



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월21일
(11) 등록번호 10-1331457
(24) 등록일자 2013년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) B82Y 40/00 (2011.01)
H01M 10/052 (2010.01) C01B 25/45 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7023271
(22) 출원일자(국제) 2006년04월06일
심사청구일자 2011년04월06일
(85) 번역문제출일자 2008년09월24일
(65) 공개번호 10-2008-0111019
(43) 공개일자 2008년12월22일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2006/051061
(87) 국제공개번호 WO 2007/113624
국제공개일자 2007년10월11일
(56) 선행기술조사문헌
US20060035150 A1
Electrochemistry Communications 7 (2005)
pp1340-1344 (2005.11.03.)

(73) 특허권자
토요타 자동차 카부시끼가이샤
일본 471-8571 아이치켄 토요타시 토요타쵸 1번쨰
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
엑스날, 아이반
스위스 체하-4452 이틴겐, 위베우메스트라쎄
드레젠, 띠에리
스위스 체하 1053 꾸지 체하 테스 베띠즈-에셀트
7
(74) 대리인
제일특허법인, 이승초, 김석윤

전체 청구항 수 : 총 6 항

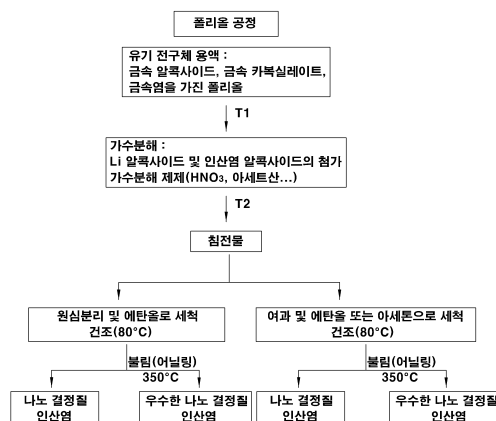
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 리튬 금속 인산염 양극 물질의 나노입자의 합성

(57) 요약

본 발명은 잘게 분쇄한 나노 구조의 감람석 리튬 금속 인산염(LiMPO₄)(여기서 M은 철, 코발트, 망간, 니켈, 바나듐, 구리, 티타늄 및 그들의 혼합물이다) 물질의 제조를 위한 공정을 제공하는 데 있으며, 이는 일반식 HO-(C₃H₆O)_n-H (여기서 n=1-10), 또는 일반식 HOCH₂-(C₃H₅OH)_n-H (여기서 n=1-10) 을 가진 글리콜이나 트리테칸-1,4,7,10,13-펜타올 처럼, 고 비등점을 가진 다가 알코올 중에서 적절한 전구체 물질들의 가열로 이루어진 소위 폴리올 방법이라 불리는 것이다. 또 그 결과 얻어지는 물질을 Li 이온 전지를 위한 캐소드 물질로서 사용하기 위한 방법을 제공하고 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 고 비등점을 갖는 다가 알코올 용매 중에 금속염을 용해시키는 단계로서, 상기 금속염의 금속이 철, 망간, 코발트, 니켈, 바나듐, 구리, 티타늄 또는 이들의 혼합물이고, 상기 용매 중에서의 용해는, 상기 금속염이 용매에 용해된 용액을 형성하는 제1 온도에서 수행되는, 단계;

(b) 상기 용액에 리튬염, 인산염 및 물; 또는 리튬염, 인산염, 물 및 가수분해제를 첨가하여 침전물을 생성시키는 단계;

(c) 용액이 탈수되고 침전물이 결정화되어 나노 구조의 감람석(olivine) 리튬 금속 인산염을 형성하도록, 상기 용액 및 침전물을 상기 제1 온도보다 높은 제2 온도로 가열하는 단계; 및

(d) 상기 리튬 금속 인산염을 용매로부터 분리하는 단계

를 포함하는, 나노 구조의 감람석 리튬 금속 인산염 입자의 제조 방법.

청구항 2

청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서,

상기 나노 구조의 감람석 리튬 금속 인산염 입자가 20 내지 100 nm 범위 내의 입자 크기를 갖는, 제조 방법.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제2항에 있어서,

상기 입자 크기가 20 내지 50 nm의 범위 내인, 제조 방법.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서,

용매로부터 분리된 침전물을 건조시키는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매가 글리콜인, 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제1 온도가 100 내지 150 °C인, 제조 방법.

청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서,

리튬염 및 인산염을 먼저 증류수에 용해시키고, 단계 (b)에서 용액으로서 첨가하는, 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 온도가 160 내지 210 ℃인, 제조 방법.

청구항 9

청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제6항에 있어서,

다가 알코올 용액의 가수분해를 위해 가수분해제가 사용되며, 상기 가수분해제가 산성 용액인, 제조 방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서,

금속염 대 다가 알코올의 물 비가 0.01 내지 0.15인, 제조 방법.

청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서,

침전물을 80℃에서 24시간 동안 건조시키는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서,

건조된 분말을, 350 내지 500℃에서 30분 내지 1시간 동안 소성시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

단계 (a)에서, 금속염이 상기 용매에 용해되는 것을 보조하기 위해 소량의 수용액이 첨가되는, 제조 방법.

청구항 14

전도성 코팅을 갖는, 제1항의 나노 구조의 감람석 리튬 금속 인산염 입자를 포함하는 전극 물질.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제14항에 있어서,

상기 전도성 코팅이, 탄소를 사용하여 볼-밀(ball-milling) 처리하여 전극 물질을 제조함으로써 생성되는, 전극 물질.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서,

탄소가 아세틸렌 블랙(acetylene black)인, 전극 물질.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제16항에 있어서,

탄소 농도가 1 내지 30 wt%인 것을 특징으로 하는, 전극 물질.

청구항 18

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

캐소드(cathode), 애노드(anode) 및 전해질을 포함하며, 상기 캐소드는 제14항의 전극 물질을 포함하는, 전기화학 셀.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노입자의 감람석 인산염 LiMPO_4 (M은 Mn, Fe, Co, Ni, V, Cu, Ti 및 이들의 혼합물임)을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 이 방법은 우수한 결정도 및 높은 순도의 감람석 구조를 가진 물질의 제조를 가능하게 한다. 이 방법은 전통적인 방법에 의해 유사 물질을 제조하는 데 요구되는 것보다 더 낮은 공정 온도를 사용한다.

배경기술

[0002] 삽입 화합물들은 게스트 원자(guest atom)의 가역적 삽입을 위한 고체 호스트로서 작용하는 것들이다. 리튬을 가역적으로 인터칼레이션(intercalation)하는 캐소드 물질들은 첨단 고 에너지 밀도 전지에 있어서 전극 물질로 사용하기 위하여 최근 여러 해 동안 심도 있게 연구되어 오고 있으며, 그들은 현재 급격히 발전하는 리튬-이온 전지 산업의 핵심이 되고 있다. 리튬 이온 전지는 현재 사용 가능한 재충전 가능한 시스템(예를 들면, NiCd, NiMH 또는 납 산 전지) 중에서 가장 높은 중량 에너지 밀도(Wh/kg) 및 체적 에너지 밀도(Wh/L)를 가지며, 다수의 소비자 가전 제품에 있어서 바람직한 재충전 가능한 전원 소스이다. 그리고 리튬 이온 전지는 약 3.6 볼트로 작동하는데, 이는 단일 셀이 다수의 소비자 가전 제품에 있어서 상기 정확한 전압 창(voltage window)에서 작동 가능하도록 한다.

[0003] 삭제

[0004] 리튬 이온 전지는 활성 캐소드와 애노드 물질을 위한 두 개의 서로 다른 삽입 화합물을 사용한다. 리튬 이온 전지에 있어서, 전지의 충전시 리튬은 캐소드 물질로부터 추출되고, 동시에 리튬은 애노드 내로 삽입된다. 리튬 원자들은 전해질 내에 용해된 이온의 형태로 하나의 전극으로부터 다른 전극으로 이동하거나 또는 움직이는(rock) 상태로 된다. 관련된 전자들은 전지의 외부 회로로 이동한다. LiCoO_2 및 LiNiO_2 (참고 문헌 1)와 같은 층 구조의 암염 염화합물(layered rock-salt compounds)은 캐소드 물질이다. 그러나 Co 및 Ni 화합물은 대용할 수 있는 다른 물질들의 개발이 필요한 경제적이고 환경적인 문제점들을 가지고 있다.

[0005] 삭제

[0006] 망간이 코발트 및/또는 니켈과 비교하여 환경적으로 문제가 없고 그리고 가격이 현저하게 싸기 때문에, LiMn_2O_4 는 특별히 매력적인 캐소드 물질이다. LiMn_2O_4 는 스핀넬(spinel) 결정 구조를 갖는 화학량론적 리튬 망간 산화물이다. 스핀넬 LiMn_2O_4 인터칼레이션 캐소드가 문제가 없는 것은 아니지만, 심도 깊은 개발 작업의 주체가 되고 있다. 지금까지 얻어진 비-용량(120mAh/g)은 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ 캐소드보다 낮은 15~30%이며, 비-개발된 LiMn_2O_4 는 수용 불가할 정도의 높은 용량 감퇴(fade)를 나타낸다. 몇몇 연구자들은, 금속 또는 알칼리 양이온(참고 문헌 3 및 4)과 도핑시켜 상기 스핀넬을 안정화시켰다. 도펀트를 이용하여 성공적으로 용량 저하를 개선할 수 있지만, 초기 가역적 용량은 115mAh/g보다 우수하지 않으며, 셀의 작동 전압은 보통의 3.5 볼트보다 우수하지 않다.

[0007] 최근에는 감람석 구조의 LiMPO_4 (M=Fe, Mn, Co, Cu, V, Ni)이 재충전 가능한 리튬 전지(참고 문헌 5,6,7 및 굿이너프(Goodenough) 특허)를 위한 후보 물질로서 많은 관심을 얻고 있다. 그들은 LiCoO_2 또는 LiMn_2O_4 와 비교하여

170mAh/g까지 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 이론적 용량을 갖는다.

[0008] 특히, 리튬 철 인산염(LiFePO₄)은 잠재적인 차세대 캐소드 물질로서 그 위치를 확고히 하였다. LiFePO₄는 물질 비용과, 화학적 안정성 및 안전성에서 장점들을 갖는다. 그러나, LiFePO₄에서의 Fe³⁺/Fe²⁺ 커플은 표준 LiCoO₂계 리튬 이온 전지에서의 것(Li/Li⁺에 대해 4.05 V)과 비교하여 현저히 낮은 전압(Li/Li⁺에 대해 3.45 V)을 갖고, 이는 LiFePO₄ 시스템용으로 사용 가능한 에너지를 낮추게 한다. 또한 LiFePO₄는 낮은 전자 전도도를 가지며, 이에 의하여 초기 용량이 손실되며, 그리고 전기화학 공정의 확산 제어 동역학과 관련된 충방전 능력(rate capability)이 저하되는 결과를 초래한다. 나노 크기 레벨에서의 형태학적 변형 방법이 상기와 같은 바람직하지 않은 현상을 제어하는 데 있어서 최고의 방법일 수 있다.

[0009] 감람석 유형의 LiMnPO₄의 사용은 현재 LiCoO₂계 리튬 이온 전지와 호환될 수 있는 Li/Li⁺에 대해 4.05 볼트의 전위를 발생시키는 Mn³⁺/Mn²⁺ 커플의 위치로 인하여 흥미를 끈다. 그러나 LiMnPO₄는 약 2eV 스핀 교환 밴드 갭을 갖는 절연체이며, 이는 약 0.3eV 결정 필드 밴드 갭을 갖는 반도체인 LiFePO₄와 비교하여 전기화학적 활성을 현저하게 감소시킨다. 나아가, 2-상(phase) Mn³⁺/Mn²⁺ 산화 환원 특성은 이동 전자 또는 홀(holes)이 밴드 내로 들어가는 것을 방지한다.

[0010] 금속 알콕사이드로부터 LiMnPO₄의 나노입자의 합성은 본원 출원인(참고문헌 8)에게 특허된 바 있다. 또 이 경우에 있어서 500℃ 또는 더 높은 온도에서의 가열이 순수한 결정의 LiMnPO₄를 제조하기 위해 필요하였으나, 바람직하지 않은 입자 성장을 초래한다. 그러나 작은 입자 크기는 더 빠른 Li 이온 확산을 달성하는 데 특히 매력적이며, 그 결과 Li 이온 전지에 있어 고속 충방전 능력을 얻는 데 유리하다.

[0011] 이 같은 관점에서, 나노입자를 얻기 위한 새로운 방법은 폴리올 공정(참고문헌 9)에 의해 이루어진다. 폴리올은 그들의 비교적 고 비등점에서 환원력을 나타내고 잘 정의된 나노입자들을 수득하게 한다(참고문헌 10). 상기 폴리올 공정은 분쇄된 금속분말(참고문헌 11 및 12)과 이원 합금(참고문헌 13 및 14)의 제조에 주로 채택되어 왔다. 상기 폴리올 공정은 금속성 산화물, 수산화물, 알콕사이드 및 염의 액상 알코올 매질 중에서의 환원으로 이루어진다.

[0012] 본 발명자들은 폴리올 공정을 결합하여 인산-감람석 화합물(LiMnPO₄)을 나노 크기의 물질로 합성하고 환원시키는 데 목적이 있다. 본 발명은 4원 시스템(LiMnPO₄)을 제조하기 위하여 폴리올 공정을 사용하는 최초의 보고서이다.

발명의 개요

[0013] 삭제

[0014] 따라서, 본 발명의 주된 목적은 "치미 도우스(Chimie douce)" 반응 및 낮은 소결 온도로 우수한 결정도 및 높은 순도의 LiMnPO₄를 얻는 데 있다.

[0015] 상기의 목적을 성취하기 위하여, 본 발명은 M이 Mn, Fe, Co, Ni, V, Cu, ... 인 리튬 금속 인산염(LiMPO₄)을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명의 주된 목적은 새로운 합성 방법을 제공하는 것이다. 보다 구체적으로는 본 발명의 주된 목적은 순수하고 우수한 결정상의 LiMPO₄를 생성하는 "폴리올" 공정 경로를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 고-에너지 밀링(milling)에 의해 적용된 아세틸렌 블랙과 같은 전도성 제제로

리튬 금속 인산염(LiMPO_4)의 입자들의 표면을 도포하여, 리튬 이온 전지에 있어서의 양극으로서의 물질의 전기화학적 특성을 개선하였다.

[0017] 본 발명의 제3의 목적은 리튬 금속 인산염/탄소 복합체의 전극 제조를 제공하는 것이다. 상기의 공정은 정확한 전기화학적 성능을 성취하는 데 대단히 중요하다.

발명의 상세한 설명

[0018] 이하에서는 본 발명에 따른 리튬 금속 인산염(여기서, 금속은 망간, 철, 코발트, 구리, 니켈, 바나듐 및 이들의 혼합물임)의 제조 방법 및 양극 활물질의 제조 방법을 기술한다.

[0019] A. LiMPO_4 의 제조 방법

[0020] 첫째, 본 발명에 따른 LiMPO_4 의 제조 방법을 설명한다. 본 발명은 20-150nm 크기의 구형 산화물 입자들의 제조에 적합한 것으로 밝혀진, 소위 "폴리올" 방법이라 불리는 합성 유형을 개시하고 있다. 이 방법은 일반식 $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$ (여기서, $n=1-10$), 또는 $\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{H}$ (여기서, $n=1-10$)을 가진 글리콜, 또는 일반식 $\text{HOCH}_2-(\text{C}_3\text{H}_5\text{OH})_n-\text{H}$ (여기서, $n=1-10$)를 가진 다른 폴리올들 예를 들면 트리데칸-1,4,7,10,13-펜타올처럼 고 비등점을 가진 다가 알코올 중에 충분한 전구체를 가열하면서 고체를 침전시키는 것을 기초로 한다(이때, M은 철, 망간, 코발트, 니켈, 바나듐, 구리, 티타늄 또는 이들 화합물의 혼합물임).

[0021] 상기 알코올은 자체로는 입자의 성장을 제한하고 그리고 응집을 방지하는 안정제로서 작용한다. 상기 알코올의 고 비등점은 높은 결정질의 산화물을 얻게 되는 온도(150℃ 초과)를 적용할 수 있음을 의미한다.

[0022] 본 발명에 따른 LiMPO_4 의 제조 방법은 용해, 가수분해, 건조 및 종국적으로는 소성(calcination) 단계들을 수행함으로써 LiMPO_4 를 얻는 방법이다.

[0023] 이하에, 본 발명의 관련 공정들이 상술될 것이다.

[0024] 1. 금속 전구체의 용해

[0025] 본 발명은 리튬 금속 인산염(LiMPO_4)을 제조하기 위한 "폴리올(polyol)" 제법을 개시하고 있다. 폴리올이 개재된 제조는 적당한 용제(예를 들면 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 등)에 적당한 금속(Mn, Fe, Co, Cu, Ni, V...) 전구체(예를 들면 아세테이트, 알코올레이트, 산화물, 알콕사이드 등등)를 용해함으로써 수행된다.

[0026] 이 같은 메커니즘에 따르면, 상기 폴리올은 먼저 이들 유기 매질의 다소의 유전상수에 기인하여 출발 무기 전구체들에 대한 용제로서 작용한다. 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 중의 망간 아세테이트, 코발트 아세테이트, 철 아세테이트와 같은 염들은 상기 반응의 제1단계로서 완전한 용해가 관찰될 정도로 가용성이다.

[0027] 금속염/폴리올의 몰비(molar ratio)는 0.01 내지 0.15까지 변화될 수 있다. 몇몇 경우에 있어, 약간의 입방센티미터(cm^3)의 수용액이 상기 염들의 용해도를 증가시키기 위해 첨가될 수 있다. 완전한 용해를 위해 상기 용액을 100-150℃에서 1 내지 3시간 동안 가열한다.

[0028] 2. 가수분해 공정

[0029] 상기 폴리올들은 또한 제조과정 중에 입자들의 응집을 피하는 킬레이트화 효과(chelating effect)를 갖는 용제

로서 작용한다. 적당한 리튬염(예를 들면 리튬 아세테이트 수화물)과 인산염(예를 들면 암모늄 이수소 인산염)의 최소 부피의 화학양론적 양의 물에 용해되었다. 이 용액을 상기 폴리올 매질에 투입하였다. 상기 물은 가수분해제로서 기능한다. 생성 현탁액을 교반하면서 최대 170-200℃로 수시간 동안 가열하였다. 높은 온도에서 탈수가 일어났다.

[0030] 물 이외에, 또한 상기 용액을 가수분해하는 데 산(acid)을 사용할 수 있다.

[0031] 2. 건조 공정

[0032] 상기 현탁액으로부터 고체 물질을 원심분리하고 에탄올로 2회 세척하였다. 합성된 샘플을 공기 중에 하루 동안 80℃에서 건조하였다. 이 처리 후에 상기 물질은 정확한 감람석 구조를 나타내었다. 비표면적은 약 30-70m² /g (입자 크기는 약 60-25nm)이다.

[0033] 3. 열 처리

[0034] 완전한 결정상을 얻기 위하여, 상기 물질을 공기 중에서 30분 내지 1시간 동안 상이한 온도(300-500℃)로 가열할 수 있다. 생성 분말을 유발에서 뿜아, X-레이 회절 특성을 조사하였다. 비표면적은 대략 20내지 50m² /g(입자 크기는 약 90내지 35nm)이다.

[0035] 삭제

[0036] B. 양극 활물질의 제조 방법

[0037] 다음으로, 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법을 설명한다. 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 상기 LiMPO₄ 제조 방법에 따라 만들어진 LiMPO₄와 전도성 제제를 블렌딩하는 것을 특징으로 하며, 앞서 설명한 "A. LiMPO₄의 제조 방법"에서 설명된 제조 방법에 따라 제조되는 본 발명에 사용된 LiMPO₄은 여기 설명에서는 생략하기로 한다.

[0038] 삭제

[0039] 전기 전도도를 개선할 수 있는 한, 본 발명에 사용된 전도성 제제는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 그래파이트, 또는 아세틸렌 블랙과 같은 카본 블랙이 사용될 수 있다.

[0040] 전도성 제제는 LiMPO₄ 100 중량부에 대해 5 내지 25 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량부로 첨가된다. 만약 전도성 제제의 양이 필요한 양보다 적으면, 전기 전도도는 충분히 개선되지 않으며, 만약 그 양이 필요한 양보다 많으면, LiMPO₄의 양이 상대적으로 적어지기 때문에, 양극 활물질로서의 성능이 저하될 수 있다. 본 발명에서, LiMPO₄와 전도성 제제를 블렌딩하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 그러나 예를 들면, 물리적 블렌딩이 바람직하며, 특히 기계적 블렌딩이 더 바람직하다. 구체적으로는, 볼 밀(ball mill) 분쇄 방법 또는 이와 유사한 방법이 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 양극 활물질의 적용은 특히 제한되지 않으나, 예를 들면 리튬 이차 전지에 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명은 LiMPO₄/탄소 복합체의 개선된 전기화학 성능에 대해 기술한다. 상기 복합체는 몇 시간 동안 유성 볼 밀(planetary ball mill)을 사용하여 스테인리스 스틸 용기 내에서 아세틸렌 블랙과 함께 LiMPO₄을 높은 에너지로 밀링하여 얻어질 수 있다.

[0042] 본 발명은 전기화학 성능을 개선하기 위하여 LiMnPO_4/C 복합체의 전극 제조를 개시하고 있다. LiMnPO_4/C 활성 물질의 전극은 상기 활성 물질(복합체)을 N-메틸-2-피롤리디논 중에 카본 블랙 및 결합제와 혼합하여 제조된다. 슬러리(slurry)를 집전체로 작용하는 알루미늄 호일 위에 코팅한다. 이어서, N-메틸-2-피롤리디논을 티타늄 핫 플레이트 상에서 공기 중에 증발시킨다.

실시예

[0048] 본 발명을 다음의 실시예를 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0049] 실시예 1

[0050] 나노 크기의 리튬 망간 인산염의 제조: 100mL의 디에틸렌 글리콜에, 망간 (II) 아세테이트 테트라하이드레이트 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn}, (\text{H}_2\text{O})_4$)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하였다. 혼합물을 약 1시간 동안 140℃로 가열하였다. 어두운 갈색 용액이 수득되었다. 상기 용액에 2mL의 농축 아세트산을 첨가하였다. 상기 글리콜 용액에, 리튬 아세테이트 디하이드레이트 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}, (\text{H}_2\text{O})_2$)와 암모늄 이수소(dihydrogen) 인산염($\text{H}_6\text{NO}_4\text{P}$)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하였다. 갈색과 비슷한 침전물이 형성되었다. 격렬한 진탕 하에 상기 혼합물을 4시간 동안 환류 하에 180℃로 가열하였다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각하고 원심 분리하고 에탄올로 2회 세척하여 상기 디에틸렌 글리콜을 제거하였다. 침전물을 하루 동안 80℃에서 건조하였다. 그 후, 이 물질을 공기 중에서 1시간 동안 350℃에서 소성하였다.

[0051] 삭제

[0052] 이 물질의 X-레이 패턴은 리튬 망간 인산염(LiMnPO_4)의 순수 결정상을 나타내었다. 상기 물질의 입자 크기는 90-20nm 범위에 포함되었다.

[0053] 실시예 2

[0054] LiMnPO_4 의 분말을 250mL 스테인리스 스틸 용기 내에 넣고 한 시간 동안 20mm 직경의 9개의 스테인리스 스틸 볼을 이용하여 유성 볼-밀에 의해 볼-밀 공정을 실시하였다. 또한, 상기 밀링된 LiMnPO_4 에 20 중량%의 아세틸렌 블랙을 첨가하고, 3시간 동안 다시 볼-밀 처리하였다. 그때 LiMnPO_4/C 의 복합체가 얻어졌다.

[0055] 실시예 3

[0056] N-메틸-2-피롤리디논 중에, 활성 물질(복합체)을 카본 블랙(Shawinigan으로부터 생산된 C55) 및 결합제(폴리비닐리덴 디플루오라이드-PVDF)와 중량비(90:5:5)로 혼합하여 LiMnPO_4/C 활성 물질의 양극 조성물을 제조하였다. 이 슬러리를 집전체 역할을 하는 알루미늄 호일 위에 코팅하였다. 이어서, N-메틸-2-피롤리디논을 티타늄 핫 플레이트 상에서 1시간 동안 공기 중에서 100℃의 온도로 그리고 30분 동안 120℃의 온도로 증발시켰다. 상기 전극을 진공 상태에서 밤새 160℃의 온도로 건조하였다.

[0057] 실시예 4

- [0058] 실시예 3의 양극을 리튬 금속에 대해 스웨이지록(Swagelok) 표준 실험실 테스트 셀에서 테스트하였다. 미세다공성 셀가드(Celgard) 멤브레인을 분리막으로 사용하였다. 전해질은 건조된 및 정제된 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)의 1:1:3의 부피 혼합물 속에 용해된 1M의 LiPF_6 로 만들어졌다.
- [0059] LiMnPO_4/C 전극의 전기화학적 특성은 정전류 충/방전 및 순환 전압전류법에 의하여 알빈(Arbin) BT 2000 전기화학 측정 시스템을 이용하여 측정하였다.
- [0060] 상기와 같이 제조된 전지는 최종 전압이 4.7 볼트가 될 때까지 $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 충전되었다. 충전된 전지는 최종 전압이 2.3 볼트가 될 때까지 $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 방전되었다.
- [0061] 실시예 5
- [0062] 나노 크기의 리튬 코발트 인산염의 제조: 100mL의 디에틸렌 글리콜에, 코발트(II) 아세테이트 테트라하이드레이트($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Co}, (\text{H}_2\text{O})_4$)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하였다. 혼합물을 약 1시간 동안 140°C 로 가열하였다. 어두운 용액이 얻어졌다. 상기 글리콜 용액에, 리튬 아세테이트 디하이드레이트($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}, (\text{H}_2\text{O})_2$)와 암모늄 이수소 인산염($\text{H}_6\text{NO}_4\text{P}$)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하였다. 침전물이 형성되었다. 격렬한 진탕 하에 상기 혼합물을 4시간 동안 환류 하에 180°C 로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 상기 혼합물을 원심 분리하고 에탄올로 2회 세척하여 상기 디에틸렌 글리콜을 제거하였다. 침전물을 하루 동안 80°C 로 건조하였다. 그 후, 이 물질을 공기 중에서 1시간 동안 350°C 에서 소성하였다.
- [0063] 삭제
- [0064] 이 물질의 X-레이 패턴은 리튬 코발트 인산염(LiCoPO_4)의 순수한 상을 나타내었다. 상기 물질의 입자 크기는 90-20nm 범위에 포함되었다.
- [0065] 실시예 6
- [0066] 나노 크기의 리튬 철 인산염의 제조: 100mL의 디에틸렌 글리콜에, 철(II) 아세테이트($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Fe}$)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하였다. 혼합물을 약 1시간 동안 140°C 에서 가열하였다. 어두운 용액이 얻어졌다. 상기 글리콜 용액에, 리튬 아세테이트 디하이드레이트($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}, (\text{H}_2\text{O})_2$)와 암모늄 이수소 인산염($\text{H}_6\text{NO}_4\text{P}$)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하였다. 갈색과 비슷한 색상의 침전물이 형성되었다. 격렬한 진탕 하에 상기 혼합물을 4시간 동안 환류 하에 180°C 로 가열하고 실온으로 냉각하였다. 그후, 상기 혼합물을 원심 분리하고 에탄올로 2회 세척하여 상기 디에틸렌 글리콜을 제거하였다. 침전물을 하루 동안 80°C 로 건조하였다. 그후, 상기 물질을 공기 중에서 1시간 동안 350°C 에서 소성하였다.
- [0067] 이 물질의 X-레이 패턴은 리튬 철 인산염(LiFePO_4)의 순수한 상을 나타내었다. 상기 물질의 입자 크기는 90-20nm 범위에 포함되었다.
- [0068] 실시예 7
- [0069] 나노 크기의 리튬 망간 인산염의 제조: 100mL의 디에틸렌 글리콜에, 망간(II) 아세테이트 테트라하이드레이트($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn}, (\text{H}_2\text{O})_4$)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하고, 또 2mL의 농축 아세트산을 첨가하였다. 혼합물을 약 1시간 동안 120°C 로 가열하였다. 어두운 갈색의 용액이 얻어졌다. 상기 글리콜 용액에, 리튬 아세테이트 디하이드레이트

이트($C_2H_3O_2Li$, $(H_2O)_2$)와 암모늄 이수소 인산염(H_6NO_4P)의 1.5mol/L 용액 20mL를 첨가하였다. 갈색과 같은 침전물이 형성되었다. 격렬한 진탕 하에 상기 혼합물을 5시간 동안 환류 하에 160℃로 가열하고 실온으로 냉각하였다. 그후, 상기 혼합물을 여과하고 아세톤으로 2회 세척하여 상기 디에틸렌 글리콜을 제거하였다. 상기 분말을 하루 동안 80℃로 건조하였다. 그후, 상기 물질을 공기 중에서 1시간 동안 500℃에서 소성하였다.

[0070] 이 물질의 X-레이 패턴은 리튬 망간 인산염($LiMnPO_4$)의 순수한 결정상을 나타내었다. 상기 물질의 입자 크기는 90-40nm 범위에 포함되었다.

[0071]

[0072] 실시예 8

$LiMnPO_4$ 의 나노입자 합성은 실시예 1의 공정에 따라 수행하되, 80℃에서 건조된 상기 분말이 이미 결정화되고 소성 공정이 적용되지 않은 것을 특징으로 하였다. 상기 물질의 입자 크기들은 50-20nm 범위에 포함되었다.

[0073] 삭제

[0074] 실시예 9

[0075] $LiMnPO_4$ 의 나노입자 합성은 실시예 1의 공정에 따라 수행하되, 상기 용제가 일반식 $HO-(C_2H_4O)_n-H$ (여기서 $n=1-10$), 또는 $HO-(C_3H_6O)_n-H$ (여기서 $n=1-10$)을 가진 글리콜, 또는 일반식 $HOCH_2-(C_3H_5OH)_n-H$ (여기서 $n=1-10$)을 가진 다른 폴리올 예를 들면 트리테칸-1,4,7,10,13-펜타올처럼 고 비등점을 가진 다가 알코올인 것을 특징으로 하였다.

산업상 이용 가능성

[0076] 본 발명은 잘게 분쇄한 나노 구조의 감람석 리튬 금속 인산염($LiMPO_4$)(여기서 M은 철, 코발트, 망간, 니켈, 바나듐, 구리, 티타늄 및 그들의 혼합물이다) 물질의 제조를 위한 공정을 제공하는 데 있으며, 이는 일반식 $HO-(C_3H_6O)_n-H$ (여기서 $n=1-10$), 또는 일반식 $HOCH_2-(C_3H_5OH)_n-H$ (여기서 $n=1-10$)을 가진 글리콜이나 트리테칸-1,4,7,10,13-펜타올 처럼, 고 비등점을 가진 다가 알코올 중에 적절한 전구체 물질들의 가열로 이루어진 소위 폴리올 방법이라 불리우는 제조 공정을 구비하고 있으며, 또 그 결과 얻어지는 물질을 Li 이온 전지를 위한 캐소드 물질로서 사용하기 위한 방법을 제공하게 되며, 이로써 치미 도우스 반응 및 낮은 소결 온도로 우수한 결정도 및 높은 순도의 $LiMnPO_4$ 및 리튬 금속 인산염($LiMPO_4$)을 제조할 수 있어 리튬 이온 전지에 있어서 양극 물질로서의 전기화학적 특성이 크게 개선되는 효과가 있다.

[0077] 참고 문헌

- [0078] 1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull., 15, 783 (1980).
- [0079] 2. M. M. Thackeray, Progress in Batteries and Battery Materials, Vol. 14, R. J. Brodd, ed., ITE Press, Inc., Brunswick, Ohio, p.1 (1995), 및 이에 인용된 인용문헌.
- [0080] 3. Thackeray and Gummow, U.S. Pat. No. 5,316,877, 1994.
- [0081] 4. Zhong and Bondakdarpour, U.S. Pat. No. 5,631,104, 1997.
- [0082] 5. Padhi, A.K; Nanjudaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. JES 1997, 144 (4) 1188
- [0083] 6. C Delacourt; P. Poizot; M. Morcrette; J.-M. Tarascon and C. Masquelier Chem. Mater. 2004, 16, 93-99.

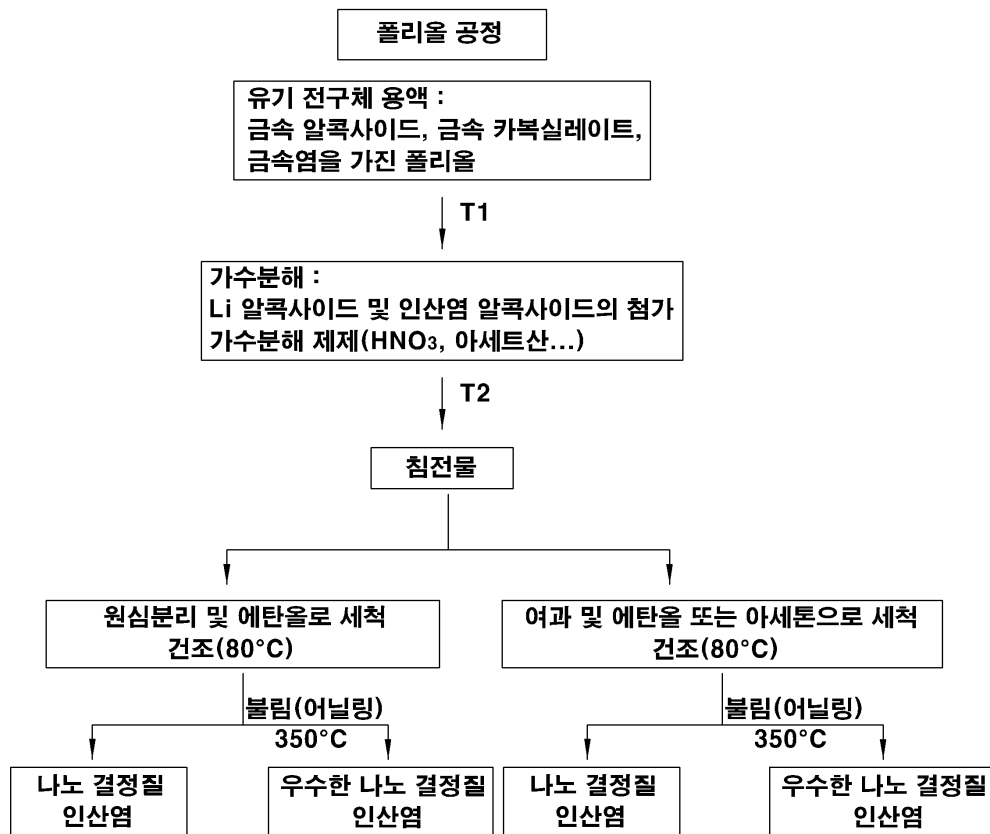
- [0084] 7. A. Yamada, S.C.Chung and K.Hinokuma, JES 148, A224 (2001)
- [0085] 8. I.Exnar, T.Drezen, N.H.Kwon-Roth, M.Isono, PCT/IB2006/050483.
- [0086] 9. M.Figlarz, F.Fievet and J.P.Lagier, FR pat. 8551483, 1985; Eur. Pat. 0113281, 1987; US pat. 4539041, 1985; Fin. Pat. 74416, 1988; Jpn. Pat. Appl 24303738, 1992.
- [0087] 10. L. Qiu, V. G. Pol, J.C.Moreno and A.Gedanken, Ultrason.Sonochem. 12(2005)243.
- [0088] 11. F. Bonets, G. Guery, D.Guyomard, R.Herrera Urbina, K.Tekaia-Elhsissen and J.M. Tarascon, Solid State Ionics, 126,(1999), 337-348.
- [0089] 12. G. viau, F. Fievet-vincent and F.Fievet, J.Mater, Chem, 6(6), (1996), 1047-1053.
- [0090] 13. G. viau, F. Fievet-vincent and F.Fievet, Solid State Ionics, 84, (1996), 259-270.
- [0091] 14. C.Feldmann and H.O. Jungk, Angew. Chem.Int. Ed., 40(2), (2001), 359-362.

도면의 간단한 설명

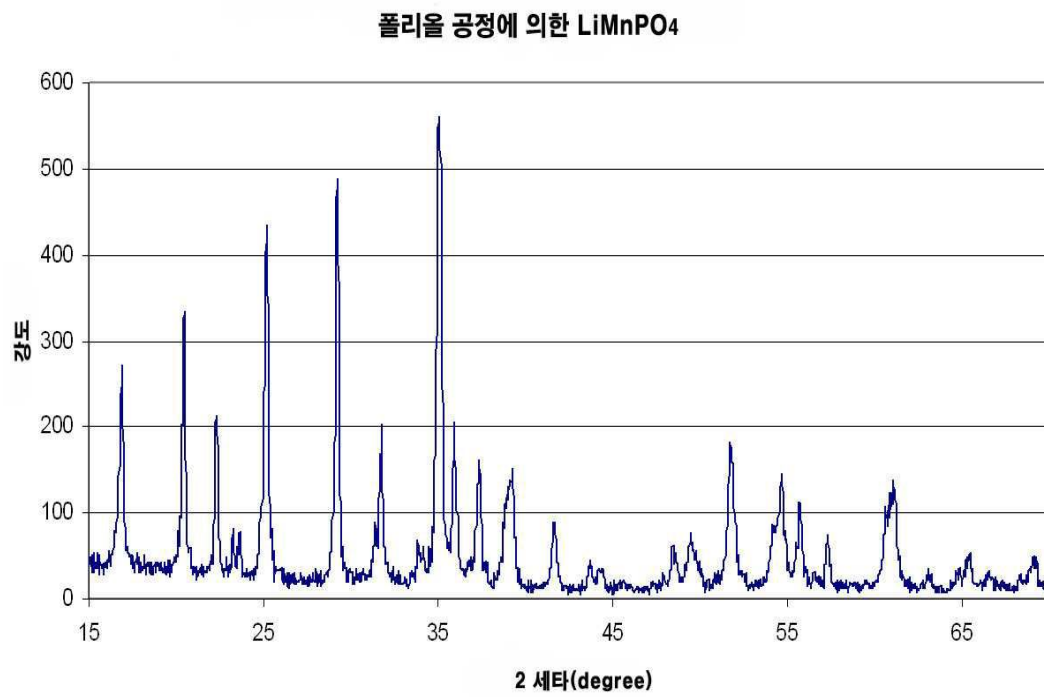
- [0043] 본 발명은 본 발명의 바람직한 실시예를 보여주는 도면을 참조하여 보다 구체적으로 설명될 것이다.
- [0044] 도 1은 본 발명에 개시된 감람석 리튬 금속 인산염(LiMPO₄)의 제조를 위한 일반적인 플로우 차트를 나타낸 도면이다.
- [0045] 도 2는 본 발명에 개시된 리티오피라이트 리튬 망간 인산염(LiMnPO₄)의 X-레이 회절 패턴을 보여주는 도면이다.
- [0046] 도 3은 "폴리올" 공정에 의해 제조된 LiMnPO₄의 SEM 사진들을 보여주는 도면이다.
- [0047] 도 4는 C/10 속도로 "폴리올" 공정에 의해 제조된 LiMnPO₄을 위한 방전 중에 비-용량을 보여주는 도면이다.

도면

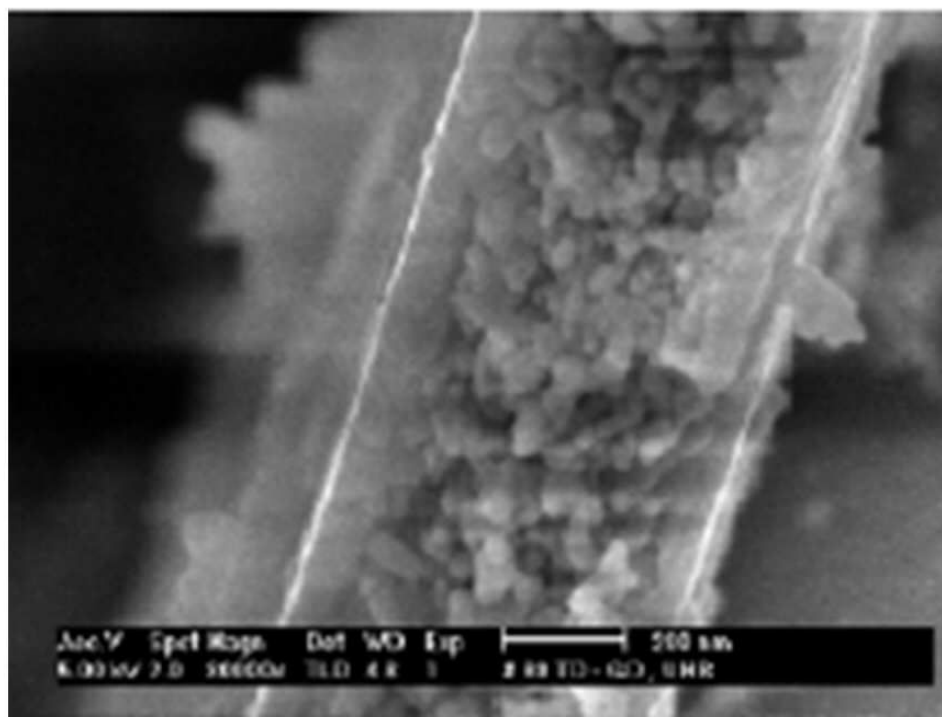
도면1



도면2



도면3



도면4

