(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월02일
(11) 등록번호 10-1280673
(24) 등록일자 2013년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
(21) 출원번호 10-2006-7014689
(22) 출원일자(국제) 2004년12월22일
심사청구일자 2009년12월21일
(85) 번역문제출일자 2006년07월21일
(65) 공개번호 10-2007-0019972
(43) 공개일자 2007년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2004/002182
(87) 국제공개번호 WO 2005/062404
국제공개일자 2005년07월07일
(30) 우선권주장
60/531,606 2003년12월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000036230 A

(73) 특허권자
유니버시떼 드 몬트리얼
캐나다 퀘백 에이치3티 1제이4, 몬트리얼, 에두아르드-몽쁘띠 2900
포스테크 리디움 인코포레이션
캐나다 퀘벡 제이5알 6엑스1 꽁디악 아브뉘 리베흐떼 280
상트르 나쇼날 드 라 르세르쉬 시앙티피끄
프랑스 에프-75794 파리 뤼 미셸-앙쥬 3
(72) 발명자
고티에 로렌트
캐나다 퀘벡 에이치2제이 2케이9 몬트리올 세인트-데니스 2-4276
코티에 미셸
캐나다 퀘벡 제이5알 1이6 라 플레리 세인트-이그나스 237
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최광호

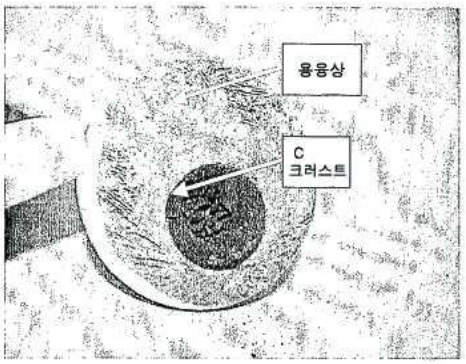
전체 청구항 수 : 총 49 항 심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 **전기활성 삽입 화합물의 제조 방법 및 이로부터 얻은 전극물질**

(57) 요 약

본 발명은 적어도 부분적으로 리튬화된 전이금속 산소음이온계 리튬 이온 가역성 전극 물질을 제조하는 방법에 관한 것으로, 이 방법은 전술한 리튬 이온 가역성 전극 물질의 전구체를 제공하고, 상기 전구체를 가열한 다음, 이를, 산소음이온 함유 액상을 포함하는 용융물이 생성되는데 충분한 온도에서 용융시킨 후, 상기 용융물을 응고가 유발되는 조건 하에서 냉각한 다음, 리튬 전지에 사용되는 가역성 리튬 이온 탈삽입/삽입 사이클이 가능한 고체 전극을 얻는 단계를 포함하여 이루어진다. 본 발명은 또한 상기 방법으로부터 얻은, 리튬화되거나 부분적으로 리튬화된 산소음이온계 리튬 이온 가역성 전극 물질에 관한 것이기도 하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

라보에 도날드

캐나다 퀘벡 에이치4이 1피2 몬트리올 레프론 1646

미쇼 크리스토프

캐나다 퀘벡 에이치2티 2지9 몬트리올 애비뉴 에스 프라나드 5717

라비 나탈리

캐나다 퀘벡 에이치2엘 4에이5 몬트리올 아파트 16 세인트-허버트3860

특허청구의 범위

청구항 1

리튬화된 전이금속 산소음이온계 리튬 이온 가역성 전극 물질의 제조방법으로서:

상기 리튬 이온 가역성 전극 물질의 전구체를 제공하는 단계;

상기 전구체를 가열하는 단계;

리튬화된 전이금속 산소음이온을 함유하는 액체를 생산하는 온도에서 상기 전구체를 용융시키는 단계; 및

상기 리튬화된 전이금속 산소음이온계 리튬이온 가역성 전극물질을 응고시키도록 상기 액체를 냉각시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전구체가 용융될 때 인산염을 함유한 액체를 제공하도록 선택되고, 상기 액체는 리튬화된 전이금속 인산염계 리튬이온 가역성 전극물질을 냉각할 때 제공될 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 전구체가 이미 합성된 리튬화된 전이금속 인산염 전극 물질, 리튬화된 전이금속 인산염 미네랄, 및 리튬화된 전이금속 인산염계 전극 물질을 제공할 수 있는 화학 반응물들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 혼합물이 리튬화된 전이금속 인산염계 물질에 대해 부가 또는 치환을 가하는 화학 원소를 부가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 혼합물이 H_3PO_4, P_2O_5, 암모늄 또는 리튬의 일 또는 이수소인산염, Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiCl 및 LiF로 이루어진 군에서 선택되고, 전이금속의 경우, 상기 혼합물은 철의 경우의 Fe^0, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe_3(PO_4)_3$, $FePO_4$ 및 이들의 혼합물을 비롯해 산화상태가 2, 3, 또는 4인 금속산화물이나 금속인산염을 포함하며; 상기 화학 반응물을 가열 단계에 앞서 화학적으로 접촉시키거나 조합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 용융 단계는 액상-액상 또는 액상-고상 분리를 제공하는 조건 하에서 수행되는 것이고, 여기서 상기 인산염 함유 액체는 C 분말, Fe_xP, 미반응 고체 또는 기타 비혼화성 고상 또는 액상을 포함한 모든 잔류 불순물로부터 분리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 포뮬러가 $AB(XO_4)Z$인 리튬화된 전극 물질을 제조하기 위한 것을 특징으로 하는 방법:

식 중, A는 리튬이고 A 금속의 20% 미만의 범위 내에서 다른 알칼리 금속으로 치환될 수 있고, %는 A 금속의 원자량에 대한 다른 알칼리 금속의 원자량의 비율이다.

B는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 산화가가 +2인 레독스 전이금속으로서, 산화도 +1 내지 +5에서 산화시 1종 이상의 부가적인 금속으로 치환될 수 있으며, 0을 포함, 주요 +2 레독스 금속의 35% 미만을 나타내고, %는 +2 레독스 금속의 원자량에 대한 다른 부가적인 금속의 원자량의 비율이다.

XO_4는 어떠한 산소음이온이든 무방하며, 여기서 X는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다.

Z는 0을 포함하여, XO_4 산소음이온의 35% 미만을 나타내는 플루오라이드, 히드록사이드, 또는 클로라이드 음이온

이고, %는 XO_4의 원자량에 대한 Z의 원자량의 비율이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 리튬화된 전극 물질이 정렬형 또는 변형 감람석 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 리튬화된 전극 물질이 인산염계 전극 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 인산염계 전극 물질의 포뮬러가 $LiFePO_4$인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 인산염계 전극 물질의 포뮬러가 $Li(Fe_x-Mn_{1-x})PO_4$이고, 여기서 $1>x\geq0$인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 포뮬러가 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(XO_4)_3$인 리튬화된 전극 물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

여기서, $0\leq x<3$, $0\leq y\leq2$이고, M' 및 M"은 서로 같거나 다른 금속으로서 레독스 전이금속을 포함하며; XO_4는 PO_4를 나타내며, 치환되지 않거나 산소음이온으로 치환된 것으로서, X는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다.

청구항 13

제1항에 있어서, 리튬화된 전이금속 산소음이온계 리튬이온 가역성 전극물질을 순수한 형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 리튬화된 전이금속 산소음이온계 리튬이온 가역성 전극물질을 치환되거나 도핑된 형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제3항에 있어서, 상기 화학 반응물들의 혼합물이 탄소상 화합물, 금속 철 또는 이들이 혼합물을 비롯한 환원제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 탄소상 화합물이 C인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 전구체가 상기 리튬화된 전이금속 산소음이온계 전극물질을 제공할 수 있는 화학적 반응물들의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물은 부가적인 치환 원소, 화학 첨가제 또는 환원제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 화학적 반응물들 사이에 합성 반응을 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 전구체를 가열하거나 용융할 때, 또는 가열과 용융을 동시에 할 때 전구체를 화학적으로

반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제2항에 있어서, 용융 단계는 리튬화된 전이 금속 인산염 전극 물질의 용융점과 이 용융점보다 300℃ 높은 온도 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제2항에 있어서, 용융 단계는 리튬화된 전이 금속 인산염 전극 물질의 용융점과 이 용융점보다 150℃ 높은 온도 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 합성반응이 상기 가열이나 용융이 일어나는 동안, 또는 가열과 용융이 동시에 일어나는 동안 상기 화학적 반응물들과 환원성 분위기를 반응시켜 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제1항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 가열, 용융 또는 냉각 단계가 비반응성 분위기 또는 환원성 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 가열 및 용융 단계가 환원성 분위기 하에서 수행되며, 상기 분위기는 CO, H_2, NH_3, 기체나 증기 형태의 탄소생성물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 환원 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제1항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 가열 및 용융 단계가 불활성 또는 비반응성 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 가열 및 용융 단계가 탄소 또는 고상, 액상 또는 가스상의 탄소상 물질의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 가열 및 용융 단계가 주변 공기 하에서 작동되는 인클로져 내에서 탄소 존재 하에 수행되며, 여기서 상기 주변 공기 중의 탄소의 존재량은 산화 분위기를 방지하는데 충분한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 인클로져는 주변 공기 하에서 덮개와 함께 작동되는 것으로서 흑연이나 흑연-실리콘 도가니로 제작된 것이며, 여기서 상기 주변 공기 중의 탄소의 존재량은 산화 분위기를 방지하는 양인 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 액상이 기본적으로 용융된 인산염상이고;

상기 전극 전구체는 리튬화된 합성 전이금속 인산염계 전극 물질, 인산염계 미네랄, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 냉각 단계가 상기 전극 물질을 결정화시킬 수 있는 조건

하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 전구체가 상기 액상에 가용성인 치환 원소나 도핑 첨가제를 함유하고, 상기 치환 원소나 도핑 첨가제가 냉각 및 응고시 응고된 전극물질에 가용성이거나 불용성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 전구체는 산화물, 할로겐화물, 산소음이온, 유기금속 화합물 또는 이들의 혼합물로서 도입되는 금속 및 음이온을 포함하는 도핑 첨가제 또는 치환 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 냉각 단계는, 결정 구조 또는 미세분산된 분리상에 결함, 침투제가 포함된 결정 구조의 조절적 성장을 가능케 해주거나 또는 전극 물질이 Li 이온 가역성 전극으로 사용될 경우 전자 전도성 또는 Li 이온 확산성에 기여하지 않도록, 리튬화된 전이금속 인산염상의 열처리를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

제31항에 있어서, 상기 냉각 단계는 상기 전극 물질이 Li 이온 가역성 전극으로서 사용될 경우 전자 전도성 또는 Li 이온 확산성에 기여하는, 구조적으로 통합된 도핑, 치환 및 부가 원소를 함유하는 결정성 구조를 갖는 전극 물질을 급냉시킬 수 있는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 상기 도핑 첨가제가 산화물, 옥소 음이온, 옥소 할로겐화물, 할로겐화물, 유기금속 또는 그의 혼합물로서 도입되는 몰리브덴을 포함하여, 상기 몰리브덴은 리튬화 전이금속 인산염의 구조 중에 존재하거나, 또는 결정 알갱이 외부에 별도의 몰리브덴이 풍부한 상으로서 존재하거나, 또는 두가지 모두의 형태로 존재하며 Li 이온 가역성 전극으로서 전극 물질의 성능에 기여하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36

제34항에 있어서, 상기 도핑 첨가제가 산화물, 옥소 음이온, 옥소 할로겐화물, 할로겐화물, 유기금속 또는 그의 혼합물로서 도입되는 몰리브덴을 포함하여, 상기 몰리브덴은 리튬화 전이금속 인산염의 구조 중에 존재하거나, 또는 결정 알갱이 외부에 별도의 몰리브덴이 풍부한 상으로서 존재하거나, 또는 두가지 모두의 형태로 존재하며 Li 이온 가역성 전극으로서 전극 물질의 성능에 기여하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

제35항에 있어서, 상기 몰리브덴이 0.1 내지 10%의 농도로 존재하고, 상기 %는 리튬화 전이금속 인산염 상에 존재하는 다른 모든 전이금속에 대한 몰리브덴의 원자량의 비율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

제36항에 있어서, 상기 몰리브덴이 0.1 내지 10%의 농도로 존재하고, 상기 %는 리튬화 전이금속 인산염 상에 존재하는 다른 모든 전이금속에 대한 몰리브덴의 원자량의 비율인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

제28항에 있어서, 상기 가열 및 용융 단계는 동일 소재의 덮개를 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

제28항에 있어서, 흑연 또는 실리콘 흑연은 동일 소재의 덮개를 가지며, 가열 단계와 용융 단계가 진행되는 동안 주변 공기 중에 도가니와 덮개를 위치시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 냉각 단계에서 (a) 리튬화된 전이금속 산소음이온을 함유한 액체, (b) 상기 응고된 전극물질, 또는 (c) (a)와 (b) 둘다를 (i) 공기중에 짧게 노출시키거나, (ii) 물이나 오일에서 급냉시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 고체 전극 물질을 소립자상의 소집괴나 분말상으로 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 고체 전극 물질을 분쇄, 마쇄, 분무화, 제트 밀링, 기계융합, 시빙 또는 분류에 의해 소립자상 소집괴 또는 분말상이 되도록 분쇄하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 44

제42항에 있어서, 개별적인 평균 입자 크기는 20 나노미터 내지 5 마이크론이고 집괴의 평균 입자 크기는 100 나노미터 내지 15 마이크론인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 45

제44항에 있어서, 리튬 이온 가역성 전극 성능을 최적화시키기 위해, C를 화학적으로나 기계적으로 도포하여 개별적인 입자 또는 집괴를 외부 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 46

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 방법이 뱃치에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 47

삭제

청구항 48

제1항 내지 제22항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 방법이 연속식 공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

제42항에 있어서, 상기 고체 전극 물질이 개별적인 평균 입자 크기가 20 나노미터 내지 5 마이크론이고 집괴의 평균 입자 크기가 100 나노미터 내지 15 마이크론인 분말로 분쇄되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 60

제59항에 있어서, C를 화학적으로나 기계적으로 도포하여 개별적인 입자나 집괴를 외부 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전지에 응용되는 전이금속 인산염계 전기활성 화합물의 제조 방법 및 $LiFePO_4$ 및 비화학양론형 또는 도핑형 $LiFePO_4$ 및 리튬 전지에 이용되는 아날로그 인산염과 같은, 상기 방법에 의해 만들어지는 물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 전지용 전이금속 인산염계 전극 물질 및 이들의 합성

[0003] 굿이너프(Goodenough)가 리튬 및 리튬 이온 전지에 이용되는 리튬 이온 가역성 인산철계 전극의 가치에 주목한 이래 (J. Electrochemical Society, 144권 4호 1188-1194 페이지 및 미국특허 제5,910,382 B1호; 6,391,493 B1호 및 6,514,640 B1호), 정렬형(ordred) 감람석, 변형 감람석 또는 능면정계 나시콘(rhombohedral Nasicon) 구조 및 철 이외의 전이금속을 함유하는 기타 화학적 유사체의 리튬화 인산철의 합성 방법이 몇몇 연구진들에 의해 개발되었다.

[0004] 이제까지 전지 분야에서 사용되기 위해, 전기화학적으로 활성적인 인산염계 전극의 제조 방법에 관한 해당 기술 분야에서 설명되어 온 대부분의 방법과 물질은 리튬과 잘 혼합된 철$^{+2}$ 전구체 및 인산염 함유 화학물질 간의 고상 반응에 기초한 것으로 이들은 단독으로 또는 조합되어 사용되고 있다. 철$^{+2}$ 옥살산염과 아세트산염은 보다 고수준, 예컨대 Fe^{+3}으로의 전이금속 산화를 막기 위해 불활성 또는 부분적으로 환원적인 분위기 하에서 수행되는 합성공정시 출발 물질로서 보다 흔히 이용되고 있다 (Sony PCT WO 00/60680A1호 및 Sony PCT WO 00/60679 A1호 참조). 전기화학적 성능이 개선된 $LiFePO_4$ 활성 캐소드 물질 역시 물질 합성시 유기 전구체로서 도입된 C를 이용하여 얻어졌다 (캐나다 특허출원 제 2,307,119호, 2000년 10월 30일 공개). $LiFePO_4$에 탄소 분말을 첨가하거나 C-코팅을 가하면, 주변 온도에서 순수한 $LiFePO_4$의 경우 대개 10^{-9} - 10^{-10} Scm^{-1}의 범위로 분말 전자 전도성이 증가한다. 이보다 최근, Fe_2O_3 또는 $FePO_4$와 같은 Fe^{+3} 전구체로부터 얻어진 $LiFePO_4$의 고상 합성법이 설명된 바 있다. 이러한 합성법은 환원 가스 또는 전구체를 이용하거나 (WO 0227824호로 공개된 PCT/CA2001/001350 및 WO 02/27823으로 공개ehls PCT/CA2001/001349) 혼합된 원료 화학물질을 분산형 C 분말을 이용하여 직접 환원시킴으로써 수행된다 (Valence PCT WO 01/54212 A1).

[0005] 이들 고상 합성 반응법은 합성 및/또는 고상에서의 입자 성장이 비교적 느린 확산 계수에 의해 특징지어지기 때문에, 비교적 긴 반응 시간 (수시간)과 반응물들의 밀접한 기계적 분산을 필요로 한다. 뿐만 아니라, 최종 전극 물질의 입자 크기, 성장 및 입자 크기 분포는 화학 전구체 입자 크기 측면, 또는 반응 물질 상에 분산되거나 코팅된 탄소의 존재로 인해 부분적으로 억압받는, 반응-소결 공정 관점에서 조절하기 어렵다.

[0006] 순수한 또는 도핑된 $LiFePO_4$를 고체 상태 및 고온, 예컨대 850℃에서와 같은 고온에서 성장시키고자 한 최근의 시도 결과, 철 인화물의 불순물 및 원소 C와 밀접히 혼합됨으로 해서, 고유의 전도성 평가가 어려운, 20 마이크론 단일 입자 크기의 인산철이 얻어졌다 (Electrochemical and Solid-State Letters, 6(12), A278-A282, 2003).

[0007] 도핑된 $LiFePO_4$ 또는 부분 치환형 $LiFePO_4$ 및 전이금속 인산염계 유사체를 제조하려는 이전에 입증된 어떠한 합성 공정도 직접 용융상태상 공정, 즉, 액상, 인산염 함유상을 이용하여 합성하고, 도핑하거나 단순 용융시켜 전기화학적으로 활성적인 리튬화 또는 부분적으로 리튬화된 전이금속 인산염계 전극 물질, 특히 철, 망간, 또는 이들의 혼합물로 된 인산염계 물질을 용융/냉각 공정의 결과 농축형 (dense form)으로 제조하고, 필요에 따라, 한가지 이상의 합성, 도핑 또는 부분적 치환 단계를 포함하는, 집적 용융상태상 공정에 이르지는 못하였다.

[0008] 실제로, 전극 물질로서 사용되기 위해 인산염에 가해지는 대부분의 공지 합성 공정은 고체 상태에서의 급속한 입자 성장을 피하고, 지나치게 높은 온도에서의 전구체 화학물질의 환원 조건하에서 인산철의 부분적 분해 또는 비가역적인 분해를 회피하기 위해 저온에서 수행되는 것이 권장되어 왔다.

[0009] 용융 공정에 의한 금속 인산염의 제조

[0010] 무기 인산염, 피로인산염 또는 오산화인은 철 산화물과 기타 산화물과 함께, 유리화에 의해, 알칼리 및 알칼리토 방사능 원소와 같은 유독성 금속 폐기물을 용융 및 안정화시키는데 이용되어 왔지만 (미국 특허 제5,750,824호), 1100-1200℃ 범위의 온도에서 얻어진 용융물의 화학적 조성은 존재하는 Fe^{+2}와 Fe^{+3}의 두가지 모두에 대해 가변적이다. 그 목적은 본래 안정한 유리상 조성물을 얻는 것이었지, 전기화학적 활성에 적합한, 즉 고가역성 리튬 이온 삽입-탈삽입이 가능한 특정 포뮬레이션이나 구조를 얻는데 있는 것은 아니었다.

[0011] 저온, 예컨대 800℃에서 산화나트륨-오산화인 용융물에서 관찰되는 제이철-제일철 또는 Mn^{+2}-Mn^{+3} 비율에 대한 부가적인 설명은 Physics and Chemistry of Glasses (1974), 15(5), 113-5에서도 찾아볼 수 있다. (***Ferric-ferrous ratio in sodium oxide-phosphorus pentoxide melts*** (산화나트륨-오산화인 용융물 중에서의 제이철-제일철 비율. *Yokokawa AToshio; Tamura, Seiichi; Sato, Seichi; Niwa Kichizo. Dep. Chem. Hokkaido Univ., Sapporo, Japan. Physics and Chemistry of Glasses (1974), 15(5), 113-15.*)

[0012] X-선 회절 연구를 위해, 리튬 피로인산염을 함유하는 LiCl-KCl계 용융물로부터 공기 중에서 $LiCoPO_4$ 결정을 성장시키는 것에 관한 러시아 간행물도 있지만, 이 문헌에서는 리튬 이온 전지에서 사용하기 위해 공기민감성 철을 함유하는 전기화학적으로 활성적인 리튬 이온 삽입 인산염 캐소드를 제조하는 공정에 용융물을 사용한다는 것에 관한 언급이나 암시는 전혀 찾아볼 수 없다. **Synthesis and x-ray diffraction study of the lithium cobald double orthophosphate $LiCoPO_4$** (리튬 코발트 이중 오르토인산염 $LiCoPO_4$의 합성 및 x-선 회절 연구). *Apinitis, S.; Sedmalis, U. Rizh. Tekhnol. Univ., Riga, USSR. Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Kimijas Serija (1990). (3), 283-4.*

[0013] $Li_3Fe_2(PO_4)_3$의 식을 갖는 인산제이철을 비롯하여, 수퍼이온성 전도체로서 사용되기 위한 M^{+3} (이소원자가 및 헤테로원자가 양이온을 포함한다) 인산염의 용융물로부터의 결정 성장을 설명하는 또 다른 러시아 연구진의 연구 결과도 있다. 그러나, 이 문헌에서도 이러한 물질이 전극 물질로서 전기화학적으로 활성적일 수 있음은 전혀 언급되거나 심지어 암시조차 되지 않았고, 뿐만 아니라, 이소원자가 금속을 비롯한 이러한 포뮬레이션은 이러한 용도에 채택되지조차 않았다. 또한, 이러한 인산염 함유 물질은 완전히 산화되어 방전 상태에서 일반적으로 조립되는 리튬 이온 전지에서는 전혀 쓸모가 없다 (물질 합성 후 전극에 존재하는 가역성 리튬 이온 및 낮은 산화 상태의 전이금속). ***Synthesis and growth of superionic conductor crystals*** (수퍼이온성 전도체 결정) *$Li_3M_2(PO_4)_3$ (M=Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}). Bykov, A. B.; Demyanets, L.N.; Doronin, S.N.; Ivanov-Shitz, A.K.; Mel'nikov, O.K.; Timofeeva, V.A.; Sevast'yanov, B.K.; Chirkin, A.P. Inst. Kristallogr., USSR. Kristallografiya (1987), 32(6). 1515-19.*

[0014] 리튬 전지, 특히 리튬 이온 전지에 사용되기에 최적화된 전기화학적 특성을 갖는 고체 캐소드 물질을 얻기 위해, 용융 상태로 인산염 캐소드 포뮬레이션을 제조하여 냉각시키는 간단하고도 신속한 공정을 이용하여 리튬화 인산염 전극을 제조하는 방법은 전술한 어떠한 종래 기술에서도 교시된 바 없다 (방전 또는 부분 방전 상태에서의 합성). 실제로, 인산염계 캐소드 물질에 대한 종래 기술에 의하면, 전기화학적으로 우수한 활성 포뮬레이션과 화학양론, 예컨대; 850-950℃ 보다 높은 온도에서 철 또는 기타 금속 인산염이 산화물 및 P_2O_5 또는 철인화물로 단순 열분해되거나, Fe^0로의 철의 완전한 산화를 회피하는 한편, 최적의 전기화학적 활성과 적절한 입자 크기를 갖는 $LiFePO_4$ 포뮬레이션을 얻기 위해서는 가능한 한 저온이 유리한 것으로 되어 있다. 실제로, 전기화학적으로 활성적인 것은 차치하고라도, 순수한 리튬화 인산염을 부분적으로 또는 완전한 분해 없이 용융한다는 것은 기대되지도 않았거니와 설명된 바도 없었다; 화학적 합성과 인산염 캐소드 포뮬레이션 용융물을 조합한 공정에 관한 기재가 없음은 물론이다.

발명의 상세한 설명

[0015] 순수하고, 부분적으로 치환되거나 도핑된 리튬화 전이금속 인산염 캐소드의 새로운 제조 방법

[0016] 본 발명은 용융상, 바람직하게는 용융 인산염 함유 액상의 사용에 기반하는,리튬화 또는 부분적으로 리튬화된 전이금속 산소음이온계(oxyanion), 예컨대 인산염계 전극 물질을 제조하기 위한 새로운 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 리튬 이온 가역성 전극 물질의 전구체를 제공하는 단계, 상기 전극 물질 전구체를 가열하는 단계, 이를 액상을 함유하는 인산염과 같은 산소음이온을 함유하는 용융물이 생산되는데 충분한 온도에서 용융시키는 단계, 및 상기 용융물을 그의 응고가 유발되어 리튬 전지용의 가역성 리튬 이온 삽입/탈삽입 사이클이 가능한 고체 전극 물질을 얻는 조건 하에서 냉각시키는 단계를 포함하여 이루어진다. 바람직한 구체예에서, 본 발명의 방법은 전구체의 가열 및/또는 용융 단계시 이 전구체를 화학적으로 반응시키는 것을 포함할 수도 있다.

[0017] 본 발명의 상세한 설명과 특허청구범위에서, 전구체라는 용어는 기합성된, 적어도 부분적으로 리튬화된 전이금속 산소음이온, 바람직하게는 인산염, 전극 물질 또는 천연 발생적인 리튬화 전이금속 산소음이온, 바람직하게는 인산염 미네랄, 예컨대 트리필라이트를 의미하는 것으로서, 반응시, 적어도 부분적으로 리튬화된 전이금속 산소음이온, 예컨대 올바른 포뮬레이션의 인산염계 전극 물질을 제조하는데 필요한 모든 화학 원소들을 함유하는 화학 반응물들의 혼합물, 또는 목적하는 명목상 포뮬러를 갖는 것이다. 이 혼합물은 C 또는 기타 탄소계 화학물질 또는 금속 철, 또는 이들의 혼합물과 같은 기타의 금속 및 비금속 원소 첨가물 또는 환원제 화학물질을 함유할 수도 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 용융된 인산염을 함유하는 상이 얻어지는 온도는, C 또는 가스와 같은 환원성 화학물질의 존재 하에 반응물 또는 최종 생성물의 열분해나 추가 환원을 제한하기 위해, 리튬화된 전이금속 인산염 물질의 융점과 300℃ 이상 사이, 더욱 바람직하게는 그 온도보다 150℃를 넘지 않는 온도 사이이다. 최종 생성물의 융점 이상으로 온도를 한정할 경우 얻어지는 또 다른 장점은 온도가 1200℃를 초과할 경우 발생하는 퍼니스 장비의 높은 단가와 에너지 비용을 절감한 수 있다는 것이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라, 용융 인산염상이 얻어지는 온도는 리튬화 전이금속 인산염 물질의 융점 보다 300℃ 높은 온도 내지 상기 융점보다 200℃ 낮은 온도, 더욱 바람직하게는 100℃ 낮은 온도로서, 이 경우 최종 리튬화 전이금속 인산염은 냉각시 용융물로부터 응고된다.

[0020] 본 발명에 따른 방법은 또한 명목상 포뮬러 $AB(XO_4)Z$의 리튬화 또는 부분적 리튬화 전이금속 산소음이온계 전극을 제조하는데도 이용될 수 있다.

[0021] 식 중,

[0022] A는 리튬이고 A 금속의 20% at. 미만의 범위 내에서 다른 알칼리 금속으로 부분적으로 치환될 수 있다.

[0023] B는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 산화가가 +2인 주요 레독스 전이금속으로서, 산화도 +1 내지 +5에서 산화시 1종 이상의 부가적인 금속에 의해 부분적으로 치환될 수 있으며, 0을 포함, 주요 +2 레독스 금속의 35% at. 미만을 나타낸다.

[0024] XO_4는 어떠한 산소음이온이든 무방하며, 여기서 X는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다.

[0025] Z는 0을 포함하여, XO_4 산소음이온의 35% at. 미만을 나타내는 플루오라이드, 히드록사이드, 또는 클로라이드 음

이온이다.

[0026] 전술한 전극 물질은 바람직하게는 인산염계인 것이 좋고 정렬된 또는 변형된 감람석 구조를 가질 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 방법은 또한 명목상 포뮬러 $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(XO_4)_3$으로 표시되는 전극 물질을 제조하는데도 이용될 수 있다. 여기서: $0 \leq x < 3$, $0 \leq y \leq 2$; M' 및 M"은 같거나 다른 금속이고, 이들 중 적어도 하나는 레독스 전이금속이다; XO는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다. 이 전극 물질은 능면정계 나시콘 구조의 특징을 갖는다는 장점이 있다.

[0028] 본 발명의 상세한 설명과 특허청구의 범위에서, "명목상 포뮬러"란, 화학적 분석 및 일반적인 XRD 회전에 의해 입증되는 바와 같이, 원자종의 상대 비율이 0.1% 내지 5% 정도로, 보다 일반적으로는 0.5% 내지 2%로 살짝 변할 수 있다는 사실을 가리키는 것이다.

[0029] 본 발명에 따른 방법은 전기를 전도할 수 있고, 명목상 포뮬러가 $Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$ (여기서 $1 \geq x \geq 0$임)인 인산염계 전극 물질을 제조하는데도 이용될 수 있다.

[0030] 일반적으로, 본 발명의 방법과 물질은 미국특허 제5,910,382호; 미국특허 제6,514,640 B1호, 미국특허 제6,391,493B1호; EP 0 931 361 B1호, EP 1 339 119 호 및 WO 2003/069 701호에 설명된 바와 같이 전술한 특허 및 특허출원 (그러나 이들로 한정되지 않음)에서 논의된 대부분의 전이금속 인산염계 전극 물질을 제조하는데 이용될 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 방법에 의해, 부분적으로 비화학양론적인 명목상 포뮬러를 가지며, 전이금속 또는 산소음이온의 고체 용액을 제공하거나, 개선된 전자 전도성 및 임의로 개선된 이온-확산 특성을 갖는 약하게 도핑된 명목상 포뮬러를 갖는, 리튬화 또는 부분적으로 리튬화된 전이금속 인산염계 전극 물질을 제공할 수 있다. 본 발명의 상세한 설명 및 특허청구의 범위에서 '개선된 전자 전도성"이라 함은 $LiFePO_4$의 경우, 전자 전도성 첨가제 또는 SEM 관찰 (이 경우 어떠한 C 또는 기타 전기적으로 전도성인 코팅 첨가제를 사용함이 없이, 예컨대 전자 전도성 첨가제 없이 순수한 화학양론적 $LiFePO_4$ 물질에 대해서는 달성 불가능한 SEM 관찰) 하에서 전하를 소산시킬 수 있는 인산염을 전혀 이용함이 없이 고상 합성 반응에 의해 얻어진 $LiFePO_4$의 전도성과 비교할 때, 그 강도가 한차수 이상 더 높게 전기를 전도할 수 있는, 캐소드 물질의 개선된 능력을 의미하는 것이다.

[0032] 본 발명은 리튬화 또는 부분적으로 리튬화된 전이금속 인산염계 전극 물질을 제조하는데 있어서, 용융상, 바람직하게는 인산염이 풍부한 용융상의 사용에 기초한 새로운 합성 방법을 제공하는 것으로, 여기서, 리튬화 또는 부분적으로 리튬화된 전이금속 인산염계 전극 포뮬레이션이 바람직한데, 이는 첫째, 이들이 방전 (리튬화) 상태에서 조립되는 리튬 전지에 적합하기 때문이고, 둘째로는 리튬화 (환원된) 전극 포뮬레이션은 소정의 인산염 결정 구조 뿐만 아니라 그에 대응하는 용융형태에도 보다 큰 열안정성을 부여해주기 때문이다.

[0033] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 용융상은 응고전 용융상태에서 적어도 캐소드 물질을 포함하며 가열 또는 용융 단계 동안 전구체를 화학적으로 반응시켜서 얻거나 또는 간단히 전구체를 용융시켜 얻어지는데, 후자의 경우 상기 전구체는 이미 적어도 부분적으로 리튬화된 전이금속 인산염계 캐소드 물질을 포함한다.

[0034] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 적어도 가열 및 용융 단계 동안 사용되는 분위기는 부분적으로 환원적인 분위기이다. 부분적으로 환원적인 분위기라 함은, 그 분위기가 CO, H_2, NH_3, HC 및 CO_2, N_2 및 기타 불활성 가스와 같은 가스를, 레독스 전이금속으로 하여금 고정된 산화 정도, 예컨대 $AB(XO_4)H$ 화합물의 경우 +2의 산화 정도를, 상기 레독스 전이금속을 금속 상태로 환원시키는데 충분히 환원적이지는 않은 정도로, 결과시키거나 유지시키도록 선택된 온도와 비율로 상기 가스들을 함유한다는 것을 의미한다. HC라 함은 가스상 또는 증기상의 탄화수소 또는 탄소상 생성물을 가리킨다.

[0035] 본 발명의 상세한 설명과 특허청구의 범위에서, "레독스 전이금속"이라는 용어는 전지 작업 동안 환원/산화에 의해 전극 물질로서 작용하기 위해, 0 보다 높은 하나 보다 많은 산화 상태를 가질 수 있는, 예컨대 Fe^{+2} 및 Fe^{+3}와 같은 전이금속을 의미한다.

[0036] 본 발명의 또 다른 구체예에서는, 불활성 또는 비반응성 분위기가 사용되며, 열조건 및 용융된 전이금속에 기초한 인산염상의 리튬만을 이용함으로써 레독스 전이금속을 그의 소망되는 산화 상태 ($LiFePo_4$의 경우 예컨대 Fe^{+2})에서 안정화시킨다.

[0037] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예는 전극 전구체를 가열, 필요에 따라 반응 및 용융, 임의로 반응시키는 단계 중 적어도 한 단계가 진행되는 동안 C 또는 고체, 액체 또는 기체 탄소상 물질이 존재한다는 특징을 갖는다. 상기 C는 화학적으로 불활성적인 것이거나 합성시 반응 생성물과 양립가능하여야 하며 (즉 반응성이 낮아야 함), 필요에 따라서는, 레독스 전이금속이 그의 산화 상태 +2를 유지하도록 또는 몇몇 경우 부분적으로 또는 완전히 환원가능한 레독스 전이금속을 그의 산화 상태 +2로 만들기 위해, 유입되는 산소 트레이스를 포집할 수 있어야 한다.

[0038] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예는 용융 단계 동안 1종 이상의 고상-액상 또는 액상-액상 분리가 일어남으로 해서, 용융된 액상 캐소드 물질과 비혼화성인 다른 상에 존재하는 C 분말, Fe_2P, 미반응 고체 또는 기타 비혼화성상의 고상 또는 액체 용융상을 비롯한 기타의 불순물로부터 용융된 캐소드 물질을 분리 및 정제할 수 있다는 특징을 갖는다. 또는, 본 발명은 용융상에 가용성인 불순물 또는 분해 산물을 냉각 및 결정화 단계에서 거부될 수 있는 냉각 단계 동안 분리 및 정제가 가능하다.

[0039] 본 발명의 방법에 따라 도핑 또는 치환 원소, 첨가제, 금속, 메탈로이드, 할로겐화물, 기타 착물 산소음이온 (XO_4) 및 산화물-산소음이온 ($O-XO_4$)계 (여기서 X는 비제한적으로 Si, V, S, Mo 및 Nb일 수 있다)은 가열, 및/또는 반응 단계 동안, 또는 바람직하게는 리튬화 전이금속 인산염계 전극 물질이 용융 상태에 있는 동안 캐소드 물질 포뮬레이션과 합체될 수 있다. 본 발명에 의해 고려된 도핑된, 비화학양론적 또는 부분적으로 치환된 포뮬레이션에는 미국 특허 6,514,640 B1호에 개시된 것이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 예컨대, 인산염 전극 전구체의 열분해로부터 야기되는 산물의 부분적 용해성에 기인하는 기타의 도핑 효과 역시 본 발명의 방법과 물질에 포괄된다.

[0040] 본 발명의 또 다른 구체예에 따라, 액상을 급냉시키기 위해 그리고 준안정성 비화학양론적 전극 포뮬레이션 또는 도핑된 조성물을 얻기 위해 냉각 및 응고 단계가 신속히 진행된다.

[0041] 본 발명의 방법에 따라 얻어지는 또 다른 물질은 다소의 리튬 및 전이금속 위치 상호적 치환에 의한 비화학양론도의 결과로서 가능하게, 그러나 제한적인 것은 아닌, 순수한 명목상 포뮬레이션을 갖는 한편, 고유한 전자 전도 특성, 임의로 이온적으로 개선된 Li+ 이온 확산 특성을 갖는다는 특징이 있다.

[0042] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예는 다른 첨가제나 불순물을 함유하는 적어도 다른 상 (상기 상은 복합 물질이 Li-이온 가역성 전극으로 사용될 때 전자 또는 Li+ 이온 확산 개선 특성을 갖는다)과 서로 혼합된 리튬화 전이금속 인산염 캐소드 물질의 미세결정으로 만들어진 철저히 혼합된 복합 물질을 만들기 위해 결정화 또는 기타 후속 열처리시 그러한 첨가제나 불순물을 침전시키기 위해 첨가제나 불순물 역시 함유하는 용융된 리튬화 전이금속 인산염상을 조절적으로 냉각 및 결정화시키는 것에 기초하는 것이다.

[0043] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라 전극 전구체 물질은 액체 상태에기본적으로 인산염계 캐소드 포뮬레이션을 제공하도록 화학적으로 반응하는데 필요하고 또 그에 따라 선택된 모든 원소들을 함유하는 화학물질의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는 이러한 전극 전구체에 사용되는 화학 물질은 저렴하면서, 대량 입수 가능한 산물 또는 자연 발생적인 화학물질인 것이 좋으며, 여기에는 $LiFePO_4$의 경우, 철, 산화철, 인산염 미네랄 및 리튬 산물 또는 인산염 화학물질, 예컨대: Li_2CO_3, LiOH, P_2O_5, H_3PO_4, 암모늄 또는 리튬 수소첨가된 인산염 등이 포함된다. 또는, 이러한 화학물질은 가열 또는 용융 단계 동안 합성 반응을 용이하게 하기 위해 서로 조합되거나 부분적으로 조합된다. 탄소성 첨가물, 가스 또는 간단한 열 조건을 이용하여 최종 리튬화 산물에 있어서 레독스 전이금속 산화 정도를 제어한다.

[0044] 또 다른 구체예에서, 본 발명의 방법은 용융 공정을 C 도가니 및 뚜껑의 존재 하에 행하고, 700 내지 1200℃, 더욱 바람직하게는 900 내지 1100℃의 온도 범위에서 불활성 분위기 또는 약간 환원성 분위기를 이용하는 것으로 특징지어진다. 또는, 가열 및/또는 용융 단계시 용융 첨가물이 사용될 경우에는 이보다 다소 낮은 온도가 이용될 수도 있다. 용융 첨가물이라 함은 저온 용융 인산염 화학물질 (예컨대, P_2O_5, LiH_2PO_4, Li_3PO_4, $NH_4H_2PO_4$, $Li_4P_2O_7$) 또는, 용융 단계 동안 또는 냉각 단계 후에 최종 인산염계 전극 포뮬레이션에 기여할 수 있는 저온 용융 첨가물인 LiCl, LiF, LiOH를 의미한다.

[0045] 본 발명의 한가지 중요한 대안은, 리튬 이온의 존재 하에 안정화된 화학적 포뮬레이션으로 낮은 방전 상태에서 레독스 금속의 열안정성 또는 환원을 확실히 하는데 충분히 높은 가열 및 용융 온도만을 이용함으로서, C와 같은 환원제 첨가물을 전혀 사용함이 없이, 그리고 불활성 분위기 하에서, 임의로 반응 단계를 포함하는 가열 단계 및 임의로 반응 단계를 포함하는 용융 단계 동안, 레독스 전이금속을 그의 보다 낮은, 리튬화 또는 부분적으

로 리튬화된 방전 상태로 유지할 수 있다는 사실에 의해 특징지어진다. 본 발명의 몇몇 구체예는 예컨대 $LiFePO_4$ 또는 $Li(FeMn)PO_4$ 혼합물을 Fe^{+2}로부터, Fe^{+2}/Fe^{+3} 혼합물로부터, Fe^{0}/Fe^{+3} 혼합물 또는 순수하게 Fe^{+3}을 함유하는 전구체로부터, 무관계하게 합성 및/또는 용융될 수 있다는 사실을 확인해준다.

[0046] **본 발명의 장점**

[0047] 인산염계 포뮬레이션과 같은 리튬화 또는 부분적으로 리튬화된 레독스 전이금속 산소음이온을 용융시키는데 기초한 방법 (및 이렇게 얻어진 물질) 및 이로부터 얻은 전극 물질의 장점들 중 몇가지는 본 발명의 다음 실시예로부터 명확히 이해할 수 있다.

[0048] 본 발명이 속한 분야의 숙련가에게, 용융상 제조 방법은 고체 상태 합성 및/또는 소결 반응과 반대로, 인산염계 전극 물질을 합성 또는 변환시키는 신속하고도 저렴한 방법에 대한 가능성을 제공해주는 것이다. 뿐만 아니라, 용융 단계 전 및 특히 용융 단계 동안 전구체 성분들으르 화학적으로 조합시킴으로써 출발 반응물로서 자연에 존재하는 천연 미네랄을 비롯한 광범위하게 입수가능한 화학물질 산물로부터 직접 용융 보조형 합성이 가능하다.

[0049] 용융 단계가 보통 비교적 고온, 예컨대 900-1000℃에서 수행된다는 사실에도 불구하고, 이 방법은 고상-액상 또는 액상-액상 분리를 가능하게 해주는데 이러한 분리는, 전구체가 이미, 리튬화 전이금속 인산염 물질의 불순한 액상을 형성하는 화학 원소의 합성에 의해 만들어진 조질의 리튬화 전이금속 인산염계인 경우, 리튬화 전이금속 인산염계 전극 물질의 정제를 도와준다. 대규모의 회분식 또는 연속식 공정에 적용가능한 연소, 저항, 및 유도 가열 수단을 비롯하여, 전문가에게 알려진 모든 가열 수단이 본 발명에서 고려된다.

[0050] 본 발명의 방법은 C 또는 기타 환원성 첨가제의 존재 하 또는 대기에서 수행가능하고 또는 어떠한 환원제 없이도 수행가능하며, 단지 전극 물질이 가열 및 용융되는 온도만 선택하면 수행가능하므로, 상이한 레독스 금속 및 상이한 결함 또는 도핑된 결정 구조를 갖는 여러가지 서로 다른 리튬화 인산염계 전극 물질을 제조하는 데 필요한 상이한 조건의 설정을 가능케 해준다.

[0051] 용융 단계 및 냉각 단계는 전지, 도료 또는 세라믹 기술 분야에 알려진 수단으로 분쇄, 시빙 및 분류함으로써 얻어지는 것과 같이 입자 크기와 분포를 달리하는 입자의 상부 밀도 형태가 비교적 높은 전극 물질을 결과시킨다.

[0052] 또한, 복합 포뮬레이션의 순수한, 도핑된 또는 부분적으로 치환된 전극 물질은 첨가 원소들을 용융상에 가용화시킨 다음, 이를 냉각시켜 그의 결정형으로 응고시켜 결정 구조로부터 부분적으로 또는 완전히 첨가제를 배출시키거나, 또는 예컨대, 전자 전도성 또는 Li-이온 확산성을 최적화시키기 위해 급냉시킴으로써 그의 무정형 또는 결정 결함형으로 배출시킴으로써 간편하고 신속하게 만들어질 수 있다. 바람직한 실시 형태 중 한가지는, 리튬화 전이금속 인산염계 전극 물질을 함유하는 도핑된 전극 물질 및/또는 첨가제의 일부 또는 전부를 함유하는 별도의 상이 있는 복합 물질을 형성하기 위해, 용융상에서 첨가제 용해도를 열처리하는 것을 이용한다. 이러한 도핑된 또는 복합 전극 물질에서는 전자 전도성 또는 Li-이온 확산성이 개선된다.

[0053] 또한, 본 발명의 방법에 따라, 가열/용융/냉각 공정 중 어느 단계에서든 리튬화 또는 부분적 리튬화된 합성 전이금속 인산염계 전극 물질 또는 리튬화된 전이금속 인산염 천연 광석을 재가공하거나 정제하는 것이 가능하다.

[0054] 본 발명의 또 다른 특징은 먼저 조밀한 인산염계 전극 물질을 용융시킨 다음 냉각시키고 이어서 적적한 통상의 분쇄, 마쇄, 제트 밀링/분류/기계융합 기술을 수행함으로써 입자 크기 및 분포를 쉽게 조절할 수 있다는 것이다. 당업자에게 입수가능한 일반적인 입자 또는 집괴 크기 범위는 수백분의 일 마이크론 또는 수십분의 일 마이크론부터 수마이크론에 달한다.

[0055] 본 발명의 방법에 따라 순수한 전극 물질, 특히 C가 없는 전극 물질을 합성할 수 있기 때문에, 합성 공정과 무관한, 숨겨진 C 코팅 또는 첨가 뿐만 아니라 기타 당업자에게 알려진 모든 표면 처리법도 쉽게 수행 및 제어할 수 있다.

[0056] 본 발명의 용융 공법은 대량으로 입수가능한 원료 화학물질 또는 심지어는 천연 미네랄 뿐만 아니라 미리 합성된 전극 물질의 혼합물도 전구체로서 이용할 수 있기 때문에, 인산염계 캐소드 물질을 제조하기 위한 기존의 다른 고상 공정에 비해, 용융 단계에 기초한 방법은 주공정을 단순화시켜준다. 현재, 공지의 고상 반응 공정은 반응물 분말들을 철저히 혼합할 것이 요구되고, 합성 반응이 완료되기까지 비교적 장시간의 체류 시간을 필요로 한다. 이와 반대로, 고온에서의 용융상은 신속한 혼합 및 합성 반응이 가능할 뿐만 아니라, 용융 상태로

첨가물, 치환 원소 및 도판트를 도입하는 것도 가능하다.

[0057] 더욱 구체적으로 말해서, 용융 상태는 순수한 인산염 이외의 다른 금속, 할로겐화물 또는 산소음이온 (XO_4) 또는 산화물-산소음이온을 함유하는, 최적화되고 도핑된, 부분적 또는 완전히 치환된 리튬화 또는 부분적 리튬화 인산염 캐소드 물질의 제조를 용이하게 해준다.

[0058] 본 발명의 방법의 매우 중요한 특징 중 하나는 전기 전도성이 개선되고, 가능하게는 Li-이온 확산성이 더 큰 전극 물질을 얻을 수 있다는 것이다. 예컨대, 본 발명의 방법에 따라, LiFePO를 L, Fe, P 및 O 이외의 다른 원소로 도핑시킴이 없이, 본질적으로 전자 전도성인 $LiFePO_4$가 얻어졌다. 이는, 아마도 오프-화학양론적 조성 및/또는 상호 이온 자리의 치환의 결과인 것으로 여겨지나, 이에 구속되는 것은 아니다.

[0059] 마찬가지로, 전자 전도성의 최적화 및 높은 Li-이온 확산성을 얻기 위해 본 발명에 따라, $Li(FeMn)PO_4$, $LiFe_{(0.9)}Mg_{(0.1)}PO_4$ 또는 도핑된 $LiFePO_4$와 같은 인산염계 전극 포뮬레이션을 제조하였다. 본 발명의 방법에 의하면 저렴한 Fe 전구체 (Fe^{+2} 인산염, 아세트산염, 옥살산염, 구연산염 등 대신 Fe, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FePO_4$)를 사용하는 것이 가능하다는 사실에 더해, 다른 고상 공법으로는 얻을 수 없던 새로운 구조, 예컨대 액상 가용화, 치환 및 도핑에 이어 급냉 또는 열처리에 의해 무엇보다도 조절적으로 결정화 및 침전시킬 수 있다.

[0060] 본 발명의 또 다른 특장점은, 본 발명의 방법의 경우 $FePO_4$ 또는 $LiFePO_4$와 같이 화학양론비 윈도우가 더 크고/크거나 여하한 비율의 Fe^{3+}/Fe^{2+} 비율을 갖는 덜 순수한 전구체도 사용가능하다는 것인데, 이는, 가열 및 용융 단계 온도와 병합된 용융 상태에서의 상분리에 의해 복합체의 화학양론, 포뮬레이션이 냉각 응고 단계 없이 교정될 수 있기 때문이다.

[0061] 리튬화 또는 부분적으로 리튬화된 인산염계 포뮬레이션에서 사용되는 레독스 금속의 종류에 따라, 본 발명의 방법은 보통의 대기하에서 수행가능하며, 또는 철 함유 물질의 경우, C 용기 및 C 덮개를 사용하여 가열, 용융 및 냉각 단계 동안 대기 노출을 제한하기만 하면 된다.

[0062] 본 발명의 방법은 용융상의 사용에 기초해서, 용융상에만 가용성인 첨가물 또는 불순물, 1종 이상의 액상 용융상 또는 용융상과 공존하는 부가적인 고상을 포함할 수 있음으로 해서 냉각에 의해, 리튬화 또는 부분적으로 리튬화되고 전극 물질로서 이로운 전자적 또는 이온적 유도 특성을 갖는 다른 고상과 잘 혼합된 고체 전이금속 인산염계 전극 물질을 함유하는 복합계를 결과시키는, 무기-무기 복합재를 제조할 수 있는 가능성도 포괄한다. 흥미로운 전기화학적 결과가 얻어졌다.

[0063] 용융상으로부터 열 냉각 동안 $LiFePO_4$ 구조로부터 배제된 Mo 함유 상을 갖는 어느 정도 도핑된 LiFePO로 만들어진 도핑되거나 복합된 전극 물질을 만들기 위해 Cr 및 특히 Mo 첨가물을 이용하자 흥미로운 전기화학적 결과가 나타났다.

실 시 예

[0071] 실시예 1

[0072] 액체 용융상 단계를 포함하는, 탄소 코팅 등급으로부터 $LiFePo_4$를 제조하는 방법:

[0073] PCT 출원 제WO 02/27823 A1호에 따라, 환원 분위기 하, $FePO_4$, Li_2CO_3 및 유기 탄소 코팅 전구체 간의 고상 반응에 의해 만들어진 ~1.6% wt. 탄소 코팅된 순수한 탄소 코팅 $LiFePO_4$ 결정 ("$LiFePO_4$-C"로 표기함)을 캐나다 회사인 포스테크 리튬 인코포레이티드 (Phostech Lithium Inc: www. phostechlithium.com)으로부터 구입하였다. ~ 10% wt.의 글리세린과 혼합된 이 화합물 30 g을 5분간 55,000 lbs 하에 압착시켜 직경 ~ 3", 두께 ~8 mm인 펠렛을 얻었다. 이 펠렛을 알루미나 세라믹 플레이트 상에 놓고 밀폐된 오븐 챔버에서, 아르곤 가스를 연속적으로 흘려보내면서, 주변 온도 내지 950℃±30℃로 4시간 가열시키고, 950℃±30℃에서 4시간 방치시킨 다음 950℃±30℃로부터 주변 온도까지 8시간에 걸쳐 냉각시켰다. 냉각시 대부분의 세라믹 지지체 상에 유입되어 형성된 대형 결정을 갖는, 회색의 용융 미네랄상이 관찰되었다. 놀랍게도, 이 용융상은 최초의 펠렛의 형상을 유지하지만 직경이 ~ 1" 더 작은 또 다른 탄소계 크러스트상으로부터 분리되었다 (도 1 참조). 용융상의 용융 미네랄 물질을 분석을 위해 그의 탄소 크러스트로부터 분리시켰다. X선 회절 (XRD) 분석 결과 특히 놀랍게도 이 용융상은 주로 $LiFePO_4$ ("$LiFePO_4$-용융물"로 확인됨)로 이루어진 것으로 밝혀졌다. 모르타르로 결정을 분쇄하여 얻어진

$LiFePO_4$-용융물 분말의 XRD 측정에 의해 결정된 상 조성을 용융 단계 전의 본래의 탄소 코팅된 $LiFePO_4$에 대한 조성 결과와 비교하여 표 1에 요약하였다. 분말상 $LiFePO_4$-용융물의 XRD 스펙트럼을 열처리 전의 $LiFePO_4$-C의 XRD 스펙트럼과 비교한 것을 도 2에 도시하였다.

표 1

[0074]

마이너 상의 잠재적 기여에 의한 처리 전 후의 $LiFePO_4$의 XRD 분석 조성		
미네랄	$LiFePO_4$-C	$LiFePO_4$-용융물
$LiFePO_4$-트리필라이트	91.68%	94.01%
Li_3PO_4	2.05%	0.97%
$LiFe_5O_8$	1.08%	0.00%
$Li_4P_2O_7$	0.97%	1.67%
$Fe_3(PO_4) \cdot 8H_2O$	0.76%	0.00%
$LiFeP_2O_7$	2.81%	0.00%
$Li_6P_6O_{18} \cdot H_2O$	0.00%	0.70%
$Li_8P_8O_{24} \cdot 6H_2O$	0.00%	1.57%
Fe_2O_3	0.65%	0.00%
MnO_2-람스델라이트 (a)	0.00%	1.08%
총계	100%	100%
결정도	69.50%	64.90%

[0075] (a) 본 실험에는 Mn 없이 순수한 Fe 샘플만이 사용되었기 때문에, MnO_2-람스델라이트 상은 잠재적으로 기여한다.

[0076] 주목할 만한 것은 표 1에 나타난 바와 같이, $LiFePO_4$ 상 함량이 용융 처리 후 91.7%에서 94%로 증가 (2.54% 증가)되었다는 것이다. 이는 $LiFePO_4$-C로부터의 탄소와 같은 고체 불순물 및 가열 용융 단계 동안 2차 반응으로부터의 불순물이나 기타 산물의 축출 및 액상 분리를 통해 용융 단계 동안 $LiFePO_4$의 정제와 관련이 있음을 시사하는 것이다. $LiFePO_4$ - 용융상에 대해 수행된 LECO 실험 (C 분석) 결과 탄소 코팅으로부터 $LiFePO_4$ 액체 용융상을 $LiFePO_4$-용융물로서 분리하자 탄소가 없다는 것이 확인되었다. 결론적으로, C 크러스트의 XRD 분석 결과는 몇 퍼센트의 리튬 피로인산염 및 리튬화된 산화철과 함께 어느 정도의 잔여 $LiFePO_4$와 결합된 Fe_2P가 존재함을 확인해 주었다. 이 첫번째 실시예는, $LiFePO_4$를 심한 분해 없이 용융상으로 제조할 수 있는 가능성을 보여줄 뿐만 아니라, 용융 공정 동안 관찰된 상 분리가 잔여 불순물, 예컨대 잔류 탄소 및 고온 열처리와 연관된 분해 산물과 같은 잔여 불순물로부터 $LiFePO_4$ 액상을 분리하는데 유리한 효과를 미친다는 것을 보여준다. 이 용융 공정의 또 다른 실무적인 장점은 냉각 온도 프로파일에 의존함이 없이$LiFePO_4$를 조밀한 형태, 결정형으로 만들어준다는 것이다. 분말화된 용융형 $LiFePO_4$의 압축 밀도는 2.4로서 이는 본래의 $LiFePO_4$-C의 압축 밀도가 1.24인 것과 대비되는 것이다. $LiFePO_4$-C 및 $LiFePO_4$-용융물에 대해 수행된 고온 DSC 테스트 결과 $LiFePO_4$는, 최고 980℃에 가까운 광범한 융합 피크로 분해되지 않고 용융되는 것으로 확인되었다.

[0077] 실시예 2

[0078] 용융 공정에 의해 얻어진 $LiFePO_4$의 전기화학적 특징화

[0079] 본 발명의 방법의 성능을 확인하기 위해 실시예 1의 $LiFePO_4$-용융 산물의 전기화학적 특징을 분석하였다. ~ 5 g $LiFePO_4$-용융물을 마노 모르타르 중에서 완전히 분쇄 및 마쇄하였다. 이어서 용융된 $LiFePO_4$ 분말을, 마르카 엠. 되프 (Marca M. Doeff) 등의 방법 (Electrochemical and Solid-State Letters, 6(10) A207-209 (2003))의 방법을 이용하여, 유기 C-전구체: 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 처리에 의해 C-코팅시켰다. $LiFePO_4$-용융물 (3.19 g)을 모르타르에서 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 (0.16g; Aldrich사 제품)

및 10 ml 아세톤과 함께 분쇄하였다. 아세톤 증발 후, 혼합물을 CO/CO_2 (각 가스 50% 부피) 흐름 하에, 오븐의 회전 챔버에 넣어서 가열시켰다. 먼저 주변 온도에서 20 분 동안 CO/CO_2를 흘려 넣음으로써 챔버의 공기를 빼고 650℃±5℃로 100 분간 가열한 다음 이 온도를 60분간 유지시킨 후 주변 온도로 냉각시켰다. 이 방법에 의해 0.33% wt. C-코팅 (LECO)된 $LiFePO_4$-용융물 ("C-$LiFePO_4$-용융물"이라 표기함)의 탄소 코팅 등급이 얻어졌다. C-$LiFePO_4$-용융물의 압축 밀도는 1.9로서 이는 본래의 $LiFePo_4$-C의 1.24와 대비되는 것이다.

[0080] 아세토니트릴, C-$LiFePO_4$-용융물 (101.3 mg), 폴리에틸렌 옥사이드 (Aldrich 제품; 82.8 mg), 400,000 분자량, 및 Ketjenblack (Akzo-Nobel 제품; 16.7 mg) 탄소 분말을 잘 혼합하여 캐소드 코팅 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 1.539 cm^2 면적의 스테인레스강 표면에 코팅하였다. 조성은 다음과 같다: 폴리에틸렌 옥사이드 41 중량%, Ketjenblack 7.46 중량% 및 C-$LiFePO_4$-용융물 51.54 중량%. 단추형 전지를 조립하고 1.97 mg 활성 물질 캐소드 로딩 (1.28 mg/cm^2, 0.78 C/cm^2), 30 중량% LiTFSI (3M 제품) 전해질을 함유하는 폴리에틸렌 옥사이드 5.10^6 (Aldrich 제품) 및 애노드로서 리튬 호일을 글로브 박스에 밀봉하였다. 이어서 이 전지를 80℃에서 20 mV/시간 스캔 속도로 3.0V 내지 3.7V의 전압 대 Li^+/Li^0에서 VMP2 멀티채널 정전위 전해장치 (BIo-Logic-Science Instruments 제품)을 이용하여 테스트하였다. 전압 스캔 결과를 도 3에 도시하는 한편, 중량 활성 질량으로부터 연역된 이론적인 쿨롱값에 대응하는 쿨롱 데이터를 표 2에 나타내었다. C-$LiFePO_4$-용융물 (도 3 참조)의 전압 스캔값은 실시예 1에서 사용된 $LiFePO_4$-C의 것과, 동일한 조건에서 제조 및 테스트된 리튬 폴리머 전지 컨피규레이션 면에서 유사하다.

표 2

[0081]

사이클 횟수에 미치는 쿨롱 효율				
사이클	Q 충전 (Qc)	Q 방전 (Qd)	Qd/Qc	Qd/Qd1
#1	96.7%	92.3%	95.4%	100.0%
#2	94.7%	91.5%	96.5%	99.1%
#3	93.0%	89.8%	96.5%	97.3%

[0082] 이 전지 테스트는 C-$LiFePo_4$-용융물의 전기화학적 특성이 고온 처리에도 불구하고 용융되지 않은 $LiFePO_4$와 상당히 균등하다는 것과 용융에 의해 본래의 미처리 C-코팅된 $LiFePO_4$ 보다 입자가 훨씬 조밀해지고 커졌다는 사실을 확인해준다. 최초의 방전 쿨로오 효율 (92.3%)는 $LiFePo_4$-용융물 중의 $LiFePO_4$상의 순도 (94.01%)에 가깝다. 활성 질량 (1.97 mg) 및 최초 방전 쿨롱 효율 (92.3%)로부터 $LiFePO_4$-용융물의 경우 156.8 mA/g의 비용량 (specific capacity)이 연역되었다.

[0083] 실시예 3

[0084] 용융 공정에 의한 $LiFePO_4$의 정제

[0085] 본 발명자들은 Phostech Lithium Inc사로부터 탄소 코팅량이 매우 적은 (<0.1 중량%) 개발단계의 $LiFePO_4$-C 뱃치를 입수하였다. 이 $LiFePo_4$-C는 직경이 ~ 5 mm인 갈색의 비드 형상이었다. 믹서를 이용하여 분말이 되도록 부수고, 이 화합물 ~ 226 그램을 100 온즈의 흑연 도가니에 넣고 밀폐 오븐에서 아르곤 가스 흐름 하에, 주변 온도로부터 980℃±5℃가 될 때까지 ~100분간 가열하고, 980℃±5℃에서 1시간 유지한 다음 ~50℃로 3시간 동안 냉각시켰다. 이 단계가 진행되는 동안, 암록색의 장침상 결정 물질 블록 ~ 225 그램 ± 1g이 표면 상에 얻어졌다. 이 결정 물질 블록을 모르타르에서 분쇄한 다음 톨루엔과 함께 30분간 볼밀로 분쇄하였다. 건조 ㅎ, 담록색 분말이 얻어졌다. 이 분말 ~ 30 그램을 2" ID 흑연 도가니에 넣고, ~ 6시간 동안 냉각 단계를 수행한 것을 제외하고는, 226 그램의 뱃치에 대해 행한 것과 동일 조건 하에서 다시 열처리 하였다. 이 단계에서, 225 그램 뱃치가 얻어진 것과 유사한 측면을 갖는 결정성 물질 ~ 30 그램 ± 1g 블록이 얻어졌다. $LiFePo_4$-C, $LiFePO_4$-용융물 및 2회 재용융시킨 $LiFePO_4$-용융물에 대해 이 분말의 XRD 스펙트럼을 측정하였다. 실시예 1에서와 마찬가지로, 용융 공정은 $LiFePO_4$의 구조를 보존할 뿐만 아니라 $LiFePO_4$-C의 경우 1차 용융시 88.8%, 2회의 용융 공정 후에

는 93.7%로 $LiFePO_4$ 발생 측면에서 화합물을 정제시켰는데, 이는 5.5%의 $LiFePO_4$ 순도 증가에 대응하는 것이다.

[0086] 또한, ICP 분석 결과 $LiFePo_4$-C의 경우 최초 $LiFePO_4$-용융물에 대해서는황 함량이 1200 ppm으로부터 300 ppm으로, 2번째 $LiFePO_4$-용융물에 대해서는 <100 ppm으로 감소하였음을 보여주었다.

[0087] 실시예 4

[0088] 천연 트리필라이트의 상 분리에 의한 용융 및 정제:

[0089] 트리필라이트 광물 산출량이 부족하기는 하지만, 광물의 용융이 그의 순도에 미치는 영향력을 평가하는데는 상당한 장점이 있었다. 이에 따라, 몇가지 광물을 엑스칼리버 미네랄 코포레이션 (Excalibur Mineral Corp: Peekskill, NY, USA)으로부터 구입하였다. 표 3에 제시된 XRD 분석 결과 이 과물으느 주로 $LiFePO_4$에 기초하는 것으로 나타났다. ~ 1 cm^3 단편의 트리필라이트 광물을 알루미나 세라믹 플레이트에 놓고 실시예 3의 $LiFePo_4$-C의 226 g 뱃치에 대해 사용된 것과 동일한 조건으로 아르곤 분위기 하에서 가열하였다. 이 열처리 후, ~ 1" 직경의 매끄러운 광석 침적물을 암록색 퇴적물 형태로 얻었다. 흥미롭게도, 정상부 크러스트가 매트하다는 것은 조성을 달리한다는 것을 가리키는 것으로 여겨졌기 때문에, SEM 현미경으로, X 선 분석에 의한 주요 원소들의 분포를 측정하였다. 이에 따라, 용융된 광석 침적물과 함께 결정성 플레이트를 에폭시 글루와 함께 캡슐화시키고 다이아몬드 절삭 용구를 이용하여 주직경을 수직방향으로 절단하였다. 우선, 정상부의 주요 요소 (Fe, O, P, Mn, Mg, Ca, Si, Al)의 맵 작성법을 확립하고 그 결과를 도 4에 요약하였다. 이 도면은 광물의 용융에 의해 액상-액상 및 액상-고상 분리가 유발됨을 명확히 나타내고 있다. 칼슘계 용융물이 풍부한 상과 실리시움계 용융물이 풍부한 상으로 감싸인 잘 정의된 FeO의 결정을 특히 관찰할 수 있다. 주요상은 $Li(Fe, Mn, Mg)PO_4$가 25:9:1의 Fe, Mn 및 Mg의 원자 비율로 이루어져 있으며, 이는 $LiFePO_4$ 주액체에 대한 Mn과 Mg의 혼화성의 결과이다. 도 5는 Si, Al 및 Ca에 대한 샘플 슬라이스의 맵 작성 결과를 제공하는 것으로 동일한 주 $Li(Fe,Mn,Mg)PO_4$ 상 중에 아마도 함유물로서 분산되거나 또는 냉각 및 응고 동안 격리된 용융상 또는 고상을 나타낸다. 실리시움이 풍부한 상은 Si, Fe, O, Mn, K, P를, Si, O, 및 P 간의 상대적 원자 비율 68:21:4.5의 비율로 함유하며, 이는 아마도 표면에서 관찰된 것과 동일한 조성을 갖는 $Li(Fe,Mn,Mg)Po_4$ 중에 분산된 규산염 및 인산염을 함유할 것이다. 칼슘이 풍부한 상은 가능하게는 $Li(Fe,Mn,Mg)PO_4$ 중에 분산된 감람석 상으로서, Ca, Mn, Fe를 25:25:10의 상대 원자비로 함유하는 인산염으로 구성된다. 알루미늄이 풍부한 상은 $Li(Fe,Mn,Mg)PO_4$ 중에 Fe와 Al을 상대 원자비 14:7의 비율로 함유하는 인산염으로 구성된다. 이것은 광물상이 용융 및 "불순물"상 분리시 함유물로서 재조직됨을 확인해준다. 이러한 함유물들은 용융물 (상분리)로부터 직접 소망되는 $Li(Fe,Mn,Mg)PO_4$ 주상으로부터 또는 통상적인 채굴 공정(분쇄, 마쇄, 스크리닝, 세정...)에 의한 냉각 후 분리될 수 있다.

표 3

[0090]

엑스칼리버 트리필라이트 광물의 XRD 분석	
미네랄	트리필라이트 광물
$LiFePO_4$-트리필라이트	63.51%
$Fe_3(PO_4)_2$	1.92%
$Fe_3(PO_4)_2$-그라프토나이트	4.54%
$LiAlFPO_4$-암블리고나이트	2.20%
$KFe_2(OH)(PO_4)(H_2O)_2$-류코포스포라이트	4.19%
$Li(Mn,Fe)PO_4$-시클러라이트	4.19%
$Fe_3(PO_4)_2(OH)_2$-럽스콤바이트	14.91%
알바이트-실리케이트 de Na,Ca	2.54%
Fe_3O_4-마그네타이트	1.99%
총계	100.00%
결정도	60.30%

[0091] 실시예 5

[0092] $FePO_4$, Li_2CO_3 및 C-전구체 원료 물질로부터 $LiFePO_4$를 직접 생산하는 방법

[0093] 전술한 모든 실험들은 상이한 형태의 합성 또는 천연 $LiFePO_4$ 미네랄들의 융합 공정에 대한 강력한 장점을 명백하게 입증해주었다. 본 발명의 방법의 범위를 확장하기 위해, 본 발명자들은 WO 02/27823 A1호에 설명된 바와 같이 환원 분위기 하에 $LiFePO_4$ 합성시 흔히 사용되는 원료 전구체, $FePO_4$, Li_2CO_3 및 C-전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 합성하는 것에 관한 가능성을 조사하였다. 이를 위해, Phostech Lithium Inc사가 제공한 미리 혼합된 C-전구체를 0.5 중량% 함유하는 상대 몰 비율 2:1의 $FePO_4 \cdot 2H_2O$:Li_2CO_3를 이용하였다. 2개의 25 온즈들이 흑연 도가니에 예비 혼합물 ~ 5 g을 채웠다. 도가니 중 하나에는 실시예 1에서 얻은 ~100 mg (~ 2 중량%)의 순수한 $LiFePO_4$ 분말을 미리 충전시켜, 용융 상태에서 반응 매질로서 작용하도록 하였다. 두가지 도가니를 모두 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 90 분간 유지시키고 ~6 시간 동안 다시 주변 온도로 냉각시켰다. 형성된 이 결정성 물질은 장침상의 금속면이 있는 회색이었다. 이를 모르타르에서 분쇄 및 마쇄하여 회색 분말로 만들었다. XRD 분석 (표 4 참조) 결과 두가지 화합물 모두 주로 $LiFePO_4$인 것으로 나타났고, 주요 차이점은 미리 합성된 $LiFePO_4$의 첨가로 인해 $LiFePO_4$의 수율이 약간 더 높고 그의 결정성도 73.80%에서 78.80%로 증가된 것에 기인한다.

표 4

[0094]

$LiFePO_4$ 첨가물의 존재 또는 부재시 980℃, 아르곤 하에서 예비혼합 용융물에 대한 XRD 분석		
미네랄	0% $LiFePO_4$	2 중량% $LiFePO_4$
$LiFePO_4$-트리필라이트	91.70%	92.17%
$FePO_4$	3.22%	2.42%
$LiFe_5O_8$	1.42%	1.30%
$Li_4P_2O_7$	0.78%	0.87%
$LiFe(P_2O_7)$	1.61%	1.61%
$Li_8P_8O_{24} \cdot 6H_2O$? (a)	0.93%	1.30%
$Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_4$? (a)	0.34%	0.31%
총계	100.00%	100.00%
결정도	73.80%	78.80%

[0095] 실시예 6

[0096] $FePO_4$ 및 Li_2CO_3 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0097] 실시예 5를 보강하기 위해, WO 02/27823 A1호에 설명되니 바와 같은 환원 분위기 하에 $LiFePO_4$ 합성시 흔히 사용되는 $FePO_4$ 및 Li_2CO_3 원료 전구체로부터 $LiFeP_4$를 직접 합성할 수 있는 가능성을 조사하였다. 이에 따라, $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (Chemische Fabrik Budenheim KG 제품, 독일; 37.4 g) 및 전지 등급 $LiCo_3$ (Limtech Lithium Industries Inc 제품, 캐나다; 7.4 g)을 모르타르에서 잘 혼합하여다. 이 혼합물을 2" ID의 흑연 도가니에 넣고, 주걱으로 살짝 압착시킨 다음, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 100 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3 시간 동안 냉각시켰다. 본 발명자들은 XRD에 측정된 바와 같은 92.3% $LiFePO_4$ 순도의 용융 미네랄 펠렛을 얻었다. 이 결과와 실시예 5의 결과는 용융 공정이 단지 $LiFePO_4$ 정제 또는 $LiFePO_4$-C로부터 C 코팅되지 않은 $LiFePO_4$를 제조하는 것보다 일반적이라는 것과 최종 화합물의 화학적 전구체로부터의 제조를 가능케함을 암시하는 것이다. 이 결과는 최초의 놀라운 $LiFePO_4$-용융물 제조가 $LiFePO_4$ 합성을 위한 대체적인 산업적 방법을 고안 및 개선 및 단순화시키는데 있어 주요한 기회였다는 것을 확실히 뒷받침해 주는 것이다. 유사한 조건 하에서 리튬 원료로서 Li_2CO_3 대신 LiOH, LiCl 및 LiF를 이용하여 실험을 반복하였는데 두가지 경우 모두에 있어서, $LiFePO_4$ > 90%의 순도가 얻어졌다.

[0098] 실시예 7

[0099] $Fe_3(PO_4)_2$ 및 Li_3PO_4 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0100] $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (50.16 g) 및 Li_3PO_4 원료 (Aldrich 제품; 11.58 g)를 모르타르에서 잘 혼합하고, 알루미나 세라믹 도가니에 부은 다음, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3 시간 동안 냉각시켰다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 전지를 조립하고 이 물질을 테스트하였으나 단, 탄소 코팅은 실시하지않았다. 전기화학적 반응은 $LiFePO_4$에 특징적인 것이었다.

[0101] 실시예 8

[0102] 980℃에서 공기 산화에 대한 $LiFePO_4$의 안정성

[0103] 용융 공정으로 얻어진 놀라운 결과로 인해, 본 발명자들은 980℃에서 공기 산화에 대한 순수한 용융 $LiFePO_4$의 안정성을 평가하기로 하였다. 이에 따라, 실시예 1에서 얻은 ~ 2 g $LiFePO_4$를 알루미나 세라믹 도가니에 넣고 이를 공기 중 980℃에서 오븐 가열하였다. 10분 후, 용융된 $LiFePO_4$가 들어있는 도가니를 재빨리 물에 담그고 수집된 미네랄를 모르타르에서 분쇄 및 마쇄하여 담록색 분말을 얻었다. 놀랍게도, XRD 측정 결과 $LiFePO_4$는 여전히 ~ 81%의 순도를 유지하였다 (94% 최초 순도의 86%). 본 발명자들은 이 실험 결과로부터 용융 $LiFePO_4$를 제한된 시간동안 공기에 노출시키는 것이, 특히, 물이나 오일과 같은 액체 또는 가스 중에서 액상 분무와 같은 공정에 의해 급냉시키기 위해 노출시키는 것이 가능하다는 결론을 내릴 수 있었다. 980℃에서 공기 중 10분이 아니라 1분간 노출을 수행하는 또 다른 실험을 수행하였다. 물에서 행한 급속한 급냉 후, XRD 결과는 최초 $LiFePO_4$ 순도의 > 95%가 유지되었음을 보여주었다. 물 대신 오일 중 급냉시킴으로써 유사한 결과를 얻었다.

[0104] 실시예 9

[0105] Fe_2O_3, $(NH_4)_2HPO_4$ 및 Li_2CO_3 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0106] 용융 공법은 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 제조하는데 효과적이기 때문에, 본 발명자들은 합성 재료 경비를 절감하는 측면에서 공업적인 원료 물질로부터 $LiFePO_4$를 제조하는 가능성을 고려하였다. 주목할만한 것은, $FePO_4$ 화학종이 원료 단가의 중요한 부분을 나타낸다는 것이었는데, 이 때문에 본 발명자들은 Fe 소스로서 Fe_2O_3에 기초한 공정을 이용하기로 결정하였다. 이리하여, 첫번째 실험으로서, 마노 모르타르에서, 본 발명자들은 Fe_2O_3 (Aldrich 제품; 15.97 g), Li_2CO_3 (Limtech 제품; 7.39 g) 및 $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich 제품; 26.41 g)을 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 2" ID 흑연 도가니에 넣고 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3 시간 동안 냉각시켰다. XRD 분석 결과는 >94%의 순도를 갖는 $LiFePO_4$가 얻어졌음을 가리키는 것이었다. 두번째 실험은 Fe_2O_3 대신 Fe_3O_4 (Aldrich 제품; 15.43 g)을 이용하여 >95%의 순도를 갖는 $LiFePO_4$ (XRD)를 얻는 것이었다. 세번째 실험은 Fe 원료로서 Fe_2O_3 (Aldrich 제품; 159.7 g), Li_2Co_3 (Limtech 제품; 73.9 g) 및 $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich 제품; 264.1 g)을 이용하였다. 모르타르에서 상기 성분들을 잘 혼합하는 대신, 이들을 단지 1분 미만의 기간 동안 1 리터 들이 날젠 (Nalgene) 병에 넣고 손으로 흔들었다. 전술한 바와 같이 열처리 한 후, >93%의 순도를 갖는 $LiFePo_4$가 얻어졌다. 합성 공정 동안 액상의 형성으로 인해, 고순도 생성물을 얻기 위해 성분들의 미립자를 잘 혼합하는 것이 기본적으로 요구되지는 않았다. 네번째 실험은 첫번째 실험과 동일한 양의 동일한 전구체를 이용하여 수행하였으나, 단, 전구체들을 2" ID 흑연 도가니 내로 직접 칭량하였다: Li_2CO_3, Fe_2O_3 및 이어서 $(NH_4)_2HPO_4$를 혼합하지 않고 사용하였다. 첫번째 실험과 유사한 열처리를 수행한 후, 순도가 >90%인 $LiFePO_4$가 얻어져다. 이 실험을 $(NH_4)_2HPO_4$ 대신 $(NH_4)_2H_2PO_4$를 이용하여 반복 수행하자 유사한 결과가 얻어졌다. 단기간의 반응 시간 동안 최적화되지는 않았지만 이 실시예는 기존의 고체를 이용한 합성 공정과 반대로, 용융 상태에서의 효과적인 혼합 및 반응 동력학을 이용함으로써 반응을 매우 짧게 단축시킬 수 있다는 잠재성을 가리키는 것이다.

[0107] 실시예 10

[0108] $FePO_4$ 및 Li_2CO_3 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0109] 마노 모르타르에서 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (Chemische Fabrik Budenheim KG 제품; 74.8 g) 및 Li_2CO_3 (SQM 제품, 칠레; 14.78 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을, 100 온즈 들이 흑연 도가니가 덮여있는 또 다른 100 온즈 들이 흑연 도가니에 넣고, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 105 분간 유지시키고 ~100℃로 ~20분 동안 냉각시켰다. 놀랍게도, X선 회절 분석 결과 본 발명자들은 89% 순도의 $LiFePO_4$를 얻었다. C의 존재 하 또는 흑연 도가니에서는, 단단히 밀봉하지 않더라도, 980℃에서 공기 하에 $LiFePO_4$를 용융 제조하는 것이 가능한 것으로 나타났다.

[0110] 실시예 11

[0111] MnO_2, Li_2CO_3 및 $(NH_4)_2HPO_4$ 원료 전구체로부터 $LiMnPO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0112] 마노 모르타르에서, MnO_2 (Aldrich 제품; 8.69 g), Li_2CO_3 (Limtech 제품; 3.69 g) 및 $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich 제품; 13.21 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을, 2" ID의 흑연 도가니에 붓고, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. XRD 분석 결과 > 94%의 순도를 갖는 $LiMnPO_4$가 얻어진 것으로 확인되었다.

[0113] 실시예 12

[0114] MnO_2, Li_2CO_3, Fe_2O_3 및 $(NH_4)_2HPO_4$ 원료 전구체로부터 $Li(Fe,Mn)PO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0115] 마노 모르타르에서, MnO_2 (Aldrich 제품; 4.35 g), Fe_2O_3 (Aldrich 제품; 3.39 g), Li_2CO_3 (Limtech 제품; 3.69 g) 및 $(NH_4)_2HPO_4$ (Aldrich 제품; 13.21 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을, 2" ID의 흑연 도가니에 붓고, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. XRD 분석 결과 > 90%의 순도를 갖는 $Li(Mn,Fe)PO_4$가 얻어진 것으로 확인되었다.

[0116] 실시예 13

[0117] $FePO_4$, Li_2CO_3, Fe_2O_3 및 MoO_3 원료 전구체로부터, 몰리브덴이 도핑된 $LiFePO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0118] 이 실시예에서 본 발명자들은 Mo로 도핑된 $LiFePO_4$를 제조할 수 있음을 보여주고자 한다. 첫번째 실험 (E1)에서, 본 발명자들은 마노 모르타르에서, $FePO \cdot 2H_2O$ (Chemische Fabrik Budenheim KG 제품; 18.68 g), Li_2CO_3 (Limtech 제품; 3.66 g) 및 MoO_3 (Aldrich 제품; 144 mg)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을, 2" ID의 흑연 도가니에 넣고, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 두번째 실험 (E2)는 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (18.68 g), $LiCO_3$ (Limtech 제품; 3.58 g) 및 MoO_3 (432 mg)을 이용하여 수행하였다. 표 5에 제시된 XRD 분석 결과는 각각 97.8% 순도 (E1) 및 96.4% 순도 (E2)를 갖는 순수한 $LiFePO_4$에 대한 특징을 나타낸다. Mo상의 잠재적인 기여도 있었다.

표 5

[0119]

E1 및 E2에 대한 XRD 분석		
미네랄	E1	E2
$LiFePO_4$-트리필라이트	97.80%	96.40%
$Li_3FeMoO_{12}/Li_3Fe(MoO_4)_3$?	0.95%	0.39%
$LiMoO_2$?	0.00%	1.63%
$LiFe(P_2O_7)$	0.83%	1.07%
$Fe_3(PO_4)_2$?	0.41%	0.51%
총계	100.00%	100.00%
결정도	71.90%	69.70%

[0120] E2 샘플의 MEB 관찰 결과는 본 발명자들이 $LiFePO_4$과 그레인 경계면에 침적된 Mo가 풍부한 상으로 만들어진 복합 물질을 제조할 수 있었음을 보여준다 (도 6 참조). SEM 현미경에 의한 X 선 분석에 의해 결정된 E2의 주요 원소 분포는 Mo 인터페이즈가 Fe 역시 함유하는 Mo가 풍부한 인산염상이었음을 보여주는 것처럼 보인다. 본 발명자들은 또한 Mo 첨가가 미세결정의 크기를 감소시킨다는 것도 관찰하였다. 또한, E2 샘플을 분쇄하자 청색 분말이 얻어졌는데 이것은 $LiFePO_4$ 상 중의 Mo의 부분적 용해 및/또는 이온 결함, 착화된 전이금속 이온, 또는 $LiFePO_4$ 결정성 구조 중 착색된 중심 유도와 연관이 있는 것일 수 있으나, 이러한 이론에 구속되는 것은 아니다.

[0121] 실시예 1에 설명된 바와 같이 전지를 조립하고 이 물질에 대해 테스트하였으나, 단, 탄소 코팅은 실시하지 않았다. 전기화학적 반응은 $LiFePO_4$에 특징적이었으며, 최초 충전 콜롱 효율은 76% (129 mAh/g)였고 최초 방전은 충전 용량의 95% (122 mAh/g)에 대응하였다. 그러나, C-코팅이 사용되지 않았음을 고려할 때, 이러한 이용류 (용량)는 경이로울만치 높은 것이며, 이는 Mo-첨가형 $LiFePO_4$ 상에서 더 높은 전자 전도성 또는 Li-이온 확산성이 얻어질 수 있음을 시사하는 것이다.

[0122] 실시예 14

[0123] Mo가 도핑된 $LiFePO_4$의 템퍼링:

[0124] 실시예 13에서 제조된 물질 500 mg을 석영 앰플러에 넣고 진공 밀봉하였다. 980℃에서 10분간 열처리한 후, 상기 앰플러를 물로 즉시 급냉시켰다. 이렇게 급냉된 물질을 Mo SEM 맵 작성을 포함하여 현미경에 의해 실시예 13에서와 같이 분석하였다 (도 6 참조). 급냉은 물질의 겨란과 보다 미세한 분포를 초래하지만 Mo가 풍부한 상은 여전히 $LiFePO_4$ 결정 구조 밖으로 유지시킨다.

[0125] 실시예 15

[0126] $FePO_4$, Li_2CO_3 및 Cr_2O_3 원료 전구체로부터 크롬 도핑된 $LiFePO_4$를 직접 생산하는 방법:

[0127] 본 발명자들은 Cr이 도핑된 $LiFePo_4$의 생산 가능성을 탐구하고자 하였다. 첫번째 실험 (E1)에서, 본 발명자들은 마노 모르타르에서 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (18.68 g), Li_2CO_3 및 Cr_2O_3 (Aldrich 제품; 76 mg)을 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 2" ID의 흑연 도가니에 넣고, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 80 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 두번째 실험 (E2)는 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (18.68 g), $LiCO_3$ (3.36 g) 및 Cr_2O_3 (228 mg)을 이용하여 수행하였다. XRD 분석 결과 (표 6 참조)는 각각 91.5% 순도 (E1) 및 89.2% 순도 (E2)를 갖는 $LiFePO_4$에 대한 특징을 나타내는 것이나, 전자 전도성 금속 Cr이 존재함을 가리킨다.

표 6

[0128]

E1 및 E2에 대한 XRD 분석		
미네랄	E1	E2
$LiFePO_4$-트리필라이트	91.53%	89.17%
Fe_3O_4	0.32%	0.83%
$LiFe(P_2O_7)$	2.89%	4.36%
$Li_8P_8O_{24} \cdot 6H_2O$	2.00%	2.25%
Cr	2.00%	2.50%
FeO	0.37%	0.29%
탄소	0.89%	0.59%
총계	100.00%	100.00%
결정도	70.60%	69.80%

[0129] 실시예 16

[0130] C 첨가제 또는 흑연 도가니의 부재시 CO/CO_2 분위기 하에서 $FePO_4$ 및 Li_2CO_3 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 제조하는 방법:

[0131] 마노 모르타르에서 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (37.37 g) 및 Li_2CO_3 (7.39 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을 알루미나 세라믹 도가니에 넣고 CO/CO_2 (3:1)의 흐름 하에 밀폐 오븐 중에서 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~ 100분간 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 전지를 조립하고 이 물질에 대해 테스트하였으나, 단 탄소 코팅은 실시하지 않았다. 전기화학적 반응은 $LiFePO_4$에 특징적인 것이었다.

[0132] 실시예 17

[0133] 불활성 분위기 하 C 첨가제 또는 흑연 도가니 부재하에서 Fe_2O_3, $(NH_4)_2HPO_4$ 및 Li_2CO_3 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 제조하는 방법:

[0134] 마노 모르타르에서 Fe_2O_3 (15.98 g), Li_2CO_3 (7.39 g) 및 $(NH_4)_2HPO_4$ (26.4 g)을 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 알루미나 세라믹 도가니에 넣고 아르곤 가스 흐름 하에 밀폐 오븐 중에서 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~ 100분간 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 전지를 조립하고 이 물질에 대해 테스트하였으나, 단 탄소 코팅은 실시하지 않았다. 전기화학적 반응은 $LiFePO_4$에 특징적인 것이었다.

[0135] 실시예 18

[0136] 불활성 분위기 하 Fe^{+3} 반응물로부터 출발하여 C 첨가제 또는 흑연 도가니 부재하에서 Fe_2O_3 및 LiH_2PO_4 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 제조하는 방법:

[0137] 마노 모르타르에서 Fe_2O_3 (15.98 g) 및 LiH_2PO_4 (Aldrich 제품; 20.8 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을 알루미나 세라믹 도가니에 넣고 아르곤 가스 흐름 하에 밀폐 오븐 중에서 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~ 100분간 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 전지를 조립하고 이 물질에 대해 테스트하였으나, 단 탄소 코팅은 실시하지 않았다. 전기화학적 반응은 $LiFePO_4$에 특징적인 것이었으며 Fe^{+3}이 리튬화 철 +2 인산염으로 열적으로 환원되는 것이 가능함을 보여준다.

[0138] 실시예 19

[0139] 불활성 분위기 하 Fe^{+3} C 첨가제 또는 흑연 도가니 부재하에서, 그러나 환원제로서 Fe^0의 존재 하에서, Fe, Fe_2O_3 및 LiH_2PO_4 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 제조하는 방법:

[0140] 마노 모르타르에서 Fe (Aldrich 제품; 5.58 g), Fe_2O_3 (15.97 g) 및 LiH_2PO_4 (31.18 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을 알루미나 세라믹 도가니에 넣고 아르곤 가스 흐름 하에 밀폐 오븐 중에서 주변 온도로부터 1000℃±5℃까지 ~ 100분간 가열한 다음, 1000℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 전지를 조립하고 이 물질에 대해 테스트하였으나, 단 탄소 코팅은 실시하지 않았다. 전기화학적 반응은 $LiFePO_4$에 특징적인 것이었다.

[0141] 실시예 20

[0142] CO/CO_2 분위기 하에서 Fe 및 LiH_2PO_4 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 제조하는 방법:

[0143] 마노 모르타르에서 Fe 분말 (11.17 g) 및 LiH_2PO_4 (20.79 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을 알루미나 세라믹 도가니에 넣고 아르곤 가스 흐름 하에 밀폐 오븐 중에서 주변 온도로부터 1000℃±5℃까지 ~ 100분간 가열한 다음, 1000℃±5℃에서 ~ 60 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 전지를 조립하고 이 물질에 대해 테스트하였으나, 단 탄소 코팅은 실시하지 않았다. 전기화학적 반응은 $LiFePO_4$에 특징적인 것이었다. 이 실시예는 CO/CO_2와 같이 완충된 가스 혼합물이 본 발명 방법의 조건 하에서

Fe^{0}을 Fe^{+2}로 산화시킬 수 있음을 보여준다.

[0144] 실시예 21

[0145] Fe_2O_3, Li_2CO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ 및 $MgHPO_4$ 원료 전구체로부터, 마그네슘 도핑된 $LiFePO_4$를 직접 제조하는 방법:

[0146] 마노 모르타르에서 Fe_2O_3 (15.17 g), Li_2CO_3 (7.39 g), $(NH_4)_2HPO_4$ (25.09 g) 및 $MgHPO_4$ (Aldrich 제품; 1.2 g)을 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 2" ID의 흑연 도가니에 넣고, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 80 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. XRD 및 ICP 분석 결과, 순도가 >90%인 $LiFe_{0.95}Mg_{0.05}PO_4$ 감람석 고체 용액을 얻은 것으로 확인되었다.

[0147] 실시예 22

[0148] Fe_2O_3 및 $LiHPO_4$ 원료 전구체로부터 $LiFePO_4$를 직접 제조하는 방법:

[0149] 마노 모르타르에서 Fe_2O_3 (15.98 g), LiH_2PO_4 (20.8 g) 및 EBN1010 흑연 분말 (Superior Graphite 제품; 1.2 g)을 잘 혼합하였다. 이어서 이 혼합물을 알루미나 세라믹 도가니에 넣고, 주변 온도로부터 980℃±5℃까지 ~100 분간 아르곤 흐름 하에 밀폐 오븐에서 가열한 다음, 980℃±5℃에서 ~ 80 분간 유지시키고 ~50℃로 ~3시간 동안 냉각시켰다. 표면에 주로 탄소로 구성된 소형 크러스트를 갖는 미세결정성 물질이 얻어졌다. 이 세라믹은 XRD 분석 결과 XRD 및 ICP 분석 결과, 순도가 >90%인 $LiFePO_4$인 것으로 확인되었다. 두번째 유사한 실험을 동량의 Fe_2O_3 및 LiH_2PO_4 및 1.2 g 대신 600 mg의 흑연에 대해 수행하였다. 그 결과 >90% 순도의 $LiFePO_4$가 얻어졌다.

[0150] 실시예 23

[0151] $LiFePO_4$의 전기화학적 특징화: $LiFePO_4$ (94% 순도, XRD 측정시) 2 kg을 Fe_2O_3, $(NH_4)_2HPO_4$ 및 Li_2CO_3로부터 실시예 9의 1차 실험에 기재된 바와 같이 몇개의 뱃치로 제조하였다. 이 2 kg을 알루미나 모타르에서 ~ 1 mm 덩어리가 되도록 분쇄하였다. 유성 밀 PM 100 (Retsch GmbH & Co. KG 제품, 독일)을 이용하여 $LiFePO_4$ 뱃치를 더욱 잘게 분쇄하였다. 이리하여, $LiFePO_4$ 200 g을 지르코니아 단지에서 20 mm 지르코니아 볼 12 g으로 10분간, 이어서 3mm 지르코니아 볼 440 g으로 다시 90분간 습식밀링했다. 두가지 경우 모두 90 cc의 이소 프로판올을 함께 이용하였다. 입자 크기와 입자 분포를 표 7에 나타내었으며, 평균 크기는 1.44 ㎛이었다.

표 7

[0152]

유성 밀 밀링 후의 크기 분포			
대% 직경	크기 (㎛)	크기 (㎛)	대직경 %
5%	0.38	100	100%
10%	0.43	50	100%
20%	0.54	5	99.4%
30%	0.72	1	40.8%
40%	0.98	0.5	16.6%
60%	1.46	0.1	0%
70%	1.75		
80%	2.15		
90%	2.83		
95%	3.44		

[0153] 스캐닝 (30 페이지)

[0154] 유성 밀로 분쇄된 $LiFePO_4$ 20 g을 아세톤에 용해된 6 중량%의 셀룰로스 아세테이트 (Aldrich 제품)와 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 건조시킨 다음 700℃에서 아르곤 분위기 하에 1시간 처리하자, 원소 분석에 의해 물질 중에 남은 탄소 잔량은 1.23 중량%인 것으로 나타났다. 탄소 코팅된 물질, 전도성 제제로서 EBN1010 (Superior Graphite 제품), 바인더로서 PVdF를 80/10/10의 중량비로 이용함으로써, 복합 캐소드 전극을 제조하였다. 이들 코팅의 밀도는 실시예 1에 개시된 $LiFePO_4$-C를 이용한 유사한 코팅인 1.2가 아니라 1.7이었으며, 이는 코팅 밀

도가 40% 증가한 것에 대응하는 것이다. 전해질로서 25 ㎛ 폴리프로필렌 Celgard®에 함침된 EC;DMC (1:1) 중 1M $LiClO_4$ 및 애노드로서 금속 리튬을 이용하는 코인 셀 전지에서 실온에서 캐소드 코팅의 전기화학적 성능을 조사하였다. 캐소드 표면적은 1.5 cm^2이었고 4.4 mg/cm^2 $LiFePO_4$가 로딩되었다. 3.0V 내지 3.7V의 전압 대 Li^+/Li^0의 최초의 느린 스캔 전압계 (20 mV/h)를 주변 온도 및 VMP2 멀티채널 정전위 전해장치 (Bio-Logic-Science Instruments 제품)을 이용하여 수행하였다. 인텐시오스태틱 실험에 의해 (도 7 참조) 전력 테스트를 추가로 수행하고, 최초의 느린 스캔 전압계 (159.9 mAh/g)로부터 얻은 비용량 값으로부터 속도를 산출하였다. 용융 공정에 의해 저렴한 전구체로부터 제조되어 현재 이용가능한 밀링 장치에 의해 분쇄된 $LiFePO_4$는 고속을 견뎌내었다.

[0155] 평균 크기가 1 내지 5 ㎛인 $LiFePo_4$ 분말을 얻기 위해 조건 (시간, 공기 흐름,...)을 조절하면서 실험실용 제트-밀 (Jet-Mill)을 이용하여 또 다른 방식으로 분쇄를 수행하였다.

[0156] 물론, 본 발명의 전술한 구체예에 관한 설명에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며 당업자에게 자명한 것으로 여겨질 수 있는 가능한 모든 변형예와 구체예가 본 발명에 모두 포괄된다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 용융 후 C-코팅된 LiFePO 압착 펠렛의 확대 사진으로서, 액체 용융상과 C 함유 고체 크러스트상 사이에 상 분리가 일어났음을 보여준다.

[0065] 도 2는 본래의 비용융형 C-코팅된 $LiFePO_4$ 및 $LiFePO_4$ 패턴을 나타내는 용융상의 XRD 다이아그램을 도시한 것이다.

[0066] 도 3은 캐소드로서 탄소첨가된 $LiFePO_4$-용융물을 사용하여 80℃에서 폴리머 전해질 전지 시험한 사이클릭 전압 측정 다이아그램 (20 mv/h)을 도시한 것이다; 증분 용량 (dQ)를 전압 Li^+/Li^0의 함수로서 나타내었다.

[0067] 도 4는 X 선 분석에 의해 측정된 주요상의 조성을 보여주는, 용융 트리필라이트 광물의 상부 표면의 SEM 확대 사진이다.

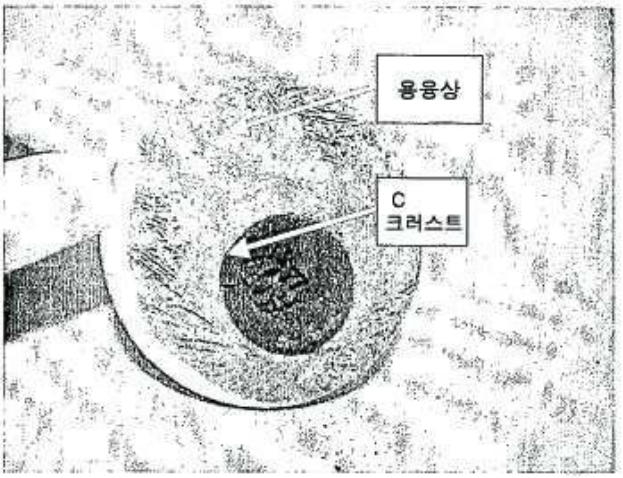
[0068] 도 5는 용융 트리필라이트 광물의 슬라이스 및 Si, Al 및 Ca에 대한 표면 맵 조성을 나타내는 SEM 확대 사진이다.

[0069] 도 6은 템퍼링(급냉) 전후의 Mo 도핑된 $LiFePO_4$ - 용융물 및 Mo 표면 맵 조성을 찍은 SEM 확대 사진이다.

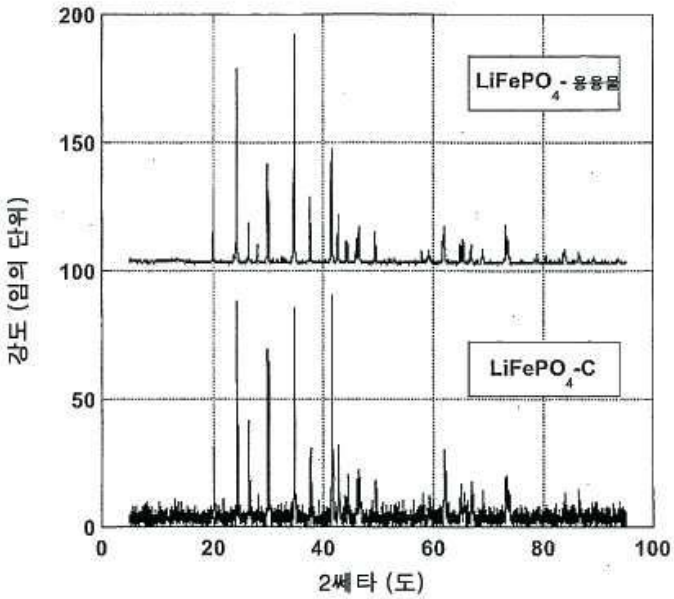
[0070] 도 7은 캐소드로서 $LiFePO_4$-용융물을 이용한 액체 전해질 전지의 분말 시험을 나타낸 것이다; 캐소드 용량을 명목상 용량(159.9 mAh/g)으로 표준화시키고 여러가지 방전률 xC에 대해 측정하였다. x는 1/x 시간 동안 명목상 용량을 방전하는데 걸린 시간을 나타낸다.

도면

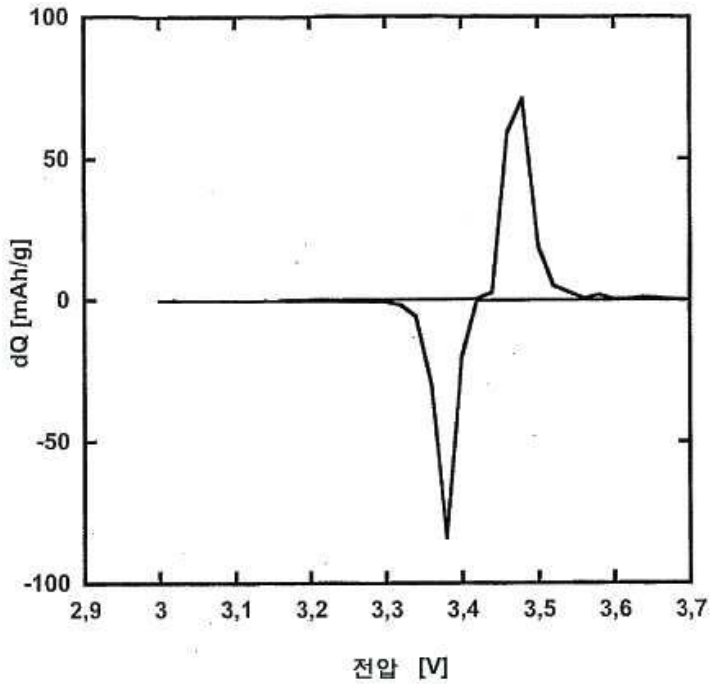
도면1


용융상
C
크러스트

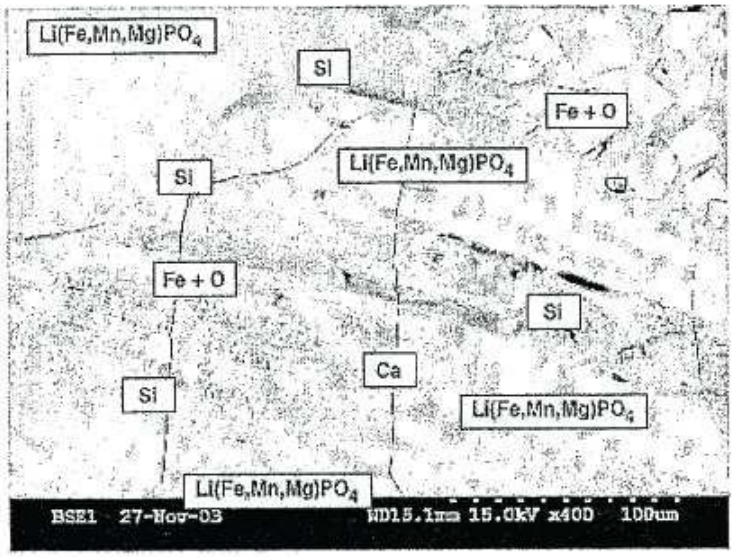
도면2


LiFePO4 - 용융물
LiFePO4-C
강도 (임의 단위)
2쎄타 (도)
200
150
100
50
0
0
20
40
60
80
100

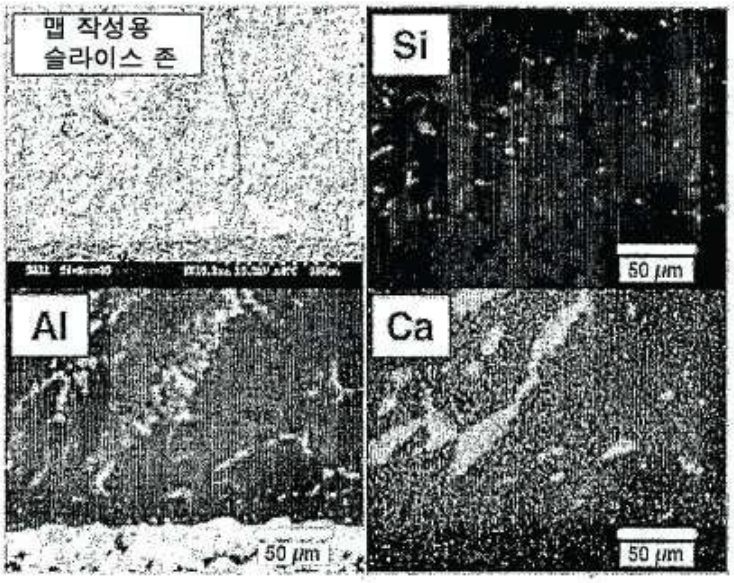
도면3


100
50
0
-50
-100
dQ [mAh/g]
2,9
3
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
3,6
3,7
전압 [V]

도면4


Li(Fe,Mn,Mg)PO4
Si
Fe + O
Si
Li(Fe,Mn,Mg)PO4
Fe + O
Si
Ca
Si
Li(Fe,Mn,Mg)PO4
Li(Fe,Mn,Mg)PO4
BSE1 27-Nov-03
WD15.1mm 15.0kV x400 100um

도면5


맵 작성용
슬라이스 존
Si
50 μm
Al
50 μm
Ca
50 μm

도면6


맵 작성용 존 (템퍼링 전)
맵 작성용 존 (템퍼링 후)
200 μm
Mo 맵 작성 (템퍼링 전)
Mo 맵 작성 (템퍼링 후)
200 μm

도면7

