

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C01G 45/00
H01M 4/50

(11) 공개번호 특허2000-0005432
(43) 공개일자 2000년01월25일

(21) 출원번호 10-1998-0708192
(22) 출원일자 1998년10월07일
 번역문제출일자 1998년10월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US1997/05464 (87) 국제공개번호 WO 1997/37934
(86) 국제출원출원일자 1997년04월02일 (87) 국제공개일자 1997년10월16일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드
EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스
영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴
오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국
국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나
바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그
루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본

(30) 우선권주장 08/629,985 1996년04월08일 미국(US)
(71) 출원인 듀라셀 인코포레이티드 도날 비이 토빈
미국 커네티컷주 06801 베델시 버어크셔어 인더스트리얼 파아크
왕 에노크 아이.
(72) 발명자 미국 매사추세츠 02048 맨스필드 하이랜드 애버뉴 26
보우든 윌리엄 엘.
미국 뉴햄프셔 03063 내슈아 커씨드럴 씨클 28
지오넷 폴
미국 매사추세츠 01851 로웰 포웰 스트리트 36
(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 리튬 망간 옥사이드 스피넬의 제조방법

요약

스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드의 제조방법이 기술됨. 방법은 망간 옥사이드를 리튬 하이드록사이드 또는 리튬염과 반응시켜 망간 옥사이드를 예비리튬화한 다음 예비리튬화 망간 옥사이드를 제 2 단계에서 승온에서 반응시켜 리튬 망간 옥사이드 스피넬을 형성시키는 단계를 포함한다. 특정양태에서, 망간 디옥사이드 분말은 리튬 하이드록사이드와 반응시켜 망간 디옥사이드를 예비리튬화하고 예비리튬화 망간 디옥사이드를 반응 혼합물로부터 분리하여 가열한 다음 승온에서 리튬 카보네이트와 반응시켜 리튬 망간 옥사이드 스피넬로 전환시킨다. 스피넬 산물은 유리하게는 2차(재충전성) 배터리에 사용될 수 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드 화합물의 제조방법 및 2차 배터리에 있어서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

선행 기술에서는 2차 배터리에 있어서의 사용을 위한 스피넬 결정 구조의 리튬 망간 옥사이드(LiMn₂O₄)의 제조방법에 관해 기재하고 있다. 선행 기술의 한 방법에서 LiMn₂O₄ 분말은 공기중의 약 800℃ 내지 900℃의 온도에서 리튬 카보네이트와 망간 옥사이드 분말 혼합물을 가열하여 제조된다[참조문헌; D.G.Wickham & W. J. Croft, J. Phys. Chem., Vol. 7, p. 351(1958)]. 또 다른 방법(미국 특허 제 5, 135, 732 호)은 용액상의 리튬 및 암모늄의 하이드록사이드를 졸-겔 콜로이드 현탁액상의 망간 아세테이트와 반응시켜 리튬 망간 옥사이드 스피넬 화합물을 수득한다. 이 반응은 2차 셀에 이용되는 입상 리튬 망간 옥사이드 스피넬을 수득하기 위해 건조되는 젤라틴형의 침전물을 생성하는 불활성 대기에서 수행되어야 한다. 또다른 방법은 리튬 카보네이트를 망간 아세테이트와 반응시켜 건조되는 리튬 망간 옥사이드 스피넬 침

전물을 생성한다(영국 특허 출원 GB 2276155). 이러한 종래 방법에 의해 제조된 리튬 망간 옥사이드 스피넬 산물은 2차 셀 순환동안 상당한 용량 손실을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 망간 옥사이드 및 리튬 염 또는 리튬 하이드록사이드 또는 리튬염과 리튬 하이드록사이드의 혼합물을 포함하는 반응 산물을 형성하는 제 1 단계를 포함한다. 망간 옥사이드는, 예를 들면, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , 또는 $MnOOH$ 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 리튬염은 바람직하게는 리튬 나이트레이트, 리튬 카보네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 설페이트 또는 이들의 혼합물이다. 리튬 하이드록사이드 또는 약산의 기타 리튬 염이 이용될 수 있다. 혼합물은 반응하여 예비리튬화된 망간 옥사이드($Li_x(Mn$ 옥사이드), 즉, 이들 각 경우에 $0.015 < x < 0.2$ 인, $Li_xMn_2O_2$, $Li_xMn_2O_3$, $Li_xMn_3O_4$, 또는 Li_xMnOOH)를 형성한다. 예비리튬화된 망간 옥사이드는 바람직하게는 반응 혼합물로부터 분리되고 차후 개개 단계에서 리튬 하이드록사이드($LiOH$), 리튬 나이트레이트($LiNO_3$), 리튬 아세테이트($Li(CH_3COO)$), 리튬 설페이트(Li_2SO_4), 또는 리튬 카보네이트(Li_2CO_3) 또는 기타 리튬염과 반응하여 스피넬 구조의 망간 옥사이드를 생성한다.

본 발명의 방법은 이전의 방법보다 적용 및 조절에 있어 보다 쉽다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 리튬 망간 옥사이드 스피넬 산물은 리튬 또는 리튬 이온을 포함하는 음극을 지닌 2차 (재충전성)셀의 양극으로 이용할 경우 개선된 순환성 및 개선된 저장성을 나타낸다. 개선된 성능은 예를 들면, 스피넬을 2차 셀의 양극에 이용할 경우 순환시 보다 적은 비가역성 용량 손실을 특징으로 한다. 이것의 발생 원인에 관해서는 확실히 알려진 것이 없지만 예비리튬화가 스피넬 결정 구조의 격자 구조의 적어도 일부를 형성하는 것으로 추측된다. 이는 스피넬 결정 구조에서 최소한의 결함을 지닌 최종 리튬 망간 옥사이드 스피넬 산물을 보다 쉽게 생성가능하게 해주어 2차 셀에서의 스피넬 산물의 특징적인 성능을 개선시키는 것으로 여겨진다. 또한, 예비리튬화된 망간 옥사이드 $Li_x(Mn$ 옥사이드)의 표면에 흡착되거나 화학적으로 결합된 소량의 리튬의 존재가 제조된 스피넬 산물의 형태에 강한 영향을 미치는 것으로 추측된다. 이러한 표면 특징은 2차 셀에서 스피넬의 성능을 증진시킬 수 있다.

예비리튬화 반응은 앞서 언급된 바람직한 예비 리튬화 정도를 달성할 온도 범위내에서 수행되지만, 온도 범위는 본질적으로 화학양론적 화학식, $Li_xMn_2O_{4+\delta}$ (여기에서, x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며 δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 지닌 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드가 형성되지 않도록 충분히 낮다. 상기 리튬 망간 옥사이드 스피넬의 "본질적으로 형성 안됨"은 예비 리튬화 반응 동안 리튬 망간 옥사이드 스피넬이 형성되는 경우 출발 망간 옥사이드의 5 중량% 이하, 즉, 최종적으로 예비리튬화 반응 동안 $Li_xMn_2O_{4+\delta}$ (x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며 δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)으로 전환될 수 있는 출발 망간 옥사이드의 약 0 내지 5 중량%가 형성될 것임을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 이러한 결과를 달성하는 예비리튬화 반응은 바람직하게는 약 0.5 내지 15시간 동안, 약 4 내지 400 °C, 유리하게는 약 4 내지 90°C, 바람직하게는 약 20 내지 50°C의 온도 범위에서 수행된다. 예비리튬화 반응은 바람직하게는 수용액에서 수행되지만, 또한 예를 들어, 반응물이 리튬 나이트레이트 또는 리튬 하이드록사이드 일 경우 고체상에서도 수행될 수 있다. 예비리튬화 망간 옥사이드 $Li_x(Mn$ 옥사이드)는 고온 범위, 바람직하게는 약 650 내지 900°C에서, 약 24 내지 48 시간 동안, 리튬 하이드록사이드 또는 리튬염, 바람직하게는 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 설페이트 또는 이들의 혼합물과 반응하여 화학양론적 화학식 $Li_xMn_2O_{4+\delta}$ (x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며 δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 지닌 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드를 생성한다.

본 발명의 바람직한 양태에서 망간 디옥사이드 분말(좀더 바람직하게는 전해질 망간 디옥사이드(EMD))은 $Li_xMn_2O_2$ (x 는 0.015보다 크고 0.070보다 작다)를 형성하는 망간 디옥사이드를 예비리튬화하는 효과를 지닌 리튬 하이드록사이드와 반응한다. 예비리튬화 망간 디옥사이드는 바람직하게는 가열되어 리튬 망간 세스퀴옥사이드($Li_xMn_2O_3$)로 전환되고 이어서 바람직하게는 리튬 카보네이트(Li_2CO_3)와 반응하여 리튬 망간 옥사이드 스피넬을 형성한다. 다르게는, 예비리튬화된 망간 디옥사이드를 $Li_xMn_2O_3$ 로 전환시키는 중간 단계는 리튬 망간 옥사이드 스피넬을 형성하기 위해 예비리튬화된 망간 디옥사이드를 직접 리튬 카보네이트와 반응시킴으로써 생략될 수 있다.

본 발명의 특정 양태에 따르면 망간 디옥사이드 분말은 유리하게도 망간 디옥사이드 입자내에 갇힌 소량의 나트륨 이온 또는 기타 이온 교환성 양이온을 제거하는 효과를 지닌 산, 바람직하게는 황산에 의해 우선적으로 세척된다. 산으로 세척된 MnO_2 는 우선 세정된 다음 미사용 탈이온수에 현탁된다. 리튬 하이드록사이드가 약 0.5 내지 15 시간에 걸쳐 현탁액에 첨가되고 이동한 첨가된 리튬 하이드록사이드를 지닌 현탁액은 약 20 내지 50°C의 온도에서 계속 유지된다. 이 기간 동안 리튬 하이드록사이드는 화학양론적 화학식 $Li_xMn_2O_2$ (x 는 0.015보다 크고 0.070보다 작다)를 지닌 예비리튬화된 망간 디옥사이드를 형성하는 pH 약 7 내지 14, 바람직하게는 7 내지 11에 이를 때까지 첨가된다. 예비리튬화된 망간 디옥사이드는 여과되고 건조됨과 동시에 약 550°C 내지 600°C의 온도에서 가열되어, 리튬 망간 세스퀴옥사이드, $Li_xMn_2O_3$ ($0.015 < x < 0.070$)로 전환된다. 리튬 망간 세스퀴옥사이드 $Li_xMn_2O_3$ 는 그 다음 약 650°C 내지 800°C의 온도에서 리튬 카보네이트, Li_2CO_3 와 반응하여 화학양론적 화학식 $Li_xMn_2O_{4+\delta}$, $0.9 < x < 1.2$ 및 $0 < \delta < 0.4$ 의 리튬 망간 옥사이드 스피넬을 형성한다. (화학양론적 화학식 $Li_xMn_2O_2$ 및 $Li_xMn_2O_3$ 는 각각 구조식에서 나타난 것보다 다소 많거나 적은 산소를 지닌 동일한 화합물을 포함하는 것으로 인정된다. 따라서, 본원에서 이러한 화합물이 언급될 때마다, 각각 다수의 구조식 $Li_xMn_2O_{2+\phi}$ 및 $Li_xMn_2O_{3+\epsilon}$ 가 적용 가능한 것으로 이해되어야 한다. 전형적으로, ϕ 는 약 -0.05 내지 +0.05이고 ϵ 는 약 -0.01 내지 +0.01이다.)

또다른 양태에서 예비리튬화된 망간 디옥사이드($Li_xMn_2O_2$)는 앞서 기술된 바와 같이 제조되지만 최소의 리

튴 세스퀴옥사이드($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$)의 전환 단계는 생략될 수 있다. 대신 예비리튬화된 망간 디옥사이드는 약 650℃ 내지 800℃의 온도에서 직접 리튬 카보네이트와 반응시켜 직접 리튬 망간 디옥사이드 스피넬로 전환될 수 있다. 한 단계를 생략하는 이점을 지닌 이러한 양태는 최종 스피넬이 보다 많은 격자 습도(스피넬 구조내의 결손 부위에서의 산소 원자 대신 OH)를 함유하는 단점을 가진다. 따라서, 좀더 순수한 스피넬 산물, 즉, 보다 적은 격자 습도를 지닌 산물은 스피넬로의 최종 전환 이전에 우선적으로 예비리튬화된 망간 디옥사이드를 리튬 망간 세스퀴옥사이드로 전환, 예를 들어, 앞서 기술된 바와 같이 리튬 망간 세스퀴옥사이드를 리튬 카보네이트와 반응시켜 달성된다. 이러한 보다 순수한 스피넬 산물은 제 2 셀에서 양극으로 이용할 경우 특징적인 개선된 성능을 유도한다. 본 발명의 기타 특정 양태는 하기의 대표적인 실시예에서 반영된다.

실시예

실시예 1

리튬 하이드록사이드의 포화 용액을 과량의 리튬 하이드록사이드 100 그램을 300 밀리리터의 탈이온수에 첨가하고 혼합물을 밤새 교반하면서 유지시켜 우선적으로 제조한다. 다음 날 불용성 고형물을 여과시켜 따로 분리된 포화 리튬 하이드록사이드 용액을 수득한다.

100 그램의 미립 물질 전해질 망간 디옥사이드(Kerr-McGee Corp.의 배터리 등급 EMD, lot no. 9864) 샘플을 1몰의 H_2SO_4 1000 밀리리터를 첨가하고 이 혼합물을 1시간 동안 교반하여 산 세척한다. 이 시간의 마지막 무렵에 교반을 중단하고 산 용액을 부어내어 전해질 망간 디옥사이드(EMD)를 남긴다. EMD를 1몰의 H_2SO_4 를 이용해 처음과 같이 두번째 세척한다. 제 2 세척 후 산 용액을 붓고 EMD를 탈이온수로 세정하며 밤새 정치시킨다. 다음날 EMD를 미사용 탈이온수로 3회 추가 세정한다. 최종 물로 세정한 후 물을 부어 EMD를 남긴다.

리튬 하이드록사이드 포화 용액을 EMD로 붓고 22℃의 온도에서 혼합물을 유지시키면서 24 시간 동안 교반한다. 다음날 고체 물질을 하이드록사이드 용액으로부터 여과하고 건조시킨다. 분석은 물질이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 를 지님을 나타낸다. 이어서 물질을 600℃로 24 시간 동안 가열하여 이것을 $\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 으로 전환시킨다. 이어서 이 물질을 750℃의 온도에서 24 시간 동안 리튬 카보네이트와 가열하여 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 리튬 망간 옥사이드 스피넬 산물을 형성시킨다.

실시예 2

입상 전해질 망간 디옥사이드(Kerr-McGee Corp.로부터의 배터리 등급 EMD, lot no. 9864) 2000 g 샘플을 1몰 H_2SO_4 2500 ml를 첨가하고 혼합물을 1 시간 동안 교반함으로써 산 세척한다. 시간의 말미에 교반을 중단하고 산 용액을 배출시키고 전해질 망간 디옥사이드(EMD)를 남긴다. EMD를 제 1 세척과 동일한 1몰 H_2SO_4 로 제 2 세척에 투입한다. 제 2 세척 후, 산 용액을 배출시키고 EMD를 탈이온수로 세정하고 밤새 방치한다. 다음날 EMD를 미사용 탈이온수로 추가 3회 세정한다. 최종 물 세정 후, 혼합물을 22℃의 온도에서 유지하면서 EMD를 미사용 탈이온수에 현탁시키고 리튬 하이드록사이드 85 g을 약 5분에 걸쳐서 첨가하여 pH를 11.0으로 되게 한다. 용액을 이 온도에서 30분 동안 교반한 다음 고체 물질을 여과하고 건조시킨다. 분석은 물질이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 를 지님을 나타낸다. 이어서 물질을 600℃로 24 시간 동안 가열하여 이것을 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 으로 전환시킨다. 이 물질을 750℃의 온도에서 24 시간 동안 리튬 카보네이트와 가열하여 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 리튬 망간 옥사이드 스피넬 산물을 형성시킨다.

실시예 3

입상 전해질 망간 디옥사이드(Kerr-McGee Corp.로부터의 배터리 등급 EMD, lot 제품 no. 9864) 500 g 샘플을 1몰 H_2SO_4 2 l를 첨가하고 혼합물을 1 시간 동안 교반함으로써 산 세척한다. 산 용액을 배출시키고 전해질 망간 디옥사이드(EMD)를 제 1 세척과 동일한 미사용 산 용액으로 제 2 세척에 투입한다. 이어서 EMD를 미사용 탈이온수에 액침시킴으로써 세정하고 밤새 방치하도록 한 후 여과하고 건조시킨다.

EMD를 4개의 스피넬이 제조되는(샘플 3A-3D) 4개의 동일한 분량(각각 125 g)으로 나눈다. EMD의 4개의 125 g 부분 각각을 미사용 탈이온수에 현탁시키고 15분 동안 교반한다. 각각의 EMD 부분을 2회 더 물 세정에 투입한 다음 물질을 여과하고 건조시킨다. EMD의 제 1의 125g 부분을 저장하여 EMD를 리튬 하이드록사이드로의 처리에 투입하지 않고 제조되는 대조군 스피넬 산물(샘플 3A)을 제조하고 나머지 3개의 EMD 부분은 본 발명의 예비 리튬화 단계를 사용하여 스피넬 산물을 제조하기 위해서 사용한다.

비교 스피넬(샘플 3 A)을 예비 리튬화없이 하기와 같이 제조된다:

세정되고 건조된 EMD 125 g을 600℃ 24 시간 동안 가열하여 이것을 Mn_2O_3 로 전환시킨다. 이 물질을 리튬 카보네이트와 함께 약 700 내지 900 °C의 온도로 가열하여 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 스피넬 산물을 형성시킨다.

스피넬 산물(샘플 3 B)을 예비 리튬화하여 하기와 같이 제조한다:

세정되고 건조된 EMD 약 125 g을 미사용 탈이온수에 현탁시키고 리튬 옥사이드 1.2 g을 용액의 pH가 7.0 이 될 때까지 약 5분에 걸쳐서 첨가한다. 혼합물을 약 22℃의 온도에서 유지시킨다. 혼합물을 이 온도에서 30분 동안 교반한 다음 고체 물질을 여과하고 건조시킨다. 분석은 건조 물질이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_{0.017}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 를 지님을 나타낸다. 이어서 물질을 600℃로 24 시간 동안 가열하여 이것을 $\text{Li}_{0.017}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 으로 전환시킨다. 이 물질을 700 내지 900 °C의 온도에서 리튬 카보네이트와 가열하여 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 스피넬 산물을 형성시킨다.

스피넬 산물(샘플 3 C)을 예비 리튬화하여 하기와 같이 제조한다:

세정되고 건조된 EMD 약 125 g을 미사용 탈이온수에 현탁시키고 리튬 옥사이드 3.7 g을 용액의 pH가 11.0이 되도록 첨가한다. 혼합물을 약 22℃의 온도에서 유지시킨다. 혼합물을 이 온도에서 30분 동안 교반한 다음 여과하고 건조시킨다. 분석은 건조 물질이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_{0.052}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 를 지님을 나타낸다. 이어서 물질을 600℃로 24 시간 동안 가열하여 이것을 $\text{Li}_{0.052}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 으로 전환시킨다. 이 물질을 700 내지 900 °C의 온도에서 리튬 카보네이트와 가열하여 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 스피넬 산물을 형성시킨다.

실시예 4

입상 전해질 망간 디옥사이드(Kerr-McGee Corp.로부터의 배터리 등급 EMD, lot no. 9864) 2000 g 샘플을 1몰 H_2SO_4 2500 ml를 첨가하고 혼합물을 1 시간 동안 교반함으로써 산 세척한다. 시간의 말미에 교반을 중단하고 산 용액을 배출시키고 전해질 망간 디옥사이드(EMD)를 뒤에 남긴다. EMD를 제 1 세척과 동일한 1몰 H_2SO_4 로의 제 2 세척에 투입한다. 제 2 세척 후, 산 용액을 배출시키고 EMD를 탈이온수로 세정하고 방배 방치한다. 다음날 EMD를 미사용 탈이온수로 추가 3회 세정한다. 최종 물 세정 후, EMD를 미사용 탈이온수에 현탁시키고 리튬 하이드록사이드 85 g을 약 5분에 걸쳐서 첨가하여 pH를 11.0으로 되게 한다. 용액을 22℃의 온도에서 유지시킨다. 용액을 이 온도에서 30분 동안 교반한 다음 고체 물질을 여과하고 건조시킨다. 분석은 물질이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 을 지님을 나타낸다. 이어서 물질을 600℃로 24 시간 동안 가열하여 이것을 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 으로 전환시킨다. 이 물질을 700 내지 900 °C의 온도에서 24 시간 동안 리튬 카보네이트와 가열하여 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 스피넬 산물을 형성시킨다.

실시예 5

입상 전해질 망간 디옥사이드(Kerr-McGee Corp.로부터의 배터리 등급 EMD, lot no. 9864) 2000 g 샘플을 1몰 H_2SO_4 2500 ml를 첨가하고 혼합물을 1 시간 동안 교반함으로써 산 세척한다. 시간의 말미에 교반을 중단하고 산 용액을 배출시키고 전해질 망간 디옥사이드(EMD)를 뒤에 남긴다. EMD를 제 1 세척과 동일한 1몰 H_2SO_4 로의 제 2 세척에 투입한다. 제 2 세척 후, 산 용액을 배출시키고 EMD를 탈이온수로 세정하고 방배 방치한다. 다음날 EMD를 미사용 탈이온수로 추가 3회 세정한다. 최종 물 세정 후, EMD를 미사용 탈이온수에 현탁시키고 리튬 하이드록사이드 85 g을 약 5분에 걸쳐서 첨가하여 pH를 11.0으로 되게 한다. 용액을 22℃의 온도에서 유지시킨다. 용액을 이 온도에서 30분 동안 교반한 다음 고체 물질을 여과하고 건조시킨다. 분석은 물질이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 을 지님을 나타낸다. 이어서 물질을 700 내지 900 °C로 24 시간 동안 가열하여 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 스피넬 산물을 형성시킨다.

실시예 6

입상 전해질 망간 디옥사이드(Kerr-McGee Corp.로부터의 배터리 등급 EMD, lot no. 9864) 2000 g 샘플을 1몰 H_2SO_4 2500 ml를 첨가하고 혼합물을 1 시간 동안 교반함으로써 산 세척한다. 시간의 말미에 교반을 중단하고 산 용액을 배출시키고 전해질 망간 디옥사이드(EMD)를 뒤에 남긴다. EMD를 제 1 세척과 동일한 1몰 H_2SO_4 로의 제 2 세척에 투입한다. 제 2 세척 후, 산 용액을 배출시키고 EMD를 탈이온수로 세정하고 방배 방치한다. 다음날 EMD를 미사용 탈이온수로 추가 3회 세정한다. 최종 물 세정 후, EMD를 미사용 탈이온수에 현탁시키고 리튬 하이드록사이드 85 g을 약 5분에 걸쳐서 첨가하여 pH를 11.0으로 되게 한다. 용액을 22℃의 온도에서 유지시킨다. 용액을 이 온도에서 30분 동안 교반한 다음 고체 물질을 여과하고 건조시킨다. 분석은 물질이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 을 지님을 나타낸다. 물질을 850 내지 1000 °C의 온도로 24 시간 동안 가열하여 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 전환시킨다. 이 물질을 700 내지 900 °C로 24 시간 동안 가열하여 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05$, $\delta=0.2$)의 스피넬 산물을 형성시킨다.

성능 시험

실시예 3에서 제조된 각 리튬 망간 옥사이드 스피넬 산물(샘플 3A-3D) 각각의 성능이 스피넬 산물을 재충전(2차) 전지에서 양극 물질(양극)로서 사용함으로써 시험된다. 양극은 각각의 스피넬 산물로부터 스피넬(60 중량%), 탄소(35 중량%) 및 테플론(테트라플루오로에틸렌)(5 중량%)의 혼합물을 형성함으로써 제조된다. 혼합물을 압축하고 압축된 혼합물 60 mg을 양극 물질로서 사용한다. 제조된 양극이 동일 부분의 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트 용매에 금속 리튬 음극 및 1몰 LiPF_6 전해질을 갖는 코인 전지로 혼입된다.

각각의 코인 셀을 사이클링(충전/방전) 시험을 하며, 여기에서 리튬 셀은 0.5밀리암페어/cm²의 전류밀도에서 4.3 내지 3.0 볼트로 순환된다. 시험되는 셀의 충전 및 방전상태 간의 스피넬은 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ (여기에서, x는 0.1보다 크고 1.2보다 작다)를 취할 수 있다. 스피넬의 비(specific) 용량(50 사이클에 걸친 평균 사이클 당 mAh/g)에 있어서의 손실을 하기 표에 기록하였다. 실시예 3에서 전술한 바와 같은 예비리튬화 단계를 수반하는 본 발명의 방법에 따라 제조된 스피넬은 더 우수한 사이클링 특성, 즉, 예비리튬화 단계를 사용하지 않은 비교용 스피넬(샘플 3A)보다, 50 사이클 후 더 적은 용량손실을 보인다.

[표 1]

샘플	LiOH에 의한 예비처리, 최종 pH	스피넬1, 사이클 당 용량 손실 mAmp-hr/g (50 사이클)	예비리튬화 망간 디옥사이드 Li_xMnO_2
3A ²	없음	-0.39	MnO_2
3B	7.0	-0.17	$\text{Li}_{0.017}\text{MnO}_2$
3C	10.0	-0.14	$\text{Li}_{0.041}\text{MnO}_2$
3D	11.0	-0.11	$\text{Li}_{0.052}\text{MnO}_2$
1. 각 경우의 스피넬 산물은 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$, 즉 셀 사이클링 전이다. 2. 비교 샘플 - 스피넬 산물의 제조 전 MnO_2 의 예비리튬화 없음.			

비록, 본 발명이 특정 양태를 참조로 설명되었지만, 본 발명의 취지와 개념으로부터 일탈함이 없이 변화시킬 수 있음이 숙지된다. 따라서, 본 발명은 본원에 기술된 특정양태에 국한되지 않으며, 청구범위와 이의 등가물에 의해 규정된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- a) 망간 옥사이드(Mn 옥사이드), 및 리튬염과 리튬 하이드록사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 반응물을 포함하는 반응 혼합물을 형성시키고;
- b) 반응 혼합물 중의 망간 옥사이드를 반응시켜, 본질적으로 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ (여기에서, x는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며, δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 갖는 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드를 형성함이 없이 리튬 망간 옥사이드 $\text{Li}_x(\text{Mn 옥사이드})$ (여기에서, x는 0.015 보다 크고 0.2보다 작다)를 형성시킨 다음;
- c) 리튬화 망간 옥사이드 $\text{Li}_x(\text{Mn 옥사이드})$ 를 리튬염과 리튬 하이드록사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 반응물과 반응시켜 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ (여기에서, x는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며 δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 생성시키는 단계를 포함하는, 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ 의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 반응 혼합물 중의 망간 옥사이드 반응물(Mn 옥사이드)가 MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 및 MnOOH 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계(a) 및 단계(c)에서의 리튬염 반응물이 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 설페이트 및 리튬 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 반응 혼합물로부터 리튬화 망간 옥사이드($\text{Li}_x(\text{Mn 옥사이드})$)를 이들 단계(c)에서 반응시키기 전에 분리하여 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드를 생성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 단계(b)에서의 반응이 단계(c)에서의 반응이 수행되는 온도범위보다 적은 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 단계(b)에서의 반응이 약 4 내지 400°C의 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 단계(c)에서의 반응이 약 650 내지 900°C의 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 단계(a)에서의 망간 옥사이드 반응물이 망간 디옥사이드를 포함하는 방법.

청구항 9

a) 망간 디옥사이드, 및 리튬염 및 리튬 하이드록사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 반응물을 포함하는 반응 혼합물을 형성시키고;

b) 반응 혼합물 중의 망간 디옥사이드를 반응시켜, 본질적으로 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ (여기에서, x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며, δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 갖는 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드를 형성함이 없이 리튬화 망간 디옥사이드 Li_xMnO_2 (여기에서, x 는 0.015보다 크고 0.2보다 작다)를 형성시킨 다음;

c) 리튬화 망간 디옥사이드 Li_xMnO_2 를 리튬 카보네이트와 반응시켜 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ (여기에서, x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며 δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 생성시키는 단계를 포함하는, 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 단계(b)에서의 반응이 단계(c)에서의 반응이 수행되는 온도범위보다 적은 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 단계(b)에서의 반응이 약 4 내지 400℃의 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 단계(c)에서의 반응이 약 650 내지 800℃의 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 반응 혼합물로부터 리튬화 망간 디옥사이드($\text{Li}_x(\text{Mn}$ 옥사이드))을 이들 단계(c)에서 반응시키기 전에 분리하여 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드를 생성시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서, 단계(a)에서의 반응 혼합물이 전해질 망간 디옥사이드(EMD) 및 리튬 하이드록사이드를 포함하고 반응 혼합물의 pH가 7 내지 14 수준에 있는 방법.

청구항 15

a) 망간 디옥사이드, 및 리튬염과 리튬 하이드록사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 반응물을 포함하는 반응 혼합물을 형성시키고;

b) 반응 혼합물 중의 망간 디옥사이드를 반응시켜, 본질적으로 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ (여기에서, x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며, δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 갖는 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드를 형성함이 없이 리튬화 망간 디옥사이드 Li_xMnO_2 (여기에서, x 는 0.015보다 크고 0.2보다 작다)를 형성시키며;

c) 리튬화 망간 디옥사이드를 가열하여 리튬 망간 세스퀴옥사이드($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$)를 생성시킨 다음;

d) 리튬화 망간 세스퀴옥사이드를 리튬 카보네이트와 반응시켜 리튬 망간 옥사이드 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 스피넬 구조(여기에서, x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며 δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 생성시키는 단계를 포함하는, 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 단계(b)에서의 반응이 약 4 내지 400℃의 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 단계(d)에서의 반응이 약 650 내지 900℃의 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 단계(c)에서의 가열이 약 550 내지 600℃의 온도범위 내에서 수행되는 방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서, 단계(a)에서의 반응 혼합물이 전해질 망간 디옥사이드(EMD) 및 리튬 하이드록사이드를 포함하고 반응 혼합물의 pH가 7 내지 14 범위의 수준에 있는 방법.

청구항 20

리튬 또는 리튬 이온을 포함하는 음극, 및 양극 및 이들간의 전해질을 구비하며, 개선이 화학양론적 화학식 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ (여기에서, x 는 0.9보다 크고 1.2보다 작으며 δ 는 0보다 크고 0.4보다 작다)를 갖는 스피넬 구조의 리튬 망간 옥사이드를 포함하는 양극을 포함하며, 리튬 망간 옥사이드가 제 1 항의 방법에 의해 제조되는 2차(재충전성) 배터리.