



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월12일

(11) 등록번호 10-1519686

(24) 등록일자 2015년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/58* (2015.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2010-7009704

(22) 출원일자(국제) 2008년09월18일

심사청구일자 2013년09월17일

(85) 번역문제출일자 2010년04월30일

(65) 공개번호 10-2010-0087312

(43) 공개일자 2010년08월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/062428

(87) 국제공개번호 WO 2009/043730

국제공개일자 2009년04월09일

(30) 우선권주장

60/976,635 2007년10월01일 미국(US)

61/024,366 2008년01월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US06203946 B1*

KR1020060116669 A

US6528033 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)

(72) 발명자

힉스트 하르트무트

독일 69198 슈리스하임 브라니히슈트라쎄 23

로버츠 브라이언

미국 44121 오하이오주 사우스 유클리드 돌쉬 로
드 1094

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이소영

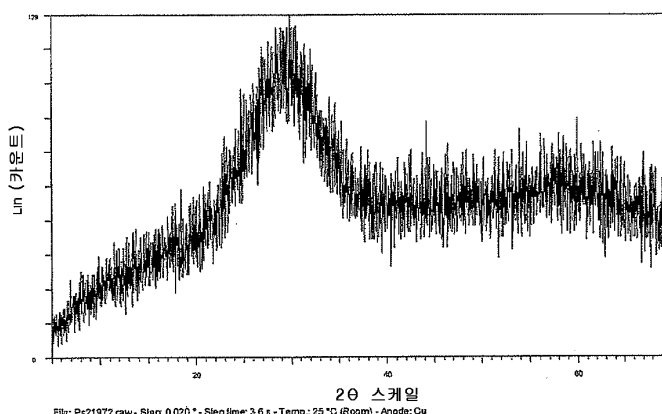
(54) 발명의 명칭 결정질 리튬, 바나듐 및 포스페이트 함유 물질의 제조 방법

(57) 요약

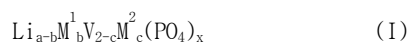
본 발명은 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 및 존재할 경우, 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 및/또는 존재할 경우, 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 및 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 실질적으로 수성

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



인 혼합물을 제공하고 상기 혼합물을 건조시키고 하소함으로써 하기 일반식 (I)의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다:



M^1 : Na, K, Rb 및/또는 Cs,

M^2 : Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Mg 및/또는 Sc,

a: 1.5~4.5,

b: 0~0.6,

c: 0~1.98, 및

x: 존재할 경우 M^1 및/또는 M^2 , 및 Li 및 V의 전하를 균등하게 하는 수(여기서, $a-b > 0$).

(72) 발명자

램퍼트 조단 케이스

독일 67063 루트비히스하펜 로이슈너슈트라쎄 42

브람닉 키텔

독일 67056 루트비히스하펜 칼-보쉬-슈트라쎄 38

명세서

청구범위

청구항 1

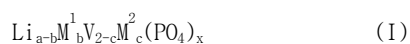
하기 일반식 (I)의 화합물의 제조 방법으로서,

(A) 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 및 존재할 경우, 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 및/또는 존재할 경우, 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 및 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는, 용매의 80 중량% 초과가 물인 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 단계,

(B) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜 고체 화합물을 얻는 단계, 및

(C) 단계 (B)로부터 얻은 고체 화합물을 300~950℃의 온도에서 하소하는 단계

를 포함하는 제조 방법:



상기 식에서, M^1 , M^2 , a, b, c 및 x는 이하의 의미를 갖는다:

M^1 : Na, K, Rb 및/또는 Cs,

M^2 : Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Mg 및/또는 Sc,

a: 1.5~4.5,

b: 0~0.6,

c: 0~1.98, 및

x: 존재할 경우 M^1 및/또는 M^2 , 및 Li 및 V의 전하를 균등하게 하는 수(여기서, $a-b > 0$).

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (A)에서 제공된, 용매의 80 중량% 초과가 물인 실질적으로 수성인 용액이 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제가 H_3PO_3 , $(NH_4)H_2PO_3$, $(NH_4)_2HPO_3$, $(NH_4)_3PO_3$, H_3PO_2 , $(NH_4)H_2PO_2$, $(NH_4)_2HPO_2$, $(NH_4)_3PO_2$ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 단계 (A)에서 첨가되는 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물이 H_3PO_4 , $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 따른 제조 방법에 의해 제조할 수 있는 제1항에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물로서, 직경이 3~200 μm 이고, BET 비표면적이 0.1~20 m^2/g 인 구형 입자 또는 응집체의 형태인 화합물.

청구항 6

리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드를 제조하기 위해 제5항에 따른 화합물을 사용하는 방법.

청구항 7

제5항에 따른 화합물 1종 이상을 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드.

청구항 8

제1항에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물 1종 이상과 전기 전도성 물질 1종 이상을 포함하는 혼합물의 제조 방법으로서,

(D) 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하고, 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4 인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 및 존재할 경우, 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 및/또는 존재할 경우, 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 및 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는, 용매의 80 중량% 초과가 물인 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 단계,

(E) 단계 (D)에서 제공된 혼합물을 건조시켜 고체 화합물을 얻는 단계, 및

(F) 단계 (E)로부터 얻은 고체 화합물을 300~950℃의 온도에서 하소하는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 (D)에서 제공된, 용매의 80 중량% 초과가 물인 실질적으로 수성인 용액이 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제가 H_3PO_3 , $(NH_4)H_2PO_3$, $(NH_4)_2HPO_3$, $(NH_4)_3PO_3$, H_3PO_2 , $(NH_4)H_2PO_2$, $(NH_4)_2HPO_2$, $(NH_4)_3PO_2$ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질이 카본 블랙, 그래파이트, 카본 섬유, 카본 나노섬유, 카본 나노튜브, 전기 전도성 중합체 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 따른 제조 방법에 의해 제조할 수 있는, 제1항에 정의된 일반식 (I)에 따른 화합물 1종 이상 및 전기 전도성 물질 1종 이상을 포함하는 혼합물로서, BET 표면적이 $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 혼합물.

청구항 13

리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드를 제조하기 위해 제12항에 따른 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 14

제12항에 따른 혼합물을 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬, 바나듐 및 포스페이트 음이온을 포함하는 화합물의 제조 방법, 이들 화합물과 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물의 제조 방법, 상기 방법에 의해 제조할 수 있는 화합물 및 혼합물, 및 리튬 이온 배터리용 캐소드의 제조를 위한 상기 화합물 및 혼합물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 제조 방법은 선행 기술로부터 이미 알려져 있다.
- [0003] US 6,528,033 B1은 이른바 열탄화법(carbo-thermal procedure)으로 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 같은 화합물을 제조하는 방법을 개시한다. V_2O_5 , $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 탄소의 혼합물을 300°C 로 가열하여 암모니아, 물 및 이산화탄소를 제거하고, 냉각된 혼합물을 분말화하고 펠릿화하여, 비활성 분위기 하에 850°C 의 온도까지 가열한다. 이 문헌에 따르면 열탄화법에서는 탄소가 V^{5+} 를 V^{3+} 로 환원시키는 물질이다.
- [0004] US 5,871,866은 메탄올 중에서 Li_2CO_3 , V_2O_5 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 혼합한 후 이 슬러리를 건조시킴으로써 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 제조하는 방법을 개시한다. 이로부터 얻은 분말은 순수한 수소를 환원제로 사용하여 875°C 의 온도에서 하소한다.
- [0005] US 5,910,382는 나트륨 이온을 리튬 이온으로 교환함으로써 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 로부터 출발하여 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 제조하는 방법을 개시한다.
- [0006] 문헌[C. Wurm et al., Chem. Mater. 2002, 14, p. 2701-2710]은, 가용성 전구체를 물에서 혼합한 후 물을 지속 증발시키고 질소 및 수소 분위기 하에 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 어닐링함으로써 제조하는 $\text{LiM}_x\text{P}_2\text{O}_7$ (여기서, M은 Fe 또는 V임)를 개시한다.
- [0007] 문헌[S. Patoux et al., J. Power Sources 119~121 (2003), p. 278-284]은, 먼저 수용액 중에서 전구체를 균질화한 후 물과 휘발성 물질을 지속 증발시키고, 추가로, 얻어진 고체를 결정화하면서 어닐링함으로써 제조하는, 순수한 단사정계 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (여기서, M은 Fe 또는 V임)를 개시한다. 어닐링은 질소 및 수소 분위기 하에 수행한다.
- [0008] 선행 기술에 따른 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 제조 방법은 반응 혼합물에 추가의 환원제를 첨가해야 하거나 하소 단계를 환원 분위기 하에 수행해야 한다는 단점을 갖고 있다. 그 밖의 단점은, Li_2CO_3 및 V_2O_5 와 같은 고체 화합물이 고체상으로 혼합될 경우, 다양한 이온이 전체 혼합물에 균질하게 분산되어 있는 혼합물을 얻기가 어렵다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 리튬-바나듐-포스페이트를 매우 균질하게 혼합된 결정질 상태로 얻을 수 있도록 하는 리튬-바나듐-포스페이트의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 몇 개의 반응 단계만으로 용이하게 수행할 수 있는 상기 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 단상(single-phase) 리튬-바나듐-포스페이트를 제조하기 위해 통상적으로 이용되는 하소 온도를 800°C 이상으로 증가시킬 수 있는 리튬-바나듐-포스페이트의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 리튬 이온 배터리의 리튬 이온 확산성, 전력 특성을 개선시키고 부가적으로 리튬 이온 배터리의 용량을 증가시키기 위해, 리튬 이온 배터리의 충전 및 방전 과정에서 리튬 이온 확산성을 개선시킬 수 있는 매우 좁은 크기 분포의 미소결정을 갖는 보다 미세하게 분할된 물질을 얻는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이러한 목적은
- [0011] (A) 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 및 존재할 경우, 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 및/또는 존재할 경우, 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 및 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 단계,
- [0012] (B) 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시켜 고체 화합물을 얻는 단계, 및
- [0013] (C) 단계 (B)로부터 얻은 고체 화합물을 $300\sim 950^\circ\text{C}$ 의 온도에서 하소하는 단계
- [0014] 를 포함하는 하기 일반식 (I)의 화합물의 제조 방법에 의해 달성된다:

- [0015] $\text{Li}_{a-b}\text{M}^1_b\text{V}_{2-c}\text{M}^2_c(\text{PO}_4)_x$ (I)
- [0016] 상기 식에서, M^1 , M^2 , a, b, c 및 x는 이하의 의미를 갖는다:
- [0017] M^1 : Na, K, Rb 및/또는 Cs,
- [0018] M^2 : Ti, Zr, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Mg 및/또는 Sc,
- [0019] a: 1.5~4.5,
- [0020] b: 0~0.6,
- [0021] c: 0~1.98, 및
- [0022] x: 존재할 경우 M^1 및/또는 M^2 , 및 Li 및 V의 전하를 균등하게 하는 수(여기서, $a-b > 0$).
- [0023] 바람직한 실시형태에서, M^1 , M^2 , a, b 및 c는 이하의 의미를 갖는다:
- [0024] M^1 : Na,
- [0025] M^2 : Fe, Co, Ni, 및/또는 Al,
- [0026] a: 2.0~4.0, 특히 바람직하게는 2.5~3.5, 특히 바람직하게는 2.75~3.25, 예를 들어 2.9~3.1,
- [0027] b: 0~0.6, 특히 바람직하게는 0~0.4, 특히 바람직하게는 0~0.2, 예를 들어 0.05, 존재할 경우 0.01~0.6, 특히 바람직하게는 0.01~0.4, 특히 바람직하게는 0.01~0.2, 예를 들어 0.01~0.05, 여기서 $a-b > 0$,
- [0028] c: 0~1.8, 특히 바람직하게는 0~1.0, 예를 들어 0~0.5, 존재할 경우 0.1~1.8, 특히 바람직하게는 0.1~1.0, 예를 들어 0.1~0.5.
- [0029] x는, Li 및 V, 및 경우에 따라 존재하는 M^1 및/또는 M^2 의 존재, 산화수 및 양에 따라, 일반식 (I)의 화합물의 전하를 균등하게 할 수 있도록 선택된다. x는 항상, Li 및 V, 존재할 경우 M^1 및 M^2 에 따라, 일반식 (I)의 중성 전하 화합물이 얻어지도록 하는 값을 갖는다. x의 값은 1.5~4.5일 수 있다.
- [0030] 예를 들어, 매우 바람직한 실시형태에서, 일반식 (I)의 중성 전하 화합물이 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 가 되도록, M^1 및 M^2 는 존재하지 않으며, c는 0이고, x는 3이다.
- [0031] 매우 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법은 화학식 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 화합물을 얻을 수 있도록 수행된다.
- [0032] 또 다른 바람직한 실시형태에서, M^1 은 예를 들어 Na 또는 K이고, 이것은 Li과 M^1 의 합계에 대하여 10 몰% 이하의 양으로 존재한다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, M^2 는 예를 들어 Fe, Co, Ni, Al이며, 이것은 화합물 중에 존재하는 바나듐(III)과 M^2 의 합계에 대하여 50 몰% 이하의 양으로 존재한다.
- [0033] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시형태는, Li이 Li과 M^1 의 합량에 대하여 10 몰% 이하의 양의 M^1 로 치환되고, 바나듐(III)이 바나듐(III)과 M^2 의 합량에 대하여 50 몰% 이하의 양의 M^2 로 치환되는 실시형태이다.
- [0034] 이하에서는 공정 단계 (A), (B) 및 (C)에 대해 더 상세히 설명한다:
- [0035] 단계 (A):
- [0036] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)는 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 및 존재할 경우, 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 및/또는 존재할 경우, 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 및 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 것을 포함한다.
- [0037] 일반적으로, 본 방법의 단계 (A)에서 실질적으로 수성인 혼합물에 도입될 수 있는 당업자에게 공지된 모든 Li,

M^1 및 M^2 함유 화합물이 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있다.

[0038] 단계 (A)에서의 리튬 함유 화합물은 바람직하게는 수산화리튬 LiOH, 수산화리튬-수화물 LiOH·H₂O, 아세트산리튬 LiOAc, 탄산리튬 Li₂CO₃ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 매우 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 수산화리튬 LiOH 및/또는 수산화리튬-수화물 LiOH·H₂O 및/또는 탄산리튬 Li₂CO₃가 리튬 함유 화합물로서 사용된다. 특히 바람직한 2종의 리튬 함유 화합물은 수산화리튬 LiOH 및 수산화리튬-수화물 LiOH·H₂O이다.

[0039] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 상기 1종 이상의 리튬 함유 화합물은 각각의 경우에 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 0.04~3 몰 Li/ℓ, 바람직하게는 0.2~2.0 몰 Li/ℓ, 특히 바람직하게는 0.3~1.5 몰 Li/ℓ의 농도로 첨가된다.

[0040] 일반적으로, 본 발명에 따른 방법에서, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4인 당업자에게 공지된 모든 바나듐 함유 화합물이 본 방법의 단계 (A)에서 실질적으로 수성인 혼합물에 도입될 수 있다. 본 발명에 따르면, 바나듐의 산화수가 +5인 1종의 바나듐 함유 화합물, 또는 바나듐의 산화수가 +5인 상이한 바나듐 함유 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 바나듐의 산화수가 +4인 1종의 바나듐 함유 화합물, 또는 바나듐의 산화수가 +4인 상이한 바나듐 함유 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 바나듐의 산화수가 +5 및 +4인 상이한 바나듐 함유 화합물의 혼합물도 사용될 수 있다.

[0041] 바람직한 실시형태에서, 바나듐의 산화수가 +5인 바나듐 함유 화합물은 산화바나듐(V) V₂O₅, 암모늄 메타바나테이트(V) NH₄VO₃, 암모늄 폴리바나테이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 암모늄 폴리바나테이트는 약 5 중량%의 양으로 암모늄 양이온을 포함하는 산화바나듐(V)이다. 바나듐의 산화수가 +4인 바람직한 바나듐 함유 화합물은 황산바나듐(IV) 수화물 VOSO₄·xH₂O, 산화바나듐(IV) VO₂ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. VOSO₄·xH₂O의 x는 화합물의 건조 상태에 따라 상이한 의미를 가질 수 있으며, 예를 들어, 화합물이 완전히 건조되었을 경우, x는 0이다. 본 출원의 바람직한 실시형태에서, 바나듐의 산화수가 +5인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물이 사용된다.

[0042] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 상기 1종 이상의 바나듐 함유 화합물은 각각의 경우에 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 0.04~2.0 몰 V/ℓ, 바람직하게는 0.1~1.3 몰 V/ℓ, 특히 바람직하게는 0.2~1.0 몰 V/ℓ의 농도로 첨가된다.

[0043] 존재할 경우 1종 이상의 M^1 함유 화합물은 바람직하게는 수산화나트륨 NaOH, 수산화나트륨-수화물 NaOH·H₂O, 아세트산나트륨 NaOAc, 탄산나트륨 Na₂CO₃ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 매우 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 수산화나트륨 NaOH 및/또는 수산화나트륨-수화물 NaOH·H₂O 및/또는 탄산나트륨 Na₂CO₃가 나트륨 함유 화합물로서 사용된다. 특히 바람직한 2종의 나트륨 함유 화합물은 수산화나트륨 NaOH 및 수산화나트륨-수화물 NaOH·H₂O이다.

[0044] 존재할 경우, 1종 이상의 M^2 함유 화합물은 바람직하게는 하이드록시드, 아세테이트, 옥시드, 카보네이트, 할라이드, 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 필요한 양이온 및 음이온을 갖는 화합물로부터 선택된다. 매우 바람직한 실시형태에서, 상기 1종 이상의 M^2 함유 화합물의 음이온은 아세테이트, 옥시드, 하이드록시드, 카보네이트 또는 이들의 혼합물이다.

[0045] M^1 및/또는 M^2 함유 화합물은, 존재할 경우, 이들이 일반식 (I)의 화합물에 존재하는 양으로 실질적으로 수성인 혼합물에 첨가된다. 당업자는 필요한 양을 계산하는 방법을 알고 있다.

[0046] 본 발명에 따른 방법은, 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법 중에 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 상기 혼합물에 도입함으로써 수행한다. 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제의 사용은, 이 환원제의 산화 생성물이 일반식 (I)의 PO₄³⁻ 함유 화합물을 얻기 위해 필요한 PO₄³⁻ 음이온을 발생시킨다는 장점을 갖는다.

- [0047] 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 상기 1종 이상의 환원제는 탄소 무함유이다. 본 발명에 따르면, "탄소 무함유"란 환원제 중에 탄소 원자가 존재하지 않는다는 것을 의미한다. H_3PO_3 와 같은 탄소 무함유 환원제의 장점은 $300^{\circ}C$ 또는 $350^{\circ}C$ 와 같은 저온에서 환원이 수행될 수 있다는 점이며, 반면에 환원제로서의 탄소는 $600^{\circ}C$ 이상의 온도를 필요로 한다. 이러한 낮은 온도로 인해 나노결정질 물질을 얻을 수 있다. 환원제로서 탄소가 사용될 경우 고온이 요구되며, 이러한 고온에서는 나노결정질 물질을 쉽게 얻을 수 없다.
- [0048] 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 상기 1종 이상의 환원제는 H_3PO_3 , $(NH_4)H_2PO_3$, $(NH_4)_2HPO_3$, $(NH_4)_3PO_3$, H_3PO_2 , $(NH_4)H_2PO_2$, $(NH_4)_2HPO_2$, $(NH_4)_3PO_2$ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 특히 바람직한 실시형태에서, H_3PO_3 , $(NH_4)H_2PO_3$, $(NH_4)_2HPO_3$, $(NH_4)_3PO_3$ 가 사용되며, 매우 바람직한 환원제는 H_3PO_3 이다.
- [0049] 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 상기 1종 이상의 환원제는 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 각각의 경우 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 $0.04 \sim 2.0$ 몰 P/ℓ, 바람직하게는 $0.1 \sim 1.3$ 몰 P/ℓ, 특히 바람직하게는 $0.2 \sim 1.0$ 몰 P/ℓ의 농도로 상기 혼합물에 첨가된다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제가 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 반응 혼합물에 첨가된다. 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 환원제는 바람직하게는 PO_4^{3-} 로 산화된다. 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제가 바람직하게는 등몰량 이상으로, 특히 바람직하게는 등몰량으로 상기 반응 혼합물에 첨가되기 때문에, 일반식 (I)의 화합물의 음이온의 전량이 되기에 충분히 많은 양으로 PO_4^{3-} 가 산화 생성물로서 얻어진다. 이러한 실시형태에 따르면, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 갖는 화합물을 첨가할 필요가 없다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에서, 단계 (A)에서 제공된 실질적으로 수성인 용액은 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함한다. 본 발명의 이러한 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제와 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물의 조합이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 반응 혼합물에 첨가된다. 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 환원제는 바람직하게는 PO_4^{3-} 로 산화된다. 본 발명에 따른 방법의 이러한 실시형태에서, 산화 생성물로서 얻어지는 PO_4^{3-} 는 일반식 (I)의 화합물의 음이온의 전량이 되기에 충분할 정도로 많은 양으로 존재하지 않는다. 따라서, 이러한 실시형태에서는, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 갖는 1종 이상의 화합물이 첨가되어야 한다. 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 이러한 1종 이상의 화합물은 PO_4^{3-} 음이온의 제2 공급원이 되며, 이것은 일반식 (I)의 화합물에 도입되어야 한다.
- [0052] 경우에 따라 단계 (A)에 첨가되는 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 바람직한 화합물은 H_3PO_4 , $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$ 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. H_3PO_4 , $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하고, H_3PO_4 가 매우 바람직하다.
- [0053] 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물은 발명에 따른 방법의 단계 (A)에 각각의 경우에 전체 반응 혼합물을 기준으로 일반적으로 $0.02 \sim 1.0$ 몰 P/ℓ, 바람직하게는 $0.05 \sim 0.65$ 몰 P/ℓ, 특히 바람직하게는 $0.1 \sim 0.5$ 몰 P/ℓ의 농도로 첨가된다.
- [0054] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제 및 경우에 따라 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물 이외에도, 1종 이상의 추가적인 환원제가 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 혼합물에 첨가된다. 상기 추가적인 환원제는 또한 탄소 무함유일 수도 있고 탄소를 포함할 수도 있다. 상기 1종 이상의 추가적인 환원제는 바람직하게는 하이드라진 또는 그 유도체, 하이드록실 아민 또는 그 유도체, 환원당, 예컨대 글루코스 및/또는 사카로스, 알코올, 예컨대 탄소 원자수 1~10의 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 예를 들어 n-프로판올 또는 이소-프로판올, 부탄올, 예를 들어 n-부탄올, 이소-부탄올, 아스코르브산 및 쉽게 산화될 수 있는 이중 결합을 포함하는 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

- [0055] 하이드라진의 유도체의 예로는 하이드라진 수화물, 하이드라진 황산염, 하이드라진 이염산염 등이 있다. 하이드록실 아민의 유도체의 예로 하이드록실 아민 염산염이 있다. 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되지 않는 특히 바람직한 탄소 무함유 환원제는 하이드라진, 하이드라진 수화물, 하이드록실 아민 또는 이들의 혼합물이다.
- [0056] 경우에 따라 첨가되는 1종 이상의 환원제는 일반식 (I)의 화합물로 도입될 수 있는 산화 생성물로서 PO_4^{3-} 음이온을 본래는 전달할 수 없다. 따라서, 이러한 추가적인 환원제 중 1종 이상을 사용할 경우, 또한, 이러한 환원제를, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 화합물로 산화되는 1종 이상의 화합물 및 경우에 따라 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물과 함께 사용할 필요가 있다. 이 경우, 단계 (A)에서 첨가되는, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 화합물, 경우에 따라 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물 및 경우에 따라 1종 이상의 추가적인 환원제의 양 및 농도는 그에 따라 조정되어야 한다. 당업자는 각각의 양을 계산하는 방법을 알고 있다.
- [0057] 상기 1종 이상의 추가적인 환원제는 환원제의 환원력 및 환원 전위에 따라 크게 달라지는 농도로 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 경우에 따라 혼합물에 첨가된다. 당업자는 각각의 양을 계산하는 방법을 알고 있다.
- [0058] 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제, 바람직하게는 H_3PO_3 와, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물, 바람직하게는 H_3PO_4 의 조합이 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 첨가될 경우, 이 조합은, 일반식 (I)에 따른 목적 화합물을 얻기 위해 필요한 비(예를 들어, $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ 의 비)보다 큰 비로 첨가되는 것이 바람직하다. 당업자는 본 발명에 따른 단계 (A)의 혼합물 중의 성분들의 화학량론적 양을 계산하는 방법을 알고 있다.
- [0059] 바람직한 실시형태에서, 상기 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4인 상기 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 환원제, 및 경우에 따라 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물은 일반식 (I)에 따른 화학량론적 비율이 달성되도록 조정된 양으로 상기 실질적으로 수성인 혼합물에 첨가된다. 당업자는 필요한 양을 계산하는 방법을 알고 있다. 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에서, 상기 1종 이상의 리튬 함유 화합물은 일반식 (I)에 따른 화학량론적 양보다 1 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상 많은 양으로 첨가된다.
- [0060] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공된 혼합물은 실질적으로 수성이다. 본 출원에서 "실질적으로"란 표현은, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 데 사용되는 용매의 중량을 기준으로 80 중량% 초과, 바람직하게는 90 중량% 초과, 특히 바람직하게는 95 중량% 초과가 물임을 의미한다.
- [0061] 물 이외에도, 물과 혼화성인 추가 용매가 포함될 수 있다. 이러한 용매의 예로는 탄소 원자수 1~10의 지방족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 예를 들어 n-프로판올 또는 이소-프로판올, 부탄올, 예를 들어 n-부탄올, 이소-부탄올이 있다. 본 발명에 따르면, 알코올이 추가적인 환원제 및/또는 추가적인 용매로서 첨가될 수 있다.
- [0062] 매우 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 사용되는 용매는 임의의 추가적인 용매를 포함하지 않은 물이다.
- [0063] 단계 (A)에서 용매 또는 용매의 혼합물에 각종 성분들을 첨가하는 순서는 정해져 있지 않다. 바람직한 실시형태에서, 상기 리튬 함유 화합물을 먼저 용매에 첨가하고, 산화수가 +5 및/또는 +4인 바나듐 함유 화합물을 제2 성분으로서 첨가한다. 그 후, 1종 이상의 환원제 및 경우에 따라 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물, 및 경우에 따라 1종 이상의 추가적인 환원제를 첨가한다.
- [0064] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)로부터 얻은 혼합물은 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 경우에 따라 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물과 함께 포함하는 실질적으로 수성인 용액이다.
- [0065] 단계 (A)는 당업자에게 알려져 있는 적절한 모든 반응기에서 수행할 수 있다. 단계 (A)는 연속식 또는 비연속식으로 수행할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)가 수행되는 온도는 10~120℃, 바람직하게는 60~100℃, 특히 바람직하게는 70~95℃이다. 100℃보다 높은 온도가 이용될 경우, 물의 비점으로 인해 반응 혼합물을 내압 반응기에 도입해야

한다.

[0067] 바람직한 실시형태에서, 단계 (A)에서 혼합물을 0.1~24 시간, 특히 바람직하게는 0.5~18 시간 동안 교반한다. 교반 종료까지의 혼합물의 pH 값은 일반적으로 pH 10 이하, 예를 들어 2.0~8.0이다.

[0068] 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)는 비활성 분위기 하에 수행할 수 있다. 비활성 기체의 예로는 질소, 희가스, 예컨대 헬륨 또는 아르곤이 있다. 바람직한 실시형태에서, 단계 (A)를 질소 분위기 하에 수행한다.

[0069] V^{5+} 에서 V^{4+} 및/또는 V^{3+} , 및/또는 V^{4+} 에서 V^{3+} 로의 대부분의 환원은 일반적으로 본 발명에 따른 방법의 단계 (A) 및/또는 단계 (B)에서 수행한다. 또한, 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서 V^{3+} 의 환원을 완료하는 것도 가능하다. 환원제를 첨가한 직후 환원을 시작할 수 있다. 또한, 반응 혼합물을 40~100℃, 바람직하게는 60~95℃의 고온으로 가열한 후 환원을 시작하는 것도 가능하다. 또 다른 바람직한 실시형태에서, 2종의 인 함유 화합물의 조합, 예를 들어 H_3PO_3/H_3PO_4 를 환원제로서 사용할 경우, 두 성분이 첨가될 때 환원이 시작된다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (A) 및/또는 (B)에서 반응 혼합물 중에 존재하는 V^{5+} 및/또는 V^{4+} 의 50% 이상, 특히 바람직하게는 75% 이상이 V^{4+} 및/또는 V^{3+} 로 환원된다.

[0070] 단계 (B):

[0071] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)는 고체 화합물을 얻기 위해 단계 (A)에서 제공된 혼합물을 건조시키는 것을 포함한다.

[0072] 단계 (B)에서는, 단계 (A)로부터 얻은 혼합물을 고체 화합물로 전환시킨다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (A)에서 제공된 혼합물의 건조는 당업자에게 공지되어 있고 상기에 기재한 성분들의 수성 혼합물로부터 물을 제거하는 데 적합한 모든 방법을 이용하여 수행할 수 있다.

[0073] 단계 (B)에서 단계 (A)로부터 얻은 혼합물을 건조시키는 바람직한 방법은 분무 건조, 동결 건조 또는 그 조합이다. 본 발명에 따르면, 단계 (B)에서의 건조는 분무 건조에 의해서만, 동결 건조에 의해서만, 또는 분무 건조와 동결 건조를 임의의 순서로 병행함으로써 수행할 수 있다.

[0074] 분무 건조는 바람직하게는 단계 (A)로부터 얻은 혼합물을 하나 이상의 좁은 노즐에 통과시킴으로써 수행하며, 이때 미세한 소적이 형성되고, 이것은 고온의 공기류 또는 질소류에 의해 건조된다. 대안으로, 분무를 회전 원판을 사용하여 수행할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 온도가 100~500℃, 특히 바람직하게는 110~350℃인 고온의 공기류 또는 질소류를 사용한다. 분무 건조는 일반적으로 임의의 중간 단계없이 단계 (A)의 혼합물로 바로 수행한다. 분무 건조에 의하면 일반적으로 평균 직경이 0.5 mm 미만인 구형 입자 및 응집체가 형성된다. 직경 10~30 μm 의 구형 입자 및 응집체를 얻기 위해, 단계 (B)의 바람직한 실시형태에서, 희석된 용액을 사용하고 고압 노즐을 사용하여 이 희석된 용액의 분무 건조를 수행할 수 있다.

[0075] 제2 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)를 동결 건조를 이용하여 수행한다. 따라서, 분무된 혼합물을, 예를 들어 액체 질소로 분무한다. 이로부터 얻은 구형 입자 및 응집체를 저온에서 진공 하에 건조시킬 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)는 비활성 분위기 하에 수행할 수 있다. 적절한 비활성 기체는 질소 또는 희가스, 예컨대 헬륨 또는 아르곤으로부터 선택된다. 바람직한 비활성 기체는 질소이다.

[0077] 단계 (B)에서의 건조는 건조 고체를 얻기 위해 수행한다. 바람직한 실시형태에서, 얻어진 고체는 X선 패턴에서 비결정질 구조를 나타낸다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (B)에서의 건조는 고체 중에 포함된 물의 양이 40 중량% 미만, 바람직하게는 35 중량% 미만, 특히 바람직하게는 25 중량% 미만인 고체를 얻을 수 있도록 수행한다.

[0078] 단계 (B) 후, 목적하는 고체가 직경이 3~200 μm , 바람직하게는 5~100 μm , 매우 바람직하게는 8~50 μm 인 바람직하게는 구형인 입자 또는 응집체로 존재한다.

[0079] 단계 (C):

[0080] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는 단계 (B)로부터 얻은 고체 화합물을 300~950℃의 온도에서 하소하는 것을 포함한다. 단계 (C)는 바람직하게는 375~900℃의 온도에서, 특히 바람직하게는 400~850℃의 온도에서 수행한다.

- [0081] 하소는 바람직하게는 비활성 기체 분위기 하에 수행한다. 비활성 기체의 예로는 질소 또는 희가스, 예컨대 헬륨 및/또는 아르곤이 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서 질소가 사용된다.
- [0082] 본 발명에 따른 방법의 장점 중 하나는, 비활성 분위기 하에 하소를 수행할 수 있고, 선행 기술에 따른 환원 분위기 하에 단계 (C)를 수행할 필요가 없다는 것이다. 이것에 기초하여, 본 발명에 따른 방법을 시간과 비용을 더욱 절감하여 수행할 수 있다. 환원제, 예를 들어 수소의 부재는, 폭발성 기체상 혼합물의 발생을 방지한다.
- [0083] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는 0.1~5 시간, 바람직하게는 0.5~3 시간 동안 수행한다. 단계 (C)의 매우 바람직한 실시형태에서, 온도를 0.1~2 시간, 바람직하게는 0.5~1.5 시간 동안 서서히 증가시키고, 그 후, 이 온도를 0.1~2 시간, 바람직하게는 0.5~1.5 시간 동안 유지한 후, 종료시, 온도를 실온으로 감소시킨다.
- [0084] 바람직한 실시형태에서, 단계 (C)로부터 얻은 생성물은 실질적으로 직경이 3~200 μm , 바람직하게는 5~100 μm , 매우 바람직하게는 8~50 μm 인 구형 입자 또는 응집체로 구성된다.
- [0085] 하소 온도는 일반식 (I)에 따른 화합물의 비표면적에 현저한 영향을 미친다. 하소 중의 저온은 일반적으로 비표면적을 증가시킨다. 하소 중의 고온은 일반적으로 비표면적을 감소시킨다.
- [0086] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)로부터 얻어지는 구형 입자 또는 응집체는 일반적으로 BET 비표면적이 0.01~30 m^2/g , 바람직하게는 0.1~20 m^2/g 이다.
- [0087] 단계 (C)를 위한 적절한 장치는 당업자에게 공지되어 있으며, 일례로 회전식 퍼니스가 있다. 회전식 퍼니스에서의 체류 시간은 퍼니스의 경사 및 회전 속도에 기초한다. 당업자는 회전식 퍼니스에서 체류 시간을 적절히 조정하는 방법을 알고 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)에서 하소되는 고체는 하소 과정에서, 예를 들어 유동상 반응기 또는 회전식 퍼니스에서 이동한다. 또한, 하소 중에 상기 고체를 교반할 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 방법의 단계 (C)는, 일반적으로, 바람직하게는 목적 생성물로의 완전한 전환이 달성되기에 적합한 압력 하에 수행한다. 바람직한 실시형태에서, 단계 (C)는, 외부로부터 반응기로의 산소 투과가 방지되도록, 대기압보다 약간 높은 압력 하에 수행한다. 이러한 약간 높은 대기압은, 이 단계에서 하소되는 고체 화합물 위로 1종 이상의 비활성 기체를 흘려 보냄으로써 발생시키는 것이 바람직하다.
- [0089] 본 발명에 따른 방법은 연속식 또는 비연속식으로 수행할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 방법을 비연속식으로 수행한다.
- [0090] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시형태에서, 필요한 크기의 결정질 응집체를 얻기 위해, 단계 (B) 또는 단계 (C)로부터 얻은 고체 화합물을 단계 (C) 전 및/또는 단계 (C) 후에 분쇄한다. 적절한 밀(mill)은 당업자에게 알려져 있다. 예로는 바람직하게는 질소 및/또는 공기를 사용하여 매우 약한 연마력을 제공하는 제트밀이 있다.
- [0091] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는, 상기에 기재된 일반식 (I)에 따른 화합물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 일반식 (I)에 따른 화합물은 선행 기술에 따른 방법에 의해 제조된 화합물이 비해 개선된 결정도를 나타낸다. 그 밖에도, 선행 기술이 비해 더 좁은 크기 분포가 얻어질 수 있다. 얻어진 고체의 결정도는 개선된 것이며, 얻어진 고체는 성분들의 개선된 분산성을 나타낸다. 또한, 본 발명에 의하면, 단상 리튬-바나듐-포스페이트를 제조하기 위해 일반적으로 이용되는 800°C 이상의 높은 하소 온도를 감소시킬 수 있다. 하소 온도의 감소로 인해 리튬 이온 배터리의 충전 및 방전 과정에서 리튬 이온 확산성을 개선시킬 수 있는 매우 좁은 크기 분포의 미소결정을 갖는 보다 미세하게 분할된 물질이 얻어진다. 리튬 이온의 확산성 개선에 의해, 리튬 이온 배터리의 전력 특성과 부가적으로 그 용량이 증가될 수 있다.
- [0092] 이러한 사실로 인해, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 일반식 (I)의 화합물은 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지용 캐소드의 제조에 사용하기에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명은 또한, 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지의 캐소드를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 일반식 (I)의 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0093] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 제조할 수 있는 일반식 (I)에 따른 1종 이상의 화합물을 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드에 관한 것이다. 상기에 기재된 바와 같은 캐소드를 얻기 위해, 일반식 (I)에 따른 화합물을, 예를 들어 WO 2004/082047에 기재된 1종 이상의 전기 전도성 물질과 혼합한다.
- [0094] 적절한 전기 전도성 물질로는, 예를 들어 카본 블랙, 그래파이트, 카본 섬유, 카본 나노섬유, 카본 나노튜브 또는 전기 전도성 중합체가 있다. 일반적으로, 2.0~40 중량%의 1종 이상의 전기 전도성 물질을 일반식 (I)에 따

른 화합물과 함께 캐소드에 사용한다. 캐소드를 얻기 위해, 전기 전도성 물질과 일반식 (I)에 따른 화합물을, 경우에 따라 유기 용매 및 경우에 따라 유기 결합제, 예를 들어 폴리이소부텐 존재 하에 혼합하며, 이 혼합물을 경우에 따라 성형하여 건조시킨다. 건조 단계에는 80~150℃의 온도가 이용된다.

[0095] 바람직한 실시형태에서, 상기에 기재된 일반식 (I)에 따른 화합물의 제조 중에 1종 이상의 전기 전도성 물질을 첨가한다. 바람직한 실시형태에서, 일반식 (I)에 따른 화합물의 제조시, 1종 이상의 전기 전도성 물질을 출발 물질의 혼합물에 첨가한다.

[0096] 따라서, 본 발명은 또한, 상기에 정의된 일반식 (I)에 따른 1종 이상의 화합물과 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물을 제조하는 방법으로서,

[0097] (D) 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하고, 1종 이상의 리튬 함유 화합물, 바나듐의 산화수가 +5 및/또는 +4 인 1종 이상의 바나듐 함유 화합물, 및 존재할 경우, 1종 이상의 M^1 함유 화합물, 및/또는 존재할 경우, 1종 이상의 M^2 함유 화합물, 및 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제를 포함하는 실질적으로 수성인 혼합물을 제공하는 단계,

[0098] (E) 단계 (D)에서 제공된 혼합물을 건조시켜 고체 화합물을 얻는 단계, 및

[0099] (F) 단계 (E)로부터 얻은 고체 화합물을 300~950℃의 온도에서 하소하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0100] 본 발명에 따른 이러한 방법의 바람직한 실시형태에서, 단계 (D)에서 제공된 실질적으로 수성인 용액은 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물을 추가로 포함한다.

[0101] 리튬, M^1 및/또는 M^2 함유 화합물, 바나듐 함유 화합물, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제, 경우에 따라 존재하는 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물, 전기 전도성 물질, 장치 및 단계 (D)~(F)의 공정 파라미터는 상기에 기재된 것에 상당한다. 바람직한 실시형태에서, 상기에 기재되고 정의된 것과 같이, 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물로 산화되는 1종 이상의 환원제 및 경우에 따라 존재하는 산화수 +5의 하나 이상의 인 원자를 포함하는 1종 이상의 화합물 이외에도, 1종 이상의 추가적인 환원제가 첨가될 수 있다.

[0102] 바람직한 실시형태에서, 상기 전기 전도성 물질은 카본 블랙, 그래파이트, 카본 섬유, 카본 나노섬유, 카본 나노튜브, 전기 전도성 중합체 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다.

[0103] 카본 블랙, 그래파이트 또는 실질적으로 카본으로 이루어진 물질이 단계 (D)에서 전기 전도성 물질로서 사용될 경우, 이들 물질을 바람직하게는 다른 성분들의 혼합물, 바람직하게는 실질적으로 수성인 용액 중에 현탁시킨다. 이것은 다른 성분들의 혼합물에 이들 전기 전도성 물질을 직접 첨가하여 수행할 수 있다. 대안으로, 카본 블랙, 그래파이트 또는 실질적으로 카본으로 이루어진 물질을 과산화수소의 수용액 중에 현탁시킬 수 있으며, 그 후 이 현탁액을 상기에 기재된 1종 이상의 성분들의 용액에 첨가할 수 있다. 과산화수소를 사용한 처리는 일반적으로 물에 의한 카본의 습윤성을 개선시키며, 개선된 안정성을 갖는, 즉, 해혼합 경향이 적은 카본 함유 현탁액을 얻을 수 있게 한다. 또한, 혼합물 중의 전기 전도성 물질의 균질한 분산이 개선된다.

[0104] 본 발명은 또한 상기에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있는 상기에 정의된 일반식 (I)에 따른 1종 이상의 화합물 및 1종 이상의 전기 전도성 물질을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 선행 기술에 따른 물질과는 달리, 본 발명에 따른 이러한 혼합물은 혼합물 중의 1종 이상의 전기 전도성 물질의 개선된 분산성을 나타낸다.

[0105] 따라서, 본 발명은 또한 리튬 이온 배터리 또는 전기화학 전지용 캐소드의 제조를 위한 용도에 관한 것이다.

[0106] 본 발명은 또한 상기에 기재된 혼합물을 포함하는 리튬 이온 배터리용 캐소드에 관한 것이다.

[0107] 바람직한 실시형태에서는, 상기에 기재된 일반식 (I)에 따른 화합물 또는 일반식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 혼합물 및 상기에 기재된 1종 이상의 전기 전도성 물질을 사용하는 캐소드의 제조를 위해, 하기의 결합제를 사용한다:

[0108] 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 셀룰로스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 퍼플루오로알킬-비닐에테르 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체(나트륨 이온을 포함하거나 포함하지 않음), 에틸렌-메타크릴산(나트륨 이온을 포함하거나 포함하지

않음), 폴리이미드 및 폴리이소부텐.

[0109] 이 결합제는 각 경우에 전체 캐소드 물질을 기준으로 일반적으로 1~10 중량%, 바람직하게는 2~8 중량%, 특히 바람직하게는 3~7 중량%의 양으로 첨가된다.

[0110] 일반식 (I)에 따른 화합물 1종 이상 및 전기 전도성 물질 1종 이상을 포함하는 혼합물은 바람직하게는 BET 표면적이 $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

[0111] [도면]

[0112] 도 1은 분무 건조 분말의 X선 분말 회절 패턴을 보여준다. 이 샘플은 X선 비결정질이다.

[0113] 도 2는 질소 하에 400°C 에서 비결정질 분무 건조 분말(도 1)의 하소에 의해 제조된 단상 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3)$ 와 등구조임, $\text{BET} = 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 X선 분말 회절 패턴을 보여준다.

[0114] 도 3은 질소 하에 400°C 에서 비결정질 분무 건조 분말(도 1)의 하소에 의해 제조된 단상 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3)$ 와 등구조임, $\text{BET} = 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 보여준다.

[0115] 도 4는 질소 하에 600°C 에서 비결정질 분무 건조 분말(도 1)의 하소에 의해 제조된 단상 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3)$ 와 등구조임, $\text{BET} = 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 X선 분말 회절 패턴을 보여준다.

[0116] 이하, 하기 실시예를 통해 본 발명을 추가로 예시한다:

[0117] [실시예]

[0118] 실시예 1

[0119] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , H_3PO_3 , H_3PO_4 로부터 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ("화학량론적 반응")

[0120] (V_2O_5 는 H_3PO_3 에 의해 V^{3+} 로 환원되고, H_3PO_3 는 PO_4^{3-} 및 물로 산화됨)

[0121] $3 \text{ LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{ H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 9 \text{ H}_2\text{O}$

[0122] 질소류(50 NL/h) 하에 80°C 에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 물 6 ℓ를 투입하였다. 추가 공정 동안 질소류 커버를 유지하였다. 교반하면서, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH, 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하여 용해시켜 투명한 무색 용액을 얻었다. V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 첨가하였다. V_2O_5 를 용해시킨 후, 투명한 황색 용액을 얻었다. 이 용액에 0.5분 동안 H_3PO_3 (98%, 4 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Acros Organics 제조) 334.69 g을 첨가하였다. 투명한 오렌지색 용액을 얻었다. H_3PO_4 (85%, 2 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen사 제조) 230.58 g을 첨가하였다. 식별 가능한 고체가 없는 암청흑색의 수성 혼합물이 얻어졌다. 이 수성 혼합물을 질소류 하에 90°C 에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330°C , 유출구 온도 = 106°C)에서 분무 건조시켰다. 이로부터 얻은 암회색의 분무 분말은 X선 분말 회절 패턴에서 비결정질 구조를 나타낸다(도 1).

[0123] 그 후, 얻어진 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도 T에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0124] 실시예 1.1

[0125] 400°C 의 최종 온도는, $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다(도 2). 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다(도 3).

[0126] 실시예 1.2

[0127] 500℃의 최종 온도 T는, $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0128] 실시예 1.3

[0129] 600℃의 최종 온도 T는, $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다(도 4). 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0130] 실시예 1.4

[0131] 700℃의 최종 온도 T는, $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0132] 실시예 2

[0133] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , H_3PO_3 , H_3PO_4 ("과잉량의 H_3PO_3 ")로부터 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

[0134] (V_2O_5 는 H_3PO_3 에 의해 V^{3+} 로 환원되고, H_3PO_3 는 PO_4^{3-} 및 물로 산화됨)

[0135] $3 \text{ LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + 2.5 \text{ H}_3\text{PO}_3 + 0.5 \text{ H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

[0136] 질소류(50 NL/h) 하에 80℃에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 물 6 ℓ를 투입하였다. 추가 공정 동안 질소류 커버를 유지하였다. 교반하면서, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49%, 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하여 용해시켜 투명한 무색 용액을 얻었다. V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 첨가하였다. V_2O_5 를 용해시킨 후, 투명한 황색 용액을 얻었다. 이 용액에 0.5분 동안 H_3PO_3 (98%, 5 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Acros Organics 제조) 418.37 g을 첨가하였다. 투명한 오렌지색 용액을 얻었다. H_3PO_4 (85%, 1 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen 제조) 115.29 g을 첨가하였다. 식별 가능한 고체가 없는 암청흑색의 수성 혼합물이 얻어졌다. 이 수성 혼합물을 질소류 하에 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 분무 건조시켰다. 이로부터 얻은 암회색의 분무 분말은 XRD 분말 다이어그램에서 비결정질 구조를 나타낸다.

[0137] 그 후, 얻어진 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도 T에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0138] 실시예 2.1

[0139] 450℃의 최종 온도 T는, $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0140] 실시예 2.2

[0141] 500℃의 최종 온도 T는, $6.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0142] 실시예 2.3

[0143] 600℃의 최종 온도 T는, $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단

상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0144] 실시예 2.4

[0145] 700°C의 최종 온도 T는, 0.5 m^2/g 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0146] 실시예 3

[0147] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , 카본 블랙으로부터 $[\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3 + \text{카본 블랙}]$ ("화학량론적 반응")

[0148] (V_2O_5 는 H_3PO_3 에 의해 V^{3+} 로 환원되고, H_3PO_3 는 PO_4^{3-} 및 물로 산화됨)

[0149] 실시예 3.1

[0150] 목적물: 2.5 중량%의 탄소를 갖는 $\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$

[0151] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ 를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 21.1 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 500 mL를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 4500 mL에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60°C로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60°C로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90°C로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 334.69 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 2 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen 제조) 230.58 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330°C, 유출구 온도 = 106°C)에서 건조시켰다.

[0152] 이로부터 얻은 회색의 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 불에 첨가하여, 최종 온도 T까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도 T에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0153] T = 500°C, 600°C, 700°C 및 750°C로부터 얻은 분말은 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 모든 경우 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 모든 경우에 있어서 분석된 탄소 함량은 2.4~2.5 중량%이다.

[0154] 실시예 3.2

[0155] 목적물: 6.5 중량%의 탄소를 갖는 $\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$

[0156] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ 를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 56.8 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 150 mL를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 2850 mL에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60°C로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60°C로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을

서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90℃로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 334.69 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 2 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen 제조) 230.58 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 건조시켰다.

[0157] 이로부터 얻은 회색의 분말 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T = 700℃까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다. 이 분말은 생성물 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 와 등구조인 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 분석된 탄소 함량은 6.4 중량%이다.

[0158] 실시예 3.3

[0159] 목적물: 9.5 중량%의 탄소를 갖는 $Li_3V_2^{3+}(PO_4)_3$

[0160] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 86.7 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 200 ml를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 2800 ml에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60℃로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60℃로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $LiOH \cdot H_2O$ (57.49% LiOH, 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90℃로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 334.69 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 2 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen 제조) 230.58 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 건조시켰다.

[0161] 이로부터 얻은 회색의 분말 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T = 700℃까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다. 이로부터 얻은 분말은 생성물 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 와 등구조인 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 분석된 탄소 함량은 9.3 중량%이다.

[0162] 실시예 3.4

[0163] 목적물: 13.0 중량%의 탄소를 갖는 $Li_3V_2^{3+}(PO_4)_3$

[0164] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 122.1 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 250 ml를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 1750 ml에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60℃로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60℃로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $LiOH \cdot H_2O$ (57.49% LiOH, 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90℃로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 334.69 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 2 몰 P, 독일 D-30926

젤체 소재의 Riedel-de-Haen 제조) 230.58 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 건조시켰다.

[0165] 이로부터 얻은 회색의 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T = 700℃까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다. 이 분말은 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 분석된 탄소 함량은 12.8 중량%이다.

[0166] 실시예 4

[0167] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , H_3PO_3 , H_3PO_4 ("과잉량의 H_3PO_3 ")로부터 $[\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3 + \text{카본 블랙}]$

[0168] (V_2O_5 는 H_3PO_3 에 의해 V^{3+} 로 환원되고, H_3PO_3 는 PO_4^{3-} 및 물로 산화됨)

[0169] 실시예 4.1

[0170] 목적물: 2.5 중량%의 탄소를 갖는 $\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$

[0171] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 21.1 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 500 mL를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 4500 mL에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60℃로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60℃로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90℃로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4.5 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 376.53 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 1.5 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen사 제조) 172.94 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 건조시켰다.

[0172] 이로부터 얻은 회색의 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다. T = 500℃, 600℃, 700℃ 및 750℃로부터 얻은 분말은 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 분석된 탄소 함량은 2.5 중량%이다.

[0173] 실시예 4.2

[0174] 목적물: 6.5 중량%의 탄소를 갖는 $\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$

[0175] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 56.8 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 150 mL를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 2850 mL에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60℃로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60℃로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을

서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90℃로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4.2 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 351.42 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 1.8 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen사 제조) 207.52 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 건조시켰다.

[0176] 이로부터 얻은 회색의 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T = 700℃까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다. 이 분말은 생성물 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 와 등구조인 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 분석된 탄소 함량은 6.5 중량%이다.

[0177] 실시예 4.3

[0178] 목적물: 9.5 중량%의 탄소를 갖는 $Li_3V_2^{3+}(PO_4)_3$

[0179] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 86.8 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 200 ml를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 2800 ml에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60℃로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60℃로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $LiOH \cdot H_2O$ (57.49% LiOH, 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90℃로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4.2 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 351.42 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 1.8 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen사 제조) 207.52 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 건조시켰다.

[0180] 이로부터 얻은 회색의 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T = 700℃까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다. 이 분말은 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 와 등구조인 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 분석된 탄소 함량은 9.5 중량%이다.

[0181] 실시예 4.4

[0182] 목적물: 13.0 중량%의 탄소를 갖는 $Li_3V_2^{3+}(PO_4)_3$

[0183] 실온에서 교반하면서 3 ℓ 비이커에 물 1 ℓ를 투입하였다. 이 물에 카본 블랙(Timcal Super P Li, 독일 D-40212 뒤셀도르프 소재의 Timcal Deutschland GmbH 제조) 122.1 g을 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물 표면에 부유한다. 추가로 교반하면서 H_2O_2 수용액(30%, 독일 D-64293 다름슈타트 소재의 Merck GmbH 제조) 250 ml를 첨가하였으며, 이때 카본 블랙은 물에 분산된다. 이렇게 얻은 흑색의 카본 블랙 수성 분산액을 실온에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 함유된 물 1750 ml에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 질소류(50 NL/h) 하에 60℃로 가열하고, 이 온도에서 2 시간 동안 유지한다. 60℃로 조절된 이 혼합물에 교반하면서 $LiOH \cdot H_2O$ (57.49% LiOH, 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액을 90℃로 가열하였다. 그 후, H_3PO_3 (98%, 4.2 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Cross Organics 제조) 351.42 g을 첨가하였다. 20분 동안 추가로 교반한 후, H_3PO_4 (85%, 1.8 몰 P, 독일 D-

30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen사 제조) 207.52 g을 첨가하였다. 얻어진 수성 혼합물을 질소류를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 건조시켰다.

[0184] 이로부터 얻은 회색의 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 불에 첨가하여, 최종 온도 T = 700℃까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다. 이 분말은 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 단상 구조를 나타낸다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다. 분석된 탄소 함량은 13.0 중량%이다.

[0185] 실시예 5

[0186] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_3 , H_3PO_4 로부터 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

[0187] 반응식:

[0188] $\text{V}_2\text{O}_5 + 0.5 \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{"V}_2\text{O}_4\text{"} + 0.5 \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

[0189] $3 \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{"V}_2\text{O}_4\text{"} + 1 \text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$

[0190] 질소류(50 NL/h) 하에 80℃에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 물 6 L를 투입하였다. 추가 공정 동안 질소류 커버를 유지하였다. 교반하면서, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH , 6.3 몰 Li , 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하여 용해시켜 투명한 무색 용액을 얻었다. V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 첨가하였다. V_2O_5 를 용해시킨 후, 투명한 황색 용액을 얻었다. 이 용액에 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.95%, 1.1 몰 N_2H_4 , 독일 D-64295 다름슈타트 소재의 Merck 제조) 55.07 g을 15분 동안 첨가하였다. 그 후 이 용액에 0.5분 동안 H_3PO_3 (98%, 2 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Acros Organics 제조) 167.34 g을 첨가하였다. H_3PO_4 (85%, 4 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen사 제조) 461.16 g을 첨가하였다. 식별 가능한 고체가 없는 암청색의 수성 혼합물이 얻어졌다. 이 수성 혼합물을 질소류 하에 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 분무 건조시켰다. 이로부터 얻은 암회색의 분무 분말은 X선 분말 회절 패턴에서 비결정질 구조를 나타낸다.

[0191] 그 후, 얻어진 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 불에 첨가하여, 최종 온도 T까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도 T에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0192] 700℃의 최종 온도 T는, $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0193] 실시예 6

[0194] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (글루코스), H_3PO_3 , H_3PO_4 로부터 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

[0195] 반응식:

[0196] $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{글루코스}) \rightarrow \text{"V}_2\text{O}_4\text{"} + \text{"산화 글루코스"}$

[0197] $3 \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{"V}_2\text{O}_4\text{"} + 1 \text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$

[0198] 질소류(50 NL/h) 하에 80℃에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 물 6 L를 투입하였다. 추가 공정 동안 질소류 커버를 유지하였다. 교반하면서, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49%, 6.3 몰 Li , 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하여 용해시켜 투명한 무색 용액을 얻었다. V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 첨가하였다. V_2O_5 를 용해시킨 후, 투명한 황색 용

액을 얻었다. 이 용액에 15분 동안 $C_6H_{12}O_6$ (글루코스, 99.9%, 1.1 몰 $C_6H_{12}O_6$, 독일 D-76185 칼스루에 소재의 Carl Roth GmbH & Co. 제조) 217.99 g을 첨가하였다. 그 후, 이 용액에 0.5분 동안 H_3PO_3 (98%, 2 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Acros Organics 제조) 167.34 g을 용해시켰다. H_3PO_4 (85%, 4 몰 P, 독일 D-30926 젤체 소재의 Riedel-de-Haen사 제조) 461.16 g을 첨가하였다. 식별 가능한 고체가 없는 암청흑색의 수성 혼합물이 얻어졌다. 이 수성 혼합물을 질소류 커버를 유지한 상태로 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 분무 건조시켰다. 이로부터 얻은 암회색의 분무 분말은 XRD 분말 다이어그램에서 비결정질 구조를 나타낸다.

[0199] 그 후, 얻어진 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여 최종 온도 T까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도 T에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0200] 700℃의 최종 온도 T는, $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 와 등구조인 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 주사 전자 현미경은, 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0201] 실시예 7

[0202] $LiOH \cdot H_2O$, V_2O_5 , H_3PO_3 로부터 $Li_3V_2(PO_4)_3$ ("화학량론적 반응")

[0203] $3 LiOH \cdot H_2O + V_2O_5 + 3 H_3PO_3 \rightarrow Li_3V_2(PO_4)_3$

[0204] 가능한 반응 경로는 다음과 같다:

[0205] $3 LiOH \cdot H_2O + V_2O_5 + 3 H_3PO_3 \rightarrow Li_3V_2(PO_4)_3 + 8 H_2O + H_2$

[0206] 질소류(50 NL/h) 하에 85℃에서 외부 가열식 10 ℓ 유리 반응기에 물 6 L를 투입하였다. 추가 공정 동안 질소류 커버를 유지하였다. 교반하면서, $LiOH \cdot H_2O$ (57.49% $LiOH$, 6.3 몰 Li, 독일 D-60487 프랑크푸르트 소재의 Chemetall GmbH 제조) 262.45 g을 첨가하여 용해시켜 투명한 무색 용액을 얻었다. V_2O_5 (99.97%, 2 몰 V_2O_5 , 독일 D-90431 뉘른베르크 소재의 GfE Umwelttechnik GmbH 제조) 363.76 g을 첨가하였다. V_2O_5 를 용해시킨 후, 투명한 황색 용액을 얻었다. 이 용액에 3분 동안 H_3PO_3 (98%, 6 몰 P, 벨기에 B-2440 길 소재의 Acros Organics 제조) 502.04 g을 첨가하였다. 식별 가능한 고체가 없는 암청흑색의 수성 혼합물이 얻어졌다. 이 수성 혼합물을 질소류 하에 90℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 그 후, 이 용액을 질소 하에 분무 건조기(타입 Minor MM, 덴마크 소재의 Niro사 제조)(유입구 온도 = 330℃, 유출구 온도 = 106℃)에서 분무 건조시켰다. 이로부터 얻은 암회색의 분무 분말은 X선 분말 회절 패턴에서 비결정질 구조를 나타낸다(도 1과 유사).

[0207] 그 후, 얻어진 분무 분말 50 g을, 질소류(15 NL/h) 하에 실험용 회전식 퍼니스(BASF)의 연속 회전식(7 rpm) 1 ℓ 석영 볼에 첨가하여, 최종 온도 T까지 1 시간 동안 가열한 후, 이 온도 T에서 1 시간 동안 유지하고, 그 후 질소류 하에 실온으로 냉각시켰다.

[0208] 실시예 7.1

[0209] 400℃의 최종 온도 T는, $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 실질적으로 X선 비결정질 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다(도 1과 유사). 화학 분석에 의하면 조성이 $Li_{3.1}V_2(PO_4)_{3.0}$ 이다. 주사 전자 현미경은 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0210] 실시예 7.2

[0211] 500℃의 최종 온도 T는, $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 와 등구조인 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 화학 분석에 의하면 조성이 $Li_{3.1}V_2(PO_4)_{3.0}$ 이다. 주사 전자 현미경은 이 분말이 평균 구체 크기가 약 30 μm 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0212] 실시예 7.3

[0213] 600℃의 최종 온도 T는, $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 화학 분석에 의하면 조성이 $\text{Li}_{3.1}\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3.0}$ 이다. 주사 전자 현미경은 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0214] 실시예 7.4

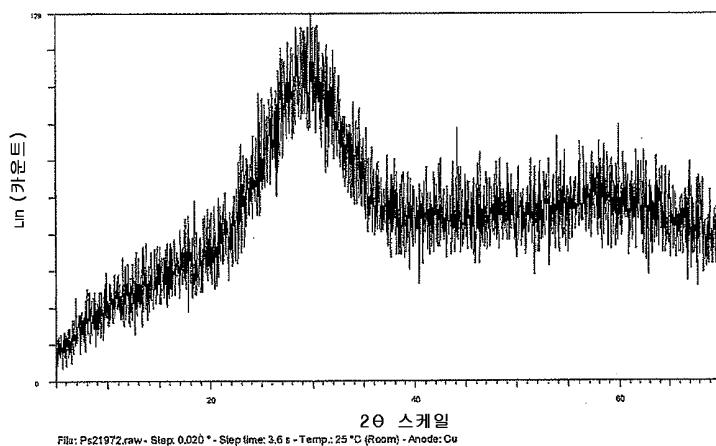
[0215] 700℃의 최종 온도 T는, $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 화학 분석에 의하면 조성이 $\text{Li}_{3.1}\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3.0}$ 이다. 주사 전자 현미경은 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

[0216] 실시예 7.5

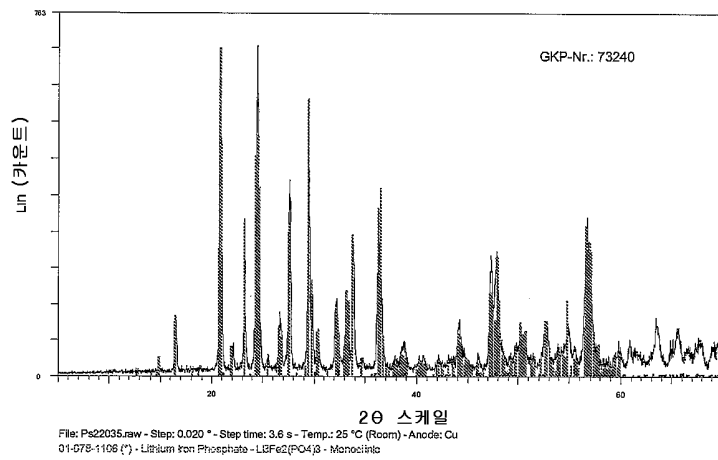
[0217] 750℃의 최종 온도 T는, $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 생성물 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 등구조인 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 실질적으로 단상 구조를 나타내는 X선 분말 회절 패턴을 갖는 분말을 생성한다. 화학 분석에 의하면 조성이 $\text{Li}_{3.1}\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3.0}$ 이다. 주사 전자 현미경은 이 분말이 평균 구체 크기가 약 $30 \mu\text{m}$ 인 구형의 외형을 갖는다는 것을 보여준다.

도면

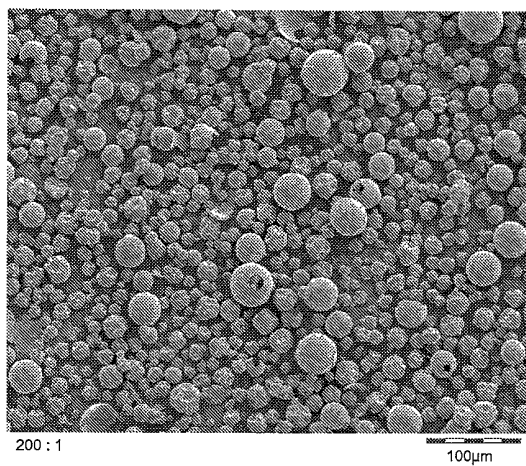
도면1



도면2



도면3



도면4

