

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2011년 10월 27일 (27.10.2011)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2011/132961 A2

- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/583 (2010.01) B60L 11/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/002878
- (22) 국제출원일: 2011년 4월 21일 (21.04.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2010-0037080 2010년 4월 21일 (21.04.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 경
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 노현국 (NOH, Hyun Kuk) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 209동 405호, 305-761 Daejeon (KR). 박홍규 (PARK, Hong Kyu) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 송림마을아파트 301동 1306호, 305-759 Daejeon (KR). 박수민 (PARK, Su-min) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 한마을아파트 112동 1001호, 305-756

Daejeon (KR). 이지은 (LEE, Ji Eun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 LG화학사원아파트 7동 507호, 305-340 Daejeon (KR). 박철희 (PARK, Cheol-Hee) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 101동 309호, 305-761 Daejeon (KR).

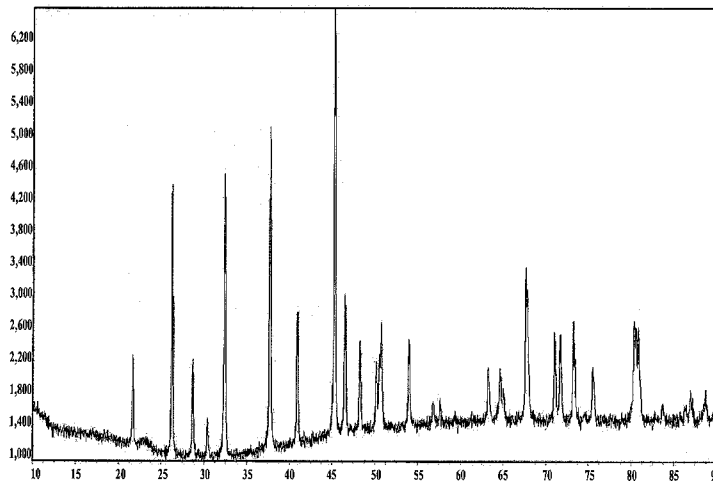
- (74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 서울특별시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, 135-910 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LITHIUM IRON PHOSPHATE OF OLIVINE CRYSTAL STRUCTURE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 올리빈 결정구조의 리튬 철인산화물 및 이를 이용한 리튬 이차전지

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention provides a lithium iron phosphate in which an olivine crystal structure is formed and carbon(C) is coated on a particle surface of the lithium iron phosphate, wherein when powder of said lithium iron phosphate has been dispersed in water for one hour and then a quantitative analysis has been performed for the lithium iron phosphate residual from which water was removed from a dispersed liquid, a weight ratio of a lithium iron phosphate generated after carbon has been peeled off was less than or equal to 0.005 wt% compared with the total weight of the lithium iron phosphate coated with the carbon. Since said lithium iron phosphate is coated with the carbon on the particle surface with a very small amount that leaches water, the invention is hardly separated during an electrode manufacturing step due to a uniform thin film coating effect on the particle surface of the lithium ion phosphate, and has excellent conductivity and superior density.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2011/132961 A2



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**공개:**

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

---

본 발명은 올리빈 결정구조를 가지고 있고 카본(C)이 리튬 철인산화물의 입자 표면에 코팅되어 있는 리튬 철인산화물로서, 상기 리튬 철인산화물의 분말을 물에 1 시간 동안 분산시킨 후의 분산액으로부터 물을 제거한 리튬 철인산화물 잔류물에 대해 정량 분석하였을 때, 카본이 코팅된 리튬 철인산화물 총 무게 대비 카본이 박피되어 생성되는 리튬 철인산화물의 무게 비율이 0.005 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물을 제공한다. 이러한 리튬 철인산화물은 물에 대한 용출량이 매우 적은 상태로 카본이 입자 표면에 코팅되어 있어서, 리튬 철인산화물의 입자 표면에 대한 균일한 박막 코팅에 의해 전극 제조과정에서 잘 분리되지 않을 뿐만 아니라, 전도성 및 밀도가 우수하다는 장점이 있다.

## 명세서

### 올리빈 결정구조의 리튬 철인산화물 및 이를 이용한 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 올리빈 결정구조를 가지고 있고 카본(C)이 리튬 철인산화물의 입자 표면에 코팅되어 있는 리튬 철인산화물로서, 상기 리튬 철인산화물의 분말을 물에 1시간 동안 분산시킨 후의 분산액으로부터 물을 제거한 리튬 철인산화물 잔류물에 대해 정량 분석하였을 때, 카본이 코팅된 리튬 철인산화물 총 무게 대비 카본이 박피되어 생성되는 리튬 철인산화물의 무게의 비율이 0.005 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 이러한 리튬 이차전지의 음극 활물질로는 탄소재료가 주로 사용되고 있고, 리튬 금속, 황 화합물, 규소 화합물, 주석 화합물 등의 사용도 고려되고 있다. 또한, 양극 활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO<sub>2</sub>, 스피넬 결정구조의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>)의 사용도 고려되고 있다.
- [4] LiCoO<sub>2</sub>은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이고 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용함에는 한계가 있다. LiNiO<sub>2</sub>은 그것의 제조방법에 따른 특성상, 합리적인 비용으로 실제 양산공정에 적용하기에 어려움이 있고, LiMnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 망간 산화물은 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.
- [5] 이에, 최근 리튬 전이금속 인산화물을 양극 활물질로서 이용하는 방법이 연구되고 있다. 리튬 전이금속 인산화물은 크게 나시콘(Nasicon) 결정구조인 Li<sub>x</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 올리빈(Olivine) 결정구조의 LiMPO<sub>4</sub>로 구분되고, 기존의 LiCoO<sub>2</sub>에 비해서 고온 안정성이 우수한 물질로 연구되고 있다. 현재 나시콘 결정구조의 화합물로서 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>가 알려져 있고, 올리빈 결정구조의 화합물 중에서는 LiFePO<sub>4</sub>와 Li(Mn, Fe)PO<sub>4</sub>가 가장 널리 연구되고 있다.
- [6] 상기 올리빈 결정구조 중 특히 LiFePO<sub>4</sub>는 리튬 대비 ~3.5V 전압과 3.6 g/cm<sup>3</sup>의 높은 용적 밀도를 갖고, 이론용량 170 mAh/g의 물질로서, 코발트(Co)에 비해서 고온 안정성이 우수하고 저가의 Fe를 원료로 하기 때문에, 향후 리튬 이차전지용 양극 활물질로의 적용 가능성이 높다.
- [7] 그러나, 이러한 LiFePO<sub>4</sub>는 전기전도도가 낮기 때문에, LiFePO<sub>4</sub>를 양극

활물질로서 사용하는 경우 전지의 내부 저항이 증가되는 문제가 있다. 이로 인해 전지 회로 폐쇄시에 분극 전위가 증가됨으로써 전지 용량을 감소시킨다.

- [8] 이에, 일본 특허출원공개 제2001-110414호 등 일부 선행기술들에서는 도전성의 향상을 위해 올리빈형 금속 인산염에 도전성 물질을 첨가하는 기술을 개시하고 있다.
- [9] 그러나, 통상  $\text{LiFePO}_4$ 는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 나  $\text{LiOH}$ 를 리튬 소스로 사용하여 고상법, 수열법 등을 통해 제조되는 바, 리튬 소스와 전도도 향상을 위해 첨가되는 탄소 소스에 의해 소성 과정에서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 다량 발생한다는 문제가 있다. 이러한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 충전시에 분해되거나 전해액과 반응하여  $\text{CO}_2$  가스를 발생시키기 때문에, 저장 또는 사이클 동안 과량의 가스가 발생하는 단점이 있다. 그에 따라 전지의 스웰링(swelling) 현상을 발생시키며, 고온 안전성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다.
- [10] 이와 관련하여, 탄소를  $\text{LiFePO}_4$ 에 코팅하는 기술이 알려져 있지만, 본 발명자들이 실험을 통해 확인한 바로는, 상기와 같은 기술을 사용하여 소망하는 전기전도도를 얻기 위해서는 다량의 탄소가 사용되어야 하므로 전지의 구성시 전체적인 물성 저하가 불가피하며, 더욱이, 입자 표면에 대한 코팅의 약한 결합력에 의해 전지의 제조과정 또는 반복적인 충방전시에 코팅이 분리되는 문제점을 가지고 있다.
- [11] 따라서, 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 기술이 절실히 요구되고 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 올리빈 결정구조를 가지며 물에 대한 용출량이 매우 적은 상태로 카본이 코팅되어 있는 리튬 철인산화물을 개발하기에 이르렀다.

### 기술적 해결방법

- [14] 따라서, 본 발명은 올리빈 결정구조를 가지고 있고 카본(C)이 리튬 철인산화물의 입자 표면에 코팅되어 있는 리튬 철인산화물로서, 상기 리튬 철인산화물의 분말을 물에 1시간 동안 분산시킨 후의 분산액으로부터 물을 제거한 리튬 철인산화물 잔류물에 대해 정량 분석하였을 때, 카본이 코팅된 리튬 철인산화물 총 무게 대비 카본이 박피되어 생성되는 리튬 철인산화물의 무게의 비율이 0.005 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물을 제공한다.
- [15] 본 발명에 따른 올리빈형 리튬 철인산화물은 입자 표면에 카본이 균일하면서 강한 결합력으로 코팅되어 있어서, 물에 분산시킨 경우에 적은 양의 카본 만이 용출된다. 따라서, 적은 양의 카본 코팅으로도 높은 전기전도도를 발휘할 수 있을 뿐만 아니라, 카본 코팅의 강한 결합력에 의해 전극의 제조과정에서

분리되는 현상을 방지할 수 있어서, 결과적으로 전극 밀도의 향상도 도모할 수 있다.

- [16] 하나의 바람직한 예에서, 상기 리튬 철인산화물은, 하기 화학식 1의 조성을 가지는 리튬 철인산화물일 수 있다.
- [17]  $\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b$  (1)
- [18] 상기 식에서,
- [19] M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 중에서 선택된 1종 이상이고,
- [20] X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며,
- [21]  $-0.5 \leq a \leq +0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [22] 본 발명에 따른 올리빈형 리튬 철인산화물은 상기 화학식 1의 조건을 만족하는 화합물이라면 어떠한 형태로 가능할 수 있으며, 대표적으로는  $\text{LiFePO}_4$ 를 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.  $\text{LiFePO}_4$ 를 제조하는 과정에서도 순수한  $\text{LiFePO}_4$ 만을 얻기는 불가능하다. 상기 화학식 1의 조건을 만족하는 경우라면, 본 발명에서 요구하는 특성을 나타낼 수 있다.
- [23] 본 발명에서 리튬 철인산화물에 대한 카본의 결합 상태를 확인하기 위한 조건은, 앞서 정의한 바와 같이, 리튬 철인산화물의 분말을 1시간 동안 분산시킨 후의 분산액으로부터 물을 제거한 리튬 철인산화물 잔류물에 대한 정량 분석을 통해 카본(C)이 박피되어 생성되는 리튬 철인산화물의 무게를 측정하는 방식이다. 보다 구체적인 내용은 이후 설명하는 실험예 1을 참조할 수 있다.
- [24] 이러한 정량 분석에 의한 카본이 박피되어 생성되는 리튬 철인산화물의 함량은, 앞서 정의한 바와 같이, 카본(C)이 코팅된 리튬 철인산화물 총 무게 대비 0.005 wt% 이하이며, 이는 종래의 리튬 철인산화물에 대한 동일 조건의 분석에서 적어도 0.1 wt% 이상임을 고려하려 때, 매우 적은 양임을 알 수 있다.
- [25] 상기 카본이 박피되어 생성되는 리튬 철인산화물의 함량은 바람직하게는 0.004 wt% 이하일 수 있다.
- [26] 이와 같이, 리튬 철인산화물의 입자 표면에 강한 결합력으로 코팅되어 있는 카본(C)은 리튬 철인산화물의 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%로 코팅되어 있는 것이 바람직하다. 카본의 양을 너무 많이 포함하는 경우에는 상대적으로 활물질의 양이 적어져 용량이 줄어드는 문제뿐만 아니라 전극 밀도가 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 반대로 카본의 양을 너무 적게 포함하는 경우에는 소망하는 전기전도도를 얻지 못하게 되므로, 바람직하지 않다. 더욱 바람직한 코팅량은 0.03 내지 7 중량%일 수 있다.
- [27] 또한, 카본 코팅은 리튬 철인산화물의 표면에 2 ~ 50 nm의 두께로 균일하게 코팅되어 있는 것이 바람직하다. 리튬 철인산화물의 표면에 너무 두껍게 코팅될 경우에는 리튬 이온의 흡장, 방출을 방해할 수 있고, 반면에 너무 얇은 코팅은 균일한 코팅을 담보하기 어려울 수 있으며 소망하는 전기전도도를 제공하지 못할 수 있다. 더욱 바람직한 코팅 두께는 3 ~ 10 nm일 수 있다.

- [28] 하나의 바람직한 예에서, 상기 리튬 철인산화물에는 소정량의 황(S)이 포함되어 있을 수 있다. 이와 같이 함유된 황은, 리튬 철인산화물에 대한 카본과의 복합적인 작용에 의해, 카본이 리튬 철인산화물의 입자 표면에 균일하고 강한 결합력으로 코팅되는 것에 조력할 수 있다.
- [29] 다만, 카본의 코팅과 관련하여 황의 복합적인 작용에 대한 구체적인 원리를 정확히 설명할 수는 없지만, 적어도 (i) 황이 리튬 철인산화물의 입자 표면 및/또는 내부에 소정량 포함된 상태에서 카본이 입자 표면에 코팅된 구조, (ii) 황과 카본이 리튬 철인산화물 입자 표면에 함께 코팅된 구조, (iii) 황과 카본이 리튬 철인산화물 입자 표면에 복합체 형태로 코팅된 구조, (iv) 카본이 황을 경유하여 리튬 철인산화물 입자에 결합된 구조 등에서 선택되는 구조이거나, 이들의 둘 이상이 혼합된 구조를 고려할 수는 있다.
- [30] 이러한 황(S)은 리튬 철인산화물의 전체 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%로 함유되어 있는 것이 바람직하다. 황의 양이 지나치게 많이 포함된 경우에는 리튬 철인산화물의 물성 저하를 초래할 수 있으며, 반대로 지나치게 적게 포함된 경우에는 카본과의 복합 작용을 기대하기 어려울 수 있으므로, 바람직하지 않다. 더욱 바람직한 함량은 0.1 내지 2 중량%일 수 있다.
- [31] 상기 황(S)은, 예를 들어, 리튬 철인산화물의 제조를 위한 전구체로부터 유래된 것일 수 있다. 리튬 철인산화물의 제조를 위해  $\text{FeSO}_4$ 를 사용하는 경우, 반응 후 황이 생성물 내에 잔류할 수 있다. 일반적으로, 활물질에 황이 잔류하는 경우, 이러한 황을 완전히 제거하기 위해 수차례의 세척(washing) 과정을 거친다.
- [32] 반면에, 본 발명에 따르면 이러한 잔류 황(S)을 앞서 설명한 바와 같은 카본 코팅과 연계시켜 이용할 수 있는 바, 예를 들어, 상기 세척 과정의 헹수 또는 세척 강도를 줄여 소정량의 황을 리튬 철인산화물에 잔류시킨 후에 카본을 코팅하므로, 균일하고 강한 결합력의 카본 코팅이 얻어지는 효과 이외에, 세척 과정의 간소화에 따른 활물질 제조 비용의 절감을 도모할 수 있다. 특히, 리튬 철인산화물의 1차 입자가 나노 물질인 경우, 일반적으로 세척 과정에서 필터링(filtering)이 용이하지 않으므로, 상기와 같이 세척 과정을 최소함으로써 이차전지 제조 공정의 전반적인 효율성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [33] 또 다른 예로서, 상기 황(S)은 리튬 철인산화물에 황 함유 화합물을 첨가하여 도입할 수도 있다. 상기 황 함유 화합물은 황화물, 아황산염 및 황산염 중에서 선택된 하나 또는 그 이상일 수 있다.
- [34] 본 발명은 또한, 하기 화학식 2의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 올리빈형 리튬 철인산화물을 제공한다.
- [35]  $\text{Li}_{(1-a-b)}\text{Fe}_a/2\text{M}'_{b/2}\text{Fe}_{1-c}\text{M}''_c\text{P}_{1-d}\text{X}_d\text{O}_{4-e}\text{S}_e$  (2)
- [36] 상기 식에서,
- [37] M'은 Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Cr, Cu, V, Ce, Sn, Ba, Ca, Sr 및 Zn로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,
- [38] M''는 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Cr, Cu, V, Ce, Sn, Ba, Ca, Sr 및 Zn로 이루어진

군에서 선택되는 1종 이상이고,

- [39] X는 As, Sb, Bi, Mo, V, Nb 및 Te로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,  
 [40]  $0 \leq a \leq 0.6$ ,  $0 \leq b \leq 0.6$ ,  $0 \leq c \leq 1$ ,  $0 \leq e \leq 3.5$ 이다.
- [41] 상기 화학식 2의 조성을 살펴보면, 리튬 사이트에 Fe 및/또는 M'가 도핑되고, Fe 사이트에 M''가 도핑되고, P 사이트에 X가 도핑되며, 황(S)이 산소 자리에 일부 치환되어 존재하게 된다.
- [42] 상기 식에서, a 및 b는 각각 0.6 이하이지만, a+b가 1 이상인 경우, 리튬이 사용되지 않으므로 a+b가 1 미만이어야 한다. 충방전시 흡장 탈리되어 전기화학적 특성을 가지는 리튬의 양을 고려할 때, a+b는 0.5 이하인 것이 바람직하다.
- [43] 본 발명은 또한 상기 올리빈형 리튬 철인산화물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [44] 하나의 바람직한 예에서 상기 올리빈형 리튬 철인산화물은,  
 [45] (a) 원료 물질들을 1차 혼합하는 단계;  
 [46] (b) 상기 단계(a)의 혼합물에 초임계 또는 아임계 조건하의 물을 2차 혼합하여 리튬 철인산화물을 합성하는 단계;  
 [47] (c) 합성된 리튬 철인산화물과 카본 전구체를 혼합하고, 상기 혼합물을 건조하는 단계; 및  
 [48] (d) 상기 리튬 철인산화물과 카본 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계;  
 [49] 를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [50] 상기 단계(a)에서 원료 물질로서, 리튬 전구체로는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{OH})$ ,  $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$  등을 사용할 수 있다. 철(Fe) 전구체로는 생성된 리튬 철인산화물의 표면에 황이 잔류할 수 있도록 적어도 황 성분을 포함하는 화합물로서,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2$  등을 사용할 수 있다.  $\text{FeSO}_4$ 는 그 자체로 황 원소를 포함하므로 특히 바람직하다. 인(P) 전구체로는  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  등을 사용할 수 있다.
- [51] 경우에 따라서는 상기 원료물질들에 알칼리화제를 추가로 포함할 수도 있다. 이 경우, 상기 알칼리화제는 알칼리금속 수산화물, 알칼리토금속 수산화물 및 암모니아 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [52] 상기 단계(b)에서, 초임계 또는 아임계 조건하의 물은 180 내지 550 bar의 압력하의 200 내지 700°C 범위의 물일 수 있고, 상기 단계 (d)의 열처리 온도는 600 내지 1200°C일 수 있다.
- [53] 상기 카본 전구체는 환원 분위기의 소성 공정에서 카본을 생성할 수 있는 물질이라면 어느 것이나 가능하다. 바람직하게는 폴리올 형태의 카본 함유 전구체일 수 있고, 비제한적인 예로는 수크로즈, 셀룰로즈, 글루코즈 등을 들 수 있다.
- [54] 다른 하나의 예에서 상기 올리빈형 리튬 철인산화물은,  
 [55] (a) 원료 물질들을 1차 혼합하는 단계;  
 [56] (b) 상기 단계(a)의 혼합물에 초임계 또는 아임계 조건하의 물을 2차 혼합하여

리튬 철인산화물을 합성 및 건조하는 단계;

[57] (c') 합성된 리튬 철인산화물을 열처리하는 단계; 및

[58] (d') 상기 리튬 철인산화물과 카본 분말을 밀링하는 단계;

[59] 를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[60] 상기 단계(d')에서, 밀링하는 방법은 당업계에 공지되어 있으므로 그에 대한 설명은 본 명세서에서 생략한다. 상기 밀링의 하나의 바람직한 예로는 볼밀링을 들 수 있다.

[61] 상기 단계(d) 또는 단계(c')에서 열처리는 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 불활성 가스는 반응성이 낮은 기체이면 제한없이 사용이 가능하지만, 바람직한 예로는 Ar, N<sub>2</sub> 등을 들 수 있다.

[62] 상기 리튬 철인산화물의 합성 과정은 바람직하게는 연속식 반응 공정으로 진행할 수 있다.

[63] 본 발명에 의한 리튬 철인산화물은 1차 입자 형태일 수도 있고, 2차 입자 형태일 수도 있다. 2차 입자 형태의 리튬 철인산화물은 소정의 입경을 갖는 1차 입자와 바인더 및 용매의 혼합물을 건조하고 응집하여 제조될 수 있다.

[64] 상기 혼합물에서, 1차 입자는 용매의 중량 대비 5 ~ 20 wt%이고, 상기 바인더는 용매의 중량 대비 5 ~ 20 wt%인 것이 바람직하다. 이 때, 1차 입자와 용매의 비율을 조절함으로써 2차 입자의 내부 공극률을 조절할 수 있다. 상기 과정에서 사용될 수 있는 용매의 예로는 물과 같은 극성용매와 비극성의 유기용매들을 모두 사용할 수 있다. 또한, 상기 과정에서 사용될 수 있는 바인더의 예로는 극성 용매에 용해될 수 있는 Sucrose와 Lactose 계열의 당류, PVDF, PE 계열의 고분자, 코크스 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[65] 상기 건조 및 2차 입자의 제조는 동시에 이루어질 수도 있는 바, 예를 들어, 분무건조법, 유동층 건조법, 진동건조법 등 당업계에 알려진 다양한 방법을 사용할 수 있다. 특히, 분무 건조법 중 회전 분무건조법은 2차 입자를 구형으로 제조할 수 있고 탭 밀도를 증가시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[66] 상기 건조 온도는 바람직하게는 100~200°C일 수 있고, Ar, N<sub>2</sub> 등의 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.

[67] 또한, 본 발명에 따른 상기 올리빈형 리튬 철인산화물은 공침법 또는 고상법에 의해 제조되는 것이 바람직할 수 있다.

[68] 황을 함유하는 올리빈형 리튬 철인산화물은, 예를 들어,

[69] (a") 원료 물질인 전구체들을 사용하여 공침법 또는 고상법으로 리튬 철인산화물을 합성하는 단계;

[70] (b") 합성된 리튬 철인산화물을 황 함유 화합물이 포함되어 있는 분산조에 첨가하여 교반하는 단계;

[71] (c") 상기 단계(b")에서 얻어진 혼합물을 건조 및 소성하는 단계; 및

[72] (d") 상기 단계(c")에서 얻어진 리튬 철인산화물과 카본 분말을 혼합하여 밀링하는 단계, 또는 용매에 하소된 리튬 철인산화물과 카본 전구체를 혼합한 후

- 건조 및 소성하는 단계;
- [73] 를 포함하는 방법으로도 제조될 수 있다.
- [74] 상기 단계(a")에서의 공침법 또는 고상법은 당업계에 공지되어 있으므로 그에 대한 설명은 본 명세서에서 생략한다.
- [75] 상기 단계(b")에서 사용되는 황 함유 화합물은, 앞서 설명한 바와 같이, 황화물, 아황산염, 황산염 등일 수 있으며, 앞서 제시하는 함량의 황이 포함될 수 있는 범위에서 사용될 수 있다.
- [76] 본 발명은 상기 리튬 철인산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극 합제를 제공한다. 이러한 양극 합제에는 양극 활물질 이외에도, 선택적으로 도전제, 바인더, 충전제 등이 포함될 수 있다.
- [77] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [78] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합제 등을 들 수 있다.
- [79] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합제; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [80] 한편, 상기 양극 활물질은 본 발명에 따른 상기 올리빈형 리튬 철인산화물만으로 구성될 수도 있고, 경우에 따라서는 기타 리튬 함유 전이금속 산화물과 함께 구성될 수도 있다.
- [81] 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 예로는, 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li<sub>1+y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> (여기서, y 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe,

Mg, B 또는 Ga 이고,  $y = 0.01 \sim 0.3$  임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (여기서,  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$  또는 Ta 이고,  $y = 0.01 \sim 0.1$  임) 또는  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (여기서,  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 디설파이드 화합물;  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [82] 본 발명은 상기 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 양극을 제공한다.
- [83] 이차전지용 양극은, 예를 들어, 상기 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [84] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지  $500 \mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [85] 본 발명은 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다.
- [86] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 음극 합제에는, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 도전제, 바인더, 충진제 등의 성분들이 포함될 수 있다.
- [87] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지  $500 \mu\text{m}$ 의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [88] 상기 음극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연 재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연 재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소계 활물질, 주석계 활물질, 규소계 활물질, 또는 규소-탄소계 활물질이 더욱 바람직하며, 이들은 단독 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [89] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적

강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

- [90] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [91] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [92] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [93] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [94] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [95] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FEC(Fluoro-Ethylene carbonate) 등을 더 포함시킬

수 있다.

[96] 본 발명에 따른 이차전지는 특히 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용될 수 있다.

[97] 바람직하게는, 상기 중대형 디바이스는, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

### 도면의 간단한 설명

[98] 도 1은 실험예 1에서 비교예 1의 리튬 철인산화물을 용매에 넣고 교반한 후의 회황색 잔류물에 대한 XRD 분석 데이터이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[99] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[100]

[101] <실시예 1>

[102] LiOH-H<sub>2</sub>O 21.5 g, 암모니아수(~29 wt%) 22 g, 및 증류수 956.5 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 A를 만들었다. 상기과 동일한 방법으로 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 70.65 g, sucrose 7.065 g, 인산(85 wt%) 28.85 g, 증류수 893.435 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 B를 만들었다.

[103] 연속식 튜브형 반응기에 가온, 가압 조건에서 250 bar, 450°C의 초임계수를 100 g/min로 흐르게 하고, 상기 수용액 A와 수용액 B를 각각 15 g/min으로 흘려 넣어, 상기 초임계수와 수 초간 만나게 하여 반응시켰다. 이러한 과정에서, 수용액 A와 수용액 B가 만나 슬러리를 생성한 후 1 초 내에 초임계수와 만나도록 하였다.

[104] 생성된 물질을 튜브형 반응기의 끝부분에서 냉각 및 여과하여 중간체를 포함하는 슬러리를 얻었다. 그런 다음, 물의 농도를 조절하여 고형분이 20 wt%인 슬러리를 만들고, 여기에 고형분에 대해 10 wt%로 sucrose를 넣어 용해하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 분무 건조하여 sucrose가 코팅된 분말을 얻었다. 이러한 분말을 질소 분위기에서 약 700°C로 10 시간 동안 열처리하여 카본이 코팅된 LiFePO<sub>4</sub> 분말을 제조하였다. 상기 LiFePO<sub>4</sub> 분말에 대해 XRD-Rietveld 분석을 수행한 결과, LiFePO<sub>4</sub> 결정임을 확인할 수 있었다. 얻어진 LiFePO<sub>4</sub> 분말에 대해 C&S 분석을 실시하여 카본과 황의 함유량을 측정하였는 바, 카본은 2.5 wt%, 황은 0.74 wt%로 각각 측정되었다.

[105]

[106] <실시예 2>

- [107] LiOH-H<sub>2</sub>O 21.5 g, 암모니아수(~29 wt%) 27 g, 및 증류수 950.5 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 A를 만들었다. 상기와 동일한 방법으로 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 72.65 g, sucrose 6.065 g, 인산(85 wt%) 28.85 g, 증류수 890.435 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 B를 만들었다.
- [108] 연속식 튜브형 반응기에 가온, 가압 조건에서 240 bar, 430°C의 초임계수를 100 g/min로 흐르게 하고, 상기 수용액 A와 수용액 B를 각각 15 g/min으로 흘려 넣어, 상기 초임계수와 수 초간 만나게 하여 반응시켰다.
- [109] 생성된 물질을 튜브형 반응기의 끝부분에서 냉각 및 여과하여 중간체를 포함하는 슬러리를 얻었다. 그런 다음, 물의 농도를 조절하여 고형분이 20 wt%인 슬러리를 만들고, 여기에 고형분에 대해 7 wt%로 sucrose를 넣어 용해하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 분무 건조하여 sucrose가 코팅된 분말을 얻었다. 이러한 분말을 질소 분위기에서 약 700°C로 10 시간 동안 열처리하여 카본이 코팅된 LiFePO<sub>4</sub> 분말을 제조하였다. 상기 LiFePO<sub>4</sub> 분말에 대해 XRD-Rietveld 분석을 수행한 결과, LiFePO<sub>4</sub> 결정임을 확인할 수 있었다. 얻어진 LiFePO<sub>4</sub> 분말에 대해 C&S 분석을 실시하여 카본과 황의 함유량을 측정하였는 바, 카본은 1.8 wt%, 황은 0.82 wt%로 각각 측정되었다.
- [110]
- [111] <실시에 3>
- [112] LiOH-H<sub>2</sub>O 40.9 g, 암모니아수 (~29 wt%) 32.4 g, 및 증류수 934.7 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 A를 만들었다. 그와 동일한 방법으로, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 140.3 g, sucrose 13.13 g, 인산(85 wt%) 57.7 g, 황 3.1g 및 증류수 767 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 B를 만들었다. 연속식 튜브형 반응기에 가온, 가압 조건에서 250 bar, 450°C의 초임계수를 100 g/min로 흐르게 하고, 상기 수용액 A와 수용액 B를 각각 15 g/min로 흘려 넣어 상기 초임계수와 수 초간 만나 혼합되게 함으로써 반응이 일어나도록 하였다. 이때, 수용액 A와 수용액 B가 먼저 만나 슬러리를 생성한 후에 초임계수를 만나 반응하도록 하였으며, 슬러리가 생성된 후 최대한 빠른 시간내에 초임계수와 반응하도록 하여, LiFePO<sub>3.8</sub>S<sub>0.2</sub>를 제조하였다.
- [113] 이렇게 생성된 LiFePO<sub>3.8</sub>S<sub>0.2</sub> 수용액을 튜브형 반응기의 끝부분에서 냉각 및 여과하여 LiFePO<sub>3.8</sub>S<sub>0.2</sub>슬러리를 얻었다. 이러한 슬러리에 물의 농도를 조절하여 고형분이 10 wt%인 슬러리를 만들고, 여기에 고형분에 대해 10 wt%로 sucrose를 넣어 용해하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 분무 건조하여, sucrose가 코팅된 LiFePO<sub>3.8</sub>S<sub>0.2</sub> 분말을 얻었다.
- [114] 이렇게 제조된 분말을 질소 분위기에서 약 700°C로 10 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 카본이 코팅된 LiFePO<sub>3.8</sub>S<sub>0.2</sub> 분말을 얻었다.
- [115] 상기에서 얻어진 LiFePO<sub>3.8</sub>S<sub>0.2</sub> 분말에 대해 C&S 분석을 실시하여 카본과 황의 함유량을 측정한 결과, 카본은 1.8 wt%로, 황은 0.9 wt%로 확인되었다.
- [116]

[117] <실시예 4>

[118] LiOH-H<sub>2</sub>O 34.8 g, 암모니아수 (~29 wt%) 37.1 g, 및 증류수 904.7 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 A를 만들었다. 그와 동일한 방법으로, FeSO<sub>4</sub>-7H<sub>2</sub>O 104.2 g, sucrose 14.13 g, 인산(85 wt%) 57.7 g, NiSO<sub>4</sub>-7H<sub>2</sub>O 15.3 g 및 증류수 795.7 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 B를 만들었다. 연속식 튜브형 반응기에 가온, 가압 조건에서 240 bar, 455°C의 초임계수를 100 g/min로 흐르게 하고, 상기 수용액 A와 수용액 B를 각각 15 g/min로 흘려 넣어 상기 초임계수와 수 초간 만나 혼합되게 함으로써 반응이 일어나도록 하였다. 이때, 수용액 A와 수용액 B가 먼저 만나 슬러리를 생성한 후에 초임계수를 만나 반응하도록 하였으며, 슬러리가 생성된 후 최대한 빠른 시간내에 초임계수와 반응하도록 하여, Li<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.22</sub>PO<sub>4</sub>를 제조하였다.

[119] 이렇게 생성된 Li<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.22</sub>PO<sub>4</sub> 반응액을 튜브형 반응기의 끝부분에서 냉각 및 여과하여 Li<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.22</sub>PO<sub>4</sub> 슬러리를 얻었다. 이러한 슬러리에 물의 농도를 조절하여 고형분이 10 wt%인 슬러리를 만들고, 여기에 고형분에 대해 12 wt%로 sucrose를 넣어 용해하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 분무 건조하여, sucrose가 코팅된 Li<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.22</sub>PO<sub>4</sub> 분말을 얻었다.

[120] 이렇게 제조된 분말을 질소 분위기에서 약 650°C로 10 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 카본이 코팅된 Li<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.22</sub>PO<sub>4</sub> 분말을 얻었다.

[121] 상기에서 얻어진 Li<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.78</sub>Ni<sub>0.22</sub>PO<sub>4</sub> 분말에 대해 C&S 분석을 실시하여 카본과 황의 함유량을 측정한 결과, 카본은 2.7 wt%로, 황은 0.7 wt%로 확인되었다.

[122]

[123] <실시예 5>

[124] LiOH-H<sub>2</sub>O 34.1 g, 암모니아수 (~29 wt%) 30.4 g, 및 증류수 914.7 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 A를 만들었다. 그와 동일한 방법으로, FeSO<sub>4</sub>-7H<sub>2</sub>O 103.3 g, sucrose 17.13 g, 인산(85 wt%) 58.7 g, NiSO<sub>4</sub>-7H<sub>2</sub>O 9.2 g, CaCl<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O 11g 및 증류수 756.2 g을 서로 혼합 및 용해하여 수용액 B를 만들었다. 연속식 튜브형 반응기에 가온, 가압 조건에서 230 bar, 410°C의 초임계수를 100 g/min로 흐르게 하고, 상기 수용액 A와 수용액 B를 각각 15 g/min로 흘려 넣어 상기 초임계수와 수 초간 만나 혼합되게 함으로써 반응이 일어나도록 하였다. 이때, 수용액 A와 수용액 B가 먼저 만나 슬러리를 생성한 후에 초임계수를 만나 반응하도록 하였으며, 슬러리가 생성된 후 최대한 빠른 시간내에 초임계수와 반응하도록 하여, Li<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.79</sub>Ni<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub>를 제조하였다.

[125] 이렇게 생성된 Li<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.79</sub>Ni<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub> 반응액을 튜브형 반응기의 끝부분에서 냉각 및 여과하여 Li<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.79</sub>Ni<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub> 슬러리를 얻었다. 이러한 슬러리에 물의 농도를 조절하여 고형분이 15 wt%인 슬러리를 만들고, 여기에 고형분에 대해 6 wt%로 sucrose를 넣어 용해하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 분무 건조하여, sucrose가 코팅된 Li<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.79</sub>Ni<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.06</sub>PO<sub>4</sub> 분말을

얻었다.

- [126] 이렇게 제조된 분말을 질소 분위기에서 약 720°C로 7 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 카본이 코팅된  $\text{Li}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.79}\text{Ni}_{0.15}\text{Ca}_{0.06}\text{PO}_4$  분말을 얻었다.
- [127] 상기에서 얻어진  $\text{Li}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.79}\text{Ni}_{0.15}\text{Ca}_{0.06}\text{PO}_4$  분말에 대해 C&S 분석을 실시하여 카본과 황의 함유량을 측정된 결과, 카본은 1.3 wt%로, 황은 0.5 wt%로 확인되었다.
- [128]
- [129] <비교예 1>
- [130] 오토클레이브 배치 반응기에  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{H}_3\text{PO}_4$  원료를 3 : 1 : 1의 몰 비율로 투입 후, 내부온도를 약 200°C로 온도를 상승시켜 약 6 시간 동안 반응시킴으로써  $\text{LiFePO}_4$ 를 합성하였다. 이렇게 얻어진  $\text{LiFePO}_4$ 를 포함하는 슬러리를 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 sucrose를 투입하여 분무 건조 후 질소 분위기에서 소성하여 최종적으로  $\text{LiFePO}_4$  분말을 얻었다. 얻어진  $\text{LiFePO}_4$  분말에 대해 C&S 분석을 실시하여 카본과 황의 함유량을 측정하였는 바, 카본은 2 wt%, 황은 0.01 wt%로 각각 측정되었다.
- [131]
- [132] <실험예 1>
- [133] 상기 실시예 1 내지 5와 비교예 1에서 각각 제조된 리튬 철인산화물 분말 100 g을 물 500 g에 넣고 1h 동안 교반하여 분산시킨 후, 분산 상태를 확인하였다. 그 결과, 실시예 1 내지 5에 따른 리튬 철인산화물 분말의 분산액은 투명한 상태를 나타냄에 반하여, 비교예 1에 따른 리튬 철인산화물 분말의 분산액은 회색을 나타내었다.
- [134] 분산액을 분리하여 centrifuge를 이용하여 물을 제거한 후 80°C에서 12h 건조한 후 회황토색 잔류물을 얻었다. 상기 잔류물들을 XRD를 이용하여 분석한 결과 순수한 올리빈 결정 구조의 분말임이 확인되었다. 상기 XRD 분석 데이터를 도 1에 나타내었다.
- [135] 또한, 분산액 상부 표면에 검은색의 입자들이 존재하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이를 분석한 결과, carbon 입자로 확인되었다. 이로부터, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬 철인산화물 분말을 물에 분산시킴에 따라, 카본이 코팅된 리튬 철인산화물로부터 일부 카본이 떨어져 나옴(용출됨)을 알 수 있었다.
- [136] 비교예 1의 리튬 철인산화물 분말을 사용하여 1h 분산 테스트 후, 회황토색 잔류물의 무게를 측정된 결과 0.12 g이었으며, 이는 카본이 코팅된 리튬 철인산화물 입자들의 총 무게에 대해서 카본이 박피되어 생성된 리튬 철인산화물의 무게의 비율이 0.12 wt% 임을 의미한다. 실시예 1 내지 5의 리튬 철인산화물 분말의 경우에는, 분산 테스트 후 그 잔류물 무게를 측정된 결과 각각 0.003 g, 0.001 g, 0.002 g, 0.003 g 및 0.002 g이었으며, 이는 카본이 코팅된 리튬 철인산화물 입자들의 총 무게에 대해서 카본이 박피되어 생성되는 리튬

철인산화물의 무게의 비율이 각각 0.003 wt%, 0.001 wt%, 0.002 wt%, 0.003 wt% 및 0.002 wt% 임을 의미한다.

[137] 이러한 사실로부터, 비교예 1의 분말은 카본이 물에 용출되는 성질이 실시예 1 내지 5의 분말보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다.

[138]

[139] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

### 산업상 이용가능성

[140] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 올리빈형 리튬 철인산화물은 물에 대한 용출량이 매우 적은 상태로 카본이 입자 표면에 코팅되어 있어서, 리튬 철인산화물의 입자 표면에 대한 균일한 박막 코팅에 의해 전극 제조과정에서 잘 분리되지 않을 뿐만 아니라, 전도성 및 밀도가 우수하다는 장점이 있다.

## 청구범위

- [1] 올리빈 결정구조를 가지고 있고 카본(C)이 리튬 철인산화물의 입자 표면에 코팅되어 있는 리튬 철인산화물로서, 상기 리튬 철인산화물의 분말을 물에 1시간 동안 분산시킨 후의 분산액으로부터 물을 제거한 리튬 철인산화물 잔류물에 대해 정량 분석하였을 때, 카본이 코팅된 리튬 철인산화물 총 무게 대비 카본이 박피되어 생성되는 리튬 철인산화물의 무게 비율이 0.005 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물.
- [2] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 철인산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 올리빈형 리튬 철인산화물:  

$$\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b \quad (1)$$
 상기 식에서,  
 M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 중에서 선택된 1종 이상이고,  
 X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며,  
 $-0.5 \leq a \leq +0.5$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [3] 제 2 항에 있어서, 상기 리튬 철인산화물은  $\text{LiFePO}_4$ 인 것을 특징으로 하는 올리빈형 리튬 철인산화물
- [4] 제 1 항에 있어서, 상기 카본(C)이 박피되어 생성된 리튬 철인산화물의 무게 비율은 0.004 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물.
- [5] 제 1 항에 있어서, 상기 카본(C)은 리튬 철인산화물의 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물.
- [6] 제 1 항에 있어서, 상기 카본 코팅은 리튬 철인산화물의 입자 표면에 2 ~ 50 nm의 두께로 코팅되는 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물.
- [7] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 철인산화물은 리튬 철인산화물의 전체 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%의 황을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물.
- [8] 제 7 항에 있어서, 상기 황과 카본은 (i) 황이 리튬 철인산화물의 입자 표면 및/또는 내부에 소정량 포함된 상태에서 카본이 입자 표면에 코팅된 구조, (ii) 황과 카본이 리튬 철인산화물 입자 표면에 함께 코팅된 구조, (iii) 황과 카본이 리튬 철인산화물 입자 표면에 복합체 형태로 코팅된 구조, 및 (iv) 카본이 황을 경유하여 리튬 철인산화물 입자에 결합된 구조로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 구조 또는 둘 이상의 혼합 구조로 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 철인산화물.
- [9] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 철인산화물은 하기 화학식 2의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 올리빈형 리튬 철인산화물:  

$$\text{Li}_{(1-a-b)}\text{Fe}_{a/2}\text{M}'_{b/2}\text{Fe}_{1-c}\text{M}''_c\text{P}_{1-d}\text{X}_d\text{O}_{4-e}\text{S}_e \quad (2)$$
 상기 식에서,

M'은 Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Cr, Cu, V, Ce, Sn, Ba, Ca, Sr 및 Zn로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

M''는 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Cr, Cu, V, Ce, Sn, Ba, Ca, Sr 및 Zn로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

X는 As, Sb, Bi, Mo, V, Nb 및 Te로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,  $0 \leq a \leq 0.6$ ,  $0 \leq b \leq 0.6$ ,  $0 \leq c \leq 1$ ,  $0 \leq e \leq 3.5$ 이다.

- [10] 제 1 항에 따른 리튬 철인산화물을 제조하는 방법으로서,  
 (a) 원료 물질들을 1차 혼합하는 단계;  
 (b) 상기 단계(a)의 혼합물에 초임계 또는 아임계 조건하의 물을 2차 혼합하여 리튬 철인산화물을 합성하는 단계;  
 (c) 합성된 리튬 철인산화물과 카본 전구체를 혼합하고, 상기 혼합물을 건조하는 단계; 및  
 (d) 상기 리튬 철인산화물과 카본 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [11] 제 1 항에 따른 리튬 철인산화물을 제조하는 방법으로서,  
 (a) 원료물질들을 1차 혼합하는 단계;  
 (b) 상기 단계(a)의 혼합물에 초임계 또는 아임계 조건하의 물을 2차 혼합하여 리튬 철인산화물을 합성 및 건조하는 단계;  
 (c) 합성된 리튬 철인산화물을 열처리하는 단계; 및  
 (d) 상기 리튬 철인산화물과 카본 분말을 밀링하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [12] 제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 열처리하는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [13] 제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 리튬 철인산화물의 합성 과정은 연속식 반응 공정으로 진행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.
- [14] 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 하나에 따른 리튬 철인산화물을 양극 활물질로서 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 합제.
- [15] 제 14 항에 따른 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [16] 제 15 항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [17] 제 16 항에 있어서, 상기 중대형 디바이스는 파워 툴(power tool), 전기차, 전기 이륜차, 또는 전기 골프 카트(electric golf cart)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[Fig. 1]

