(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월24일
(11) 등록번호 10-2355068
(24) 등록일자 2022년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/54 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7033657
(22) 출원일자(국제) 2017년05월23일
심사청구일자 2020년04월10일
(85) 번역문제출일자 2018년11월20일
(65) 공개번호 10-2019-0009300
(43) 공개일자 2019년01월28일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2017/053022
(87) 국제공개번호 WO 2017/203422
국제공개일자 2017년11월30일
(30) 우선권주장
P.417291 2016년05월23일 폴란드(PL)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000264638 A*
JP2000331682 A
JP2013062082 A
KR1020110084200 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유니버시테트 야기엘론스키
폴란드 쿠라코프 피엘-31-007 울 골레비아 24
(72) 발명자
모렌다 마르친
폴란드 30-698 쿠라코프 율. 보로비노바 51/27
바키에르스카 모니카
폴란드 16-400 수바우키 율. 시마노브스키에코 4/29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주김장리

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 LKMNO 캐소드 재료 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

칼륨 및 니켈로 상승작용적으로 변형된 리튬-망간 스피넬에 기반한 LKMNO 캐소드 재료 및 이의 제조 방법이 개시된다. LKMNO 캐소드 재료는 1C의 전류 부하 하에 80회 동작 사이클 후 적어도 250 mAh/g의 리튬과 관련된 가역적 중량 용량을 특징으로 하므로, 이러한 재료는 높은 에너지 밀도를 지니는 리튬-이온 배터리에서의 응용에 적합하다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자
스비아토슬로프스키 마이클
폴란드 30-112 쿠라코프 울. 두닌-바소비크자 12/11

비엘렉카 폴리나
폴란드 모라비차 26-026 빌크자 울. 시에기엔네코 99

명 세 서

청구범위

청구항 1

높은 에너지 밀도를 갖는 LKMNO 캐소드 재료(cathode material)($Li_{1-x}K_xMn_{2-y}Ni_yO_4$, 식 중, 0.01 ≤ x ≤ 0.15 그리고 0.01 ≤ y ≤ 0.2)의 제조 방법으로서, 화학량론적 중량의 리튬 전구체, 칼륨 전구체, 망간 전구체 및 니켈 전구체를, 상기 전구체의 전체 용해를 확실하게 하는 최소량의 물에 용해시키고 동시에 불활성 기체의 보호 분위기를 사용하며, 이어서 얻어진 용액에, 8.5 내지 11의 범위의 pH 값이 얻어질 때까지, 15 내지 28%의 농도를 갖는 암모니아 용액을 도입하고, 다음에, 30 내지 60분 후에, 형성된 졸에, 제로겔(xerogel)이 얻어질 때까지, 중축합 공정, 노화(aging) 공정 및 건조 공정을 실시하고, 그 후에, 얻어진 제로겔을 200 내지 900℃의 온도 범위에서 하소시키는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 리튬 전구체로서, 아세트산리튬, 질산리튬(V), 수산화리튬 또는 탄산리튬 및 이들의 수화물이 사용되는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 칼륨 전구체로서, 질산(V)칼륨, 아세트산칼륨, 수산화칼륨 또는 탄산칼륨 및 이들의 수화물이 사용되는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 망간 전구체로서, 아세트산망간(II) 또는 질산(V)망간(II) 및 이들의 수화물이 사용되는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 니켈 전구체로서, 아세트산니켈(II) 또는 질산(V)니켈(II) 및 이들의 수화물이 사용되는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 졸의 형성까지의 단계들이 아르곤, 질소 또는 헬륨으로부터 선택된 불활성 기체의 분위기 중에서 10 내지 50℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 중축합 공정, 노화 공정 및 건조 공정이 60 내지 105℃의 온도에서 24 내지 96시간 동안 공기 또는 합성 공기의 분위기 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제로겔의 하소 공정이 공기 또는 합성 공기의 분위기 중에서 200 내지 900℃의 온도 범위에서 2 단계로 수행되는 것을 특징으로 하는 LKMNO 캐소드 재료의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법에 의해 수득되는 LKMNO 캐소드 재료 이며, 상기 LKMNO 캐소드 재료는 148 mAh/g 이상의 용량을 갖는 LKMNO 캐소드 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 칼륨 및 니켈로 상승작용적으로 변형된 리튬-망간 스피넬($LiMn_2O_4$, LMO)에 기반한 캐소드 재료

(cathode material)($Li_{1-x}K_xMn_{2-y}Ni_yO_4$, LKMNO, 여기서 0.01 ≤ x ≤ 0.15 그리고 0.01 ≤ y ≤ 0.2), 및 이러한 재료의 제조 방법에 관한 것이다. 이 가정 내에서, 본 발명은 특히 리튬-이온(Li-이온) 배터리에서 에너지 저장을 위하여 사용될 수 있다.

배 경 기 술

[0002] 오늘날, 주로 층상 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$, LCO) 및 이의 유도체는 상업적으로 입수 가능한 Li-이온 배터리에서 캐소드 재료로서 사용된다. 그러나, LCO는 순수한 형태에서 제한된 실제 용량인 대략 140 mAh/g을 나타낸다. 이것은 높은 가격, 코발트의 독성 및 안전성 이유를 수반한다. 따라서, 리튬-망간 스피넬($LiMn_2O_4$, LMO)의 응용은 양호한 대체물인 것으로 여겨진다. 이 재료는 유사한 실제 용량(대략 140 mAh/g)을 지니고, 열적으로 안정적이며, 추가로 저렴하고 덜 환경적으로 부담스럽다[1-3]. 화학량론적인 LMO 스피넬은, 전기 자동차(electric vehicle: EV)에 대한 배터리 팩에서 상업적으로 사용되지만, 여전히 제한된 응용분야를 지닌다. 그 중에서도, 이것은, 배터리의 동작 온도에서의 그의 불안정한 결정질 구조에 의해, 그리고 액체 전해질 중의 망간 이온의 용해도에 의해 초래되며, 둘 다 용량 강하 및 배터리 수명의 열화를 유발한다[4, 5]. 즉, 화학적 조성의 변형에 의한 스피넬 안정성 및 전기화학 특성의 개선 방법은, 문헌에 공지되어 있다. 가장 통상적으로 적용되는 접근법은 Mn^{3+} 이온의 기타 3d 전이금속 이온, 예컨대, Ni로의 부분적인 치환으로 구성되어, 스피넬 구조의 안정화를 유도한다. 이러한 재료(LMNO)는 (1C의 전류 부하(current load) 하에) 대략 140 mAh/g에 도달하는 용량을 특징으로 하고; 또한 이것은 $LiMn_2O_4$보다 더 높은 비에너지(specific energy) 및 리튬과 관련된 높은 전압을 제공할 수 있다[6-10]. 리튬 부격자(sublattice)에 LMO 스피넬 도핑의 효과가 또한 연구되었지만[11-13], 단지 약간의 정도일 뿐이다. 칼륨에 의한 스피넬 재료(LKMO)의 변형은 더 높은 전류 부하 하에 배터리의 성능 및 순환성(cyclability)을 개선시킨다. 칼륨-치환된 스피넬은 대략 135 mAh/g(1C)의 용량을 지닌다. 문헌에 제시된 LMO-기반 스피넬의 조성의 변형의 세 번째 가능성은 음이온 부격자(LMOS, LMOF)에서의 치환으로 구성된다[14-19]. 이러한 유형의 재료는 안정적이고 개선된(화학량론적 스피넬 $LiMn_2O_4$와 관련하여) 전기화학 특성을 특징으로 하며, 적어도 110 mAh/g(1C)의 LMOS에 대한 용량을 지닌다.

[0003] 스피넬 재료에 대한 본 발명자들의 연구는, 일반식 $Li_{1-x}K_xMn_{2-y}Ni_yO_4$(LKMNO)(여기서 0.01 ≤ x ≤ 0.15 및 0.01 ≤ y ≤ 0.2)를 지닌 스피넬 재료를 초래하는 칼륨 및 니켈에 의한 리튬 및 망간 부격자 내의 LMO 스피넬의 동시 도핑이 재료의 특성의 직접적이고 단순한 첨가로 인해 주어진 유형의 변형에 대한 특징을 초래하지 않는다는 것을 예기치 않게 입증하였다. 사실상, 본 발명에 따른 재료는 완전히 새롭고 놀라운 특성을 나타낸다. 칼륨 및 니켈의 스피넬 구조에의 도입의 상승 효과가 대단히 예기치 않은 용량의 증가를 초래하여, LMO 스피넬에 기반한 기타 재료에 의해 지금까지는 얻어질 수 없었던(현재 단계에서, LKMNO 시스템의 중량 용량(gravimetric capacity)이 전극 조성 및 두께의 최적화 없이, 1C의 전류 부하 하에 적어도 250 mAh/g임) 최대 70%까지($LiMn_2O_4$의 이론적 용량과 관련하여 대략 148 mAh/g의 양으로) 도달한다. 또, 본 발명의 주제인 재료는 (4.0 내지 4.7V의 범위로) 높은 작업 전위, 보통과 달리 높은 쿨롬 가역성(99% 초과)뿐만 아니라, 높은 전류 조건(100C 내지 200C 정도의 전류 부하를 (손상 없이) 전달할 가능성) 하에 셀 동작 효율을 특징으로 한다. 또한, 상기 변형의 조합을 사용하는 다른 시도가 그러한 효과를 부여하지 않은 것에 주목할 만하다[20-23].

발명의 내용

[0004] 본 발명에 따르면, LKMNO 스피넬 시스템은, 가수분해 및 축합 공정에 기반한 졸-겔 방법[24-27]에 의해 얻어져, 저온에서 나노단위 형태로 고순도의 균질한 제품을 얻는 것을 가능하게 한다. 나아가, LKMNO 재료의 제조를 위한 제안된 방법은, 대부분 경제적인 이유로, 문헌에 기재된 제조 수법의 대다수와 달리, 넓은 규모 사용에 적합하다. 또한, 고체 상태의 고온 반응 방법에 의한 LKMNO 나노재료의 제조는 불가능하다.

[0005] 본 발명은 높은 에너지 밀도를 갖는 LKMNO 캐소드 재료($Li_{1-x}K_xMn_{2-y}Ni_yO_4$, 식 중, 0.01 ≤ x ≤ 0.15 그리고 0.01 ≤ y ≤ 0.2)의 제조 방법에 관한 것으로, 여기서 화학량론적 중량의 리튬 전구체, 칼륨 전구체, 망간 전구체 및 니켈 전구체를, 이들 전구체의 전체 용해를 확실하게 하는 최소량의 물에 용해시키고 동시에 불활성 기체의 보호 분위기를 사용하며, 이어서 얻어진 용액에, 8.5 내지 11의 범위의 pH 값이 얻어질 때까지, 15 내지 28%의 농도를 갖는 암모니아 용액을 도입하고, 다음에, 30 내지 60분 후에, 형성된 졸에, 제로겔(xerogel)이 얻어질 때까지, 중축합 공정, 노화(aging) 공정 및 건조 공정을 실시하고, 그 후에, 얻어진 제로겔을 200 내지 900℃의 온도 범위에서 하소시킨다.

[0006] 바람직하게는, 아세트산리튬, 질산리튬(V), 수산화리튬 또는 탄산리튬 및 이들의 수화물이 리튬 전구체로서 사용된다.

[0007] 바람직하게는, 질산(V)칼륨, 아세트산칼륨, 수산화칼륨 또는 탄산칼륨 및 이들의 수화물이 칼륨 전구체로서 사용된다.

[0008] 바람직하게는, 아세트산망간(II) 또는 질산(V)망간(II) 및 이들의 수화물이 망간 전구체로서 사용된다.

[0009] 바람직하게는, 아세트산니켈(II) 또는 질산(V)니켈(II) 및 이들의 수화물이 니켈 전구체로서 사용된다.

[0010] 바람직하게는, 졸의 형성까지의 단계들이 아르곤, 질소 또는 헬륨으로부터 선택된 불활성 기체의 분위기 중에서 10 내지 50℃의 온도 범위에서 수행된다.

[0011] 바람직하게는, 중축합 공정, 노화 공정 및 건조 공정이 60 내지 105℃의 온도에서 24 내지 96시간 동안 공기 또는 합성 공기의 분위기 중에서 수행된다.

[0012] 바람직하게는, 제로겔 하소 공정이 공기 또는 합성 공기의 분위기 중에서 200 내지 900℃의 온도 범위에서 2 단계로 수행된다.

[0013] 본 발명은 또한 위에서 기재된 방법에 의해서 얻어진 LKMNO 캐소드 재료를 포함한다.

[0014] 따라서, 본 출원의 주된 신규한 특징은, 적용된 졸-겔 제조 방법과 적절한 함량의 도펀트, 즉, 칼륨 및 니켈을 사용하는 LMO 스피넬의 화학 조성의 상승작용적 변형의 조합으로 이루어져, 리튬 배터리의 유용성 파라미터의 유의하고 예기치 않은 개선을 초래한다. 지금까지 이러한 결과를 얻을 수 있도록 제시된 LMO 스피넬 재료의 변형뿐만 아니라, 본 발명자들에 의해 시험된 졸-겔 수법에 의해 얻어진 LKMOS, LMNOS, LKMNOS 조합은 없었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 주제는 이하의 실시형태에서 더욱 상세히 기재된다.

[0016] 실시예 1(비교예):

[0017] 10g의 $Li_{0.9}K_{0.1}Mn_2O_{3.99}S_{0.01}$(LKMOS) 스피넬 재료를 얻기 위하여, 4.9835g의 아세트산리튬 이수화물, 0.5510g의 질산(V)칼륨 및 26.6166g의 아세트산망간(II) 사수화물을 칭량하였다. 칭량된 양의 이들 물질을 반응기(분위기: Ar, 99.999%)로 정량적으로 이송하고 대략 50㎖의 증류수에 용해시켰다. 상기 물질의 용해 후, 188㎕의 20% 황화암모늄 용액과 초기에 혼합된 28.74g의 25% 암모니아 용액을 이 용액에 첨가하였다. 대략 30분 후에, 형성된 졸을 세라믹 도가니로 옮기고, 90℃의 온도에서 3 내지 4일 동안 건조시켰다. 얻어진 제로겔을 먼저 300℃의 온도에서 24시간 동안 (1℃/분의 가열속도) 하소시키고, 이어서 얻어진 제1 하소 생성물을 650℃에서 6시간 동안 (5℃/분의 가열속도) 재차 하소시켰다. 두 하소는 공기 분위기에서 수행되었다.

[0018] 얻어진 스피넬은 결정자의 나노 크기(D_{XRD} = 32nm)를 특징으로 하였다. 칼륨 및 황의 LMO 스피넬 구조에의 도입은 구조의 안정화 및 실온 부근에서의 (화학량론적 LMO 스피넬의 특징인) 바람직하지 않은 상 전이의 제거를 입증하였으며, 이는 시차주사 열량측정(differential scanning calorimetry: DSC) 시험에 의해 확인되었다. LKMOS 재료는 25℃의 온도에서 $6.26\cdot10^{-4}$ S/cm의 전기 전도도 및 전기 전도도 활성화 에너지 E_a = 0.22 eV를 나타내었다. 전기화학 시험은, 얻어진 재료가 1C의 전류 부하 하에 40회 동작 사이클 후 132 mAh/g에 도달하는 리튬과 관련된 중량 용량을 특징으로 하는 것을 나타내었다.

[0019] 실시예 2(비교예):

[0020] 10g의 $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_{3.99}S_{0.01}$(LMNOS) 스피넬 재료를 얻기 위하여, 5.6254g의 아세트산리튬 이수화물, 25.6776g의 아세트산망간(II) 사수화물 및 1.3722g의 아세트산니켈(II) 사수화물을 칭량하였다. 칭량된 양의 이들 물질을 반응기(분위기: Ar, 99.999%)로 정량적으로 이송하고 대략 50㎖의 증류수에 용해시켰다. 상기 물질의 용해 후, 이 용액에, 188㎕의 20% 황화암모늄 용액과 초기에 혼합된 29.37g의 25% 암모니아 용액을 첨가하였다. 대략 30분 후에, 형성된 졸을 세라믹 도가니로 옮기고, 90℃의 온도에서 3 내지 4일 동안 건조시켰다. 얻어진 제로겔을 먼저 300℃의 온도에서 24시간 동안 (1℃/분의 가열속도) 하소시키고, 이어서 얻어진 제1 하소 생성물을 650℃에서 6시간 동안 (5℃/분의 가열속도) 재차 하소시켰다. 두 하소는 공기 분위기에서 수행되었다.

[0021] 얻어진 스피넬은 결정자의 나노 크기(D_{XRD} = 48nm)를 특징으로 하였다. 니켈 및 황의 LMO 스피넬 구조에의 도입

은 구조의 안정화 및 실온 부근에서의 (화학량론적 LMO 스피넬의 특징인) 바람직하지 않은 상 전이의 제거를 입증하였으며, 이는 시차주사 열량측정(DSC) 시험에 의해 확인되었다. LKMOS 재료는 25℃의 온도에서 $5.97 \cdot 10^{-5}$ S/cm의 전기 전도도 및 전기 전도도 활성화 에너지 E_a = 0.32 eV를 나타내었다. 전기화학 시험은, 얻어진 재료가 1C의 전류 부하 하에 40회 동작 사이클 후 129 mAh/g에 도달하는 리튬과 관련된 중량 용량을 특징으로 하는 것을 나타내었다.

[0022] 실시예 3(비교예):

[0023] 10g의 $Li_{0.99}K_{0.01}Mn_{1.9}Ni_{0.1}O_{3.99}S_{0.01}$(LKMNOS) 스피넬 재료를 얻기 위하여, 5.5598g의 아세트산리튬 이수화물, 0.0557g의 질산(V)칼륨, 25.6352g의 아세트산망간(II) 사수화물 및 1.3699g의 아세트산니켈(II) 사수화물을 칭량하였다. 칭량된 양의 이들 물질을 반응기(분위기: Ar, 99.999%)로 정량적으로 이송하고 대략 50㎖의 증류수에 용해시켰다. 상기 물질의 용해 후, 이 용액에, 188㎕의 20% 황화암모늄 용액과 미리 혼합된 29.33g의 25% 암모니아 용액을 첨가하였다. 대략 30분 후에, 형성된 졸을 세라믹 도가니로 옮기고, 90℃의 온도에서 3 내지 4일 동안 건조시켰다. 얻어진 제로겔을 먼저 300℃의 온도에서 24시간 동안 (1℃/분의 가열속도) 하소시키고, 이어서 얻어진 제1 하소 생성물을 650℃에서 6시간 동안 (5℃/분의 가열속도) 재차 하소시켰다. 두 하소는 공기 분위기에서 수행되었다.

[0024] 얻어진 스피넬은 결정자의 나노 크기(D_{XRD} = 49nm)를 특징으로 하였다. 칼륨, 니켈 및 황의 LMO 스피넬 구조에의 도입은 구조의 안정화 및 실온 부근에서의 (화학량론적 LMO 스피넬의 특징인) 바람직하지 않은 상 전이의 제거를 입증하였으며, 이는 시차주사 열량측정(DSC) 시험에 의해 확인되었다. LKMOS 재료는 25℃의 온도에서 $4.26 \cdot 10^{-5}$ S/cm의 전기 전도도 및 전기 전도도 활성화 에너지 E_a = 0.32 eV를 나타내었다. 전기화학 시험은, 얻어진 재료가 1C의 전류 부하 하에 30회 동작 사이클 후 108 mAh/g에 도달하는 리튬과 관련된 중량 용량을 특징으로 하는 것을 나타내었다.

[0025] 실시예 4

[0026] 10g의 $Li_{0.99}K_{0.01}Mn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$(LKMNO) 스피넬 재료를 얻기 위하여, 5.5635g의 아세트산리튬 이수화물, 0.0557g의 질산(V)칼륨, 25.6533g의 아세트산망간(II) 사수화물, 및 1.3709g의 아세트산니켈(II) 사수화물을 칭량하였다. 칭량된 양의 이들 물질을 반응기(분위기: Ar, 99.999%)로 정량적으로 이송하고 대략 50㎖의 증류수에 용해시켰다. 상기 물질의 용해 후, 이 용액에 29.33g의 25% 암모니아 용액을 첨가하였다. 대략 30분 후에, 형성된 졸을 세라믹 도가니로 옮기고, 90℃의 온도에서 3 내지 4일 동안 건조시켰다. 얻어진 제로겔을 먼저 300℃의 온도에서 24시간 동안 (1℃/분의 가열속도) 하소시키고, 이어서 얻어진 제1 하소 생성물을 650℃에서 6시간 동안 (5℃/분의 가열속도) 재차 하소시켰다. 두 하소는 공기 분위기에서 수행되었다.

[0027] 얻어진 스피넬은 결정자의 나노 크기(D_{XRD} = 52nm)를 특징으로 하였다. 칼륨 및 니켈의 LMO 스피넬 구조에의 도입은 구조의 안정화 및 실온 부근에서의 (화학량론적 LMO 스피넬의 특징인) 바람직하지 않은 상 전이의 제거를 입증하였으며, 이는 시차주사 열량측정(DSC) 시험에 의해 확인되었다. LKMOS 재료는 25℃의 온도에서 $1.22 \cdot 10^{-4}$ S/cm의 전기 전도도 및 전기 전도도 활성화 에너지 E_a = 0.35 eV를 나타내었다. 전기화학 시험은, 얻어진 재료가 1C의 전류 부하 하에 80회 동작 사이클 후 250 mAh/g에 도달하는 리튬과 관련된 중량 용량을 특징으로 하는 것을 나타내었다.

[0028] 참고문헌

[1] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, Chem. Rev. 104 (2004) 4271-4301.

[2] T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, J. Power Sources 174 (2007) 449-456.

[3] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, J. Power Sources 195 (2010) 939-954.

[4] L. Yang, M. Takahashi, B. Wang, A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling, Electrochim. Acta 51 (2006) 3228-3234.

[5] Y. Shin, A. Manthiram, Factors Influencing the Capacity Fade of Spinel Lithium Manganese Oxides, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A204.

[6] H.M. Wu, J.P. Tu, X.T. Chen, Y. Li, X.B. Zhao, G.S. Cao, Effects of Ni-ion doping on electrochemical characteristics of spinel $LiMn_2O_4$ powders prepared by a spray-drying method, J. Solid State Electrochem. 11 (2007) 173-176.

[7] M.A. Kebede, N. Kunjuzwa, C.J. Jafta, M.K. Mathe, K.I. Ozoemena, Solution-combustion synthesized nickel-substituted spinel cathode materials ($LiNi_xMn_{2-x}O_4$; $0 \le x \le 0.2$) for lithium ion battery: enhancing energy storage, capacity retention, and lithium ion transport, Electrochim. Acta 128 (2014) 172-177.

[8] H. Zhou, X. Ding, G. Liu, Z. Gao, G. Xu, X. Wang, Characterization of cathode from $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ nanofibers by electrospinning for Li-ion batteries, RSC Adv. 5 (2015) 108007-108014.

[9] L. Quispe, M.A. Condoretty, H. Kawasaki, S. Tsuji, H. Visbal, H. Miki, K. Nagashima, K. Hirao, Synthesis of Spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ by a Wet Chemical Method and

[0029]

Characterization for Lithium-Ion Secondary Batteries, Journal of the Ceramic Society of Japan 123 (2015) 38-42.

[10] Z. Moorhead-Rosenberg, A. Huq, J.B. Goodenough, A. Manthiram, Electronic and Electrochemical Properties of $Li_{1-x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ Spinel Cathodes As a Function of Lithium Content and Cation Ordering, Chem. Mater. 27 (2015) 6934-6945.

[11] L. Xiong, Y. Xu, X. Xiao, J. Wang, Y. Li, The Effect of K-Ion on the Electrochemical Performance of Spinel $LiMn_2O_4$, Electronic Materials Letters 11/1 (2015) 138-142.

[12] T.B. Atwater, A.J. Salkind, Lithium Potassium Manganese Mixed Metal Oxide Material for Rechargeable Electrochemical Cells, Army Communications - US Army Research Development & Engineering Comd, 2010.

[13] T. B. Atwater, A. J. Salkind, Potassium stabilized manganese dioxide for lithium rechargeable batteries, United States Patent, Patent No.: US 6,982,048 B1, 2006.

[14] M. Molenda, R. Dziembaj, D. Majda, M. Dudek, Synthesis and characterisation of sulphided lithium manganese spinels $LiMn_2O_{4-y}S_y$ prepared by sol-gel method, Solid State Ionics 176 (2005) 1705-1709.

[15] M. Bakierska, M. Molenda, R. Dziembaj, Optimization of sulphur content in $LiMn_2O_{4-y}S_y$ spinels as cathode materials for lithium-ion batteries, Procedia Eng. 98 (2014) 20-27.

[16] M. Molenda, M. Bakierska, D. Majda, M. Świętosławski, R. Dziembaj, Structural and electrochemical characterization of sulphur-doped lithium manganese spinel cathode materials for lithium ion batteries, Solid State Ionics 272 (2015) 127-132.

[0030] [17] Q. Jiang, D. Liu, H. Zhang, S. Wang, Plasma-Assisted Sulfur Doping of $LiMn_2O_4$ for High-Performance Lithium-Ion Batteries, J. Phys. Chem. C 119/52 (2015) 28776–28782.

[18] J.T. Son, H.G. Kim, New investigation of fluorine-substituted spinel $LiMn_2O_{4-x}F_x$ by using sol–gel process, J. Power Sources 147 (2005) 220-226.

[19] P.T. Shibeshi, V. Veeraiah, A.V. PrasadaRao, Influence of Fluoride Substitution on the Physicochemical Properties of $LiMn_2O_4$ Cathode Materials for Lithium-ion Batteries, IJSER 3/7 (2012) 1-7.

[20] M.W. Raja, S. Mahanty, R.N. Basu, Influence of S and Ni co-doping on structure, band gap and electrochemical properties of lithium manganese oxide synthesized by soft chemical method, J. Power Sources 192 (2009) 618–626

[21] Y. Huang, R. Jiang, S.J. Bao, Z. Dong, Y. Cao, D. Jia, Z. Guo, Synthesis and electrochemical properties of nanostructured $LiAl_xMn_{2-x}O_{4-y}Br_y$ particles, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 799-805.

[22] S. Rajakumar, R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, J. Yamaki, S. Gopukumar, Synthesis and characterization of 5 V $LiCo_xNi_yMn_{2-x-y}O_4$ (x = y = 0.25) cathode materials for use in rechargeable lithium batteries, J. Appl. Electrochem 41 (2011) 129–136.

[23] W. Wen, B. Ju, X. Wang, C. Wu, H. Shu, X. Yang, Effects of magnesium and fluorine co-doping on the structural and electrochemical performance of the spinel $LiMn_2O_4$ cathode materials, Electrochim. Acta 147 (2014) 271-278.

[24] L.L. Hench, J.K. West, The Sol-Gel Process, Chem. Rev. 90 (1990) 33-72.

[25] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, History of sol-gel science and technology (review), J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy 43/2 (2008) 181-192.

[26] R. Dziembaj, M. Molenda, Stabilization of the spinel structure in $Li_{1+\delta}Mn_{2-\delta}O_4$ obtained by sol-gel method, J. Power Sources 119-121 (2003) 121-124.

[27] R. Dziembaj, M. Molenda, D. Majda, S. Walas, Synthesis, thermal and electrical
[0031] properties of $Li_{1+\delta}Mn_{2-\delta}O_4$ prepared by a sol-gel method, Solid State Ionics 157 (2003) 81-87.