(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0023270
(43) 공개일자 2012년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0085544
(22) 출원일자 2010년09월01일
심사청구일자 2010년09월01일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
장호
서울특별시 도봉구 노해로70길 54, 1906동 1007호 (창동, 주공아파트)
박성빈
서울특별시 마포구 효창목2길 13-4 (공덕동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 6 항

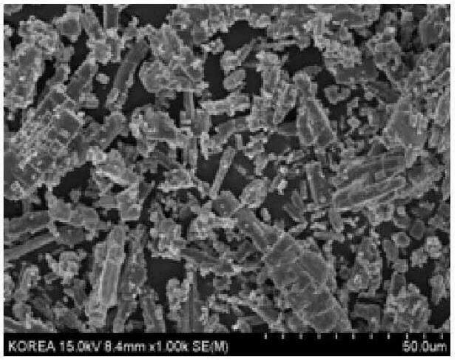
(54) 발명의 명칭 **수열합성법을 이용한 L i F e P 0 4 리튬전지 양극 재료의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 수열합성법을 이용한 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료의 제조방법에 관한 것으로서, 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트를 증류수에 용해시키고, 혼합용기에서 혼합시키는 단계, 상기 혼합 용액의 pH를 조절하기 위하여 pH 조절제를 상기 혼합 용액에 첨가하는 단계, 상기 pH가 조절된 혼합 용액을 수열합성기에 넣고 수열합성하는 단계를 포함하는 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 수열합성법을 이용하여 제조한 리튬아이언포스페이트($LiFePO_4$)는 리튬이온의 삽입 탈리가 용이하도록 출발물질의 pH를 조절하여 리튬이온이 이동하기 유리한 형상으로 입자를 제어할 수 있어 종래의 $LiFePO_4$ 양극 활물질의 전기전도도를 향상시킬 수 있고, 또한, 흑연이나 전이금속 등의 추가적인 첨가제가 필요없고, 추가적인 열처리 공정이 요구되지 않아 제조 공정 효율을 상승시킬 수 있다

대 표 도 - 도1a



(72) 발명자

박창규

서울특별시 강남구 논현동 동현아파트 6동

황진태

서울특별시 양천구 목동로17길 3, 가동 302호 (신정동, 미림칸타빌)

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트를 증류수에 용해시키고, 혼합용기에서 혼합시키는 단계;

상기 혼합 용액의 pH를 조절하기 위하여 pH 조절제를 상기 혼합 용액에 첨가하는 단계; 및

상기 pH가 조절된 혼합 용액을 수열합성기에 넣고 수열합성하는 단계를 포함하는 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트는 1 ~ 3 : 1 : 1의 몰비로 증류수에 용해되는 것을 특징으로 하는 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 pH 조절제는 시트르산 수용액, 아크릴산 수용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 수용액으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 pH가 조절된 혼합 용액의 pH는 3 ~ 10인 것을 특징으로 하는 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해서 제조된 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 포함하는 전극.

청구항 6

제 5 항의 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 포함하는 전극;

음극;

분리막; 및

전해액을 포함하는 전기 화학 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수열합성법을 이용한 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬 이온의 이동이 유리하게 형상을 제어하여 전기전도도를 향상시킨 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 2차 전지용 양극활물질 $LiFePO_4$는 현재 상용화되어 있는 $LiCoO_2$에 비하여 가격이 저렴하고 환경친화적

이며, 우수한 화학적 안정성과 가역성에 기인한 안전한 전지구동능력으로 새로운 양극 재료로서 각광받고 있다. Li 금속을 전극으로 사용했을 때 3.4V의 방전전압을 가지며 방전용량이 170 mAh/g으로 $LiCoO_2$의 방전용량 155mAh/g보다 더 크고 결정구조적으로 안정하여 수명특성이 우수한 재료이다.

[0003] 하지만, $LiFePO_4$는 일반적으로 건식 기계화학적 밀링 방법을 이용하여 합성하고 열처리함으로써 제조되는데, 이러한 방법으로 제조되는 $LiFePO_4$는 그 자체로서 전기전도도가 매우 낮은 문제점이 있었다.

[0004] $LiFePO_4$는 매우 낮은 전기전도도($\sim 10^{-9}$ S/㎝)를 가지고 있고, $LiFePO_4$와 $FePO_4$의 리튬 확산계수가 각각 1.8×10^{-14}, 2.2×10^{-16} ㎠/s로 낮기 때문에 열악한 전기화학적 특성을 보이는 문제점이 있었다.

[0005] 이러한 낮은 리튬확산계수 및 전기전도도 문제를 해결하기 위하여는 입자크기를 줄여 Li이온이 확산할 수 있는 면적을 크게 하고 전기화학적으로 고립할 수 있는 $LiFePO_4$와 $FePO_4$의 양을 감소시킴으로써 해결할 수 있을 것이며, 또한, 전기전도도가 높은 물질을 첨가함으로써 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

[0006] $LiFePO_4$의 합성시 흑연첨가제를 첨가하여 열처리하여 $LiFePO_4$ 표면에 흑연코팅을 유도하는 방법이 있었으며, 전이금속 치환을 통하여 전기전도도를 향상시키는 연구가 있었다. 또한, 합성시 설탕을 탄소원으로 첨가하여 탄소가 코팅된 $LiFePO_4$의를 제조거나, 출발물질을 카본 젤과 혼합하여 입자크기를 나노 사이즈로 줄이고 탄소와 치밀한 접촉을 유지한 $LiFePO_4$/C복합체를 제조하는 연구가 있었다.

[0007] 다만, 상기의 방법에 의한 복합체에 의해서 종래의 문제점인 낮은 전기전도도를 향상시킬 수 있으나, 합성시 별도의 공정과 추가적인 열처리 공정 등을 요구하여 $LiFePO_4$의 제조비용이 크게 증가한다는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 출발물질의 농도 및 pH를 조절하여 리튬이온의 삽입 탈리가 용이한 형상으로 입자를 제어하여 전기전도도가 향상된 리튬 이온 2차 전지용 양극활물질 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,

[0010] 출발 물질들로서 리튬 아세테이트 다이하이드레이트(Lithium acetate dihydrate), 아이언 설페이트 헵타하이드레이트(Iron sulphate heptahydrate, $FeSO_47H_2O$), 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트(Ammonium dihydrogen phosphate, $(NH_4)H_2PO_4$)를 증류수에 용해시키고, 혼합용기에서 혼합시키는 단계, 상기 혼합 용액의 pH를 조절하기 위하여 pH 조절제를 상기 혼합 용액에 첨가하는 단계 및 상기 pH가 조절된 혼합 용액을 수열합성기에 넣고 수열합성하는 단계를 포함하는 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 리튬 아세테이트 다이하이드레이트, 아이언 설페이트 헵타하이드레이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트는 1 ~ 3 : 1 : 1의 몰비로 증류수에 용해될 수 있고, 바람직하게는 1 : 1 : 1 또는 2 : 1 : 1 또는 3 : 1 : 1의 몰비로 증류수에 용해될 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 pH조절제는 시트르산 수용액, 아크릴산 수용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 수용액으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의하면, 상기 pH가 조절된 혼합 용액의 pH는 3 ~ 10 일 수 있고, 바람직하게는 5.2 ~ 5.5일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하는 방법에 의해서 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료 제조시에 상기 출발물질들의 혼합 용액의 pH를 조절하여 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료의 형상을 제어하는 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료의 제조 방법과 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료의 형상제어 방법에 의해서 제조된 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 사용한 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 수열합성법을 이용하여 제조한 리튬아이언포스페이트($LiFePO_4$)는 리튬이온의 삽입 탈리가 용이하도록 출발물질의 pH를 조절하여 리튬이온이 이동하기 유리한 형상으로 입자를 제어할 수 있어 종래의 $LiFePO_4$ 양극 활물질의 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 또한, 제조 공정에서 흑연이나 전이금속 등의 추가적인 첨가제가 필요 없고, 별도의 열처리 과정이 요구되지 않으므로 제조공정 효율도 크게 상승시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1a 내지 도 1b는 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트의 몰비가 1 : 1 : 1, 혼합 용액의 pH가 각각 9.76, 5.40으로 조절된 경우의 $LiFePO_4$의 전자주사현미경사진이다.

도 2a 내지 도 2c는 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트의 몰비가 1 : 1 : 1, 혼합 용액의 pH가 각각 9.80, 5.26, 4.00으로 조절된 경우의 $LiFePO_4$의 전자주사현미경사진이다.

도 3a 내지 도 3c는 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트의 몰비가 1 : 1 : 1, 혼합 용액의 pH가 각각 9.80, 5.26, 3.90으로 조절된 경우의 $LiFePO_4$의 전자주사현미경사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0019] 본 발명은 출발물질인 리튬 아세테이트 다이하이드레이트(Lithium acetate dihydrate), 아이언 설페이트 헵타하이드레이트(Iron sulphate heptahydrate, $FeSO_47H_2O$), 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트(Ammonium dihydrogen phosphate, $(NH_4)H_2PO_4$)의 농도를 조절하고, 상기 출발물질 혼합 용액의 pH를 조절하여 리튬 2차 전지용 양극활물질 $LiFePO_4$의 형상을 리튬 이온이 삽입 탈리가 용이하도록 제어하여 제조함으로써, 전기전도도가 향상된 리튬전지 양극 재료($LiFePO_4$)를 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명에서 이용하는 수열합성법은 고온 고압하에서 비결정질의 분말을 결정화하는 방법으로서, 고온 고압하에서 구성 물질이 수용액 내에서 이온화하고, 이 이온들이 주어진 조건하에서 가장 안정된 결정상을 생성하고 성장하는 것을 이용한 방법이다. 본 발명에서는 고온 고압하에서 수용액내에서 이온화하는 경향이 있는 출발물질을 사용하여 이를 일정시간 가열 가압하여 비교적 간단하게 전기전도도가 향상된 리튬전지 양극 재료($LiFePO_4$)를 제조할 수 있다.

[0021] 본 발명은 상기 혼합 용액을 수열합성기에 넣고, 수열합성법에 의해서 리튬 2차 전지용 양극활물질 $LiFePO_4$를 제조할 수 있어, 종래의 기술들과 달리 별도의 열처리 공정이 필요하지 않은 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 출발물질인 리튬 아세테이트 다이하이드레이트(Lithium acetate dihydrate), 아이언 설페이트 헵타하이드레이트(Iron sulphate heptahydrate, $FeSO_47H_2O$), 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트(Ammonium dihydrogen phosphate, $(NH_4)H_2PO_4$)을 1 : 1 : 1 또는 2 : 1 : 1 또는 3 : 1 : 1의 몰비로 조절하여 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조할 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 바람직한 일 실시예에 의하면, 상기 출발 물질을 각각 잔류산소가 제거된 증류수(degased distilled water)을 이용하여 용해시키며 용해가 완료된 후에 혼합용기(Teflon liner)에서 혼합한 후에 혼합용액의 pH를 조절하여 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료의 형상을 제어할 수 있다.

[0024] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 출발물질의 농도와 pH를 조절하여 본 발명에 따라 제조되는 $LiFePO_4$의 형상을 침상, 판상 등의 다양한 형태로 조절이 가능하고, 그 입자의 크기 역시 조절이 가능한 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 혼합 용액의 pH를 조절하기 위하여 pH조절제로서 시트르산 수용액, 아크릴산 수용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 수용액을 사용할 수 있고, 혼합 용액의 pH는 3 내지 10일 수 있고 바람직하게는 5.2 ~ 5.5일 수 있다.

[0026] 도 1a 내지 도 1b는 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트의 몰비가 1 : 1 : 1, 혼합 용액의 pH가 각각 9.76, 5.40 으로 조절된 경우의 $LiFePO_4$의 형상이고, 도 2a 내지 도 2c는 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트의 몰비가 2 : 1 : 1, 혼합 용액의 pH가 각각 9.80, 5.26, 4.00으로 조절된 경우의 $LiFePO_4$의 형상이며, 도 3a 내지 도 3c는 리튬 아세테이트, 아이언 설페이트, 암모늄 다이하이드로겐 포스페이트의 몰비가 3 : 1 : 1, 혼합 용액의 pH가 각각 9.80, 5.26, 3.90으로 조절된 경우의 $LiFePO_4$의 형상을 나타내었다.

[0027] 상기 도 1a 내지 도 3c에서 $LiFePO_4$의 형상이 침상, 판상인 경우에 리튬이온이 각각 얇은 쪽으로 이동하게 되어서 리튬이온의 확산도가 향상된다. 본 발명에 따른 $LiFePO_4$의 수열합성법에 의한 제조와 $LiFePO_4$의 형상 제어방법에 의하면, 출발물질인 리튬 아세테이트의 농도와 출발 물질 혼합 용액의 pH를 조절하여 $LiFePO_4$의 형상 및 크기를 제어하여 리튬이온의 이동을 유리하게 하여 리튬이온의 확산도를 향상시킬 수 있다.

[0028] 본 발명에 의해서 제조된 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료는 본 발명의 양극 재료를 포함하는 양극과, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬 2차 전지인 전기화학 소자에 사용될 수 있다.

[0029] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0030] <실시예>

[0031] 실시예 1

[0032] $LiFePO_4$의 형상을 제어하기 위해 pH가 조절된 수열합성법을 사용하였다. 비이커에 $LiFePO_4$의 출발 물질들(starting materials)로서 Lithium acetate dihydrate(99%, Aldrich), Iron sulphate heptahydrate, $FeSO_47H_2O$(99.5%~101.5%, Aldrich) 및 Ammonium dihydrogen phosphate, $(NH_4)H_2PO_4$(99%, Aldrich)를 1 : 1 : 1 또는 2 : 1 : 1 또는 3 : 1 : 1의 몰농도 비로 투입하였다. 이 후 각각의 물질들은 잔류산소가 제거된 증류수(degased distilled water)를 이용하여 용해시키며 용해가 완료된 후 혼합용기(Teflon liner)에 상기 출발물질들을 혼합하였다. 이 때 pH는 대략 5.2 ~ 5.5사이가 되며 pH를 낮추기 위해 citric acid, acrylic acid를 사용하였으며, pH를 높이기 위해서는 암모니아수 또는 NaOH를 첨가한다. pH가 조절된 혼합용액을 수열합성기에 넣고 12시간 동안 170℃에서 합성시켜서 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 제조하였다.

[0033] <평가예>

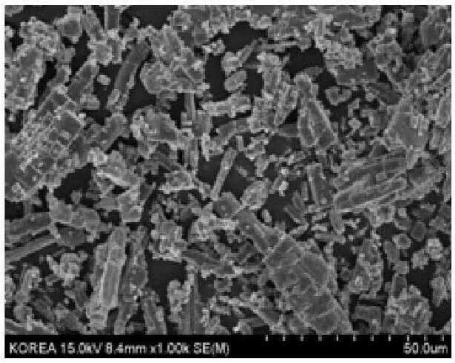
[0034] 평가예 1. 본 발명에 따른 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료의 전자주사현미경 관찰

[0035] 전자주사현미경 사진을 관찰하기 위하여 상기 실시예 1에 따른 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료를 홀더에 카본테이프를 붙인 후 그 위에 파우더를 소량 올린 후 고르게 폈다. 이 후 블로워로 카본테이프에 붙지 않은 입자들을 제거 하고, Pt로 코팅 시킨 후 전자주사현미경(고려대학교 공동실험실, Hitachi S-4300, 일본)으로 관찰하였다. 관찰한 전자주사현미경 사진은 도 1a 내지 도 3c에 나타내었다.

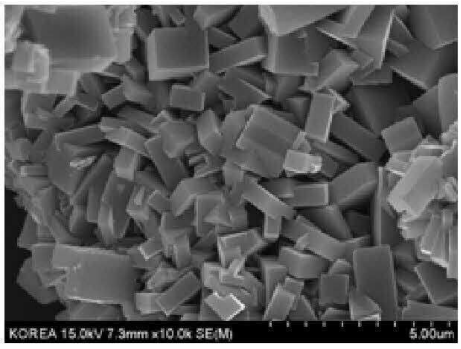
[0036] 상기 평가예를 통하여, 도 1a 내지 도 3c에서 본 발명에 따른 $LiFePO_4$ 리튬전지 양극 재료가 출발물질의 농도와 pH에 따라서 침상, 판상의 형태를 띄는 것을 확인할 수 있고, 리튬이온이 상기 침상, 판상의 얇은 쪽으로 이동하게 되어 리튬이온의 확산도가 우수하게 되며, 이를 양극 물질로 포함하는 리튬 2차 전지는 충방전 용량이 향상될 것이다.

도면

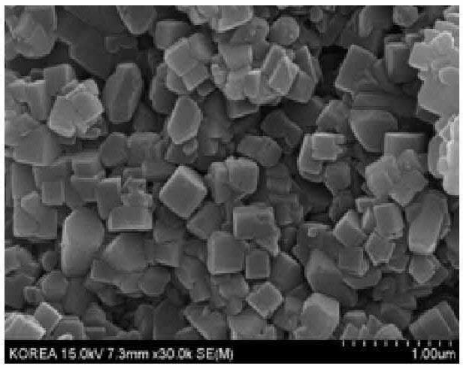
도면1a



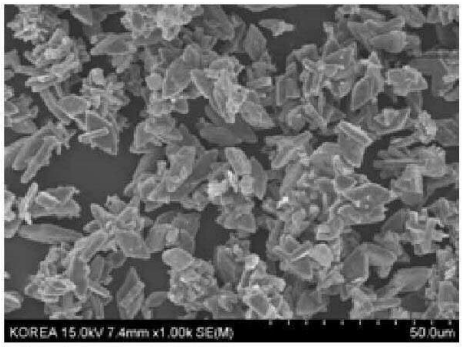
도면1b



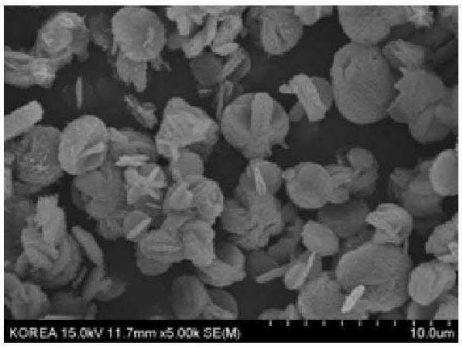
도면2a



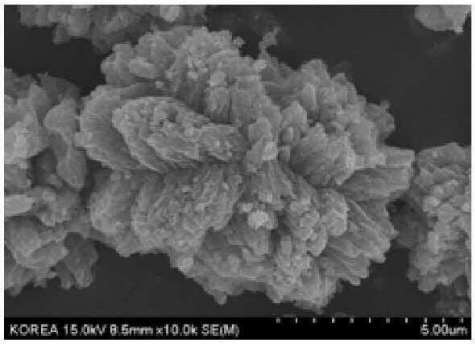
도면2b



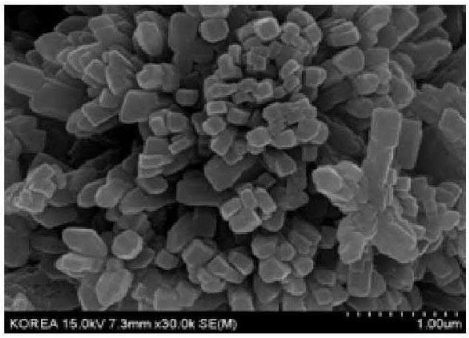
도면2c



도면3a



도면3b



도면3c

