



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0131680
(43) 공개일자 2009년12월29일

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)
C01B 25/26 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7024880
(22) 출원일자 2008년05월05일
심사청구일자 2009년11월27일
(85) 번역문제출일자 2009년11월27일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2008/070883
(87) 국제공개번호 WO 2009/015565
국제공개일자 2009년02월05일
(30) 우선권주장
200710143408.4 2007년07월31일 중국(CN)
200710152572.1 2007년10월11일 중국(CN)

(71) 출원인

비와이디 컴퍼니 리미티드

중국, 쉘렌 518118, 룡강, 평산, 행평 로드, 넘버.3001

(72) 발명자

수 중주

중국 광둥 518118 쉘렌 룡강 평산 행평로드 넘버 3001 비와이디 컴퍼니 리미티드

통 광

중국 광둥 518118 쉘렌 룡강 평산 행평로드 넘버 3001 비와이디 컴퍼니 리미티드

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 신성

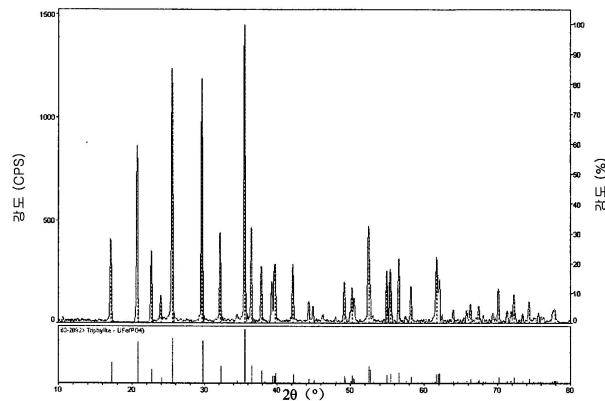
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명의 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법은 리튬 소스, 2가 철 소스, 인 소스 및 탄소 소스를 포함하는 혼합물을 불활성 대기에서 소결시키는 단계와, 상기 소결 생성물을 냉각하는 단계를 포함하고, 소결 공정 동안, 불활성 대기는 정적이고, 표준 압력을 가진다. 본 발명에 의해 제조되는 리튬 철 인산염은 Fe₂P 불순물이 제거되고, 그에 따라 제조되는 제조 전지는 고용량, 낮은 내부 저항 및 양호한 순환 주기 성능을 가진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

시 시아오빙

중국 광둥 518118 셴젠 룡강 핑산 행펑로드 넘버
3001 비와이디 컴퍼니 리미티드

리아오 화둥

중국 광둥 518118 셴젠 룡강 핑산 행펑로드 넘버
3001 비와이디 컴퍼니 리미티드

웨이 지안쿤

중국 광둥 518118 셴젠 룡강 핑산 행펑로드 넘버
3001 비와이디 컴퍼니 리미티드

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 소스, 2가 철 소스, 인 소스 및 탄소 소스를 포함하는 혼합물을 불활성 대기에서 소결시키는 단계와, 상기 소결된 생성물을 냉각시키는 단계를 포함하고, 소결 공정 동안, 상기 불활성 대기는 정적이고, 표준 압력을 가지는 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 소결 단계는 가스 입구, 가스 출구 및 파이프가 구비되는 반응기 내에서 수행되고, 상기 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 상기 불활성 대기 가스가 소결 공정 전에 상기 가스 입구를 통해 상기 반응기 내로 유입되고, 상기 가스 입구는 소결 공정 동안 차폐되고, 상기 파이프의 일단은 상기 가스 출구와 밀폐되도록 연결되고 타단은 유압액 내에 배치되는 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 유압액은 끓는점이 140° C보다 낮지 않고 소결 공정 동안 생성되는 가스들과 반응하지 않는 액체인 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소결 단계는 5 ~ 20° C/min의 속도로 500 ~ 750° C의 일정 온도까지 가열하고 상기 일정 온도에서 2 ~ 20 시간 동안 소결하는 단계를 포함하는 1단계 일정 온도 소결 단계인 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소결 단계는 300 ~ 450° C의 제1 소결 온도에서 4 ~ 15 시간 동안 상기 혼합체를 제1 소결하고, 600 ~ 800° C의 제2 소결 온도에서 10 ~ 25 시간 동안 제2 소결하는 단계를 포함하는 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 리튬 소스, 상기 2가 철 소스 및 상기 인 소스는 Li : Fe : P의 몰 비를 0.9 ~ 1.2 : 1 : 1로 가지고, 상기 탄소 소스의 총량은 상기 리튬 소스, 상기 2가 철 소스 및 상기 인 소스의 총 중량에 대해 0.5 ~ 20 wt%인 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 소스는 Li_2CO_3 , LiOH , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 및 CH_3COOLi 로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 2가 철 소스는 FeC_2O_4 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 FeCO_3 로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 인 소스는 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, LiH_2PO_4 , Li_2HPO_4 및 Li_3PO_4 로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 탄소 소스는 벤젠 3량체(terpolymer of benzene), 나프탈렌 및 페난트렌, 벤젠과 페난트렌의 2원 공중합체, 벤젠과 안트라센의 2원 공중합체, 폴리비닐 알코올, 수크로스, 글루코스, 구연산, 녹말, 텍스트린, 페놀 수지, 푸르푸탈수지, 인조 그래파이트, 천연 그래파이트, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 및 메소 카본 마이크로 비즈(mesocarbon microbeads)로부터 선택되는 하나 이상인

리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제7항에 있어서,

상기 2가 철 소스는

FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 혼합물이고, FeCO_3 에 대한 FeC_2O_4 의 몰 비가 1 : 0.5 ~ 4인

리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 혼합물은 이하의 2개의 방법 중 어느 하나에 의해 제조되는:

방법 1 : FeC_2O_4 와 FeCO_3 를 믹싱;

방법 2 : 100 ~ 350 ° C의 온도에서 0.2 ~ 6 시간 동안 진공 하에서 옥살산 제1철(ferrous oxalate)을 가열

리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 불활성 대기 가스는

질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 암모니아 가스 및 제0족 가스들 중 하나 이상인

리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 전지 양극 활성 물질을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성물질로서 리튬 철 인산염(LiFePO_4)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 우수한 전기화학 특성을 가지는 감람석 유형의 LiFePO_4 는 리튬 전지 양극 물질로서 적절하게 사용된다. LiFePO_4 은 다양한 모바일 전원 분야에 적용될 수 있는데, 특히 우수한 순환 주기 성능, 양호한 고온 충전-방전 성능, 풍부한 원료 자원, 환경 무오염, 양호한 열적 안정성 및 제조 전지로서 양호한 안정성과 같은 이점으로 인해 전 기 자동차용 전지 분야에서 매우 전도 유망한 잠재적인 시장을 가지고 있다. 그러나, 순수한 LiFePO_4 은 낮은 이온 전도성(ion conductivity) 및 전자 전도성(electron conductivity)을 가지고, 리튬 이온은 충전과 방전을

하는 동안 LiFePO_4 와 FePO_4 상 사이에서 낮은 확산계수(diffusion coefficient)를 가지기 때문에, LiFePO_4 를 상업화하기에 어려우며, 이는 상업용 리튬 이온 전지에 리튬 철 인산염을 적용시키는 것을 매우 제한하게 된다. 최근에는, 탄소열 반응(cabothermal reaction)에 의해 LiFePO_4/C 합성물을 얻기 위하여 탄소를 LiFePO_4 를 코팅하거나 LiFePO_4 내에 탄소를 도핑(doping)하는 방법에 의해 LiFePO_4 의 낮은 전도성에 대한 문제가 실질적으로 해결되었다.

- <3> 중국 공개 공보 CN 1785799A는 철 소스(source)로서 옥살산 제1철(ferrous oxalate), 아세테이트화 제1철(ferrous acetate) 및 염화 제1철(ferrous chloride)과 같은 제1철 염(ferrous salt)을 채택하거나, 인 소스에서 인산 암모늄을 채택하는 리튬 철 인산염을 제조하는 고상(固相, solid-phase) 합성 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 리튬 염, 상기에서 언급한 제1철 염 및 인산류 염(phosphate salt)과 전이요소 도판트(dopant)를 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}:\text{TR}$ 이 $(1-x):1:1:x$ 의 원자비가 되도록 계량하고 혼합하는 단계, 밀링 매질(milling medium)을 추가하는 단계, 6 ~ 12 시간 동안의 볼 밀링(ball milling)하는 단계, 40 ~ 70° C로 베이킹하는 단계, 비활성 대기 또는 환원성 대기 내에서 400 ~ 550° C로 건조된 분말을 가열하는 단계, 예비 하소(precalcination)를 위해 5 ~ 10 시간 동안 홀딩하는 단계, 6 ~ 12 시간 동안 2차 볼 밀링하는 단계, 40 ~ 70° C로 베이킹하는 단계 및 리튬 철 인산염 파우더에 도핑된 전이 요소(transition element-doped)를 제공하기 위하여 불활성 대기 또는 환원성 대기 내에서 550 ~ 850° C로 2차 하소(calcining)하는 단계를 포함한다.
- <4> 중국 특허 CN 1948113A는 리튬 철 인산염의 제조 방법을 개시하는 것으로서, 도핑 요소를 포함하는 리튬 디하이드로 인산염, 옥살산 제1철 또는 아세테이트화 제1철 및 전도성 작용제(conductive agent) 또는 전구체를 특정 비율로 혼합하는 단계, 비활성 대기 보존 상태에서 마이크로 오븐에 상기 혼합물을 위치시키는 단계, 10 ~ 60분 동안 400 ~ 900° C로 하소하는 단계 및 리튬 철 인산염을 생성하기 위해 상온에서 냉각하는 단계를 포함한다.
- <5> 종래 기술에서 제1철 염으로부터 리튬 철 인산염을 제조하기 위해서는, 제1철 염이 산화되는 것을 방지하기 위하여 반응 동안에 불활성 기체가 지속적으로 공급되어야 하는데, 이는 많은 양의 불활성 기체를 소비할 뿐만 아니라, 제조된 리튬 철 인산염을 Fe_2P 불순물 상과 쉽게 결합시키므로, 제조 전지의 높은 내부 저항 및 낮은 용량을 유발한다.

발명의 상세한 설명

- <6> 본 발명은 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 제조하는 방법을 제공하는 것으로서, 리튬 소스, 2가 철 소스, 인(phosphorous) 소스 및 탄소 소스를 포함하는 혼합물을 불활성 대기에서 소결시키는 단계와, 상기 소결된 생성물을 냉각시키는 단계를 포함하고, 소결 공정 동안, 상기 불활성 대기는 정적이고, 표준 압력을 가진다.
- <7> 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 본 발명에서 제공되는 방법에서는, 소결 공정 동안, 불활성 대기는 정적 대기이고, 불활성 대기의 압력은 표준압력이고, 즉, 소결 공정 동안 불활성 가스는 인입되지 않고, 소결 공정 전에 인입된 불활성 가스 및 소결 공정 동안 원재료의 분해로부터 생성된 비산화 가스만이 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 것을 막기 위한 보호가스로서 사용된다.
- <8> 본 발명에서 제공되는 방법에 의해 제조되는 리튬 철 인산염은 Fe_2P 불순물 상이 제거되고, Fe_2P 불순물 상이 제거된 제조 전지는 고용량, 낮은 내부저항 및 양호한 순환주기를 가진다. 예를 들어, 실시예 1의 방법에 의해 얻어지는 리튬 철 인산염으로부터 제조되는 전지는 150mAh/g에 이르는 초기 방전 비용량과, 25 ~ 30mΩ의 내부 저항을 가지는 것에 반해; 비교 실시예 1의 방법에 의해 얻어지는 리튬 철 인산염으로부터 제조되는 전지는 단지 112mAh/g의 초기 방전 비용량을 가지고 내부저항이 200 ~ 300mΩ에 달한다.

실시예

- <14> 본 발명에서 제공되는 방법은 리튬 소스, 이가 철 소스, 인 소스 및 탄소 소스를 포함하는 혼합물을 불활성 대기에서 소결시키는 단계 및 상기 소결 생성물을 냉각시키는 단계를 포함하고, 상기 소결 공정 중에서 불활성 대기는 정적이고, 표준 압력을 가진다.
- <15> 본 발명에서의 표준 압력은 단일의 기준 대기, 즉 1.01×10^5 Pa을 따른다. 지리적인 위치, 해수면 높이 및 온도가 각 장소에 따라 다르고, 지역적인 실 대기 압력이 기준 대기와 동일하지 않더라도, 본 발명의 표준 압력은 단순화할 목적으로 단일의 기준 대기를 따른다.

- <16> 본 발명의 정적(static) 불활성 대기란 흐름이 없는 대기를 언급하는 것이고, 이는 종래기술에서 소결 공정 동안 불활성 기체의 지속적인 유입과 비교되는데, 즉 소결 공정 동안 불활성 가스의 유입이 중지되고, 소결 전에 유입되는 불활성 가스와 소결 공정 동안 원재료의 분해로부터 생성되는 비산화 가스만이 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 것을 막기 위한 보호 가스로서 사용되는 점과 비교된다.
- <17> 본 발명에 따르면, 불활성 대기가 정적 불활성 대기이고 불활성 대기의 압력이 소결 공정 동안 표준 압력이라는 것이 보장되는 한, 소결 공정은 다양한 반응 장치에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 소결 공정은 가스 입구와 가스 출구 및 파이프가 제공되는 반응기에서 수행되고, 상기 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 소결 공정 전에 상기 인입 가스가 가스 입구를 통해 반응기 내로 유입되고, 상기 가스 입구는 소결 공정 동안 차폐되며, 상기 파이프의 일단은 상기 가스 출구와 밀폐되도록 연결되고, 불활성 대기 압력은 표준 압력과 동시에 소결 공정 동안 불활성 대기가 정적 불활성 대기가 되는 것을 충족시키기 위하여 소결 공정 동안 생성되는 가스가 유압액(hydraulic liquid)을 통과한 후 배출되는 것을 보장하기 위한 유압액 내에 상기 파이프의 타단이 배치된다.
- <18> 본 발명에 따르면, 소결 공정 동안 파이프를 통해 가스 출구와 유압액을 연통시키는 목적은 공기가 반응기 내로 인입되어 리튬 철 인산염이 산화되는 것을 방지하고, 반응기 내의 표준 압력을 유지하기 위한 것이다; 그러므로, 바람직한 실시예에서 파이프를 통해 가스 출구와 유압액을 연통시키는 방법은 파이프의 타단을 유압액 내에 위치시키되, 바람직하게는 유압액의 수위에서 5 ~ 8cm 아래에 위치시키는 것이 바람직하다.
- <19> 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 불활성 가스가 반응기 내에 인입되는 것이 보장되는 한, 반응기에 배열되는 가스 출구 및 가스 입구의 갯수 및 위치에는 어떠한 특정 제한이 없고, 불활성 대기의 표준 압력을 유지하기 위하여 반응기로부터 배출되는 가스는 가스 출구를 통해 배출된다. 바람직하게는, 소결 공정동안 생성되는 가스를 배출하고 공기를 편리하게 대체하기 위하여, 가스 출구와 가스 입구는 반응기의 동일면 상에 배치되고, 보다 바람직하게는 동일 면의 동일 수직면에 배치되고, 가스 입구가 하부에 배열되고 가스 출구가 상부에 배열되는 것이다. 불활성 가스가 반응기 내로 유입될 때, 유량에 대한 특별한 제한은 없으나, 예를 들면 5 ~ 20 L/min이다.
- <20> 상기 반응기의 용적 및 소재에 대한 특별한 제한은 없다. 해당 기술의 당업자는 제조 요구사항에 따라 반응기의 소재 및 용적을 결정할 수 있다.
- <21> 리튬 소스, 2가 철 소스, 인 소스 및 탄소 소스를 포함하는 혼합물이 불활성 대기 내에서 소결되는 동안 수소, 암모니아 가스, 일산화탄소 및 이산화탄소를 생성하게 되고 소결 온도가 상대적으로 높기 때문에, 상기 유압액은, 유압유, 냉각유 및 고온 윤활유 중 어느 하나와 같이 끓는점이 140° C 보다 낮지 않고, 유압액의 역흡수(backward suction)를 방지하기 위하여 소결 공정 동안 생성되는 가스들과 반응하지 않는 것이 바람직하다.
- <22> 본 발명에 따르면, 불활성 대기는 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 암모니아 가스 및 제0족 가스들의 하나 이상과 같이 반응물 또는 반응 생성물과 반응하지 않는 하나 이상의 가스들이다. 리튬 소스, 2가 철 소스 및 인 소스는 Li : Fe : P의 몰 비(molar ratio)를 0.9 ~ 1.2 : 1 : 1 로 가지고, 바람직하게는 리튬 철 인산염 생성물의 Li : Fe : P의 화학량론적 비를 가지는데, 즉 Li : Fe : P의 몰 비(molar ratio)가 1 : 1 : 1 이다.
- <23> 상기 리튬 화합물은 Li_2CO_3 , $LiOH$, $Li_2C_2O_4$ 및 CH_3COOLi 중 하나 이상과 같은 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 주지된 리튬 화합물들로부터 선택될 수 있다.
- <24> 인 소스는 $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, LiH_2PO_4 , Li_2HPO_4 및 Li_3PO_4 중 하나 이상과 같이 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 주지된 인 화합물들로부터 선택될 수 있다.
- <25> 벤젠 3량체(terpolymer of benzene), 나프탈렌 및 페난트렌, 벤젠과 페난트렌의 2원 공중합체, 벤젠과 안트라센의 2원 공중합체, 폴리비닐알코올, 수크로스, 글루코스, 구연산, 녹말, 텍스트린, 페놀 수지, 푸르푸랄수지, 인조 그래파이트, 천연 그래파이트, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 및 매소 카본 마이크로 비즈(mesocarbon microbeads) 중 하나 이상과 같이, 바람직하게는 수크로스, 글루코스, 녹말, 텍스트린, 인조 그래파이트, 천연 그래파이트, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 및 매소 카본 마이크로 비즈 중 하나 이상과 같이 업계에 주지된 전도 효과를 가지는 탄소 소스가 첨가될 수 있다. 소결 공정 동안, 탄소 소스는 부분적으로 분해되고 일산화탄소 및 이산화탄소의 형태로 분리될 수 있고, 리튬 철 인산염의 전도성을 향상시키기 위하여 탄소 소스는 생성된 리튬 철 인산염으로 부분적으로 도핑된다. 탄소 소스의 총량은 리튬 소스, 2가 철 소스 및 인 소스의 총 중량에 대하여 0.5 ~ 20 wt%로 될 수 있고, 바람직하게는 3 ~ 12 wt%로 될 수 있다.

- <26> 상기 2가 철 소스는 FeC_2O_4 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 FeCO_3 중 하나 이상과 같이 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 주지된 철 화합물들로부터 선택될 수 있다. 상기 철 소스는 FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 혼합물인 것이 바람직하고, FeCO_3 에 대한 FeC_2O_4 의 몰 비가 1 : 0.5 ~ 4이고, 바람직하게는 1 : 1.5 ~ 4이다.
- <27> 단일의 철 소스로서 옥살산 제1철과 비교하면, 철 소스로서 1 : 0.5 ~ 4의 몰 비를 가지는 FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 혼합물은 아래와 같은 이점을 가진다: 혼합물의 소결 동안에 생성된 CO의 총량이 작고, 그 결과 생성된 CO가 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 것만을 방지하고, Fe^{2+} 를 Fe로 환원시키거나 PO_4^{3-} 를 P로 환원시키지 않으므로, Fe_2P 의 생성이 방지되고, 수득된 리튬 철 인산염은 높은 순도와 보다 향상된 비용을 가진다; 반면에, H_2O 나 Fe가 생성되지 않기 때문에, 수소가 생성되지 않아 반응 안정성이 향상된다.
- <28> FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 혼합물은 아래의 방법 중 하나에 의해 제조된다.
- <29> 방법 1 : 무수 옥살산 제1철(anhydrous ferrous oxalate)과 무수 탄산 제1철(anhydrous ferrous carbonate)을 1 : 0.5 ~ 4의 몰 비로 혼합한다;
- <30> 방법 2 : 0.2 ~ 6 시간 동안, 바람직하게는 0.5 ~ 5 시간 동안 100 ~ 350° C의 온도로, 바람직하게는 120 ~ 300° C의 온도로 진공상태에서 옥살산 제1철을 가열한다.
- <31> 옥살산 제1철을 가열하여 얻어지는 생성물 내의 FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 몰 비는 아래와 같은 방법에 따라 계산될 수 있다.
- <32> 가령, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 X g의 질량으로 추가되고, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 가열하여 얻어지는 생성물인 FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 혼합물의 질량이 Y g이라고 가정하면, FeC_2O_4 : FeCO_3 의 몰 비는 $(179.902Y - 115.86X) : (143.87X - 179.902Y)$ 이고, 179.902는 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 분자량이고, 115.86은 FeCO_3 의 분자량이고, 143.87은 FeC_2O_4 의 분자량이다.
- <33> 옥살산 제1철의 가열은 진공상태에서 수행되는데, CO에 의해 Fe^{2+} 가 Fe로 환원되는 것을 방지하기 위하여 분해과정으로부터 생성되는 CO가 적절한 때에 제거될 수 있도록 한다. 진공 상태에서의 압력은 100 ~ 1000 Pa이 될 수 있고, 바람직하게는 200 ~ 700 Pa로 될 수 있다. 여기서 압력은 절대 압력이다. 진공 펌프 또는 진공 오븐과 같은 일반적인 진공 장치가 상기에서 언급한 진공 상태를 실현하기 위하여 사용될 수 있다.
- <34> 리튬 소스, 2가 철 소스, 인 소스 및 탄소 소스를 함유하는 혼합물은 기계적인 믹싱 또는 그라인딩에 의해 얻어질 수 있는데, 바람직하게는 볼 밀링(ball milling)에 의해 얻어질 수 있다. 상기 볼 밀링 방법은 리튬 소스, 2가 철 소스, 인 소스 및 탄소 소스를 분산제와 함께 믹싱하고, 그리고 나서 볼 밀링한다. 상기 분산제는 메탄올, 에탄올 및 아세톤 중 하나 이상과 같은 전형적인 유기용제가 될 수 있다. 철 소스, 리튬 소스, 인 소스 및 탄소 소스의 총 질량에 대한 분산제 사용량의 중량비는 1 ~ 5 : 1이다. 상기 볼 밀링 조건은 상기에서 언급한 물질들이 전체적으로 혼합될 수 있도록 하여야 하는데, 예를 들어 볼 밀링 시간은 3 ~ 12 시간이 될 수 있다. 바람직하게는, 상기 혼합물은 볼 밀링 공정 후에 더 건조된다. 건조 방법 및 조건은 업계의 당업자들에게 잘 알려져 있다. 상기 건조 조건은 분산제가 증발될 수 있도록 하여야 하는데, 예를 들어 건조 온도는 30 ~ 80° C가 될 수 있다.
- <35> 상기 소결 방법은 업계의 당업자들에게 주지된 다양한 소결 방법으로 될 수 있는데, 예를 들어 1 단계 소결 또는 2 단계 소결이 될 수 있다.
- <36> 상기 1 단계 소결은 1 단계의 일정 온도 소결인 것이 바람직하고, 이는 500 ~ 700° C에서, 바람직하게는 700 ~ 750° C에서 2 ~ 20 시간 동안, 바람직하게는 10 ~ 20 시간 동안 수행될 수 있다. 리튬 철 인산염의 결정 형태가 완전히 성장하도록 리튬 철 인산염의 형태를 더 조절하기 위하여, 본 발명에서의 1 단계 일정 온도 소결 방법은 일정 온도 소결을 위한 온도까지 5 ~ 20° C/min의 속도로, 바람직하게는 10 ~ 15° C/min의 속도로 가열하는 단계와, 상기 온도에서 소결하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- <37> 상기 2 단계 소결 방법은 혼합물에 대해 300 ~ 450° C의 1차 소결 온도에서 4 ~ 15 시간 동안 1차 소결시키고, 600 ~ 800° C의 2차 소결 온도에서 10 ~ 25 시간 동안 2차 소결시키는 것을 포함한다.
- <38> 상기 냉각 방법은, 자연 냉각과 같이 업계에 주지된 다양한 방법이 될 수 있다. 생성된 리튬 철 인산염의 산화를 더 방지하기 위하여, 소결물은 불활성 대기 하에서 상온으로 냉각시키는 것이 바람직하다. 상기 불활성 대기

는 정적 대기일 수 있고, 바람직하게는 2 ~ 20 L/min의 가스 유량을 가지는 유동 대기인 것이 바람직하다.

<39> 본 발명은 아래의 실시예에 의해 더욱 구체화될 수 있다.

<40> 실시예 1

<41> 본 실시예는 본 발명에서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 방법을 설명하기 위한 것이다.

<42> (1) Li_2CO_3 369g, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1799g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1150g, 글루코스 300g 및 에탄올 3000g을 혼합하고(Li : Fe : P의 몰 비가 1 : 1 : 1), 10시간 동안 300rpm에서 불 밀링한 후, 꺼내어, 80° C로 건조시킨다.

<43> (2) (1) 단계에 의해 얻어지는 혼합물 300g을 가스 입구와 가스 출구가 구비되는 스테인레스 반응기(100L)에 투입하는데, 상기 가스 입구와 상기 가스 출구는 동일 수직면 상에 배열되고, 상기 가스 입구는 하부에 배열되며, 가스 출구는 상부에 배열된다. 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 아르곤 가스가 5 L/min의 유량으로 유입되는 동안, 상기 가스 입구 및 가스 출구는 개방된다. 그런 다음, 상기 가스 입구는 차폐되고, 가스 출구는 25° C의 유압유(칼텍스, 특정 유압유 46#)의 유면으로부터 5cm 아래에 위치하는 가이드 튜브와 연결된다. 그리고, 상기 혼합물은 10° C/min의 속도로 750° C까지 가열되고, 20 시간 동안 상기 온도로 소결된다. 최종적으로, 가스 입구가 개방되고, 상온에서 생성물을 냉각시켜 리튬 철 인산염을 얻기 위하여 5 L/min의 속도로 아르곤 가스가 유입된다.

<44> 엑스선 회절 분석기(Rigaku Corporation, D/MAX-2200/PC)는 도 1에 도시된 리튬 철 인산염의 XRD 패턴을 제공하기 위하여 채택되었다.

<45> 실시예 2

<46> 본 실시예는 본 발명에서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 방법을 설명하기 위한 것이다.

<47> (1) LiOH 239.5g, FeCO_3 1158.6g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1319.7g, 글루코스 320g 및 에탄올 2700g을 혼합하고(Li : Fe : P의 몰 비가 1 : 1 : 1), 10시간 동안 300rpm에서 불 밀링한 후, 꺼내어, 80° C로 건조시킨다.

<48> (2) (1) 단계에 의해 얻어지는 혼합물 300g을 가스 입구와 가스 출구가 구비되는 스테인레스 반응기(100L)에 투입하는데, 상기 가스 입구와 상기 가스 출구는 동일 수직면 상에 배열되고, 상기 가스 입구는 하부에 배열되며, 가스 출구는 상부에 배열된다. 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 아르곤 가스가 10 L/min의 유량으로 유입되는 동안, 상기 가스 입구 및 가스 출구는 개방된다. 그런 다음, 상기 가스 입구는 차폐되고, 가스 출구는 25° C의 유압유(칼텍스, 특정 유압유 46#)의 유면으로부터 5cm 아래에 위치하는 가이드 튜브와 연결된다. 그리고, 상기 혼합물은 5° C/min의 속도로 700° C까지 가열되고, 20 시간 동안 상기 온도로 소결된다. 최종적으로, 가스 입구가 개방되고, 상온에서 생성물을 냉각시켜 리튬 철 인산염을 얻기 위하여 15 L/min의 속도로 아르곤 가스가 유입된다.

<49> 엑스선 회절 분석기(Rigaku Corporation, D/MAX-2200/PC)는 도 2에 도시된 리튬 철 인산염의 XRD 패턴을 제공하기 위하여 채택되었다.

<50> 실시예 3

<51> 본 실시예는 본 발명에서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 방법을 설명하기 위한 것이다.

<52> (1) Li_2CO_3 369g, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1799g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1150g, 텍스트린 310g, 에탄올 3000g을 혼합하고(Li : Fe : P의 몰 비가 1 : 1 : 1), 5시간 동안 300rpm에서 불 밀링한 후, 꺼내어, 80° C로 건조시킨다.

<53> (2) (1) 단계에 의해 얻어지는 혼합물 300g을 가스 입구와 가스 출구가 구비되는 스테인레스 반응기(100L)에 투입하는데, 상기 가스 입구와 상기 가스 출구는 동일 수직면 상에 배열되고, 상기 가스 입구는 하부에 배열되며, 가스 출구는 상부에 배열된다. 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 아르곤 가스가 15 L/min의 유량으로 유입되는 동안, 상기 가스 입구 및 가스 출구는 개방된다. 그런 다음, 상기 가스 입구는 차폐되고, 가스 출구는 25° C의 냉각유(SKfZ-2 냉각유, Suzhou Special Chemical Co, Ltd.)의 유면으로부터 8cm 아래에 위치하는 가이드 튜브와 연결된다. 그리고, 상기 혼합물은 15° C/min의 속도로 750° C까지 가열되고, 20 시간 동안 상기 온도로 소결된다. 최종적으로, 가스 입구가 개방되고, 상온에서 생성물을 냉각시켜 리튬 철 인산염을 얻기 위하여 10 L/min의 속도로 아르곤 가스가 유입된다.

<54> 실시예 4

- <55> 본 실시예는 본 발명에서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하기 위한 방법을 설명하기 위한 것이다.
- <56> (1) Li_2CO_3 369g, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1799g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1319.7g, 카본 블랙 310g, 에탄올 3000g을 혼합하고(Li : Fe : P의 몰 비가 1 : 1 : 1), 10시간 동안 300rpm에서 볼 밀링한 후, 꺼내어, 80° C로 건조시킨다.
- <57> (2) (1) 단계에 의해 얻어지는 혼합물 300g을 가스 입구와 가스 출구가 구비되는 스테인레스 반응기(100L)에 투입하는데, 상기 가스 입구와 상기 가스 출구는 동일 수직면 상에 배열되고, 상기 가스 입구는 하부에 배열되며, 가스 출구는 상부에 배열된다. 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 아르곤 가스가 5 L/min의 속도로 유입되는 동안, 상기 가스 입구 및 가스 출구는 개방된다. 그런 다음, 상기 가스 입구는 차폐되고, 가스 출구는 25° C의 고온 윤활유(NS1001 고온 윤활 그리스, YAMAICHI)의 유면으로부터 5cm 아래에 위치하는 가이드 튜브와 연결된다. 그리고, 상기 혼합물은 10° C/min의 속도로 700° C까지 가열되고, 20 시간 동안 상기 온도로 소결된다. 최종적으로, 가스 입구가 개방되고, 상온에서 생성물을 냉각시켜 리튬 철 인산염을 얻기 위하여 5 L/min의 속도로 아르곤 가스가 유입된다.
- <58> 비교 실시예 1
- <59> 상기 비교 실시예는 종래 기술로서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하는 방법을 설명하기 위한 것이다.
- <60> 상기 (2) 단계에서, (1) 단계에 의해 얻어지는 혼합물 300g을 가스 입구와 가스 출구가 구비되는 스테인레스 반응기(100L)에 투입하는데, 상기 가스 입구와 상기 가스 출구는 동일 수직면 상에 배열되고, 상기 가스 입구는 하부에 배열되며, 가스 출구는 상부에 배열되고; 상기 가스 입구 및 가스 출구는 개방되고, 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 아르곤 가스가 5 L/min의 유속으로 유입되고; 상기 혼합물이 10° C/min의 속도로 750° C까지 가열되고, 20 시간 동안 상기 온도로 소결되는 동안, 아르곤 가스는 지속적으로 유입되어, 2 L/min의 유속으로 조절되고; 최종적으로 상온에서 냉각시켜 리튬 철 인산염을 얻기 위하여 아르곤 가스가 지속적으로 유입되는 점을 제외하고는 리튬 철 인산염은 실시예 1과 동일한 방법에 따라 제조된다.
- <61> 엑스선 회절 분석기(Rigaku Corporation, D/MAX-2200/PC)는 도 3에 도시된 리튬 철 인산염의 XRD 패턴을 제공하기 위하여 채택되었다.
- <62> 비교 실시예 2
- <63> 상기 비교 실시예는 종래 기술로서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하는 방법을 설명하기 위한 것이다.
- <64> 상기 (2) 단계에서, (1) 단계에 의해 얻어지는 혼합물 300g을 가스 입구와 가스 출구가 구비되는 스테인레스 반응기(100L)에 투입하는데, 상기 가스 입구와 상기 가스 출구는 동일 수직면 상에 배열되고, 상기 가스 입구는 하부에 배열되며, 가스 출구는 상부에 배열되고; 상기 가스 입구 및 가스 출구는 개방되고, 반응기 내의 공기를 대체하기 위하여 CO 가스가 5 L/min의 유속으로 유입되고; 가스 입구 및 가스 출구가 차폐된 후, 상기 혼합물이 10° C/min의 속도로 750° C까지 가열되고, 20 시간 동안 상기 온도로 소결되고; 최종적으로 상온에서 냉각시켜 리튬 이온 2차 전지용 양극 활성 물질로서 리튬 철 인산염을 얻는 점을 제외하고는 리튬 철 인산염은 실시예 1과 동일한 방법에 따라 제조된다.
- <65> 엑스선 회절 분석기(Rigaku Corporation, D/MAX-2200/PC)는 도 4에 도시된 리튬 철 인산염의 XRD 패턴을 제공하기 위하여 채택되었다.
- <66> 실시예 5
- <67> 상기 실시예는 본 발명에서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하는 방법을 설명하기 위한 것이다.
- <68> 상기 (1) 단계에서, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1799g이 이하의 방법에 따라 제조되는 FeC_2O_4 2.5 몰과 FeCO_3 7.5 몰의 혼합물로 대체되는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 리튬 철 인산염이 제조된다.
- <69> 차후에 상온에서 5° C/min으로 냉각되는 FeC_2O_4 와 FeCO_3 의 혼합물을 얻기 위하여 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1799g은 280° C의 진공 오븐(진공도 500Pa)에서 3 시간 동안 가열된다. 상기 혼합물 내에서 FeCO_3 에 대한 FeC_2O_4 의 몰 비는 1 : 3으로 계산된다.
- <70> 엑스선 회절 분석기(Rigaku Corporation, D/MAX-2200/PC)는 도 5에 도시된 리튬 철 인산염의 XRD 패턴을 제공하기 위하여 채택되었다.
- <71> 실시예 6

- <72> 상기 실시예는 본 발명에서 제공되는 리튬 철 인산염을 제조하는 방법을 설명하기 위한 것이다.
- <73> 상기 (1) 단계에서, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1799g이 FeC_2O_4 와 FeCO_3 를 직접적으로 혼합함으로써 제조되는 FeC_2O_4 5 몰과 FeCO_3 5 몰의 혼합물로 대체되고; (2) 단계에서 2 단계의 소결 방법, 즉 (1) 단계에서 얻어지는 혼합물을 350°C 에서 5시간 동안 소결시킨 후, 700°C 에서 15시간 동안 소결시키는 소결 방법이 사용되는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 리튬 철 인산염이 제조된다.
- <74> 실시예 7 ~ 12
- <75> 다음의 실시예에서는, 본 발명에서 제공되는 양극 활성 물질인 리튬 철 인산염으로부터 전지가 제조되고, 성능 테스트가 제시된다.
- <76> (1) 전지 제조
- <77> 양극 제조:
- <78> 실시예 1 ~ 6 각각에 의해 양극 활성 물질로서 제조되는 LiFePO_4 90g, 결합제인 폴리(비닐리덴 플루라이드)(PVDF) 5g 및 전도성 작용제인 아세틸렌 블랙 5g을 N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidone) 50g에 첨가시키고, 균질의 양극 슬러리를 형성하도록 진공 교반기에서 교반시킨다. 상기 양극 슬러리는 20 마이크론 두께의 알루미늄 박의 양면에 균일하게 도포되고, 150°C 에서 베이킹되고, 롤링되며, 활성 성분인 LiFePO_4 5.2g을 함유하는 $540\text{ mm} \times 43.5\text{ mm}$ 의 양극으로 재단된다.
- <79> 음극 제조:
- <80> 음극 활성 성분인 천연 그래파이트 90g, 결합제인 PVDF 5g, 및 전도성 작용제인 카본 블랙 5g을 N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidone) 100g에 첨가시키고, 균질의 음극 슬러리를 형성하도록 진공 교반기에서 교반시킨다. 상기 슬러리는 12 마이크론 두께의 구리 박의 양면에 균일하게 도포되고, 90°C 에서 베이킹되고, 롤링되며, 활성 성분인 천연 그래파이트 3.8g을 함유하는 $500\text{ mm} \times 44\text{ mm}$ 의 음극으로 재단된다.
- <81> 전지 조립:
- <82> 상기에서 언급한 양극, 음극 및 폴리프로필렌 멤브레인을 사각형의 리튬 이온 전지용 전극 코어에 각각 감고, 상기 전극 코어를 알루미늄 전지 케이스 내에 위치시킨다. 차후에 알루미늄 전지 케이스 내에 3.8g/Ah로 주입되는 비수성(非水性) 전해질을 형성하기 위하여 EC/EMC/DEC(1 : 1 : 1)가 혼합된 유기용제 내에 LiPF_6 가 1 mol/L의 농도로 용해되고, 상기 케이스를 밀봉하여 리튬 이온 2차 전지 A1 ~ A6 각각을 얻는다.
- <83> (2) 전지 질량 비용량(Battery mass specific capacity) 및 순환 주기 성능(cycle performance) 테스트
- <84> 상기 테스트는 4.2 V에서 최대 한계로 충전되도록 0.2 C의 정전류에서 수득된 리튬 이온 전지 A1 ~ A6를 충전하는 단계, 20분간 대기하는 단계, 4.2 V에서 2.5 V까지 0.2C의 정전류로 방전하는 단계, 방전 과정 동안 방전 용량을 초기 방전 용량으로 기록하는 단계 및 아래와 같은 방정식에 따라 전지 질량 비용량을 계산하는 단계를 각각 포함한다:
- <85> 질량 비용량 = 전지의 초기 방전 용량(mAh)/ 양극 내의 활성 물질의 질량(g)
- <86> 상기에서 언급한 충전-방전 단계를 30회 내지 50회 정도 반복한 후 상기 방전 용량을 각각 기록하고, 순환 주기 전후에서의 용량 유지율(capacity maintenance ratio)은 아래와 같이 계산된다:
- <87> 용량 유지율 = (N회 순환주기 이후의 방전 용량 / 초기 방전 용량) \times 100(%)
- <88> 그 결과가 표 1에 도시되어 있다.
- <89> (3) 전지 내부 저항 테스트
- <90> 상기 테스트는 인텔리전트 전지 내부 저항 테스터(Guangzhou Kinte Co. Ltd., BS-VR3)에 리튬 이온 전지 A1 ~ A6를 위치시키는 단계, 1KHz AC 신호를 입력하는 단계 및 전지 AC 전압강하를 측정함으로써 내부 저항을 얻는 단계를 각각 포함한다.
- <91> 비교 실시예 3 ~ 4
- <92> 본 비교 실시예는 종래기술에 의해 얻어지는 리튬 철 인산염으로부터 제조되는 전지, 및 전지 성능 테스트를 설

명하기 위한 것이다.

<93> 비교 전지 AC 1 - AC 2가 제조되고, 전지를 제조하기 위한 양극 활성 물질이 비교 실시예 1 - 2로부터 얻어지는 리튬 철 인산염인 점을 제외하고는, 실시예 7 ~ 12와 동일한 방법에 따라 질량 비용량을 부여하기 위한 전지 초기 방전 용량 및 순환 주기 성능 실험이 가해진다.

<94> 그 결과가 표 1에 기재되어 있다.

표 1

실시예 번호	전지 번호	질량 비용량 (mAh/g)	30 순환 주기 이후에서의 용량 유지율	50 순환 주기 이후에서의 용량 유지율	내부저항 (mΩ)
실시예 7	A1	151.63	99.02%	98.25%	19.78
실시예 8	A2	149.39	98.21%	97.93%	21.57
실시예 9	A3	149.16	98.00%	97.01%	22.42
실시예 10	A4	147.25	98.25%	97.33%	24.91
실시예 11	A5	154.23	99.16%	98.35%	19.04
실시예 12	A6	154.12	99.11%	98.31%	19.17
비교 실시예 3	AC1	113.26	93.28%	90.85%	230.48
비교 실시예 4	AC2	108.73	92.21%	88.83%	276.54

<96> 표 1의 결과에서 살펴볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 리튬 철 인산염으로부터 제조되는 전지 A1 ~ A6은 비교 실시예의 비교 전지 AC 1 ~ AC 2에 비해 현저하게 높은 초기 방전 질량 비용량을 가지고, 비교 전지에 비해 현저하게 낮은 전지 내부 저항을 가진다: 그리고, 전지 A1 ~ A6은 30 순환 주기 및 50 순환 주기 이후에서 각각 98% 및 97% 이상의 용량 유지율을 가지는 반면, 비교 전지는 30 순환 주기 및 50 순환 주기 이후에서 각각 92.21% ~ 93.28% 및 88.83% ~ 90.85%의 용량 유지율을 가진다. 그러므로, 본 발명의 방법에 따라 리튬 철 인산염으로부터 제조되는 전지는 고용량, 낮은 내부저항 및 양호한 순환주기 성능을 가진다.

<97> 도 1, 2 및 5는 실시예 1, 2 및 5에 따라 제조되는 리튬 철 인산염의 XRD 회절 패턴을 각각 나타낸다. 상기 도면으로부터 상기 리튬 철 인산염들이 표준 감람석형 구조 및 양호한 결정 형태를 가지고, 불순물 상이 제거된 것을 알 수 있다.

<98> 도 3 및 4는 비교 실시예 1 및 2의 일반적인 방법에 의해 제조되는 리튬 철 인산염의 XRD 회절 패턴을 각각 나타낸다. Fe₂P에 대한 PDF 표준 카드(85-1727)와 비교하면, 40° ~ 41° 의 2θ에서의 피크 및 44° ~ 45° 의 2θ에서의 두번째 피크가 도 3 및 4에 도시된 XRD 회절 패턴에 나타나고, 이러한 두 개의 피크는 Fe₂P의 피크 특성에 해당하므로, 상기 리튬 철 인산염들에 Fe₂P 불순물 상이 결합되어 있다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

<99> 본 발명에 의해 생성되는 리튬 철 인산염은 Fe₂P 불순물이 제거되고, 그에 따라 제조되는 제조 전지는 고용량, 낮은 내부 저항 및 양호한 순환 주기 성능을 가지는 이점이 있다.

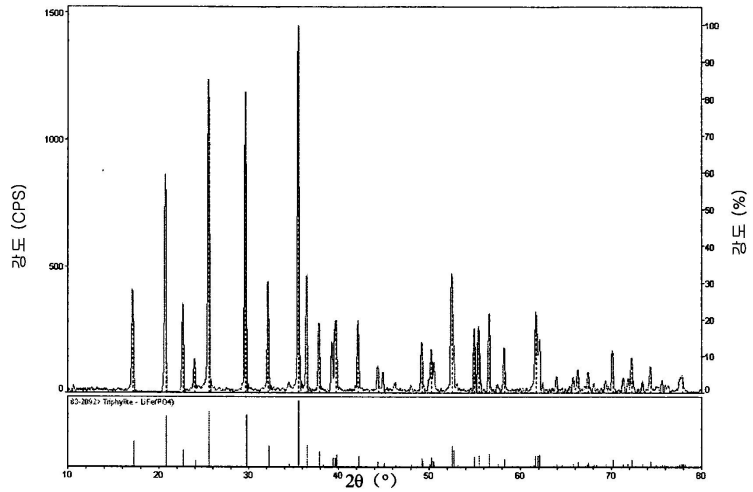
도면의 간단한 설명

<9> 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조되는 리튬 철 인산염의 XRD 회절 패턴.

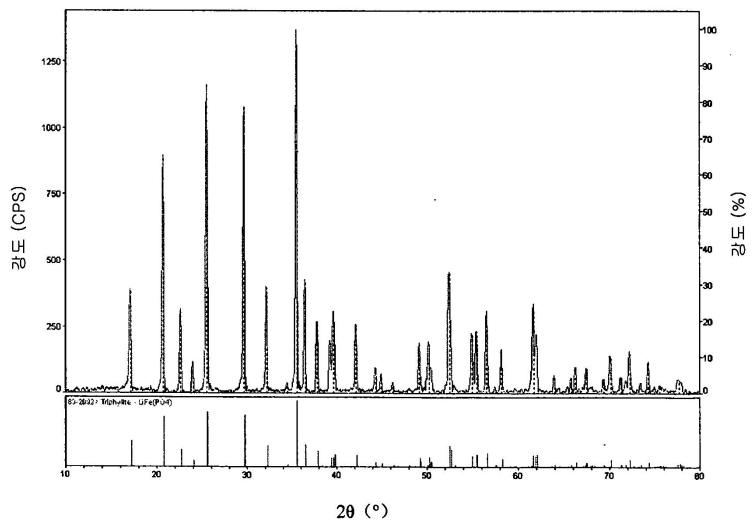
- <10> 도 2는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조되는 리튬 철 인산염의 XRD 회절 패턴.
- <11> 도 3은 종래 기술의 비교 실시예 1에 의해 제조되는 리튬 철 인산염의 XRD 회절 패턴.
- <12> 도 4는 종래 기술의 비교 실시예 2에 의해 제조되는 리튬 철 인산염의 XRD 회절 패턴.
- <13> 도 5는 본 발명의 실시예 5에 의해 제조되는 리튬 철 인산염의 XRD 회절 패턴.

도면

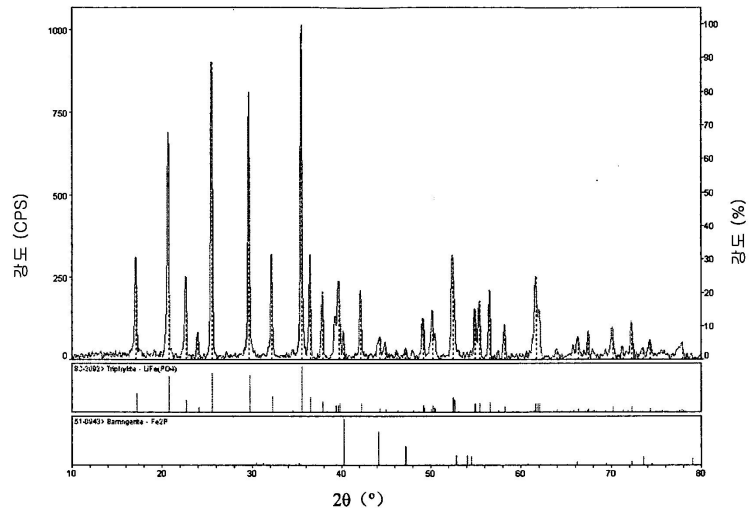
도면1



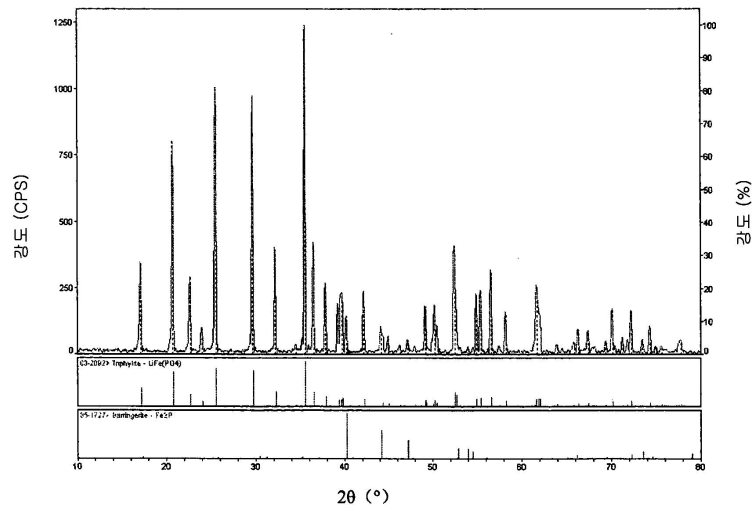
도면2



도면3



도면4



도면5

