



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월29일
(11) 등록번호 10-1435657
(24) 등록일자 2014년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/37 (2006.01) C01D 15/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0027925
(22) 출원일자 2014년03월10일
심사청구일자 2014년03월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR100984586 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김상헌
대전광역시 유성구 지족로364번길 91 (지족동, 경
남아너스빌1) 906호
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 10 항

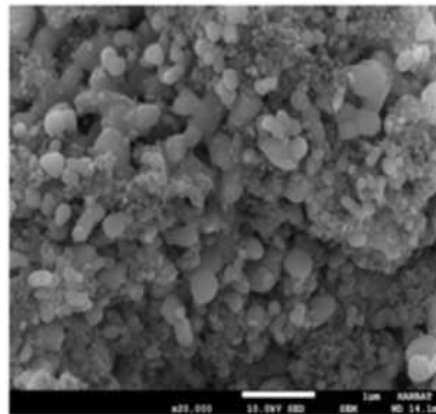
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 분무 열분해를 이용한 LiFePO_4 의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 분무 열분해를 이용한 리튬인산철의 제조방법에 관한 것으로, 리튬인산염과 철전구체 또는 철인산염과 리튬전구체를 이용함으로써, 상기 리튬인산철의 물비의 정확성을 부여할 수 있으며, 사용되는 전구체의 개수를 최소화함으로써, 부반응의 발생을 최소화 할 수 있으며, 상기 리튬인산철을 분무 열분해를 이용한 단순화된 제조 공정을 제공함으로써, 대량 생산이 용이한 경제적인 리튬인산철의 제조방법을 제공하고자 한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

- a) Li와 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 리튬인산염 과 수용성 철(II) 전구체; Li와 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 리튬인산염과 수용성 철(III) 전구체; 또는 Fe(III)과 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 철(III)인산염과 수용성 리튬 전구체; 와 수용성 탄소 전구체로 구성된 내부 도전재를 포함하는 전구체 수용액을 제조하는 단계;
- b) 액상반응을 통한 상기 전구체 수용액을 분무 열분해하여 리튬인산철 분말을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 리튬인산철 분말과 외부 도전재를 혼합하고, 소성하는 단계; 를 포함하는 리튬인산철의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 리튬인산염은 LiH_2PO_4 이며, 상기 수용성 철(II) 전구체는 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 이며, 상기 수용성 철(III) 전구체는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 인 리튬인산철의 제조방법.

청구항 3

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 a) 단계에서 상기 전구체 수용액에 첨가되는 Li:Fe:PO₄의 몰비는 1:1:1인 리튬인산철의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 수용성 탄소 전구체로 구성되는 내부 도전재는 글루코스, 폴리비닐알코올, 옥살산, 레조르시놀, 프록토스 및 셀룰로오스 아세테이트로부터 선택되는 것인 리튬인산철의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 분무열분해는 불활성 또는 환원 분위기에서 200~1,500 °C에서 수행되는 리튬인산철의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 a) 단계의 상기 전구체 수용액에서 리튬인산염과 수용성 철(II) 전구체; 리튬인산염과 수용성 철(III) 전구체; 또는 철(III)인산염과 수용성 리튬 전구체; 에 있어서, 각 경우의 수용성 전구체 총 몰농도는 0.1 내지 10M이고, 상기 전구체 수용액에 함유되는 전구체의 총 중량을 100 중량부로 하여, 상기 전구체 수용액은 상기 수용성 탄소 전구체를 5 내지 60 중량부의 함량으로 포함하는 리튬인산철의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,
상기 분무 열분해 시, 전구체 수용액의 액적은 초음파 분무장치를 이용하여 형성되는 리튬인산철의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 c)단계에서 소성은 400~1,000 ℃에서 수행되는 리튬인산철의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 외부 도전재는 카본블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물인 리튬인산철의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 외부 도전재는 상기 리튬인산철 분말의 총 중량을 100 중량%로 하여, 2 내지 50 중량%의 함량으로 포함하는 리튬인산철의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 분무 열분해를 이용한 LiFePO_4 의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 2차 전지는 폭넓게 사용되며 랩탑 컴퓨터, 카메라, 캠코더, PDA, 핸드폰, 아이팟(iPod) 및 다른 휴대 가능한 전자 장치들에서 찾아볼 수 있다. 또한, 이러한 전지들은 높은 에너지 밀도 때문에 방위, 자동차 및 항공우주 사업 적용에서 성장하고 있다.

[0003] 리튬 인산염을 기초로 한 2차 전지용 캐소드 물질은 전지 산업에서 오랫동안 알려져 왔다. 사람들은 리튬 인산염의 전기적 특성을 향상시키기 위해 금속 층간 화합물(metal intercalation compound)을 사용하여 왔다. 일반적인 층간 화합물 중 하나는 리튬 인산철(LiFePO_4)이다. 그 자체의 무독성, 열적 안정성, 안전 특성 및 우수한 전자화학적 성능 때문에, 캐소드 물질로서 LiFePO_4 를 갖는 재충전 가능한 리튬 2차 전지에 대한 수요가 증가하고 있다.

[0004] 그러나, LiFePO_4 의 전기 전도도가 이상적이지 못하고, 단지 3.6g/ml인 LiFePO_4 의 밀도는 리튬 2차 전지용의 다른 캐소드 물질보다 더 낮으므로, 리튬 2차 전지 분야에서 LiFePO_4 의 적용은 제한적이다.

[0005] 요즘, LiFePO_4 를 제조하는 고체상 방법은 간단하며, 이를 위한 장치는 이용가능하므로, 산업에서 사용되는 가장 중요한 방법이다.

[0006] 중국공개특허 제1401559A호는 하기의 단계를 포함하는 리튬 인산철을 제조하는 방법을 개시한다:

[0007] 1) $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$ 의 몰비가 (0.97-1.2):1:1이 되도록 리튬 화합물, 철 화합물 및 인산염 화합물(phosphate compound)을 혼합하는 단계;

[0008] 2) 단계 1)에서 수득된 상기 혼합물을 에탄올과 함께 1 내지 2시간 동안 그라인딩(grinding)하는 단계;

[0009] 3) 불활성 분위기에서 0.01 내지 50 L/분의 흐름 속도(flow velocity)로, 바람직하게는 2 내지 10 L/분의 속도로, 단계 2)에서 수득된 물질을 1 내지 20℃/분의 속도로 100 내지 500℃로 가열하고, 열분해로(pyrolysis furnace)에서 1 내지 30 시간 동안 이 온도에서 전처리하는 단계;

[0010] 4) 상기 물질을 실온(room temperature)으로 냉각하고, 단계 3)에서 수득된 물질의 혼합물을 에탄올 및 카본 블

랙(carbon black)과 함께 그라인딩하는 단계(상기 카본 블랙의 양은 1 내지 10 중량%임); 및

- [0011] 5) 상기 열분해로에서 10 내지 48 시간 동안 500 내지 900℃에서, 단계 4)에서 수득된 물질을 열처리한 후, 상기 물질을 실온으로 냉각하는 단계.
- [0012] 중국공개특허 제1677718A호는 하기의 단계를 포함하는 리튬 인산철을 제조하는 방법을 개시한다:
- [0013] 1) 전구체(precursor)를 혼합함: 리튬 화합물, 철 화합물 및 인산염 화합물을 화학 양론적으로 혼합함;
- [0014] 2) 전처리함: 단계 1)에서 수득된 혼합물을 보호 분위기(protection atmosphere)에서 0.5 내지 24시간 동안 200 내지 500℃에서 가열한 후, 상기 혼합물을 자연 냉각하고 그라인드(grind)하여 파우더 물질(powdery material)을 수득함;
- [0015] 3) 소결 반응: 단계 2)에서 수득된 파우더 물질을 보호 분위기에서 4 내지 48시간 동안 400 내지 1200℃에서 가열하여, 리튬 2차 전지용 리튬 인산철 캐소드 물질을 수득함.
- [0016] 게다가, 상기 방법은 단계 1)에서 수득된 전구체에 탄소 첨가제(carbon additive)를 첨가하거나, 단계 2)에서 수득된 파우더 물질에 탄소 첨가제를 첨가하는 단계는 포함하고, 상기 탄소 첨가제의 양은 캐소드 물질의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%이며, 상기 탄소 첨가제는 카보하이드레이트(carbohydrate), 아세틸렌 블랙(acetylene black) 또는 그래파이트(graphite)이다.
- [0017] 불행하게도, 상기 방법에 의해 수득된 리튬 인산철의 전기 전도도는 여전히 이상적이지 않다. 종래의 방법은 3가의 철(Fe^{3+})의 불완전한 환원을 종종 초래한다. 이러한 불완전한 환원 및 좋지 않은 전기 전도도는, 특히 전기 자동차에 사용되는 전지와 같이 높은 전기적 방전이 요구되는 경우에 전지의 전기적 성능을 좋지 않게 한다.
- [0018] 그로 인해, 리튬 인산철 캐소드 물질에 대한 더 우수한 제조 공정이 요구된다.
- [0019] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여, Li, Fe 및 PO_4 의 소스로서 3개의 물질을 각각 투입하는 방식을 개선하여 a) Li 및 PO_4 의 1몰: 1몰 수용성 복합전구체와 수용성 Fe(II) 전구체, b) Li 및 PO_4 의 1몰: 1몰 수용성 복합전구체와 수용성 Fe(III) 전구체, c) Fe(III) 및 PO_4 의 1몰: 1몰 수용성 복합전구체 및 수용성 Li 전구체를 사용하여 투입하여 전구체의 개수를 축소하였으며 상기 축소된 개수를 포함하는 수용성 분무용액을 불활성 기체 또는 수소/질소 혼합기체 분위기하에서 1차 분무 열분해 후 2차 소성을 하여 간단한 공정으로 신속하게 LiFePO_4 를 제조할 수 있으며, 대량 생산이 용이한 경제적인 LiFePO_4 의 제조방법을 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 중국공개특허 제1401559A호
- (특허문헌 0002) 중국공개특허 제1677718A호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 발명은 Li 및 PO_4 의 1몰: 1몰 수용성 복합전구체와 Fe(III) 및 PO_4 의 1몰: 1몰 수용성 복합전구체와 같이 축소된 개수의 전구체를 이용하여 평량 오차를 줄이는 동시에 분무 열분해와 후 소성을 통하여 입자의 치밀성을 향상시켜 충방전 용량 및 사이클 특성이 개선된 LiFePO_4 의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명은 a) Li와 P의 소스로서 수용성 복합전구체인 리튬인산염과 수용성 철(II) 전구체; Li와 P의 소스로서 수용성 복합전구체인 리튬인산염과 수용성 철(III) 전구체; 또는 Fe(III)과 P의 소스로서 수용성 복합전구체인 철(III)인산염과 수용성 리튬 전구체; 와 수용성 탄소 전구체로 구성되는 내부 도전재를 포함하는 전구체 수용

액을 제조하는 단계; b)상기 전구체 수용액을 분무 열분해하여 리튬인산철 분말을 제조하는 단계; c)상기 리튬인산철 분말과 외부 도전재를 혼합하고, 소성하는 단계;를 포함하는 리튬인산철의 제조방법을 제공한다.

- [0023] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 수용성 리튬인산염은 LiH_2PO_4 이며, 상기 수용성 철(II) 전구체는 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 상기 수용성 Fe(III) 전구체는 $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_3$ 일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 a)단계에서 상기 전구체 수용액에 첨가되는 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{PO}_4$ 의 몰비는 1:1:1일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 수용성 탄소전구체로 구성되는 내부 도전재는 글루코스, 폴리비닐알코올, 옥살산, 레조르시놀, 프록토스 및 셀룰로오스 아세테이트로부터 선택될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일실시예에 따른, 분무열분해는 불활성 또는 환원 분위기에서 200~1,500 °C에서 수행될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 a) 단계의 상기 전구체 수용액에서 리튬인산염과 철(II)전구체; 리튬인산염과 철(III)전구체; 또는 철(III)인산염과 리튬전구체에 있어서, 각 경우의 수용성 전구체 총 몰농도는 0.1 내지 10 M이고, 상기 전구체 수용액에 함유되는 수용성 전구체의 총 중량을 100 중량부로 하여, 상기 전구체 수용액은 상기 수용성 탄소전구체를 5 내지 60 중량부의 함량으로 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 분무 열분해 시, 전구체 수용액의 액적은 초음파 분무장치를 이용할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 c)단계에서 소성은 400~1,000 °C에서 수행될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 외부 도전재는 카본블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 외부 도전재는 상기 리튬인산철의 총 중량을 100 중량%로 하여, 2 내지 50 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 LiFePO_4 의 제조방법은 Li와 P의 소스로서 수용성 복합전구체인 리튬인산염과 수용성 철(II) 전구체 혹은 철(III) 전구체 또는 Fe(III)과 P의 소스로서 수용성 복합전구체인 철(III)인산염과 수용성 리튬 전구체를 이용함으로써, 상기 LiFePO_4 의 몰비의 정확성을 부여할 수 있으며, 사용되는 전구체의 개수를 최소화함으로써, 부반응의 발생을 최소화 할 수 있다.
- [0033] 또한 이를 분무 열분해를 이용한 단순화된 제조 공정을 제공함으로써, 대량 생산이 용이한 경제적인 LiFePO_4 의 제조방법을 제공 할 수 있다는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 소성을 거친 실시예 1의 LiFePO_4 분말(a), 실시예 2의 LiFePO_4 분말(b), 실시예 3의 LiFePO_4 분말(c), 비교예 1의 상용화된 LiFePO_4 분말(d)의 X선 회절 분석(XRD) 패턴도이다.
- 도 2는 실시예 1에서 합성한 LiFePO_4 분말을 전자주사현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 3은 실시예 2에서 합성한 LiFePO_4 분말을 전자주사현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 4는 실시예 3에서 합성한 LiFePO_4 분말을 전자주사현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 5는 비교예 1의 LiFePO_4 분말을 전자주사현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 6은 실시예 1, 2, 3과 비교예 1의 충방전 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1, 2, 3과 비교예 1의 충전 속도에 따른 전지 성능 특성평가를 나타낸 것이다. (충전 : 0.2C, 방전 : 1C, 2C, 3C, 4C, 5C)
- 도 8은 실시예 1, 2, 3과 비교예 1의 전지 수명 특성 그래프를 나타낸 것이다. (충전 : 0.5C, 방전 : 0.5C)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명에 따른 분무 열분해를 이용한 LiFePO_4 의 제조방법에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 “리튬인산철 분말”은 수용성 전구체 수용액을 분무 열분해하여 얻어진 물질을 의미하며, “리튬인산철”은 상기 리튬인산철 분말을 도전재와 혼합 후 소성하여 제조된 물질을 의미한다.
- [0037] 본 발명은 a) Li와 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 리튬인산염과 수용성 철(II) 전구체; Li와 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 리튬인산염과 수용성 철(III) 전구체; 또는 Fe(III)과 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 철(III)인산염과 수용성 리튬 전구체; 와 수용성 탄소 전구체로 구성된 내부 도전재를 포함하는 전구체 수용액을 제조하는 단계; b) 상기 전구체 수용액을 분무 열분해하여 리튬인산철 분말을 제조하는 단계; c) 상기 리튬인산철 분말과 외부 도전재를 혼합하고, 소성하는 단계; 를 포함하는 리튬인산철의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 본 발명은 리튬인산염 또는 철인산염을 전구체로 사용함으로써, LiFePO_4 의 몰비($\text{Li}:\text{Fe}:\text{PO}_4 = 1:1:1$)에 대한 정확도를 높일 수 있다.
- [0039] 이때, 상기 수용성 복합 전구체인 리튬인산염은 LiH_2PO_4 이며, 철(II)의 상기 수용성 철(II) 전구체는 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 이며, 상기 수용성 철(III) 전구체는 $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_3$ 이 바람직하지만, 당해 기술분야에서 공지된 다른 철의 전구체일 수 있다. 또한 상기 수용성 복합 전구체인 철인산염은 FePO_4 이며, 상기 리튬 전구체는 LiOH , LiNO_3 , LiCl , LiF 또는 이들의 혼합물이 바람직하지만, 당해 기술분야에서 공지된 다른 리튬 전구체일 수 있다.
- [0040] 또한 본 발명에 따른 LiFePO_4 의 제조방법에 있어서, 상기 리튬인산염 또는 철인산염을 사용하여, 사용되는 전구체의 개수를 최소화함으로써, 부반응의 발생을 최소화 할 수 있다.
- [0041] 상기 리튬인산염과 철 전구체; 또는 철인산염과 리튬 전구체; 와 탄소 전구체를 포함한다. 이때 상기 탄소 전구체는 분무 열분해를 이용하여 리튬인산철 분말을 제조할 시, 분말의 치밀도를 높일 수 있으며, 상기 전구체 수용액을 분무 열분해하여 리튬인산철 분말에 탄소가 매우 균일하게 분포되도록 하여, 상기 리튬인산철 분말의 전도성 및 이에 따른 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 구체적인 일례로는 글루코스, 폴리비닐알코올, 옥살산, 레조르시놀, 프록토스, 셀룰로오스 아세테이트 또는 이들의 혼합물일 수 있으나 분말의 치밀도를 높일 수 있는 물질이라면 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 전구체 수용액에서 리튬인산염과 철 전구체; 또는 철인산염과 리튬 전구체에 있어서, 각 경우의 수용성 전구체 총 몰농도는 0.1 내지 10 M의 범위에서 조절 가능하며, 바람직하게는 1~5 M일 수 있다. 총 몰농도가 0.1 M 미만이면 얻어지는 양극 활물질의 양이 소량이라 경제성이 없으며, 10 M을 초과하게 되면 분무 수용액의 급격한 점도 상승으로 분무가 불가능하다.
- [0043] 또한 상기 전구체 수용액에 함유되는 수용성 전구체의 총 중량을 100 중량부로 하여, 상기 전구체 수용액은 상기 수용성 내부 도전재를 2 내지 60 중량부의 함량으로 포함할 수 있으며, 2 중량부 미만인 경우는 양극 활물질이 생성되는 도중에 환원성 분위기를 유지할 수 없으며 양극 활물질의 도전성이 저하되며, 60 중량부 초과인 경우는 양극 활물질의 양이 소량이므로 전지 출력 특성이 현저하게 감소되므로 바람직하게는 5 내지 30 중량부일 수 있다.
- [0044] 상기 분무 열분해에 있어서, 상기 전구체 수용액의 액적은 초음파 분무장치, 공기노즐 분무장치, 초음파노즐 분무장치, 필터 팽창 액적 발생장치(filter expansion aerosol generator, FEAG) 또는 디스크 타입 액적발생장치 등이 사용될 수 있다. 상기 분무장치를 이용하여 제조되는 상기 리튬인산철 분말의 입도 및 이의 분포 등은 액적 발생 장치의 특성에 크게 영향을 받으므로, 적절하게 상기 분무장치를 선택할 수 있다. 구체적으로, 상기 초음파 분무장치는 수 마이크로 크기의 액적을 발생시키므로 수 마이크로에서 100 나노미터 이상 입도 및 이의 분포를 가지는 분말을 수득할 수 있어 바람직하다.
- [0045] 또한 상기 분무 열분해는 불활성 또는 환원 분위기에서 200~1,500 °C 범위에서 수행 되는 것이 바람직하다. 이는 공정 중에 발생하는 증기 또는 열에 의해 촉진 될 수 있는 산화를 제한하게 위한 것으로, 상기 철(II)전구체, 철(III)전구체 또는 철(III)인산염을 대부분 환원된 상태인 Fe(II)로 유지하거나 Fe(III)을

Fe(II)로 환원시키기 때문이다.

- [0046] 상기 리튬인산철 분말과 외부 도전재를 혼합 소성하는 단계는 불활성 또는 환원 분위기에서 400~1,000 °C 범위에서 수행 되는 것이 바람직하며, 10분 내지 20 시간 이내 동안 소성을 진행하여 결정성 및 불순물 함유량이 제어된 상기 외부 도전재를 포함하는 리튬인산철을 제조할 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 외부 도전재는 카본블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케트젠 블랙, 볼칸(Vulcan) XC-72 및 슈퍼-P일 수 있다. 또한 상기 외부 도전재는 상기 철전구체 또는 철인산염을 환원된 상태로 유지시키는 역할을 할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 상기 외부 도전재는 상기 리튬인산철 분말의 총 중량을 100으로 하여, 2 내지 50 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 이때, 상기 외부 도전재의 함량이 2 중량% 미만일 경우 양극 활물질의 안전성 및 전지 수명이 저하되는 문제점을 가지며, 50 중량% 초과일 경우, 에너지 밀도와 탭 밀도가 저하되는 문제점을 가지므로 바람직하지 않다.
- [0049] 또한 본 발명에 따른 상기 리튬인산철은 상기 a) 단계에서 Li와 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 리튬인산염과 수용성 철(II) 전구체; Li와 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 리튬인산염과 수용성 철(III) 전구체; 또는 Fe(III)과 P의 소스로서 수용성 복합 전구체인 철(III)인산염; 과 수용성 리튬 전구체를 사용함으로써 상기 세 가지 경우에서 얻어지는 LiFePO_4 의 몰비(Li:Fe:PO₄ = 1:1:1)에 대한 조성적인 편차를 줄일 수 있어, 상기 몰비의 정확도를 높일 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0051] (실시예1)
- [0052] LiH_2PO_4 와 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1 비율로 증류수에 투입하여 0.5M로 수용액을 제조하고, 내부 도전재인 글루코스를 0.125M 첨가하여 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 전구체 수용액을 초음파 분무장치를 이용하여 리튬인산철 분말을 제조하였다. 이때 반응기 내부 온도는 900 °C이고, Fe(II)의 Fe(III)으로의 산화를 방지하기 위해 이송 기체는 2% 수소/질소 혼합기체를 사용하였고 20L/min으로 흘려주었다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였고, 반응이 일어나는 석영관의 길이 1000 mm, 내경 50 mm인 석영관을 사용하였다. 상기 리튬인산철 분말에 외부 도전재인 Ketjen black을 상기 리튬인산철 분말의 총 중량 대비 8 중량%로 첨가하여 에탄올에 침지한 상태에서 24시간 동안 습식 Ball milling을 수행하였다. 상기 습식 Ball milling 후 균일하게 섞인 용액을 원심분리를 통해 상등액을 제거 한 후 60 °C에서 5~6 시간 동안 tube furnace를 이용하여 2% 수소/질소 혼합기체 분위기에서 건조하였다. 상기 건조 후 얻은 리튬인산철 분말은 tube furnace를 이용하여 2% 수소/질소 혼합기체 분위기에서 750 °C, 12 시간 동안 소성하여 리튬인산철을 수득하였다.
- [0053] 상기 리튬인산철, 도전재(Super-P) 및 결합재(PVdF(Kureha KF-1300, M.W 350,000, 10wt% binder solution))를 90 : 5 : 5(w/w/w)으로 포함하고, 상기 리튬인산철, 도전재(Super-P) 및 결합재(PVdF)의 총 중량 대비 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)를 3 중량%로 첨가 후 20분간 혼합하여 전극 슬러리를 제조하였다. 상기 전극 슬러리를 알루미늄 Foil에 덜어 Doctor Blade로 두께를 조절한 후 Casting하고, 알루미늄 Foil에 도포된 전극 슬러리를 130 °C 오븐에 60분 동안 건조하였다. 건조된 상기 전극을 Roll Press Machine을 이용해 Pressing 해준 후 12 mm로 Punching 하여 24시간 진공 건조하고, 이를 이용하여 Coin Half Cell을 제조하여 하기와 같은 전기화학적 평가를 실시하였다.
- [0054] (실시예2)
- [0055] 상기 철전구체를 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 으로 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법과 조건으로 리튬인산철 및 Coin Half Cell을 제조하여 하기와 같은 전기화학적 평가를 실시하였다.

- [0056] (실시예3)
- [0057] 상기 LiH_2PO_4 와 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 LiOH 와 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법과 조건으로 리튬인산철 및 Coin Half Cell을 제조하여 하기와 같은 전기화학적 평가를 실시하였다.
- [0058] (비교예 1)
- [0059] 상용화된 LiFePO_4 를 양극 활물질로 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 Coin Half Cell을 제조하여 하기와 같은 전기화학적 평가를 실시하였다.
- [0060] 본 발명에서 실시한 전기화학적 평가는 다음과 같다.
- [0061] ① X-Ray 회절 분석
- [0062] 제조된 분말의 결정구조를 분석하기 위해 X-Ray Diffractometer(XRD, Rigaku, DMAX-2500 PC)를 이용하였다.
- [0063] 도 1은 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 실시예 1 내지 3에 개시한 분무 열분해법을 이용하여 제조된 LiFePO_4 분말의 XRD 패턴은 비교예 1의 상용화된 LiFePO_4 의 XRD 패턴은 동일하였으며 적절한 소성 온도에서 불순물 피크가 없는 순수한 단일상의 LiFePO_4 입자를 수득하였음을 확인할 수 있었다(실시예 1(a), 실시예 2(b), 실시예 3(c) 및 비교예 1(d)).
- [0064] ② Scanning Electron Microscopy(SEM) 분석
- [0065] 형광체 입자의 입자 크기와 형상을 관찰하기 위해 SEM(JEOL-JSM 6390)분석기기로 측정하였다.
- [0066] 그 결과, 실시예 1에 의해 제조된 LiFePO_4 는 약 100~300nm의 큰 입자 결정과 큰 입자 사이에 분산된 형태의 작은 입자(약 50~70nm)로 구성되어 있으며 LiFePO_4 결정 사이 사이에 Ketjen black이 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도2 참조).
- [0067] 또한 실시예 2에 의해 제조된 LiFePO_4 는 약 1 μm 의 큰 입자 LiFePO_4 결정 사이에 Ketjen black이 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도3 참조).
- [0068] 실시예 3에 의해 제조된 LiFePO_4 는 SEM 사진이다. 실시예 3에 의해 제조된 LiFePO_4 는 약 1 μm 의 큰 입자 LiFePO_4 결정 사이에 Ketjen black이 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도4 참조).
- [0069] 비교예 1의 SEM 사진이다. 상용화된 LiFePO_4 의 입자의 형태는 약 100~300nm의 큰 입자 결정과 큰 입자 사이에 분산된 형태의 작은 입자(약 50~70nm)로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도5 참조).
- [0070] ③ 전지의 전기화학적 평가
- [0071] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬인산철을 포함하는 Coin Half Cell은 10시간 열 처리 후 전기화학적 평가를 실시하였다(표1 및 도6 내지 도8 참조).

표 1

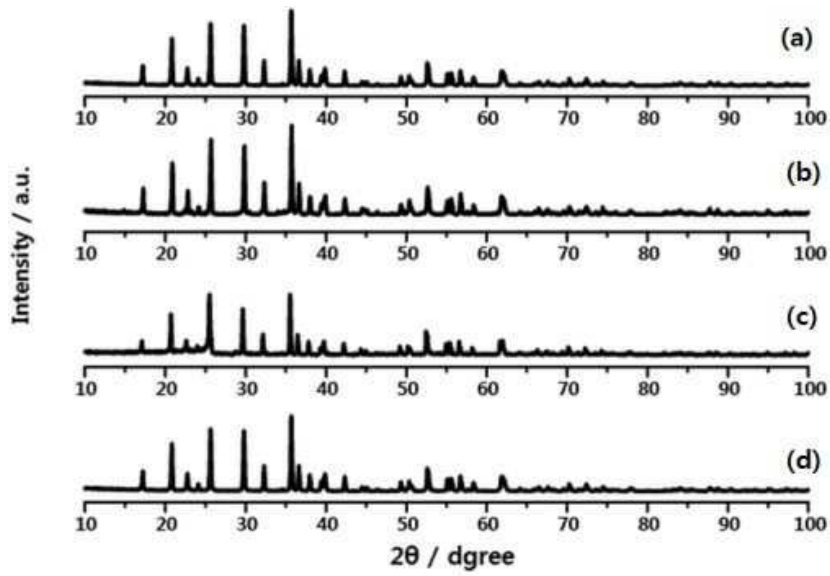
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
전극의 두께(μm)	38	36	37	37
전극의 밀도(g/cm^3)	1.58	1.57	1.59	1.56
초기 충 방전 효율(%)	86.8	75.2	81.3	72.9
구현율(%)	90.6	96.7	98.2	89.2

- [0072]
- [0073] 그 결과, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 의해 제조된 Coin Half cell의 충·방전 곡선을 확인하였다. 상기 실

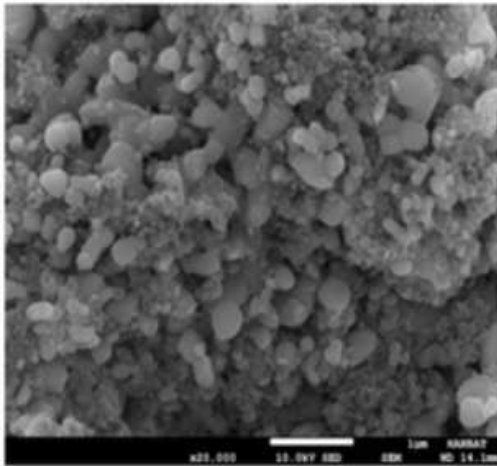
시에 1, 2, 3 및 비교예 1에 의해 제조된 Coin Half cell의 방전 용량이 동등 이상인 것으로 확인되었으며, 상기 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 Coin Half cell의 초기 충·방전 효율이 비교예1과 비교하여 우수함을 알 수 있었으며, 수명특성 또한 우수함을 확인 할 수 있었다.

도면

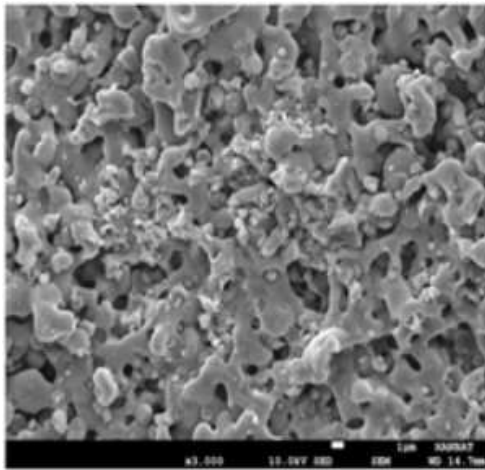
도면1



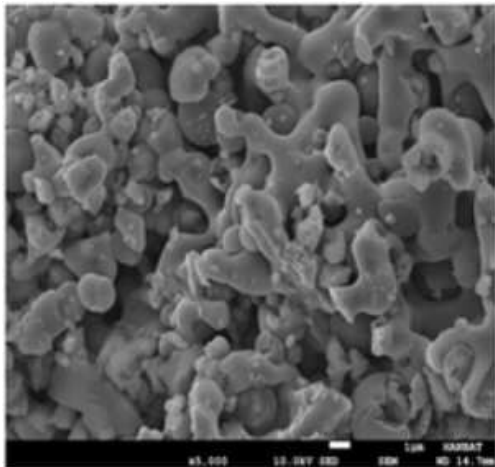
도면2



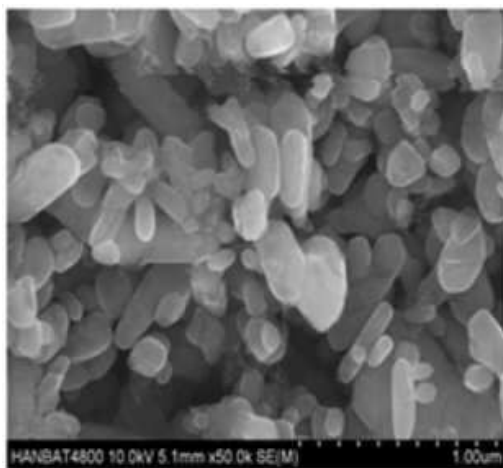
도면3



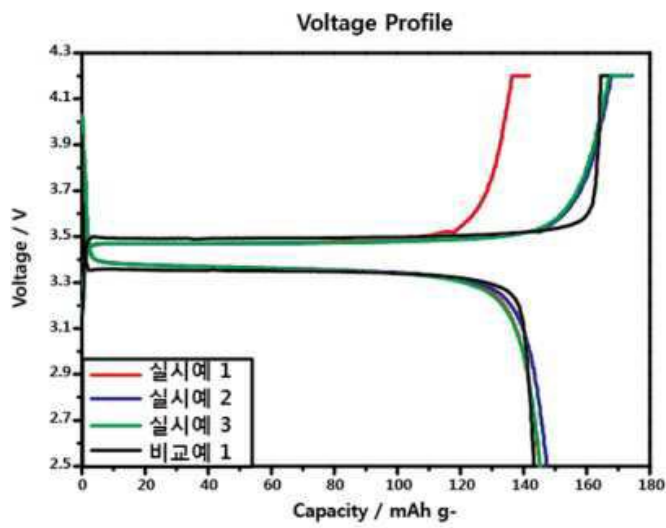
도면4



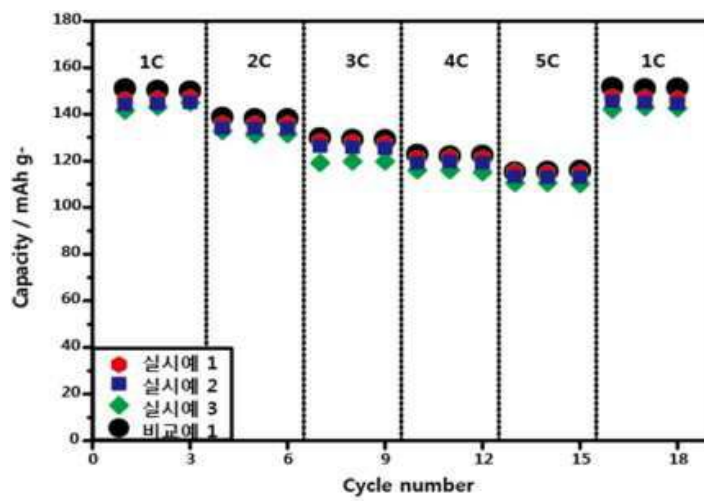
도면5



도면6



도면7



도면8

