지는 리튬 망간 산화물을 조제하는 데 있어서의 문제점을 해결하는 데 초점을 맞추고 있는데, 그 문제점들은, 얀-텔러 효과, 이차 리튬 배터리의 용량이 점차 감소하는 것, 충방전 사이클 중 망간의 부식에 의한 캐소드의 파괴, 음의 전극의 표면 상 고체-전해질 계면에서의 층의 형성에 의한 쿨롱 효율의 감소 및 임피던스의 증가이다. 그런 이유로 이 문헌에는 상술한 도핑된 재료가 제안된다.
- [0008] CN106058205에는 도핑된 니켈-리튬 코발트 산화물로 구성된 캐소드 재료 및 이를 조제하는 방법이 개시되어 있는데, 그 방법은, (1) 망간 이온 원재료들을 물에 용해시켜 용액 A를 조제하고, 침전제(precipitator)를 용해시켜 용액 B를 조제하는 단계; (2) 도핑된 코발트 니켈 리튬 산화물 전구물질 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, 여기에서 M은 Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Zn 또는 Ti임)을 용액 A에 첨가하고, 용액 B를 용액 A에 저으면서 첨가하는 단계; 반응의 완료 후에 혼합된 용액을 여과하고, 고체를 수집하고, 고체들을 세정(cleaning)하고 건조시킴으로써 고체 A를 획득하는 단계; 및 (3) 고체 A 및 리튬 소스(lithium source)를 산소 분위기 로(oxygen atmosphere furnace)에 위치시켜 고온 토스팅(toasting)을 수행함으로써 로스팅 후의 생성물, 즉, 코어 구조에 존재하는 도핑된 니켈 리튬 코발트 산화물로 구성된 캐소드 재료를 획득하는 단계로서, 그 코어 구조의 표면은 리튬 망간의 스피넬 층으로 코팅된, 단계를 포함한다. 상기 조제 방법에 따르면, 리튬 망간 스피넬 캐소드 재료의 층은 코발트 니켈 리튬 산화물의 표면 상에 코팅되어 배터리 셀의 이용 중 라이프 사이클 및 성능을 향상시킨다. 최외각 층의 스피넬은 금속 니켈을 격리하여 전해질에 직접 접촉하는 것을 피하게 함으로써 배터리의 안정성 및 안전성이 효과적인

으로 개선될 수 있다.

- [0009] 상기 방법은 라이프 사이클 및 단일 셀 효율 프로세스(single cell efficiency process)의 이용을 개선하는 재료의 생산을 추구하는데, 금속 니켈로부터의 스피넬 상의 분리 및 전해질의 직접 접촉이 배터리(drums)의 안정성 및 안전성을 효과적으로 개선할 수 있기 때문이다.
- [0010] CN105932250에는 빠른 이온성 전도체로 코팅된 니켈을 함유한 캐소드 재료 및 금속 도핑을 가지는 구조화된 스피넬을 조제하고 적용하는 방법이 개시되어 있는데, 그 방법은, 유기 타이타늄 염, 니켈을 함유한 캐소드 재료 및 도핑된 금속 염을 용해하고 혼합하여 분산액(dispersion liquid)을 획득하는 단계; 상기 분산액을 열수 반응 용기(hydrothermal reaction vessel)에 트랜스퍼하여 전구물질을 획득되도록 열수 반응을 수행하는 단계; 및 고온에서 상기 전구물질을 베이킹(baking)하여 안정성 및 이온 전도성에 있어 우수하고 밀도 높고 균일한 이온성 전도체로 코팅된 층 및 금속성 도핑을 가지는 구조의 스피넬로부터 니켈을 함유한 캐소드 재료를 획득하는 단계를 포함한다. 그 니켈 함유 캐소드 재료는 사이클 횟수 및 방전 용량비(rate capability)에 있어 탁월한 성능을 가진 리튬-이온 배터리를 조제하는 데 이용될 수 있는바; 비용이 낮으며, 운용하기에 용이하고, 환경 친화적이며, 산업적 생산에 적용될 수 있다. 상기 니켈을 함유한 캐소드 재료는 스피넬 구조를 가지는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.1 < x < 0.8$), 그리고/또는 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{11}$ 인바, 망간 리튬으로 농축(enriched)된 캐소드 재료 및/또는 층 구조(structure per layer)를 가진다.
- [0011] 이 문헌은 단순하고 낮은 비용, 환경 친화적 방법으로 긴 수명과 높은 성능을 가지는 캐소드 재료를 개발하는 것을 목표로 한다.
- [0012] CN105789568에는 리튬 이온 배터리의 양의 전극 재료 및 그 조제 방법이 개시되는데, 여기에서 황 원소로 도핑된, 리튬이 풍부한 리튬 망간 산화물 재료는 화학식 $\text{Li}_{1.2}\text{M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ 를 가지는데, $0 > x > 0.2$, $0 > y > 0.2$ 이고 M은 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, 및 Zr, Nb, Mo, Ag, Ce, Sm, Eu, Al, Si, In, Ga, Ge, Sn, Pb, B, Sb, Bi, Se, Te, 또는 그것들의 조합들이다. 양의 도핑된 이온들 및 황 원자들은 졸-겔 방법 및 킬레이터를 이용하여 특정 비율에 따라 리튬 망간 산화물의 결정 격자 내에 균일하게 도핑되어, 망간 리튬의 산화물 재료의 양-텔러 효과를 억제한다. 현존하는 리튬 망간 산화물 스피넬이 4V의 영역의 용량만을 이용할 수 있다는 사실로 인해 망간 리튬 산화물은 낮은 비용량 결함을 가지는데, 황 원소로 도핑된, 리튬이 풍부한 리튬 망간 산화물 재료는 양쪽 영역 모두, 즉 4V 영역과 3V 영역의 용량을 이용할 수 있어 황 원소들로 도핑된, 리튬이 풍부한 리튬 망간 산화물의 방전 비용량은 180 mAh/g를 초과한다. 상기 황 원소로 도핑된, 리튬이 풍부한 리튬 망간 산화물 재료는 작거나 큰 리튬 이온 배터리의 양전극 재료로서 이용될 수 있다.
- [0013] 이 문헌은 리튬 망간 산화물 재료에 관련된 2가지 문제에 직면하는데, 이는 낮은 용량(110 mAh/g 또는 그 정도)과 용량 저하의 문제이다. 망간으로 인한 양-텔러 효과 및 용해에 의한 용량의 감소를 주로 해결하기 위하여, 따라서 리튬 이온으로 양이온 도핑하고 황으로 음이온 도핑하는 것을 제안하는바, 이는 유용한 용량의 영역을 3V와 4V로 확장한다.
- [0014] CN104701522에는 리튬 이온 배터리로부터의 양의 재료를 변경하는 리튬 망간(lithium manganese modified positive material)을 조제하는 방법이 개시되는데, 그 방법은, (1) 액상 온도차 법(liquid phase temperature difference method)을 채용하여 전구물질을 합성함으로써 알루미늄으로 도핑된 탄산 망간화 전구물질 분말을 획득하는 단계로서, 그 탄산화물은 바람직하게는 탄산 리튬이고, 그 망간화 소스 화합물(manganese source compound), 바람직하게는 황산 망간과 그 알루미늄 염, 바람직하게는 질산 알루미늄은 0.2 mol/L에서 39 : 1 내지 9 : 1 내지 0.2 mol/L의 몰 비로 되며, 수용액은 0.2 mol/L 내지 0.5 mol/L이고, 2가지 수용액들의 온도는 0 내지 10°C의 범위 이내로 제어되고 50-80°C에서 10°C/min로 급속 혼합되며, 30분 동안 숙성(matured)된 후, 40°C에서 여과 및 건조되어 알루미늄으로 도핑된 탄산 망간의 전구물질 분말을 획득하는 단계; (2) 구체형의 이온 홀(ionic holes) 구조를 가지는 알루미늄으로 도핑된 망간 산화물 분말을 획득하기 위하여 상기 획득된 전구물질 탄산망간 분말을 600 내지 800°C의 온도 하에 2 내지 5시간 동안 하소하는 단계로서, 그 입자 직경은 1 내지 3 마이크로미터이고, 하소는 2 내지 5시간 동안 600내지 800°C 사이의 온도에서 발생하는, 단계; 및 (3) 20시간 동안 900°C의 온도에서 20시간 동안 온도를 유지하면서 알루미늄으로 도핑된 상기 탄산망간 전구물질 분말과 탄산 리튬을 (1 대 1) 내지 (1.05 대 1)의 비율에 따라 균일하게 혼합하고, 냉각하고, 그라인딩하고, 3회의 그라인딩이 이뤄질 때까지 베이킹(baking)으로부터 공정을 반복하여, 1 내지 2 마이크로미터의 입자 직경을 가지는 리튬 망간의 변경된 스피넬 구조로 된 양의 재료 샘플을 획득하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 저비용으로 이용하여 원

재료들을 얻기 쉽고, 그 마이크로 구조는 규칙적으로 균일하며, 그 도핑 효과가 좋고, 조제된 변경된 망간산 리튬은 충방전 성능에 있어서 눈에 띄고 사이클 반복성이 좋아 LiMn_2O_4 용량 손실의 기술적 문제를 해결한다.

[0015] CN104538625에는 고출력(high magnification), 뛰어난 사이클 반복 성능(cyclization performance)을 가지는, 구리로 도핑된 리튬 망간 산화물의 리튬 배터리 양전극 재료를 조제하는 방법이 개시되어 있는데, 그 방법은, 아세트산 구리, 아세트산 망간 및 질산 리튬 시약들을 용광로에 위치시키는 단계, 적당한 양의 질산을 첨가하는 단계, 머플 로에서 연소시켜 열을 보존하는 단계; 이에 따라 $\text{LiCu}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 스피넬을 획득하는 단계를 포함한다. 리튬-이온 배터리의 양전극 재료는 $\text{LiCu}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 이다. 그것은 작동 간편성, 빠른 합성 속도, 저비용, 쉽게 도달가능한 규모 생산을 특징으로 한다.

[0016] 주요한 장점은 신속한 연소 합성 반응인바, LiMn_2O_4 전도성 스피넬의 생산 공정으로 이어지는 작은 특정 크기의 생성물인 완전한 결정들에 도달하는 데 짧은 시간이 걸린다.

[0017] US2015089797에는 다음 화학식: $\text{Li}_{1\pm w}\text{Me}_1\text{v}\text{Me}_2\text{x-v}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Ti}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 의 도핑된 스피넬이 개시되어 있는데, 여기에서 $0 \leq w < 1$, $0.3 < x \leq 0.7$, $0.3 \leq v < 0.7$, $x > v$, $0.0001 \leq y \leq 0.35$ 이고, $0.0001 \leq z \leq 0.3$ 이다. Me_1 는 Cr, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn로 구성된 원소들의 군으로부터 선택된 금속이다. Me_2 는 Ni, Fe, Co, Mg, Cr, V, Ru, Mg, Al, Zn, Cu, Cd, Ag, Y, Se, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 B로 구성된 원소들의 군으로부터 선택된 금속이다. 상기 도핑된 스피넬을 포함하는 리튬 이온 배터리도 제공되고, 단위 당 하나 초과 리튬을 가지고 안정적으로 사이클이 반복(cycled)될 수 있는 고전압 도핑된 스피넬 또는 도핑된 스피넬이 제공된다.

[0018] CN104112856에는 금속 알루미늄으로 도핑된 리튬 망간 스피넬 캐소드 재료의 합성을 포함하는 연소 전 처리(pre-combustion treatment)가 개시되어 있는바, 이는, 탄산 리튬, 전해질의 이산화 망간(EMO) 및 수화된 질산 알루미늄을, 바람직하게는 Li_2CO_3 : EMO: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 로서 1.0 내지 1.05:1.7 내지 2.0:0 내지 0.3의 비율로 혼합하는 단계로서, 이산화 망간의 함량은 바람직하게는 91% 초과이며, Li_2CO_3 및 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 분석용 품 위인, 단계; 무수 에탄올(absolute ethanol)을 분산제로서 취하고, 상기 혼합물을 그라인딩 및 건조에 노출시켜 반응 전구물질을 획득하는 단계; 상기 전구물질을 400 내지 500°C의 온도에서 5-10°C/min의 속도로 4 내지 6시간 동안 예열하는 단계, 5-10°C/min의 속도로 750°C의 온도에서 6 내지 36시간 동안 연소시키는 단계; 상기 전구물질을 튜브형 오븐(tubular oven)에 위치시켜 600°C 에서 산소 가스의 분위기에서 어닐링 처리를 수행하는 단계로서, 6시간 동안 유지되는 단계; 실온에서 자연히 냉각시키는 단계, 200-325의 메시 크기로 분쇄 및 체질함으로써 리튬-이온 배터리의 캐소드 재료를 획득하는 단계를 포함한다. 조제된 캐소드 재료는 사이클링에 있어 좋은 안정성과 높은 용량의 장점을 가진다. 선행기술에 비하여 이 기술은 간단하고 실험가능하며, 비용은 낮고, 그 방법은 산업적 생산에 유리하게 적용된다.

[0019] 리튬 망간 산화물 스피넬 유형의 전기화학적 안정성을 개선하는 더 낮은 비용의 리튬 이온 배터리 용 캐소드 재료 원재료들을 제공하는 것은, 용량을 증가시키고, 사이클에 있어서 안정성을 높일 뿐만 아니라, 알루미늄으로 도핑된 리튬 마그네슘 산화물 캐소드 재료의 고온 고체상 합성도 개선한다.

[0020] CN102569781에는 고전압 리튬-이온 배터리 캐소드 재료, 그리고 그것들의 조제 방법이 개시되어 있는데, 여기에서 상기 고전압 리튬-이온 배터리 캐소드 재료는 층상 및 스피넬 복합 구조(stratiform and spinel composite structure)를 가진 화학식 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.25-z}\text{Mn}_{0.75-z}\text{M}_{2z}\text{O}_y$ 의 고용체 재료인바, M은 Co, Al, Cr, Mn 및 Ga로부터 선택된 1 또는 2가지 도핑된 금속들이고, $2 > x > 0$, $3 > y \geq 2$ 이며 $0.25 > z > 0$ 이다. 상기 캐소드 재료는 층상 복합구조 및 스피넬을 가지고, 망간에 기반한 고용체 재료의 높은 비용량을 유지하며, 상기 재료의 열 안정성 및 사이클에 있어서의 안정성을 개선한다. 상기 캐소드 재료의 임피던스는 도핑에 의하여 감소됨으로써 상기 재료의 열 안정성은 더 개선되고, 열 방출은 감소하여 상기 재료의 전체적인 전기화학적 성능이 개선된다. 상기 재료 조제 공정은 높은 제어 가능성을 가지고, 제조 비용은 낮으며, 제조 공정은 높은 재현가능성 및 높은 일괄처리 안정성을 가지며, 고 비용량 및 고전압 재료의 생산 관리이 용이하게 된다.

[0021] 이 문헌에는 높은 비용량의 고용체를 포함하는 고전압 리튬-이온 배터리의 캐소드 재료가 제공되는데, 상기 높은 비용량의 고용체는 상기 재료의 열 안정성 및 사이클 성능을 개선하고, 생산 비용을 절감하며, 일괄처리에 있어 생산 안정성을 개선한다.

[0022] CN102306767은 리튬-이온 배터리의 캐소드 재료로 기능하는 스피넬-유형의 리튬 망간을 조제하는 방법에 관한

것인바, 그 방법은, 전해질의 또는 화학적인(electrolyte or chemical) MnO_2 , Mn_3O_4 또는 $MnOOH$ 로부터 선택된 망간 산화물, $LiOH$, Li_2CO_3 또는 $LiNO_3$ 로부터 선택된 리튬 소스 재료 및 도펀트 원소로서의 금속 산화물을 혼합하는 단계로서, 선택된 상기 금속은 Li , Al , Cr , Co , Mg , Ca , Ni , Zn , 또는 그것들이 혼합인, 단계; 및 2) 단계 1)에서 획득된 혼합물을 균일하게 혼합하고 그것을 고온 소결로 내부에 연속적인 소결 그라디언트(continuous sintering gradient)에 노출시키는 단계(소결 단계들: 제1 스테이지로서 3 내지 5시간 동안 $1,000^\circ C$ 와 $1,200^\circ C$ 사이의 온도로 소결하는 단계, 제2 스테이지로서 4 내지 6시간 동안 $800^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 사이의 온도로 소결하는 단계 및 제3 스테이지로서 5 내지 8시간 동안 $500^\circ C$ 와 $700^\circ C$ 사이의 온도로 소결하는 단계), 동시에 압축된 공기를 도입하는 단계를 포함한다. 다음으로, 그 소결된 생성물은 자연 냉각, 분쇄(trituration) 및 선택 공정을 거쳐 캐소드 재료가 획득된다. 그 절차는 단순하다. 상기 캐소드 재료의 표면 및 결정도(crystallinity)는 초고온 소결을 통하여 제어되어 망간 용해의 속도가 낮춰지는 한편, 저온에서의 소결의 공정은 산소 결핍을 제거하거나 제어한다. 그 문헌은 리튬 망간 산화물의 결정 구조를 개선함으로써 망간의 용해량(dissolution factors) 및 산소 결핍으로 인한 나쁜 사이클 안정성을 개선하는 데 초점을 맞추고 있으므로 이에 의하여 망간 스피넬의 결정 구조 내의 산소 결핍이 감소 및 제거 또는 제어된다. Mg , Al 또는 Cr 의 금속 원소들을 가지고 리튬 망간 산화물의 결정 구조의 도핑이 수행되어 사이클 중의 안정성이 개선된다.

[0023] CN102122715에는 인듐으로 도핑된 리튬 망간 스피넬의 질량의 0.02 내지 5%에 해당하는 인듐 금속 원소 및 망간 리튬의 스피넬을 포함하는 인듐으로 도핑된 리튬 망간 산화물, 및 그 조제 방법이 개시되어 있는바, 그 방법은, (0.50 내지 0.65) 대 1인 Li 대 Mn 의 몰 비율에 따라 리튬 소스 물질과 이산화 망간 분말을 균일하게 혼합하고, 이와 동시에 분말로 된 인듐의 소스 물질을 첨가하는 단계; $600^\circ C$ 와 $1,000^\circ C$ 사이의 온도인 산화 환경(oxidation environment) 또는 공기에 상기 혼합물을 위치시키는 단계; 혼합물을 균일하게 혼합하여 8 내지 32시간 동안 베이킹하는 단계; 냉각 및 체질(sifting)하여 상기 인듐으로 도핑된 리튬 망간 산화물을 획득하는 단계를 포함한다. 여기에서 상기 인듐 금속 원소는 인듐으로 도핑된 망간산 리튬 내에 삼산화 인듐(indium trioxide) 및 산화 인듐(indium oxide)의 형태로 존재하고, 이들은 스피넬-유형의 리튬 망간 표면 상에 또는 상기 표면의 미세공극(micropores) 상에 형성되거나 내부 구조를 관통하여 형성되어 화학식 $LiMn_{2-x}In_xO_4$ 의 화합물을 형성하는바, 여기에서 $0 < x < 0.1$ 이다. 상기 리튬 소스 재료는 탄산 리튬 및 질산 리튬 중 하나 이상의 혼합물이다. 인듐으로 도핑된 리튬 망간 산화물은 작은 리튬-이온 배터리 및/또는 리튬-이온 전력 배터리의 양전극 재료로 이용될 수 있고 높은 사이클 안정성, 강한 전하 유지 성능, 저장 용량의 낮은 감소의 이점을 가진다.

[0024] 좋은 사이클 안정성, 강한 충전 유지 성능 및 리튬 저장 용량의 낮은 감소를 제공함에 추가하여, 리튬 이온 배터리에 인듐으로 도핑된 리튬 망간 산화물을 적용하는 것은 에너지 소모가 적고 좋은 품질의 생산품이 얻어지는 조제 공정을 제공한다.

[0025] CN104752711은 니켈로 도핑된 $LiMn_2O_4$ 캐소드 재료를 조제하는 방법에 관한 것으로서, 이는 리튬 이온 배터리의 사이클에 있어 높은 전력 증가 및 효율성을 지니는바, 그 방법은, 첫 번째, 일정 온도로 예열된 머플 로에 아세트산 리튬, 아세트산 망간 및 아세트산 니켈을 포함하는 시약들을 용광로에 넣는 단계, 그 후, 두 번째로 상기 머플 로에 베이킹하여 $LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 스피넬 유형 전극 재료를 획득하는 단계를 포함한다. 리튬-이온 배터리의, 이 발명에 의하여 조제된 $LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 스피넬 유형의 캐소드 재료를 조제하는 방법은 작동이 단순하고, 합성 속도가 빠르며, 비용이 낮고, 큰 규모로의 생산이 쉽다는 특성을 지니고, 게다가 $LiNi_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ 스피넬-유형 캐소드 재료의 사이클 시간은 캐소드 재료로서 증가된다.

[0026] 이 문헌에는 광범위한 효율성을 가지고 제조 비용이 절감되고 빠르고 효율적인 조제를 가능하게 하는 조제 방법이 제공되는데, 이는 리튬 이온 배터리의 성능을 개선할 뿐만 아니라, 니켈로 도핑된 $LiMn_2O_4$ 스피넬의 사이클 중의 용량 보존 속도(capacity retention speed)도 개선한다.

[0027] US5928622는 무수 전해질 리튬 이온 배터리에 이용되는 고용량의 $LiMn_2O_4$ 화합물에 관한 것이고, 더 구체적으로는, Li 이온 및 Co 이온으로 도핑된 층간 화합물(intercalated compound)을 제조하는 방법에 관한 것인바, 그 방법은 다음의 단계들: 스피넬 유형 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성하는 단계; $LiMn_2O_4$ 분말을 용해시키고, 용액 속에서 Li 이온 및 Co 이온을 흡수하도록 처리하는 단계; 및 상기 $LiMn_2O_4$ 의 가열 처리로 Li 및 Co 로 도핑된 $LiMn_2O_4$ 를 획득하는 단계를 포함한다.

- [0028] 이 문헌은 리튬 이온 배터리 LiMn_2O_4 의 반복된 충방전으로부터 귀결되는 LiMn_2O_4 내의 Mn^{+3} 이온의 용해 및 얀-텔러 전이(Jahn-Teller transition)의 구조적 불안정성으로 인한 방전 용량의 감소를 해소한다
- [0029] US6274278은, M이 Al, Cr, Fe, Ni, Co, Ga 및 Mg로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 나타내고, $0.9 < x < 1.1$, $y = y_1 + y_2$ 이되 $0.002 < y < 0.5$, $0 < y_1 < 0.5$, 그리고 $0.002 < y_2 < 0.1$ 인 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_{(2-y)}\text{M}_y\text{B}_{y_2}\text{O}_4$ 로 표현되거나, y_2 가 0이라는 것을 제외하고는 앞서의 화학식과 동일하며 상기 첫 번째 화학식에서 M과 x는 각각 앞서와 같이 한정되고 $0.002 < y < 0.5$ 인 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_{(2-y)}\text{M}_y\text{O}_4$ 로 표현되는 스피넬 유형의 리튬 망간 화합물의 산화물, 및 위에서 설명된 방법에 의하여 생성된 스피넬-유형의 망간 리튬 산화물을 포함하는 개선된 충/방전 특성을 가지는 재충전 가능 리튬 이온 배터리 용 활성 캐소드 재료를 조제하는 공정에 관한 것이다. 이에 따라 생성된 산화 화합물은 특히 고온의 주위 온도(ambient temperature) (50°C 이상)에서 특성화된 충/방전 사이클에 있어 개선된 신규성을 가지므로, 산업적 관점에서 매우 유용하다.
- [0030] 상기 LiMn_2O_4 스피넬로부터 비롯된 4V의 이차 배터리 또는 리튬 이온 배터리들을 위한 캐소드 재료를 제공하는 것은, 그 망간 부분이 금속 원소로 대체되어 용량에 있어서 현저한 손실을 초래함 없이 충/방전 사이클 중에 충분히 일정한 배터리 용량을 유지하는 효과를 가진다.
- [0031] US5316877에서는 셀 용기(cell container) 및 상기 용기 내에 위치한 캐소드를 포함하는 전기화학적 셀이 교시되는바, 상기 캐소드는 $\text{Li}_1\text{D}_x/\text{bMn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ 의 화학식과 스피넬-유사의 구조(spinel-like structure)를 가진 적어도 하나의 전기화학적으로 활성인 리튬, 망간 및 산소의 화합물을 포함하되, 여기에서 $0 \leq x < 0.33$; $0 \leq \delta < 0.5$ 가 참이고, x 및 δ 는 상기 망간 양이온의 산화수 N이 $3.5 < N < 4.0$ 이게 되는 값이며, D는 1가(mono-valent) 또는 다가(multi-valent)의 금속 양이온이다. 특히, D는 Mg와 같은 2가의 금속 양이온과 같이, L이 아닌 금속 촉매일 수 있다. 또한 그것은 Co^{3+} 와 같은 3가 금속 양이온과 같이, L이 아닌 1가 금속 양이온일 수 있고, b는 D의 산화수이다. 상기 셀의 용기 내에는 전해질도 위치한다. 상기 셀, 전해질 및 캐소드 용기는 상기 셀 상에 전하 포텐셜의 인가를 가능하게 하도록 배치되어 캐소드 리튬으로 하여금 셀 구획 내의 애노드의 적어도 일부를 형성하게 하는 동시에 상기 전해질이 상기 캐소드를 전기화학적으로 상기 애노드에 결합시키고 이를 절연한다.
- [0032] US6017654A는 능면체 구조를 가지고 2가 양이온들을 포함하는 결정 리튬화(crystalline lithiated)된 전이 금속 산화물 재료에 관한 것인바, 그 2가 양이온들의 일부 또는 전부가 그 결정 격자 내 전이 금속 층들 안의 위치들(sites)을 점하도록 그 2가 양이온들이 선택되고 분량 추가된다. 상기 전이 금속 산화물들은 이차 리튬 이온 셀들의 캐소드 재료로서 유용하나 $\text{Li}_{1+x}\text{N}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ 및 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$ 에 한정되지 않는바, 여기에서 M은 타이타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트 및 알루미늄으로부터 선택된 전이 금속이고, N은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 아연으로부터 선택된 제II 족 원소이다. 상기 재료들은 이차 리튬 이온 셀들 내의 캐소드들로서 개선된 사이클 반복성 및 고전압 용량을 지닌다. 상기 재료의 생산 공정도 개시되어 있다.
- [0033] CN104253267에는 리튬 이온 배터리의 캐소드 재료로 이용되는 탄소로 코팅된 스피넬 유형의 타이타늄산 리튬 재료 $\text{Li}_4\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$, 그 생산 방법 및 용례에 관한 것이다. 상기 캐소드 재료는 스피넬 유형의 $\text{Li}_4\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ 또는 금속 원소로 도핑된 단일 또는 다중의 금속 $\text{Li}_4\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ 화합물이다. 그 합성은, 리튬의 액체 염 및 타이타늄의 유기 용액을 혼합하여 졸을 조제하는 단계; 그러한 졸을 숙성하여 타이타늄산 리튬 겔의 전구물질을 획득하는 단계; 그러한 겔의 전구물질을 하소하여 나노 크기의 타이타늄산 리튬 스피넬 재료를 획득하는 단계를 포함한다. 대안으로서, 그 합성은, 조제된 그러한 타이타늄산 리튬을 탄소 소스의 유기 용액에서 분산하는 단계, 상기 용액을 제거하고 하소하여 타이타늄산 리튬 스피넬/나노미터 크기의 스피넬 탄소 합성물(composite)을 획득하는 단계를 포함한다. 종래의 방법에 의하여 조제된 타이타늄산 리튬 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 비해 상기 타이타늄산 리튬 스피넬 재료는 더 나은 증가 전력 특성을 가지는바, 그러한 타이타늄산 리튬 재료가 리튬 이온의 배터리 캐소드로서 이용되는 때에 그 셀의 출력 전력은 명백하게 증가할 수 있다. 그런 노력에도 불구하고, 고온에서 더 좋은 전기 화학적 특성 및 구조적 특성을 가지는 리튬 이온 배터리의 제조를 가능하게 하는 스피넬로서 높은 포텐셜에서 Mn의 용해를 감소시키고 상기 스피넬의 얀-텔러 왜곡을 감소시키는 스피넬, 즉, 더 나은 구조적 및 전기화학적 성능을 가진 리튬 이온 배터리 용 양전극의 제조를 가능하게 하는 스피넬에 대한 요구는 여전히 있다.

발명의 내용

- [0034] 본 발명은 휴대용 전자 부품들, 전기 도구들, 하이브리드 차량 및 전기 차량 및 재생가능한 에너지 원들을 위한 저장 시스템들에 전력을 공급하기 위한 기술분야에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 리튬 이온 배터리들, 더 구체적으로는 상기 리튬 이온 배터리들 안의 캐소드들을 제조하는 데 유용한 화합물에 관한 것이다. 더욱 더 구체적으로는, 본 발명은 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬, 상기 망간 스피넬을 포함하는 캐소드 재료, 이들의 조제 방법 및 상기 스피넬을 포함하는 리튬 이온 배터리들에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명은 나노미터 규모로 입자 크기를 줄이고 마그네슘 이온들로 구조를 도핑하여 상기 스피넬의 구조적 및 전기화학적 성능을 개선하는 문제를 해결한다. 상기 스피넬은 초음파에 의해 지원되는 졸-겔 합성 방법에 의하여 조제되고, Li 및 Mg의 원재료들이 이용되었는바, 이는 전형적으로 칠레의 살라르 데 아타카마(the Salar de Atacama)의 것이다.
- [0036] 본 발명의 도핑된 스피넬의 전기화학적 성능은 본 발명의 재료(Mg로 도핑된 Mn 스피넬, $(\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4, 0.02 < x < 0.1)$)의 그 구조적, 물리적 및 화학적 속성들과 함께 평가되었으며, 순수 스피넬 및 Mg로 도핑된 스피넬을 나타내는 상용 스피넬과 비교되었는바, 순수 스피넬 및 상용 스피넬에 비하여 더 나은 전기화학적 성능과 더 나은 구조적 속성을 보였다.
- [0037] 10 Ah 용량의 리튬-이온 배터리 모듈의 시제품도 개발되었는바, 이는 단일 흑연 코팅 및 이중 흑연 코팅의 애노드들 및 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 의 이중 코팅의 캐소드들로 구성된 파우치-유형의 개별 셀들, 폴리머 세퍼레이터 및 LiPF_6 비양성자 전해질(aprotic electrolyte)로 구성된다.
- [0038] 상기 Mg로 도핑된 스피넬은 초음파에 의해 지원되는 다음의 졸-겔 합성 방법으로부터 조제되었는바, 이는 균질한 형태(homogeneous morphology)와 나노미터 규모의 입자 크기를 가지는 활성 재료를 획득할 수 있게 한다.
- [0039] 상기 망간 스피넬 내에 Mg를 도핑하는 것은 상기 망간의 평균 산화수를 증가시키고, 그 격자 셀의 대칭성을 변화시키지 않으면서 캐소드 재료의 전기 전도성을 증가시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1에는 코인-형의 셀(coin-type cell), CR2032의 구성이 도시된다.
- 도 2a 내지 2c에는 망간 스피넬들에 대해 색상 매핑(color mapping)에 의한 EDS 분석 결과가 도시된다. 도 2a에는 상용 스피넬이 도시되고, 도 2b에는 순수 스피넬이 도시된다. 도 2c에는 Mg로 도핑된 스피넬이 도시된다. 색상의 설명은 다음과 같다. O = 노란색, Mn = 빨간색, Mg = 녹색.
- 도 3a 내지 3c에는 망간 스피넬들의 SEM 영상들이 도시된다. 도 3a에는 상용 스피넬이 도시된다. 도 3b에는 순수 스피넬이 도시된다. 도 3c에는 Mg로 도핑된 스피넬이 도시된다.
- 도 4a 내지 4c에는 망간 스피넬들의 X-선 회절 패턴이 도시된다. 도 4a에는 상용 스피넬이 도시된다. 도 4b에는 순수 스피넬이 도시된다. 도 4c에는 Mg로 도핑된 스피넬이 도시된다.
- 도 5a 내지 5b에 있어서는, 도 5a에는 사이클 횟수에 따른 방전 용량의 곡선이 도시된다. 도 5b에는 상용 스피넬, 순수 망간 스피넬 및 Mg로 도핑된 상용 망간 스피넬의 100% 충전 상태에 대한 사이클 수 1 및 100의 임피던스 스펙트럼들이 도시된다.
- 도 6에는 전극들 및 양의 단자 및 음의 단자의 치수 도면들(sizing drawings)이 도시된다.
- 도 7에는 4Ah 용량의 파우치 유형 셀의 치수 도면들이 도시된다.
- 도 8에는 10Ah 용량의 리튬-이온 배터리 모듈의 치수 도면들이 도시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명은 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$, 이를 포함하는 캐소드 재료, 조제 방법 및 리튬 이온 배터리에서의 이용 방법에 관한 것이다.
- [0042] Mg로 도핑된 Mn 스피넬 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 의 전기화학적 성능의 평가는 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 의 양전극, 금속 리튬 음전극, 폴리머 세퍼레이터 및 LiPF_6 의 비양성자 전해질로 구성된 코인 2032-유형의 셀들로 실험실 규모로 수행되었다. 본 발명의 재료(Mg로 도핑된 Mn 스피넬, $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$)의 구조적 및 전기화학적 속성은 순수 스피넬 및 상용

스피넬과 비교되었다. 그 결과는 Mg로 도핑된 스피넬이 순수 스피넬 및 상용 스피넬에 비해 더 나은 전기화학적 성능과 더 나은 구조적 속성들을 보인다는 것을 나타낸다.

[0043] 코인-형 셀들에서 얻어지는 유망한 전기화학적 결과들에 기초하여, 개별 파우치 셀들로 구성된 10Ah 용량의 리튬 이온 배터리 모듈의 시제품이 개발되었는바, 그 개별 파우치 셀은, 단일 코팅 및 이중 코팅된 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 캐소드들, 이중 코팅된 흑연 애노드들, 폴리머 세퍼레이터 및 LiPF_6 의 비양성자 전해질로 구성되었다.

[0044] 현재, 본 발명에서 제안된 것과 유사한 특성을 지닌 LiMn_2O_4 에 대한 상용 용액은 알려져있지 않다.

[0045] Mg로 도핑된 스피넬을 제조하는 데 이용되었던 초음파 지원 졸-겔 합성 방법은, 활성 재료들의 제조에 효과적이고, 나노미터 규모의 입자 크기로 균질한 형태로 리튬 이온 배터리들에 적용된다는 점이 밝혀졌다. 어떠한 이론과의 합치 없이(without consent with any theory), 망간 스피넬에 Mg로 도핑하는 것은 상기 망간의 평균 산화수를 증가시켰으며, 이는 캐소드 재료의 전기 전도성을 증가시켰고, 다른 한편으로는 결정 셀의 대칭성을 변화시키지 않았다. 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬은 상용 스피넬 및 순수 스피넬에 대해 월등한 물리적, 화학적 및 전기화학적 속성을 가지는 것으로 입증되었다. Mg로 도핑된 망간 스피넬의 전기화학적 성능은, 특히 사이클 반복 실험 중에, 합성 방법 및 가열 처리의 최적화로써 현저히 개선될 수 있다.

[0046] **예시 1: 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬의 조제**

[0047] 순수 스피넬(LiMnO_4) 및 Mg로 도핑된 스피넬($\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$)은 초음파에 의해 지원되는 졸-겔 방법에 의하여 합성되었다. 망간 스피넬들의 합성을 위하여 리튬 및 망간 원재료들이 이용되었는바, 다음과 같다: 각각, Li_2CO_3 (배터리 등급 > 99.5%, 록우드(Rockwood) - 칠레) 및 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (> 99%, 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)); 이에 더하여 마그네슘으로 도핑된 스피넬을 위해 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\geq 99\%$, 플루카 애널리티컬(Fluka Analytical)) 추가.

[0048] 합성을 위하여 2개의 수용액들이 조제되었다. 제1 용액은 순수 스피넬에 대해서는 Li_2CO_3 및 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 이고, Mg로 도핑된 스피넬에 대해서는 Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 인 금속 이온들의 전구물질들을 화학량론적으로 실온에서 증류수에 용해한 것에 해당하였고, 제2 용액은 증류수에 시트르산 및 에틸렌 글리콜 유기 전구물질을 증류수에 용해한 것에 해당하였다. 두 수용액은 모두 연속적인 교반(continuous agitation) 하에 혼합되었다. 결과물인 수용액의 pH는 수산화 암모늄을 첨가함으로써 6 내지 6.5의 범위 내에서 조절됨으로써 "졸"이 획득되었다. 상기 "졸"은 초음파 조를 이용하여 2.5시간의 초음파 처리에 노출된 후 80°C 로 가열됨으로써 수분 함량이 증발되고 "겔"이 획득되었다. 그 후, 상기 "겔"은 12시간 동안 170°C 에서 머플 내에서 건조되었다. 획득된 합성 전구물질 또는 "건조 겔(dry gel)"은 마노 절구(agate mortar) 내의 바닥에 있었으며, 이어지는 열중량(TG; Thermogravimetric) 분석을 위하여 체질되었다. 이 기법을 이용하여 상기 합성 방법의 열 처리를 위한 최적 시간/온도 프로그래밍(optimal time/temperature programming)이 결정되었다. 상기 합성 전구물질의 분말들은 4시간 동안 500°C 에서 그리고 12시간 동안 750°C 에서 공기 분위기에서 하소됨으로써 최종적으로 순수 망간 스피넬(LiMn_2O_4) 및 마그네슘으로 도핑된 스피넬($\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$)이 획득되었다.

[0049] **예시 2 캐소드 코팅들의 조제**

[0050] 캐소드 코팅의 제조를 위하여, 90% 중량의 캐소드 활성 재료[순수 망간 스피넬 (LiMn_2O_4) 또는 Mg로 도핑된 스피넬 ($\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$) 또는 상용 스피넬 ($\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_{3.996}\text{S}_{0.004}$)], 전도성 첨가제로서의 5% 중량의 카본 블랙, 및 N-메틸 피롤리돈(NMP; n-methyl pyrrolidone) 용액 내 바인더(binder)로서의 5% 중량의 이플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF; polyvinylidene difluoride)의 혼합물로 구성된 현탁액이 조제된다. 그 코팅 현탁액의 혼합 공정은 상기 현탁액 내의 수질 오염(water contamination)을 최소화하기 위하여 정적 진공 조건(=0.1 atm) 하에 패들믹서(paddle mixer)로 수행되었다. 상기 현탁액의 균일성이 달성되고 응집(agglomeration)이 최소화되도록 양전극, 캐소드 활성 재료, 전도성 첨가제 및 바인더의 상이한 성분들이 하나하나씩 첨가되었다.

[0051] 획득된 상기 현탁액은 상기 캐소드 코팅을 수행하도록 전류 콜렉터로서 Al 포일(Al paper)위에 침착(deposit)된 후에, 공기가 있는 채로 12시간 동안 사전 건조(pre-dry) 공정에 노출되어, 상기 전류 콜렉터 상에 캐소드 덮개(cathode cover)가 고정되었다.

[0052] 다음으로, 아래 표현식에 따라 상기 코팅의 다공성을 확립하고 상기 알루미늄 포일 상의 상기 캐소드 현탁액의 접착력(adhesion)을 개선하도록 상기 캐소드 코팅의 압착 롤링(캘린더링; calendering)이 수행되었다.

[0053]
$$\phi = 1 - V_h/V_s$$

[0054] 여기에서 V_h 는 젖은 캐소드 코팅의 부피이고, V_s 는 마른 캐소드 코팅의 부피이다. 마지막으로, 상기 캐소드 코팅은 모든 수분 함량을 제거하기 위하여 12시간 동안 최종 진공 건조 공정에 노출되었다. 완전히 건조된 캐소드들은 9/16" (1.43 cm)의 직경을 가진 원으로 커팅되었다. 표 1에는 조제된 상기 캐소드들의 특성들이 상세하게 나타난다.

표 1

[0055] CR2032 셀들에 이용된 캐소드들의 충전 파라미터들(loading parameters) 및 공식

| 설명 | 특성 |
|-----------------------------|--------------------------|
| 캐소드 활성 재료 | 90% wt |
| 바인더 | 5% wt PVDF |
| 전도체 첨가제(Conductor Additive) | 5% wt 카본 블랙 |
| 코팅 면적 | 1.60 cm ² |
| 코팅 밀도 | 6.25 mg cm ⁻² |
| Al 전류 콜렉터 | 15 μm |
| 코팅 두께 | 100 μm |
| 다공성 | 35% |

[0056] **예시 3: 물리적 속성 및 화학적 속성의 특징지움 (Characterization)**

[0057] 합성된 상기 캐소드 재료들 및 상용 재료의 물리적 속성 및 화학적 속성은 다음의 특징지움 기법들을 적용함으로써 결정되었다.

[0058] - 합성된 캐소드 활성 화합물들 및 상용 제품의 겉보기 밀도를 결정하기 위한 고체 비중측정법(Solid Picnometry).

[0059] - 순수 스피넬, Mg로 도핑된 스피넬 및 상용 스피넬의 원소 조성 및 마이크로미터 규모의 입자 크기, 균질성, 형태를 연구하기 위한 X-선 분산 분광기 검출기를 통한 주사 전자 현미경법(SEM-EDS, TESCAN, Vega 3 LMU).

[0060] - 나노미터 규모로 상기 합성된 캐소드 재료들의 입자 크기를 결정하기 위한 원자력 현미경법(Atomic Force Microscopy) - 라만 (AFM RAMAN, WITec, alpha300).

[0061] - 합성된 스피넬 및 상용 스피넬의 결정 흡결, 구조 및 위상을 식별하고 구조 파라미터(structural parameters)를 결정 및 비교하기 위한, 결정성 분말에 대한 Cu Ka 방사를 이용한 X-선 회절 (DRX, Bruker, D8 Advance-A25)

[0062] **전기화학적 측정**

[0063] 상기 캐소드 재료들의 전기화학적 성능을 평가하기 위하여 CR2032 코인-형 리튬 이온 셀들이 제조되었다. 코인 셀들(도 1)은 캐소드, 금속 리튬 애노드, 폴리머 세퍼레이터, 및 EC: DMC: EMC로 된 1M LiPF₆ 전해질(중량으로 1: 1: 1)로 구성된다. 습기 및 산소의 효과를 최소화하도록 상기 셀들은 아르곤의 제어된 분위기(H₂O, O₂ < 2 ppm)에서 글러브 박스(glovebox) 내에서 조립되었다.

[0064] - 사이클 반복 테스트(Cycling tests) (배터리 분석기; Battery Analyzer, BST8-WA), 코인 셀 충/방전 테스트는 CC-VC (일정 전류 - 일정 전압; constant current - constant voltage) 프로토콜에 따라 수행되었다. 셀들의 활성화 절차는 3 사이클 동안 C/10의 일정 전류에서 (Li+/Li에 대해) 3.0V와 4.8V 사이에서 수행되었다. 연장 사이클 반복 테스트는 100 사이클 동안 C/3의 일정 전류에서 (Li+/Li에 대해) 3.0V와 4.4V 사이에서 수행되었다. 사이클 반복 프로토콜(cycling protocol)은 표 2에 상세히 나타난다.

[0065] - 임피던스 측정(AutoLab, PGSTAT302N), 그 코인 2032 셀들의 전기화학적 임피던스의 측정은 20 사이클의 충/방전의 범위에서 100%, 50% 및 0% 충전 상태들에 대하여 5mV의 신호 진폭으로써 100kHz 내지 10mHz의 주파수 범위

를 이용하여 수행되었다.

표 2

사이클 반복 테스트 프로토콜

| | 사이클 반복 테스트의 프로토콜 | | |
|----------|------------------|-----------|---|
| | 사이클의 횟수 | 전압의 범위 | 일정 전류의 속도(Velocidad de Corriente Constante) |
| 활성화의 사이클 | 3 | 3.0V-4.8V | C/10 |
| 후속 사이클 | 100 | 3.0V-4.8V | C/3 |

[0066]

상용 스피넬과 본 발명의 Mg로 도핑된 스피넬 간의 비교 분석, 화학 원소 및 겉보기 밀도의 분석(analisis quimico elemental y densidad aparente)

[0067]

본 발명의 상용, 순수, 마그네슘-도핑된 망간 스피넬의 화학량론적 특성은 EDS 측정에 의하여 제공되는 원소 조성으로부터 밝혀졌는바, 표 3에 나타난 바와 같다.

[0068]

상용이든 순수이든 마그네슘으로 도핑되었든 스피넬 구조를 가지는 각각의 산화물 내의 망간의 평균 산화수(표 3)는 스피넬 산화물의 각각의 분자의 전기적 중성(electroneutrality)에 기초하여 상이한 성분 원소들의 전하 균형에 의하여 결정되었다.

[0069]

표 3

EDS 측정으로부터 계산된 상용, 순수, Mg로 도핑된 망간 스피넬들의 화학량론적 특성

| 설명 | 상용 LMO | | 순수 LMO | | Mg로 도핑된 LMO | |
|------------|---|-------|----------------------------------|-----|--|------|
| | EDS 원자 퍼센트 (%) | 몰 비 | EDS 원자 퍼센트 (%) | 몰 비 | EDS 원자 퍼센트 (%) | 몰 비 |
| Mn | 31.51 | 1.840 | 33.62 | 2.0 | 32.25 | 1.95 |
| O | 68.42 | 3.996 | 66.38 | 4.0 | 66.93 | 4.05 |
| S | 0.07 | 0.004 | | | | |
| Mg | | | | | 0.83 | 0.05 |
| 전체 | 100 | | 100 | | 100 | |
| 화학량 | Li _{1.15} Mn _{1.84} O _{3.996} S _{0.004} | | LiMn ₂ O ₄ | | LiMg _{0.05} Mn _{1.95} O ₄ | |
| Mn의 평균 산화수 | 3.7 ⁺ | | 3.5 ⁺ | | 3.6 ⁺ | |

[0070]

상용 스피넬 (표 3)의 원소 정량은 적은 양의 황의 존재 및 리튬 농도의 과다함을 보여주었다. 상기 상용 스피넬은 공동-도핑된(co-doped) 결정 구조를 가지는바, 한편으로, 망간 함량을 부분적으로 대체하는 리튬 이온들로의 양이온 도핑은 - 어떠한 이론과의 합치 없이 활성 재료의 더 큰 충전 용량, 높은 전기 전도성 및 평균 산화수의 증가라는 결과를 얻을 수 있게 한다. 다른 한편으로, 산소 농도를 부분적으로 대체하는 황 이온들로 음이온 도핑을 한다. 어떠한 이론과의 합치 없이, 황 이온들의 첨가는 상기 스피넬의 구조적 안정성을 향상시키고, 높은 포텐셜에서의 Mn의 용해를 저감/제거할 것인데, 이는, 황이 산소 O-S에 의하여 형성되는 결합에 비하여 더 강한 Mn-S 결합을 형성할 것이기 때문이다.

[0071]

Li: Mn: O에 대하여 1: 2: 4인 정확한 화학량론적 비율은 초음파에 의하여 지원된 졸-겔 방법에 의하여 합성된 순수 스피넬(표 3)에 대하여 입증되었다.

[0072]

Mg로 도핑된 망간 스피넬에 관하여, 원소 분석(표 3)은 Mg 양이온 도핑을 가지는 스피넬의 존재를 보여주었다. 어떠한 이론과의 합치 없이, 소량의 마그네슘 이온들은 상기 스피넬의 구조 내에 망간 함량을 부분적으로 대체하였는바, 이는 순수 스피넬에 비하여 더 높은 산화수, 높은 전기 전도성 및 더 큰 구조적 안정성으로 귀결될 것이다. 거짓 색상 영상들을 이용한 기초 매핑에 의한 EDS 조성 분석(El analisis composicional EDS, por mapeo elemental utilizando imagenes de color falso) (도 2a 내지 2c)에는 3가지 망간 스피넬들, 즉, 상용 스피넬, 순수 스피넬 및 Mg로 도핑된 스피넬 각각의 주요 구성요소들의 균질한 분포가 보인다. 상기 상용 스피

[0073]

넬 및 (순수, Mg-로 도핑된) 합성된 스피넬들의 겉보기 밀도의 측정은 실온에서 증류수를 이용한 비중측정법 (pycnometry)에 의하여 수행되었는바, 표 5에 나타난 바와 같다.

[0074] **입자 크기 및 형태**

[0075] 도 3a 내지 3c에는 상용 망간 스피넬, 순수 스피넬 및 마그네슘으로 도핑된 스피넬 각각의 SEM 영상이 도시된다. 도 3a에는 18.5 μm의 평균 직경을 가진 응집된 입자들로 구성된 상용 스피넬의 활성 재료의 분말이 도시되었는데, 그 응집된 입자들은 다시 평균 직경 500nm의 미세 입자들로 구성되어 있다. 상기 응집된 입자들은 불규칙한 형태를 가지며 입자 크기의 분포에서 넓은 분산을 지니고(불균일한 크기의 입자들), 다른 한편으로 각각의 미세 입자는 Mn 스피넬들의 결정 구조에서 전형적인 입방형의 균일한 형태를 보인다는 것이 관찰될 수 있다.

[0076] 도 3b 및 도 3c에는 초음파에 의해 지원되는 졸 겔을 통하여 합성된 캐소드 재료들, 즉, 순수 스피넬과 Mg 도핑된 스피넬의 분말들이 각각 도시되어 있다. 두 영상들 모두에서 분말들이 균일한 크기 및 형태의 미세 입자들로 구성된다는 것을 볼 수 있는데, 이는 그 합성 방법에 기인한 속성이다. 두 활성 분말들 모두에서 구형의 형태가 나타나며 125nm의 평균 입자 크기를 가지는데, 이 마지막 측정은 원자력 현미경법(Atomic Force Microscopy; AFM)에 의하여 이뤄졌다.

[0077] **결정 구조**

[0078] 도 4a 내지 도 4c에는 분석된 상기 스피넬들의 X-선 회절 패턴들이 도시된다. 그 회절 무늬(diffraction branches)는 2θ 각도들 및 이와 대응하는 결정면들에서 특성 피크들을 보이는데 표 4에 나타난 바와 같다.

표 4

[0079] 상용 스피넬, 순수 스피넬, 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬에 대하여 기록된 X-선 회절 패턴의 특성 피크들

| 설명 | 상용 LMO | | 순수 LMO | | Mg 도핑된 LMO | |
|-----------|--------|---------|--------|---------|------------|---------|
| | 2θ 각도 | 결정면 | 2θ 각도 | 결정면 | 2θ 각도 | 결정면 |
| 특성 피크의 번호 | | | | | | |
| 1 | 18.44 | (1 1 1) | 18.52 | (1 1 1) | 18.45 | (1 1 1) |
| 2 | 35.67 | (3 1 1) | 35.69 | (3 1 1) | 35.66 | (3 1 1) |
| 3 | 37.31 | (2 2 2) | 37.36 | (2 2 2) | 37.28 | (2 2 2) |
| 4 | 43.35 | (4 0 0) | 43.37 | (4 0 0) | 43.33 | (4 0 0) |
| 5 | 47.47 | (3 3 1) | 47.50 | (3 3 1) | 47.42 | (3 3 1) |
| 6 | 57.36 | (5 1 1) | 57.37 | (5 1 1) | 57.27 | (5 1 1) |
| 7 | 63.00 | (4 4 0) | 62.99 | (4 4 0) | 62.92 | (4 4 0) |
| 8 | 66.27 | (5 3 1) | 66.21 | (5 3 1) | 66.19 | (5 3 1) |

[0080] 리트벨트 법(Rietveld method)에 의하여 X-선 패턴을 정제한 결과로서, 상기 3개의 스피넬들은 입방형 대칭 및 공간군 Fd3m의 결정 구조를 가진다고 결정되었다. 게다가 상기 상용 스피넬에 대한 황-리튬의 공동 도핑, 그리고 상기 도핑된 스피넬에 대한 마그네슘의 도핑이 상기 결정 구조를 변경하지 않는다고 검증되었다. 셀 파라미터들에 대하여, 상기 순수 스피넬이 상기 상용 스피넬 및 비슷한 셀 치수를 가진 상기 Mg로 도핑된 스피넬에 비하여 더 작은 셀 치수를 가진다는 것이 입증되었다. 황 및 리튬으로 공동 도핑된 상기 상용 스피넬 셀 파라미터의 길이에 있어서 순수 스피넬에 대비한 작은 증가는 상기 망간 스피넬의 결정 구조 내에 황 이온(S²⁻)의 혼입에 기인한 것인바, 이는 상기 황 이온이 산소 이온(O²⁻)에 대해 더 큰 이온 반경을 가지고 있는 데다가, 상기 망간 스피넬의 구조적 안정성을 개선하는 망간과의 더 강한 결합을 형성한다는 사실로 인한 것이다. 이에 반해, Mg로 도핑된 스피넬 셀 파라미터의 길이에 있어서의 증가는 Mn³⁺ 이온의 Mg²⁺로의 치환과 그것이 Mn⁴⁺보다 큰 이온 반경을 가진다는 점에 기인한다. 리튬 이온의 삽입 및 삽입 제거 중에, 결정 셀의 팽창과 수축이라는 대응 효과를 줄이는 방식으로 Mg²⁺ 이온의 1가 산화수가 변화하지 않고 유지됨으로써, 환경 조건의 온도 및 높은 조건의 온도에서 사이클 중 상기 망간 스피넬의 구조적 안정성이 개선된다.

[0081] 표 5에는 망간 스피넬: 상용 스피넬 Li_{1.15}Mn_{1.84}O_{3.996}S_{0.004}, 순수 스피넬(LiMn₂O₄) 및 Mg로 도핑된 스피넬(LiMg_{0.05}Mn_{1.95}O₄)인 망간 스피넬들의 물리적 속성 및 화학적 속성의 특징지움로부터 획득된 데이터가 보인다.

표 5

[0082] 상용 망간 스피넬, 순수 스피넬 및 마그네슘으로 도핑된 스피넬의 물리적 속성 및 화학적 속성에 관한 데이터

| 설명 | 상용 LMO | 순수 LMO | Mg로 도핑된 LMO |
|------------------------|--------|--------|-------------|
| 입자 크기(nm) | 500 | ~ 125 | ~ 125 |
| 밀도(gcm ⁻¹) | 4.23 | 4.23 | 4.02 |
| 결정계 | 입방 | 입방 | 입방 |
| 공간군 | Fd3m | Fd3m | Fd3m |
| 셀 파라미터 (Å) | 8.345 | 8.341 | 8.355 |

[0083] 사이클 반복 및 임피던스 테스트

[0084] 상기 상용 망간 스피넬 및 본 발명의 합성된 스피넬의 캐소드로 조립된 코인 셀들을 100 사이클 충/방전한 후 그 사이클 반복 데이터의 분석 결과는 도 5a에 도시된 바와 같은바, 본 발명의 Mg로 도핑된 망간 스피넬로 제조된 캐소드가 순수 스피넬(5.6% 더) 및 상용 스피넬(13% 더)에 비하여 더 높은 초기 충전 용량을 가진다는 것을 보여준다. 비록 사이클에 있어 상기 상용 스피넬로 제조된 캐소드가 더 나은 충전 보존력(load retention)을 가지지만, 상기 마그네슘으로 도핑된 스피넬의 충전 용량은 언제나 상기 상용 스피넬의 충전 용량을 초과하는바, 용량 손실이 일어나는 사이클 수가 증가되며, 안정화되고, 선형 거동(linear behavior)을 보인다. 다른 한편으로, 상기 순수 스피넬은 상기 상용 스피넬 및 상기 Mg로 도핑된 스피넬에 비하여 사이클 반복에 있어 더 낮은 성능을 보였다. 그러나 그 순수 스피넬은 상기 상용 캐소드에 비하여 더 높은 충전 용량을 가졌으나, 100 사이클 후 그 용량이 상기 Mg로 도핑된 스피넬 및 상기 상용 스피넬에 비하여 감소하였다.

[0085] 임피던스 테스트에 관하여는 100% 충전 상태에서 사이클 1과 사이클 100 중에 측정되었다(도 5b). 초음파에 의하여 지원되는 줄-겔 방법에 의하여 합성되고 본 발명에 따라 Mg로 도핑된 캐소드에 비하여 상기 상용 망간 스피넬로 제조된 캐소드가 더 높은 값의 임피던스를 보였음이 입증되었다. 이 효과는 주로 활성 재료의 입자 크기에 기인하는데, 더 작은 입자 크기가 전기화학적 충전 반응 및 방전 반응 중 재료의 화학적 반응성을 증가시키기 때문이다. 상기 순수 스피넬 및 상기 Mg로 도핑된 스피넬을 획득하는 데 이용된 합성 방법은 나노미터 규모에서 미세하고 균질한 입자의 형성을 보장하는데, 이 속성은 마이크로미터 규모의 입자들로 구성되어 더 낮은 화학적 반응성을 가지는 상용 스피넬에 대비되는 장점이다.

[0086] 100 사이클 후 본 발명의 캐소드의 임피던스 값은 상기 상용 망간 스피넬의 캐소드에 비하여 49% 낮았다. 이러한 차이는 어떠한 이론으로 인한 것도 아님이 분명한바, 작은 입자 크기, 높은 화학적 반응성 및 망간의 높은 평균 산화수가 그 재료의 전기 전도성을 증가시키고 이는 마그네슘 이온들의 상기 망간 스피넬의 구조 내 혼입에 기인한 것이다.

[0087] 표 6에는 상기 상용 스피넬 및 상기 합성된 스피넬에 대한 입체화학적 측정으로부터 획득된 결과들이 보인다.

표 6

[0088] 상용 망간 스피넬 (LMO 상용), 순수 스피넬 (순수 LMO) 및 본 발명의 마그네슘 도핑된 스피넬의 전기화학적 측정의 데이터

| 설명 | 상용 LMO | 순수 LMO | Mg로 도핑된 LMO |
|-----------------------------|--------|--------|-------------|
| 초기 용량(mAh g ⁻¹) | 106.36 | 113.33 | 120.00 |
| 최종 용량(mAh g ⁻¹) | 101.82 | 94.44 | 105.60 |
| 평균 쿨롱 효율(%) | 98.56 | 97.75 | 98.44 |
| 용량 보존력 | 95.73 | 83.33 | 87.96 |

[0089] 예시 4: 10Ah 용량의 리튬-이온 배터리 모듈의 시제품의 설계.

[0090] 본 발명의 재료에 기반하여 개발된 캐소드 재료를 갖춘 리튬 이온 배터리 모듈의 설계를 위하여 엑셀(Excel) 소프트웨어에서 개발된, BatPac v2.2라고 불리는 프로그램이 이용되었다. 이 도구는 완전한 리튬 이온 배터리를 구성하는 전극들, 셀들, 모듈들 및 팩들을 설계하고 그 치수를 정하기 위한 필요한 정보를 제공하는바, 이는 설계자에 의하여 요구되는 에너지 및 전력 기준(criteria)에 따른 것이다.

[0091] 표 7에는 BatPac v2.2 도구에서 이용된 리튬 이온 배터리 모듈의 설계 기준이 보인다.

표 7

[0092] 리튬 이온 배터리를 위한 설계 기준

| | |
|--------------------------------|-----------------|
| 배터리 유형 | Ev ¹ |
| 공칭 전력에 대한 SOC ² , % | 20 |
| 전력 지속 시간, s | 10 |
| 활용 가능한 에너지를 위한 SOC의 범위, % | 10-95 |
| 셀 두께, mm | 12 |

[0093] ¹EV = 전기 차량(Electric vehicles) ²SOC= 충전 상태(State of Charge)

[0094] 이런 식으로 설계 기준(표 7) 및 요구되는 초기의 실험 파라미터들을 참조하여, 상기 엑셀 도구가 다음 상세사항들을 가지고 실행되었다.

[0095] · 시뮬레이션을 위한 배터리의 유형은 전기 차량에 적용되는 리튬 이온 배터리에 대응하여 선택되었는바, 양의 전극의 길이/폭 비율이 2.2와 같으며 85%의 유용한 에너지 범위를 가지는, 4Ah 용량 및 12mm 두께의 단위 셀 유형 파우치(unit cells type pouch) (가단성 폴리머/알루미늄 하우징의 프리즘형 셀)로 구성된다.

[0096] · 그 선택된 체계는 스피넬 구조를 가지는 마그네슘으로 도핑된 리튬 망간 산화물의 양전극(본 발명의 재료에 기반하여 개발된 캐소드) ($\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$) (LMO-Mg), 및 층으로 된 구조를 가진 흑연의 음전극(애노드) (G)으로 구성된 배터리에 해당한다.

[0097] · 초기 입력 파라미터들은 상기 선택된 체계에 대응하는 코인 형 셀들(원반의 형상으로 된 강성 금속 껍질 버튼 셀) CR2032에 기록된 실험 측정값에 해당한다. 상기 시뮬레이션으로부터 획득된 데이터는 4Ah 용량의 LMO-Mg/G를 가지는 리튬 이온 파우치 셀을 제조하기 위하여, 23개의 이중-코팅된 전극들(12개 양전극과, 1개의 음전극) 및 단순 캐소드 코팅으로 된 2개의 전극들이 요구된다는 점을 보여준다. 상기 전극들의 배치는 교번적으로, 단순 코팅의 음전극으로 시작해서 단순 코팅의 음전극으로 끝난다.

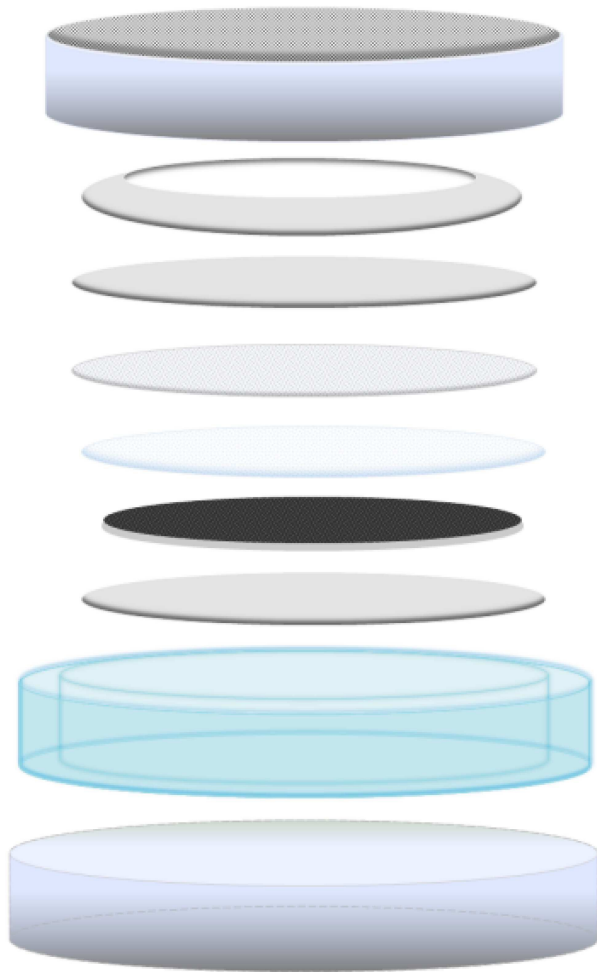
[0098] 도 9에는 Al 전류 콜렉터 상에 침착된 마그네슘으로 도핑된 망간 스피넬 덮개로 구성된 양전극 및 Cu의 전류 콜렉터 상에 침착된 흑연 덮개로 구성된 음전극의 치수도면들뿐만 아니라 Al의 양단자와 Ni의 음단자의 도면들도 도시되어 있다.

[0099] 상기 리튬-이온 배터리 모듈의 제조를 위해, 10Ah의 용량에 도달하는 데 3개의 개별 셀들의 평행 연결이 필요하다. 그 3개의 셀들은 그것들의 Al의 양단자 및 Ni의 음단자에 의하여 각각 솔더링(solder)된다. 상기 모듈의 각각의 단자의 단부는 구리 버스바("buss bar")에 솔더링되고, 그러한 연결부들(connectors)이 상기 모듈의 양단자 및 음단자의 최종 설치에 이용될 것이다.

[0100] 상기 셀들의 평행 연결의 더 나은 상세사항이 도 11에서 보일 수 있는바, 이 도면에는 10Ah 리튬-이온 배터리 모듈의 치수 도면들이 도시되어 있다.

도면

도면1



음의 케이스 (-)

스프링

스페이서

리튬 금속

세퍼레이터

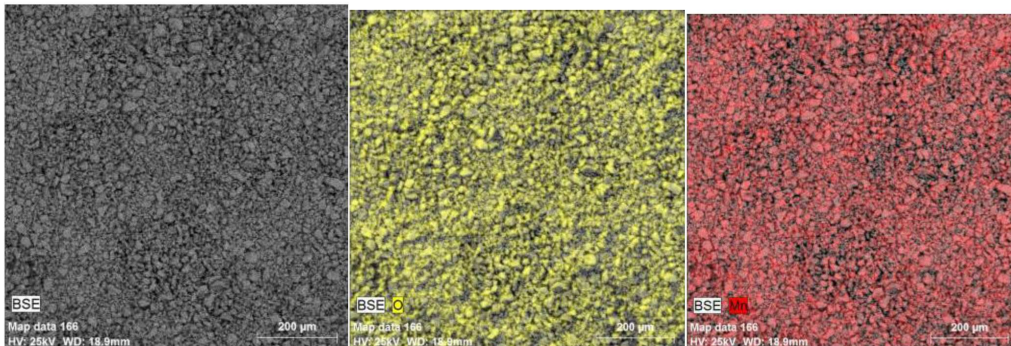
양전극

스페이서

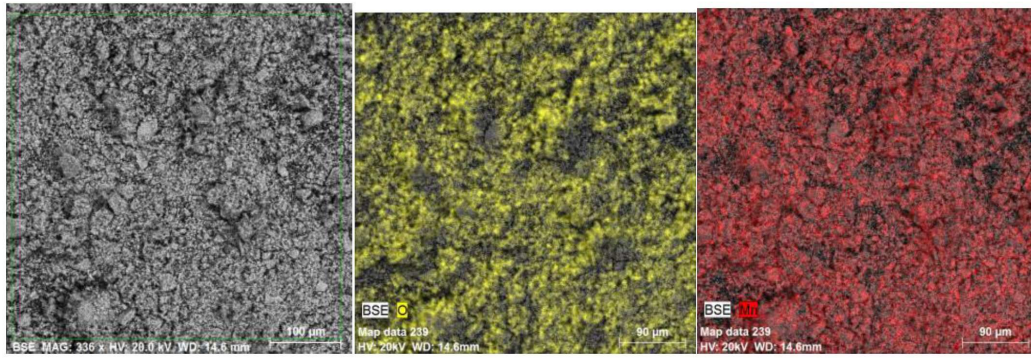
개스킷

양의 케이스 (+)

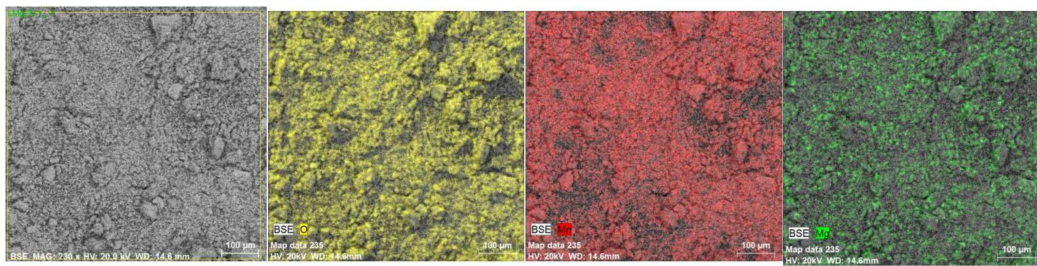
도면2a



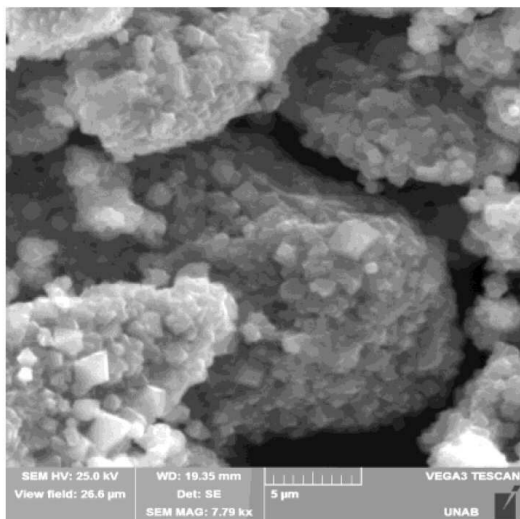
도면2b



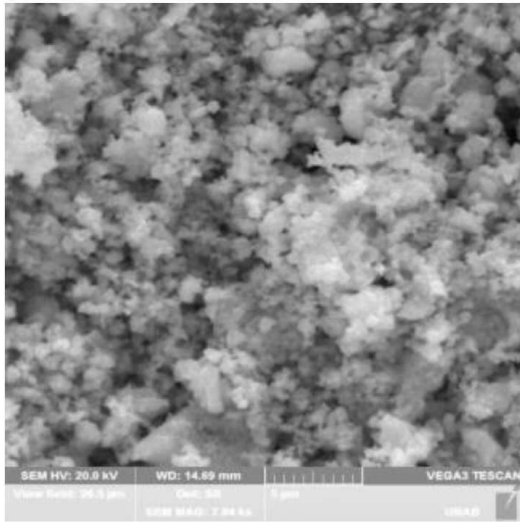
도면2c



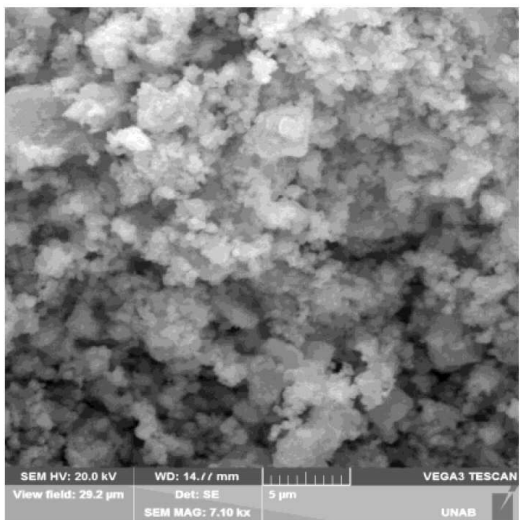
도면3a



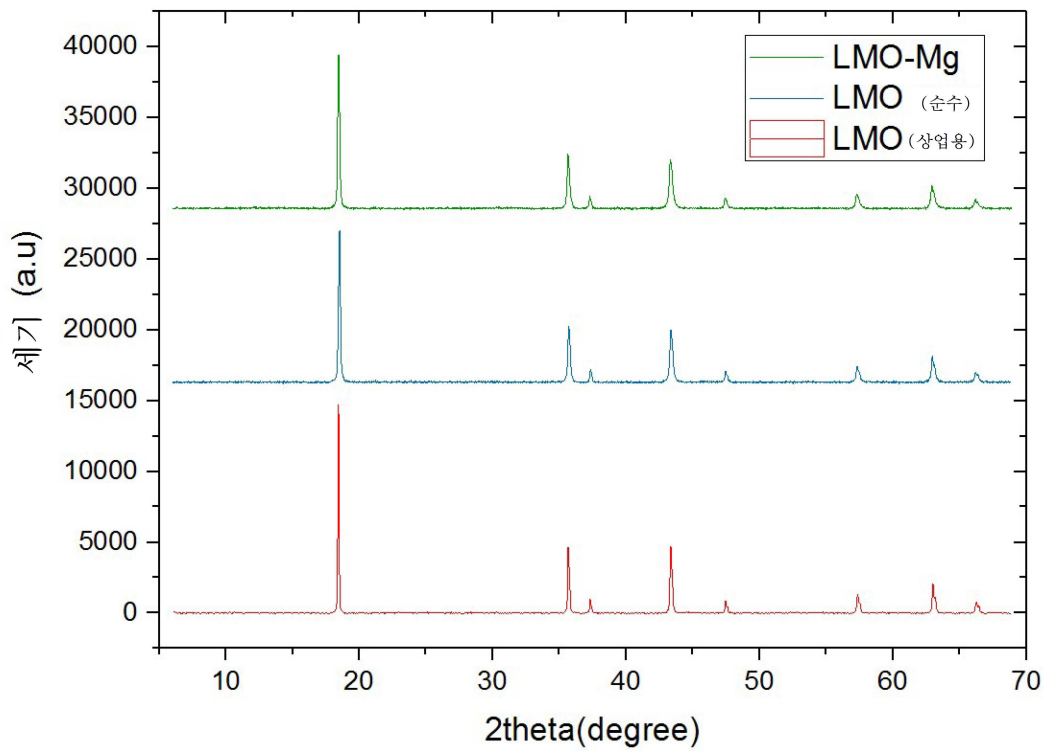
도면3b



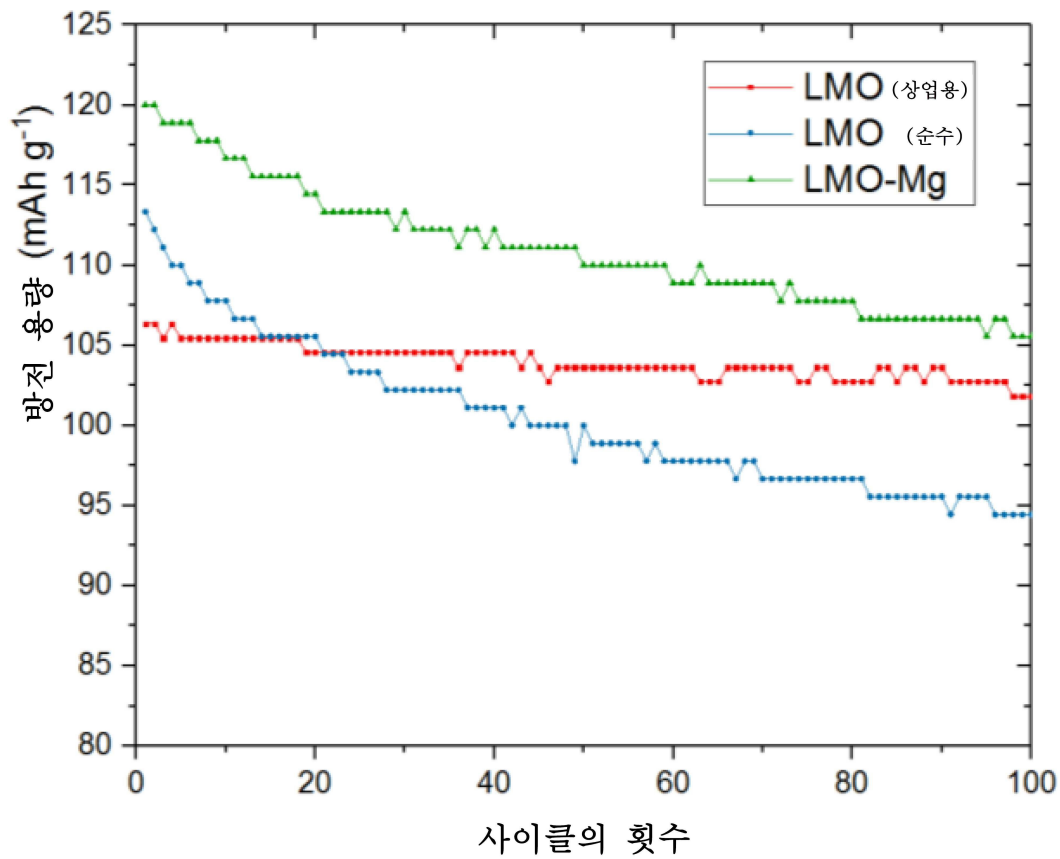
도면3c



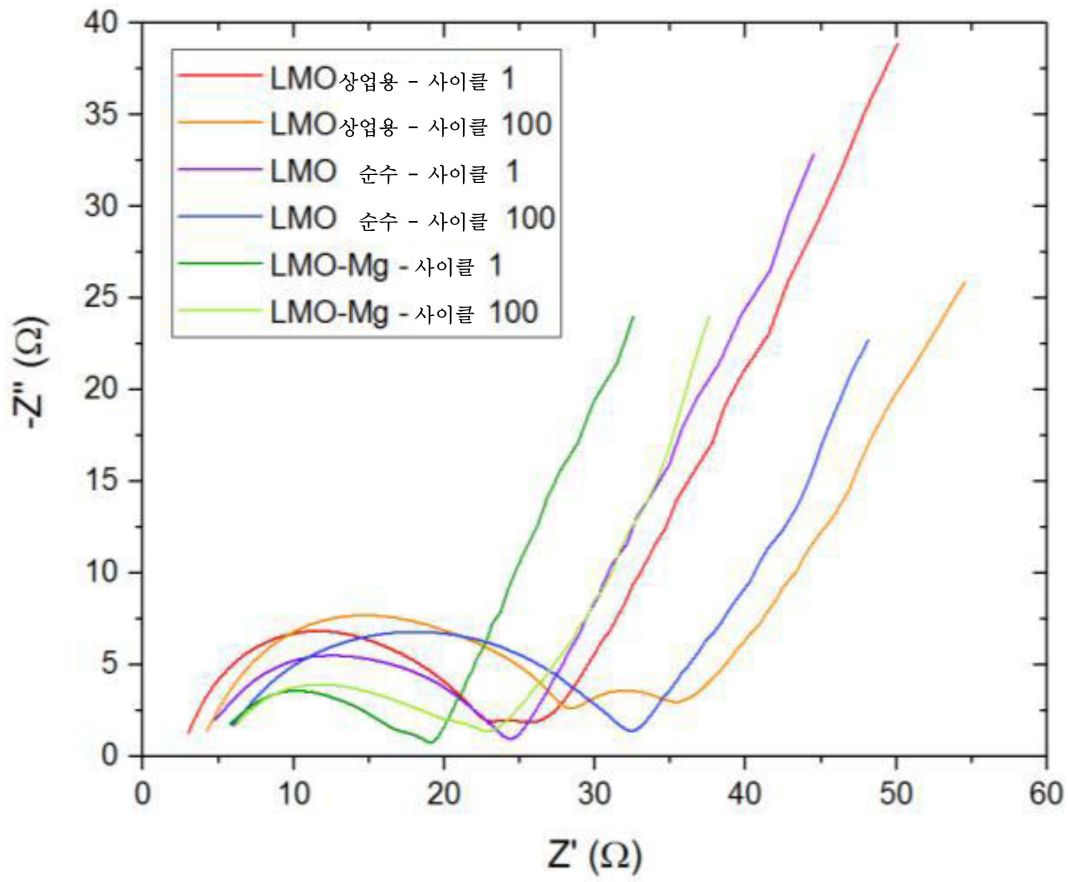
도면4



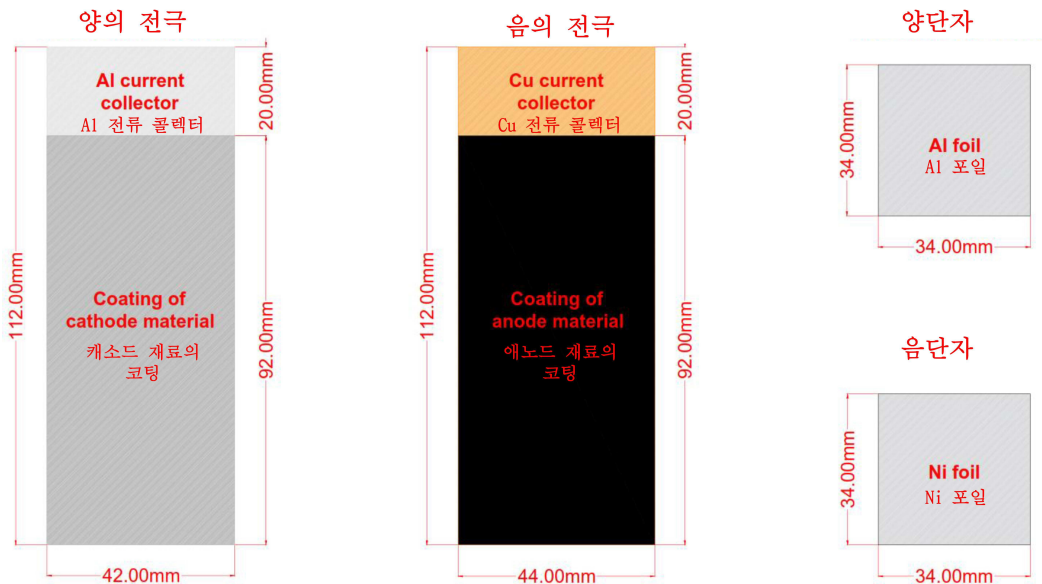
도면5a



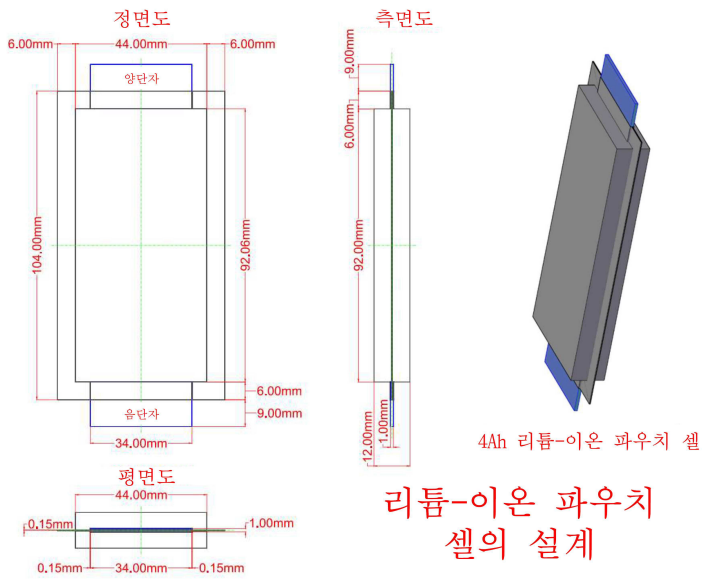
도면5b



도면6



도면7



도면8

