



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월27일
(11) 등록번호 10-1751423
(24) 등록일자 2017년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/37 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/37 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7005278
(22) 출원일자(국제) 2013년08월14일
심사청구일자 2015년02월27일
(85) 번역문제출일자 2015년02월27일
(65) 공개번호 10-2015-0042218
(43) 공개일자 2015년04월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/067038
(87) 국제공개번호 WO 2014/027046
국제공개일자 2014년02월20일
(30) 우선권주장
12180404.1 2012년08월14일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090087456 A*
EP02522625 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
(72) 발명자
트랜, 니콜라스
독일 난들스타트트 85405 에르조그-프리드리히-스
트라쎄 26
누스플, 게르하르트
독일 뮌헨 81543 쿨럼버스트트라쎄 6
(74) 대리인
이대호, 박전홍

전체 청구항 수 : 총 14 항

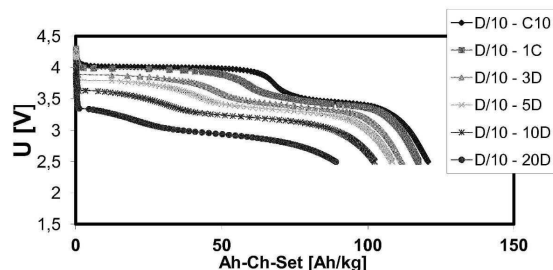
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 혼합 황산염을 함유한 리튬-망간 철 포스페이트

(57) 요약

본 발명은 화학식 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 황산염을 함유한 혼합 리튬-망간 철 포스페이트에 관한 것으로, 여기서, M은 Co, Ni, Al, Mg, Sn, Pb, Nb, B, Cu, Cr, Mo, Ru, V, Ga, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Cd 및 이들의 혼합물로부터 선택된 금속이고; 여기서 $0.9 \leq x \leq 1.5$ 이며, $0 \leq y < 1$ 이고, $0.5 \leq (y+z) \leq 1$ 이며, $0.0 < u \leq 1.0$ 이고 $0 < v \leq 0.25$ 이다. 또한 본 발명은 상술한 혼합 리튬-망간 철 포스페이트의 제조 공정뿐 아니라 이차 리튬 이온 전지에서 음극 물질로서의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

C01P 2002/52 (2013.01)

C01P 2004/60 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

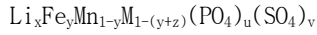
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아래 화학식의 혼합 리튬-망간 철 포스페이트:



여기서, M은 Co, Ni, Al, Mg, Zn, Sn, Pb, Nb, Cu, Cr, Mo, Ru, V, Ga, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Cd 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 금속이고,

여기서 $0.9 \leq x \leq 1.5$ 이며, $0 < y < 1$ 이고, $0.001 \leq (y+z) \leq 1$ 이며, $0.75 < u < 1.0$ 이고, $0 < v \leq 0.25$ 이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

M은 Co, Mg, Nb, Ni, Al, Zn 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 혼합 리튬-망간 철 포스페이트.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

M은 Zn 또는 Mg 또는 이들의 혼합물인 혼합 리튬-망간 철 포스페이트.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

원자 비율 $\text{Li}/\sum_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 이 0.9 내지 1.5의 범위 이내인 혼합 리튬-망간 철 포스페이트.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

탄소를 추가로 포함하는 혼합 리튬-망간 철 포스페이트.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

혼합 리튬-망간 철 포스페이트에 걸쳐 탄소가 균일하게 분포되고/거나 혼합 리튬-망간 철 포스페이트의 개별적인 입자가 탄소로 일부 또는 전부 코팅되는 리튬-망간 철 포스페이트.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

치환된 리튬-망간 철 포스페이트에 대한 탄소의 양이 ≤ 4 중량%인 리튬-망간 철 포스페이트.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 리튬-망간 철 포스페이트를 포함하는 이차 리튬-이온 전지용 음극(cathode).

청구항 9

제 8 항에 있어서,

첨가된 도전제를 포함하지 않는 음극.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 혼합 리튬-망간 철 포스페이트의 제조 공정으로서,

- 침전물 및/또는 현탁액이 형성되기 전까지 하나 이상의 Li 출발 화합물, 하나의 Mn 화합물, 하나의 Fe 출발 화합물, 필요에 따라 하나의 M 출발 화합물, 하나의 PO_4^{3-} 및 하나의 SO_4^{2-} 출발 화합물을 포함하는 pH<7.5인 수성 혼합물을 제공하는 단계;
- 혼합물 및/또는 현탁액의 분산 또는 분쇄 처리를 실시하는 단계; 및
- 열수 조건에서 현탁 반응에 의해 현탁액으로부터 혼합 리튬-망간 철 포스페이트를 수득하는 단계를 포함하는 혼합 리튬-망간 철 포스페이트의 제조 공정.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

단계 a) 또는 단계 c)에서 추가의 탄소 함유 성분을 첨가하는 공정.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

단계 c)에서 얻어진 혼합 리튬-망간 철 포스페이트가 탄소 함유 성분과 혼합되는 공정.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상이한 두 개의 Li 공급원(Li source)을 사용하는 공정.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

하나의 Li 공급원이 Li_2SO_4 인 공정.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규의 치환된 황산염을 함유한 리튬-망간 철포스페이트, 이것의 제조 공정뿐 아니라 이차 리튬 이온 전지에서의 음극(cathode) 물질로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 구드노프(Goodenough) 등의 (J. Electrochem. Soc., 144, 1188-1194, 1997) 발표 이래로 특히 이차 리튬-이온 전지에서 음극 물질로서의 리튬 철 포스페이트 사용에 대한 상당한 관심이 있다. 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물 및 리튬 니켈 산화물과 같은 스피넬 또는 레이어드 산화물에 기반하는 일반적인 리튬에 비교하여 리튬 철 포스페이트는 특히 앞으로의 전기 자동차, 전기 동력 도구 등에서의 배터리 사용이 요구되는 탈리튬화 상태에서의 높은 안정성을 제공한다.

[0003] 순수한 리튬 철 포스페이트 물질은 실온에서 얻어지는 탄소 코팅된 물질의 용량 증가 및 전력 용량(160mAh/g)으로서의 이른바 “탄소 코팅” [라베(Ravet) 등의 Meeting of Electrochemical Society, Honolulu, 17-31 October 1999, EP 1 084 182 B1]에 의해 개선되었다.

[0004] 일반적인 고상합성법(US 5,910,382 C1 또는 US 6,514,640 C1)에 더하여, 리튬 철 포스페이트 입자의 크기 및 형

태의 제어 가능성이 있는 리튬 철 포스페이트에 대한 수열합성은 W02005/051840에 공지되었다.

발명의 내용

- [0005] 리튬 철 포스페이트의 단점은 특히 예를 들어 LiCoO_2 에 있는 (3.9V versus Li/Li^+) $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 산화환원 쌍보다 Li/Li^+ 에 대하여 (3.45V versus Li/Li^+) 훨씬 낮은 산화환원 전위를 가진 이것의 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 산화환원 쌍이다.
- [0006] 특히 리튬 망간 포스페이트 LiMnPO_4 는 Li/Li^+ 에 대하여 높은 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원 쌍(4.1볼트)에 대한 흥미로운 관점이 있다. LiMnPO_4 는 이미 구드노프 등의 US 5,910,382에서 공개되었다.
- [0007] 그러나 전기화학적 활성 및 특히 탄소 코팅된 LiMnPO_4 의 제조는 매우 어려운 것으로 증명되었다.
- [0008] 리튬 망간 포스페이트의 전기화학적 특성은 망간 자리에 치환된 철에 의하여 개선되었다.
- [0009] 헐(Herle) 등은 [Nature Materials, Vol. 3, pp. 147-151 (2004)]에서 리튬-철 및 지르코늄으로 도핑된 리튬-니켈 포스페이트를 설명한다. 모건(Morgan) 등은 [Electrochem. Solid State Lett. 7 (2), A30-A32 (2004)]에서 Li_xMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) 감람석에서의 고유한 리튬-이온 도전율을 설명한다. 야마다(Yamada) 등은 Chem. Mater. 18, pp. 804-813, 2004에서 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 의 전기화학적, 자력 및 구조적인 특성을 다루고 그것은 또한 W02009/009758에 기재된다.
- [0010] $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 의 구조적인 다양성, 즉 리티오피라이트-트리필라이트 계열은 로이스(Losey) 등의 [The canadian Mineralogist, Vol. 42, pp.1105-1115 (2004)]에 의해 설명되었다. $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 음극 물질에서의 탈리의 확산 원리에 대한 최근 연구의 실질적인 효과는 문헌 모렌다(Molenda) 등의 [Solid State Ionics 177, 2617-2624 (2006)]에서 발견된다.
- [0011] 대부분은, 순수한 리튬 망간 포스페이트에 대하여 리튬 망간 포스페이트에서 망간 대신 치환된 철에서 비용량 (specific capacity)의 증가가 관찰된다.
- [0012] 그러나 플래토 유사 영역(plateau-like region)은 리튬(철 플래토)에 대하여 3.5볼트 에서의 방전곡선에서 순수 LiMnPO_4 에 대하여 철 함량 증가에 따른 길이 증가, LiFePO_4 와 같은 용량을 가진 이상적인 LiMnPO_4 대하여 에너지 밀도의 손실 결과를 야기한다. (위에 언급된 야마다 등). 망간 함유 금속 포스페이트, 특히 $y>0.8$ 인 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 의 느린 키네틱(충전 및 방전 키네틱)은 전지 어플리케이션에서 이들 화합물의 사용이 아직은 대체적으로 불가능하도록 해왔다. $\text{LiMn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$ 또는 $\text{LiMn}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}\text{PO}_4$ 와 같은 화합물은 최근에 합성되고(DE 10 2010 006 077 A1) 이차 리튬 이온 전지에서 음극에 대한 활성물질로 사용될 때 우수한 용량을 보임이 증명되었다.
- [0013] 그러나 특히 습식 화학법 또는 수열법을 통한 이들의 화합물의 합성은 큰 일차 입자와 리튬 전지에 대하여 비교적 낮은 용량과 같은 악영향을 야기하는 높은 리튬 결핍을 가진 물질을 수득한다.
- [0014] 그러므로 본 발명의 목적은 음극 물질로 사용될 때 높은 에너지 밀도를 제공하는 새로운 리튬-망간 철 포스페이트 화합물을 제공하는 것이며 또한 충전 및 방전 과정에 대하여 빠른 키네틱을 가진 높은 산화환원 전위를 제공하고 화학양론에서 큰 리튬 결핍을 피하는 것이다.
- [0015] 이 목적은 화학식 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 여기서, M은 Co, Ni, Al, Mg, Zn, Sn, Pb, Nb, B, Cu, Cr, Mo, Ru, V, Ga, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Cd 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택된 금속이고, 여기서 $0.9 \leq x \leq 1.5$ 이며, $0 < y < 1$ 이고, $0.001 \leq (y+z) \leq 1$ 이며, $0.75 \leq u < 1.0$ 이고 $0 < v \leq 0.25$ 인 혼합 리튬-망간 철 포스페이트를 얻는 것이다.
- [0016] 놀랍게도, 본 발명에 따르는 황산염 함유 혼합 리튬-망간 철 포스페이트 화합물 (또는 다음에 나오는 “상기 물질”)은 황산염이 없는 리튬-망간 철 포스페이트에 대하여 높은 비용량을 가지고, 작은 일차 입자 크기 및 매우 낮은 리튬 결핍을 가지거나 결핍이 없다.
- [0017] 황산염이 존재하지 않는 종래 기술에 대하여 비용량의 증가는 대략 5 내지 15%의 범위이다. ICP에 의하여 측정된 총 황산염 함량은 전체 총 물질 무게에 기반하여 0.01 내지 0.16중량% 범위이다. 본 발명에 따른 물질은 물질의 명확한 전자의 특성에 따라 작은 Li 결핍조차도 조절 및 규제될 수 있는 조절된 화학양론을 가지고 있다.

- [0018] 본 발명에 따르는 리튬-망간 철 포스페이트는 도핑될 수도 있고 도핑되지 않을 수도 있다.
- [0019] 그러므로 본 발명의 범위 내에서 용어 “리튬-망간 철 포스페이트”는 리튬- 망간 금속 포스페이트가 도핑 또는 도핑 되지 않는 것 모두로 존재한다는 것을 의미한다.
- [0020] “도핑 되지 않은”은 순수한, 특히 화학식 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 여기에서, x , y , u 및 v 가 위에 나온 것과 같은 의미를 가진 순수한 상태의 리튬-망간 철 포스페이트를 의미한다.
- [0021] “도핑된” 리튬-망간 철 금속 포스페이트는 여기에서 그전에 정의된 x , y , u , z 및 v , 추가의 금속 M 이 존재하는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 인 화합물 화학식을 나타낸다.
- [0022] 상술한 M 은 Co, Ni, Al, Mg, Zn, Sn, Pb, Nb, B, Cu, Cr, Mo, Ru, V, Ga, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Cd 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게 M 은 Co, Mg, Nb, Ni, Al, Zn 및 이의 혼합물을 나타내고, $(y+z)$ 는 ≤ 0.5 및 ≥ 0.001 의 값을 가지는 것을 나타낸다. 예시적인 화학양론적 화학식은 x , y , z , u 및 v 가 상술한 바와 같은 의미를 가지고 있는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Mg}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$, $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Nb}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$, $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$, $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$, $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$, $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{Zn,Mg})_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 이다.
- [0023] 본 발명의 추가의 실시예에서, 금속 M 은 Zn, Mg, Al 또는 이의 조합물 (Zn, Mg), (Mg, Al) 또는 (Zn, Al)을 나타내고, 특히 M 은 Zn을 나타낸다. 놀랍게도 이러한 전기화학적 불활성 도펀트는 전극 물질로 사용될 때 본 발명에 따른 도핑되지 않은 물질 또는 다른 도펀트와 비교하여 특히 높은 에너지 밀도 및 용량을 가지는 본 발명에 따른 물질을 제공한다는 것이 발견되었다.
- [0024] 본 발명의 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 치환 황산염을 함유한 리튬-망간 철 금속 포스페이트의 한 실시예에서 $[1-(y+z)]$ 의 값은 0.02 초과 내지 0.20이고, 구체적인 실시예에선 0.03, 0.05, 0.06, 0.07 및 0.1이다.
- [0025] 황산염의 양은 $0 < v \leq 0.25$, 바람직하게는 $0 < v \leq 0.012$ 범위 내이다. 너무 많은 황산염은 Li-이온 전도성을 상실하는 결과를 야기할 수 있다. 구체적인 실시예에서 v 는 0.006 또는 0.010이다.
- [0026] 본 발명에 따른 물질의 에너지 밀도 및 용량에 관하여 전기화학적 불활성에서의 금속 양이온에 의한 치환(또는 도핑)은 $1-(y+z)=0.03-0.15 \pm 0.01$ 의 값에서 매우 최고의 결과를, 바람직하게는 $0.03-0.1 \pm 0.01$ 의 값을 제공하는 것으로 보인다. 추가의 구체적인 실시예는 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 및 0.1 ± 0.01 와 같은 상술한 범위에서 $[1-(y+z)]$ 에 대해 동일한 값이다. 높은 망간 함량에 대하여 상대적으로 적은 철 함량 (즉 철보다 많은 망간이 존재해야 한다) 및 상대적으로 높은 아연 및/또는 망간(또는 알루미늄) 함량은 특히, 놀랍게도 망간 및 아연의 전기화학적으로 불활성한 특성을 고려한 에너지 밀도에 대하여 최고의 결과를 제공한다. $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$, $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.1}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 및 $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 및 $\text{LiMn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.1}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 와 같은 본 발명에 따르는 화합물에 대해 4V 플래토(plateau)가 $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 또는 $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.1}\text{PO}_4$ 보다 더 길고 비용량이 더 높다는 것은 에너지 밀도의 증가라는 것을 의미한다.
- [0027] 본 발명의 추가의 실시예에서, 본 발명에 따르는 혼합 리튬-망간 철 포스페이트에 있는 y 에 대한 값은 0.05-0.4, 바람직하게는 0.1-0.4이다. 예시적인 구체적인 값은 바람직하게는 0.10 ± 0.015 , 0.15 ± 0.015 , 0.20 ± 0.015 , 및 특히 0.33 및 0.34 ± 0.15 , 특히 0.35 ± 0.015 이다. 상기 값은 특히 $1-(y+z)$ 에 대한 상기 값들과 함께 본 발명에 따르는 물질의 에너지 밀도 및 율 특성(rate capability) 내에서의 가장 바람직한 절충안을 나타낸다.
- [0028] 이는 예를 들어 당해 기술분야(예를 들어 Clariant Produkte(Deutschland) GmbH 또는 Phostech Lithium Inc.에서 가능한)의 LiFePO_4 의 값과 비교하여 화합물 $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 은 방전 동안에 20C까지의 우수한 율 특성을 가질 뿐만 아니라 에너지 밀도(LiFePO_4 에 대해서 대략 15% (리튬 음극에 대해 측정됨))의 증가도 있다는 것을 의미한다.
- [0029] 본 발명의 실시예에서, 원자 비율 $\text{Li}/\sum_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 은 0.9 내지 1.5(x 값과 상응하는)범위 내이다. 이 요건을 만족하는 혼합 리튬-망간 철 포스페이트는 특히 높은 용량을 제공한다는 것이 발견된다. 추가의 실시예에서 이 값은 0.9

내지 1.2의 범위이다.

- [0030] 본 발명의 추가의 실시예에서, 치환된 황산염을 함유한 리튬-망간 철 포스페이트 화합물은 탄소도 포함한다. 탄소는 특히 바람직하게는 치환된 리튬-망간 금속 포스페이트에 걸쳐 균일하게 분포된다. 즉, 탄소는 본 발명에 따른 리튬-망간 철 금속 포스페이트 내에 임베디드된 매트릭스의 타입을 형성한다. 이것은 여기서 사용되는 용어 “매트릭스”의 의미가, 예를 들어 탄소 입자가 본 발명에 따른 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 “핵 생성자리”로 제공되는지 여부, 즉 탄소에 있는 이들 핵이든 아니든 간에 차이가 없게 만들며, 특히 바람직하게는 본 발명의 개선으로서, 리튬-망간 철 금속 포스페이트 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 개별 입자들이 탄소에 의해 덮여있는 즉, 싸여있거나 다시 말해서 최소한 부분적으로 코팅된다는 것이다. 두 변형은 모두 본 발명에 따른 동일물로 간주되며, 상술한 “탄소를 포함하는” 용어의 정의에 영향을 받는다.
- [0031] 본 발명의 목적에서의 중요성은 단지 탄소가 본 발명에 따르는 치환 리튬-망간 금속 포스페이트 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 에 걸쳐 균일하게 분포되고 매트릭스의 타입(입체적)을 형성한다는 것이다. 본 발명의 실시예에서, 본 발명에 따르는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 를 음극물질로 사용할 때 탄소 또는 탄소 매트릭스의 존재는 예를 들어 전도성의 카본 블랙, 흑연 등과 같은 전기적으로 전도성이 있는 첨가제를 더 이상 쓸모없게 만들 수 있다.
- [0032] 본 발명의 추가의 실시예에서, 치환된 리튬-망간 철 포스페이트에 대하여 탄소의 비율은 ≤ 4 중량%, 추가의 실시예에서는 ≤ 2.5 중량%, 또 다른 추가의 실시예에서는 ≤ 2.2 중량% 및 또 다른 추가의 실시예에서는 ≤ 2.0 중량%이다. 따라서 본 발명에 따르는 물질의 최고 에너지 밀도가 얻어진다.
- [0033] 본 발명에 따른 황산염을 함유한 리튬-망간 철 포스페이트 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 는 바람직하게는 이차 리튬-이온 전지용 음극에서의 활성물질로서 포함된다. 언급된 대로, 이 음극은 또한 본 발명에 따른 탄소 함유 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 및 탄소가 함유되지 않은 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 두 가지 경우 모두에서 예를 들어 전도성이 있는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케트젠 블랙, 흑연 등의 추가의 전도성이 있는 물질의 추가의 첨가없이 본 발명에 따른 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 을 또한 포함할 수 있다.
- [0034] 추가의 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따르는 음극은 추가의 리튬-금속-산소 화합물을 포함한다. 이 첨가는 단독의 활성 물질로서 본 발명에 따르는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 만을 포함한 음극에 대하여 추가의 혼합 리튬 금속 화합물에 의존하여 에너지 밀도를 대략 10-15%까지 증가시킨다.
- [0035] 추가의 리튬-금속-산소 화합물은 바람직하게는 치환된 또는 치환되지 않은 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 및 LiNiO_2 , 뿐만 아니라 $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$, LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 및 이들의 혼합물로부터 바람직하게 선택된다.
- [0036] 본 발명의 목적은 추가의 일반 화학식 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 을 가진 본 발명에 따른 혼합 리튬-망간 철 포스페이트의 제조 공정으로서,
- [0037] a. 침전물 및/또는 현탁액이 생성되기 전까지 하나 이상의 Li 출발 화합물, 하나의 Mn 화합물, 하나의 Fe 출발 화합물, 필요에 따라 하나의 M 출발 화합물, 하나의 PO_4^{3-} 및 하나의 SO_4^{2-} 출발 화합물을 포함하는 pH<7.5인 수성 혼합물을 제공하는 단계;
- [0038] b. 혼합물 및/또는 현탁액의 분산 또는 분쇄 처리를 실시하는 단계; 및
- [0039] c. 열수 조건에서 현탁 반응에 의해 현탁액으로부터 x, y, z 및 v가 상술한 의미와 같은 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 를 수득하는 단계를 포함하는 혼합 리튬-망간 철 포스페이트의 제조 공정.
- [0040] 단계 b에서의 처리는 바람직하게는 입자의 D_{90} 값이 50 μm 미만, 바람직하게는 최대 25 μm 이 될 때까지 수행된다.
- [0041] 용어 “열수 조건”은 본 발명의 목적에 대하여 100 $^\circ\text{C}$ 내지 200 $^\circ\text{C}$ 의 온도, 바람직하게는 100 $^\circ\text{C}$ 내지 170 $^\circ\text{C}$, 상당히 특히 바람직하게는 120 $^\circ\text{C}$ 내지 170 $^\circ\text{C}$ 뿐만 아니라 1bar 내지 40bar 증기압의 압력을 의미한다. 특히, 놀랍게도 170 $^\circ\text{C}$ 초과에서의 반응과 비교하여 상당히 특히 바람직하게 120-170 $^\circ\text{C}$ 의 온도, 특히 160 $\pm 5^\circ\text{C}$ 온도에서의 합성은 이렇게 얻어진 본 발명에 따른 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 비열량에서의 증가를 유도하는 것을 보여준

다.

- [0042] 상술한 바와 같이, 합성은 수용액/현탁액에서 일어난다. 반응의 종료점에서, 반응 용액 (즉, $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 생성물의 침전 후)의 pH는 대략 5 내지 6.5, 즉, 반응은 염기성이 아닌 또는 다시 말해서 약산성의 환경에서 자발적으로 일어난다.
- [0043] 본 발명에 따른 공정은 특히 순수한 상태 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 생성을 가능하게 하는데, 이는 XRD를 통하여 불순물이 없는 것으로 측정되었다는 것을 의미한다.
- [0044] 본 발명의 추가의 양태는 본 발명에 따른 공정을 통하여 얻어질 수 있는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 제공이고, 상술한 의미와 같이 고체 상태 합성 경로 순수한 상태, 즉 특히 포스파이드 상이 최종 생성물에서 검출되지 않는 것과 비교된다.
- [0045] 본 발명에 따른 공정의 실시예에서 현탁액 형성 이전 또는 생성 동안에 분산 및 분쇄 처리가 시작되고 이는 현탁액/침전물이 종료될 때까지 진행된다.
- [0046] 바람직하게는 핵 형성의 증가를 야기하고 거대 결정 및 결정 응집체 생성을 예방하기 위하여 혼합물의 현탁액/침전물 이전에 분산 또는 분쇄 처리가 시작된다.
- [0047] 열수처리 후에, 본 발명에 따라 얻어지는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 는 여과 및/또는 원심분리 또한 건조에 의하여 분리되고 본 발명의 바람직한 실시예에서, 대부분의(ca. 95%) 일차 입자로 이루어진 생성물을 얻기 위하여, 예컨대, 에어 제트밀로의 분쇄에 의하여 분해된다.
- [0048] 본 발명에 따른 공정의 구체적인 실시예에서, 탄소 함유 물질이 단계 a) 또는 단계 c) 동안 첨가된다. 이것은 흑연, 아세틸렌 블랙 또는 케트젠 블랙과 같은 순수한 탄소 또는 예를 들어 녹말, 젤라틴, 폴리올, 만노오스, 프룩토오스, 수크로오스, 락토오스, 갈락토스와 같은 설탕, 예를 들어 폴리아크릴레이트 등과 같은 부분적인 수용성 폴리머와 같은 탄소 잔류물에 열이 가해질 때 분해되는 탄소 함유 전구체 화합물이 될 수 있다.
- [0049] 택일적으로, 열수처리 후에 얻어지는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 또한 위에 정의 되어있는 탄소 함유 물질과 혼합되거나 또는 이의 수용액에 함침될 수 있다. 이것은 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 의 분리(여과) 직후 또는 건조 또는 분해 후에 일어날 수 있다.
- [0050] 예를 들어 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 및 탄소 전구체 화합물(예컨대, 공정 중에 첨가되는)의 화합물 또는 탄소 전구체 화합물(예를 들어 수크로오스 또는 락토오스)의 용액에 함침된 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 는 이후 500℃ 및 850℃ 범위 내의 온도에서 건조 및 가열되며, 여기서 탄소 전구체 화합물은 순수한 탄소로 열분해되고, 이후 레이어(코팅)로서 전체적으로 또는 적어도 부분적으로 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 입자를 덮는다.
- [0051] 분쇄 또는 분해 처리 후에 열분해가 따라오지만 분해 단계는 필수가 아니다.
- [0052] 본 발명의 공정에 따라 얻어지는 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 는 바람직하게는 50℃ 내지 200℃의 온도에서 공기 중 또는 진공에서 보호 기체하에 건조되며, 바람직하게는 유사한 보호 기체, 바람직하게는 질소 하에서 열분해된다.
- [0053] 본 발명에 따른 공정의 범위 내에서 하나 이상의 Li^+ 공급원, Fe^{2+} 및 Mn^{2+} 공급원 뿐만 아니라 M^{y+} ($y=2, 3$ 또는 4; Nb 및 V, Mo y 는 또한 5일 수 있다) 공급원은 바람직하게는 수용액의 형태에서 사용되고 PO_4^{3-} 및 SO_4^{2-} 공급원은 H_3PO_4 또는 H_2SO_4 또는 고체 포스페이트 및/또는 황산염 화합물의 현탁액으로서 액체 형태에서 사용된다.
- [0054] 본 발명에 따른 공정의 바람직한 실시예에서, Li^+ 공급원이 일차로 수성용매에 용해되고, 이후 Fe^{2+} , Mn^{2+} , 및 M^{y+} 공급원 뿐만 아니라 PO_4^{3-} 및 SO_4^{2-} 공급원이 비활성 기체 하에서 첨가되고 혼합된다.
- [0055] 본 발명에 따르면, Li_2O , LiCl , LiNO_3 , LiOH , Li_2SO_4 또는 Li_2CO_3 , 바람직하게 LiOH , Li_2O , Li_2SO_4 또는 Li_2CO_3 이 리튬 공급원으로 사용된다.
- [0056] 본 발명의 추가의 실시예에서 처음 것과는 다른 두 번째 리튬 공급원이 사용된다. 바람직하게는 두 번째 리튬

공급원은, 본 발명에 따른 공정이 예를 들어 W02006/097324 또는 W02009/010263에 기재되어있는 순환 공정으로서 디자인될 때 폐수로 이루어진 황산염의 값 싸고 간단한 공급원을 제공하는 Li_2SO_4 이다. 만약 일차 리튬 공급원이 이미 Li_2SO_4 라면, 두 번째 것은 Li_2SO_4 가 아니고 예를 들어 LiOH , Li_2O 등이라는 것은 명확하다.

- [0057] Fe 공급원은 바람직하게는 Fe^{2+} 염, 특히 FeSO_4 , FeCl_2 , FeNO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 또는 Fe 유기염 또는 옥살산철, 시트르산철, 아세트산등과 같은 철 카복실레이트이다.
- [0058] Mn 공급원은 바람직하게는 황산망간, 아세트산망간, 옥살산망간, 염화망간, 질산망간, 수산화망간, 탄산망간 등과 같은 수용성 망간(II)염이다.
- [0059] 본 발명에 따르면, 인산, 금속 포스페이트, 인산수소 또는 인산이수소는 PO_4^{3-} 공급원으로서 쓰이는 것이 바람직하다.
- [0060] 특히, 황산염에 상응하는, 특히 Mg, Zn 및 Ca 또는 할로젠화물, 질산염, 아세테이트, 카복실레이트에 상응하는, 바람직하게는 아세테이트 및 카복실레이트가 이가 금속 양이온으로 쓰일 수 있다.
- [0061] 본 발명은 아래 실시예 및 그림 참조에 의해 더 자세히 설명되지만 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [0062] 도 1은 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선(비교예 1)을 보여준다.
- 도 2는 $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.006}$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선(실시예 1)을 보여준다.
- 도 3은 $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선(실시예 2)을 보여준다.
- 도 4는 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.
- 도 5는 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.
- 도 6은 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 의 SEM 이미지를 보여준다.
- 도 7은 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 의 SEM 이미지를 보여준다.
- 도 8은 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.
- 도 9는 $\text{Li}_{0.93}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.
- 도 10은 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 의 SEM 이미지를 보여준다.
- 도 11은 $\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 의 SEM 이미지를 보여준다.
- 도 12는 $\text{LiMn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.
- 도 13은 $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.
- 도 14는 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 의 SEM 이미지를 보여준다.
- 도 15는 $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 의 SEM 이미지를 보여준다.
- 도 16은 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.
- 도 17은 $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 에 대한 1C 및 상온에서의 방전곡선을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 실시예

- [0064] 1. 입자-크기 분포의 결정
- [0065] 혼합물 또는 현탁액 및 생성물의 입자-크기 분포는 시판 가능한 장치의 사용을 통한 광산란법의 사용으로 결정된다. 이 방법은 통상의 지식을 가진 자 그 자체로, 여기에서 참고는 또한 특허 JP2002-151082 및 W002/083555에 기재되어있는 것으로 알려져 있다. 이 경우에, 입자-크기 분포는 레이저 회절 계측 장치(Mastersizer S, Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, DE) 및 측정 단위로서 Malvern Small Volume Sample Dispersion Unit, DIF 2002인 제조사 소프트웨어(버전 2.19)에 의해 결정된다. 다음의 측정 조건이 선택된다: 활성 빔 길이 2.4mm; 측정 범위: 300RF; 0.05 내지 900 μ m. 제조사 사용설명서에 따라 표본 준비 및 측정이 이루어진다.
- [0066] D₉₀값은 작거나 같은 입자 지름을 가진 측정된 표본 안에 있는 입자의 90%일 때 값을 준다. 따라서 D₅₀값 및 D₁₀값은 작거나 같은 입자 지름을 가진 측정된 표본에 있는 입자에 있어 각각 50% 및 10%일 때의 값을 준다.
- [0067] 본 발명에 따른 실시예에 따라서, 본 설명에 있는 언급된 값은 D₁₀값, D₅₀값, D₉₀값 또한 전체 부피에 있는 각각의 입자의 부피 비율에 대하여 D₉₀ 및 D₁₀값의 사이에 차이에 유효하다. 따라서 여기 언급된 D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀값은 작거나 같은 입자 지름을 가진 측정된 표본에 있는 입자에 있어 각각 10부피% 및 50부피% 및 90부피%일 때에 값을 준다. 만약 이러한 값들이 얻어진다면, 특히 이로인 물질이 본 발명에 따라 제공되고 가공성에 상대적으로 짧은 입자(비교적 큰 부피 비율의 악영향 및 전기화학적 생성물의 특성을 피할 수 있다. 바람직하게는, 본 설명에 언급된 값은 D₁₀값, D₅₀값, D₉₀값 또한 입자의 퍼센트 및 부피퍼센트 둘 다에 대하여 D₉₀ 및 D₁₀값 사이의 차이에 유효하다.
- [0068] 조성물(예를 들어 음극 물질)에 있어서, 본 발명에 따르는 추가되는 리튬-망간 철 포스페이트에 추가로 금속 양이온에 도핑된, 추가의 성분을 함유하며, 특히 탄소 함유 조성물 경우, 위의 광산란법은 현탁액 안에 응집체를 형성 가능한 일차 입자로서 잘못된 해석을 유도할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르는 물질의 일차 입자 크기 분포는 밑에 나오는 SEM 사진을 이용하여 바로 결정될 수 있다.
- [0069] 적은 양의 가루 표본을 아세톤 내에서 현탁시키고 10분 동안 초음파에 의해 분산시켰다. 이후 즉시, 현탁액 및 방울을 주사전자현미경(SEM)의 표본 플레이트에 떨어뜨린다. 현탁액의 고체 농도 및 방울 수는 측정되어 가루 입자가 다른 것들에 가려지는 것을 방지하기 위하여 가루 입자의 큰 한 겹으로 된 레이어를 형성한다. 침전의 결과로서 입자가 크기별로 나누어지기 전에 방울은 반드시 재빠르게 추가되어야 한다. 공기중에서 건조 후, 표본은 SEM의 측정 챔버에 놓았다. 본 실시예에서, LEO 1530 장치는 1.5kV 여기 전압 및 표본 사이 공간 4mm에서 전계 방출 음극으로 작동된다. 20,000 배율 상수로 표본의 적어도 20 랜덤 섹셔널 매그니피케이션(random sectional magnification)으로 찍었다. 배율 눈금 삽입과 함께 DIN A4 시트에 각각 프린트되었다. 각각 최소 20 시트에, 만약 가능하다면 최소 10에서 본 발명에 따르는 물질의 보이는 분리입자는 가루 입자가 탄소 함유 물질과 같이 형성되는 것에서 본 발명에 따르는 물질의 입자의 경계에서 임의로 선택되며 고정된, 바로 연결된 브릿지의 부재에 의해 정의된다. 다른 한편으로는, 탄소 물질에 의해서 형성되는 브릿지는 입자 경계에 포함된다. 각각 선택된 입자에서, 투영에서 가장 긴 및 가장 짧은 축이 있는 입자는 자를 이용하여 측정되고 측정비를 사용하여 실제 입자 크기로 바뀌어진다. 각각 측정된 입자에서, 가장 긴 및 가장 짧은 축의 산술적인 뜻은 입자 지름으로서 정의된다. 그 후 측정된 입자는 광산란법으로 크기별로 비슷하게 나누어진다. 입자 수에 대한 입자 크기 분포 차이는 크기별로 상응하는 입자들의 숫자를 표시함으로써 얻어진다. 크기 축에서 바로 읽을 수 있는 D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀에서 누적되는 입자 크기 분포는 작은 것 내지 큰 입자별로 입자 숫자를 지속적으로 합함으로써 얻어진다.
- [0070] 설명된 공정은 또한 본 발명에 따른 물질가 함유된 전지 음극에 적용된다. 그러나 이 경우에, 새로 잘린 가루 표본 또는 음극의 균열된 표면은 표본 홀더 및 SEM에서의 검사를 얻는다.
- [0071] 물질을 제조할 때, 물질은 Fe²⁺ 전구체 수용액으로부터 침전된다. 그러므로 반응 및 건조/소결은 Fe₂O₃ 또는 FePO₄와 같은 부생성물을 생성하는 Fe²⁺에서 Fe³⁺로의 부분적인 산화를 피하기 위하여 바람직하게 보호 기체 또는 진공에서 수행된다.
- [0072] 비교예 1:
- [0073] Li_{0.80}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄의 합성

- [0074] 전구체 혼합물의 생성 및 침전물/현탁액
- [0075] 먼저, 105.5g 수산화리튬 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 0.9L 증류수에 용해시켰다. 이 용액은 염기 용액이라 칭한다.
- [0076] 77.43g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 79.88g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 24.27g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 대략 1.5L 증류수에 용해시키고 103.38g 80-% 인산을 천천히 교반항과 함께 첨가하였다. 0.4L 증류수를 첨가하였다. 이 용액을 산성용액이라 칭한다.
- [0077] 염기 용액은 600rpm의 교반 속도에서 실험실용 오토클레이브(용량: 4리터)에 도입하는데, 오토클레이브는 디핑 튜브를 통해 대략 6-7bar의 질소를 로드시키고 벤트 밸브를 통해 다시 벤트시켰다. 상기 과정을 세 번 반복하였다.
- [0078] 분산기(IKA, ULTRATURRAX® UTL 25 Basic Inline with dispersion chamber DK 25.11)는 분산 및 분쇄 처리를 수행하기 위하여 벤트 밸브 및 아래 출구 밸브 사이에 오토클레이브와 연결되어 있다. 분산기의 펌핑 방향은 아래 출구 밸브-분산기 벤트 밸브이다. 분산기는 제조사 사용설명서에 따라서 중간 전력 레벨(13,500rpm)로 시작된다.
- [0079] 산성 용액의 준비는 오토클레이브(스트로크 100%, 180스트로크/분; 펌프의 최대 용량에 상응하는)안에 디핑 튜브를 통하여 멤브레인 펌프와 함께 펌프되고 대략 500 내지 600ml 증류수로 리플리쉬된다. 펌핑은 그에 따른 현탁액의 온도가 대략 40℃까지 증가하는 점에서 대략 20분 지속한다. 산성 용액의 펌핑 이후에 침전물을 빼낸다.
- [0080] 산성 용액 첨가 이전에 시작되는 분산기는 그에 따른, 점성이 있는 현탁액의 집약 혼합 또는 분쇄(50℃에서의 산성용액의 펌핑 이후)에 전체에 대해 대략 1시간 동안 사용된다.
- [0081] 분산기의 사용은 집약 혼합 및 침전된 점성이 있는 전혼합물의 응집을 야기한다. 현탁액의 침전 및 결정화 동안, 예비분쇄 또는 집약 혼합의 결과물로 분쇄기에서 많은 작은, 대략 같은 크기의 결정핵의 균일용액이 형성된다. 이 결정핵은 차후의 열수 처리동안 매우 좁은 입자크기 분포를 가진 최종산물의 매우 균일하게 자란 결정으로 결정화된다. 분산 처리를 통한 전력 및 에너지 투입은 각각 7kW/m^3 이상 및 처리된 전구체 혼합물/현탁액의 7kWh/m^3 이상이다.
- [0082] 열수 처리
- [0083] 각 새롭게 제조된 현탁액은 실험실용 오토클레이브에서의 열수처리를 조건으로 한다. 현탁액에 열처리 전에, 오토클레이브는 열수 공정 전에 오토클레이브에 남은 공기를 빼내기 위해서 질소로 플러쉬한다. 본 발명에 따르는 생성물은 대략 100 내지 120℃의 열수 온도에서 형성되기 시작한다. 열수처리는 바람직하게 130℃에서 2시간 동안 수행된다.
- [0084] 분산기 정지 및 연결해제 후에 혼합물은 130℃에서 1.5시간 넘게 2시간 동안 열에 가해진다. 3시간 넘게 30℃에 냉각된다.
- [0085] $\text{LiMn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$ 는 공기 중 또는 예를 들어 약한 온도(40℃)에서의 건조기에서 육안으로 보이는 산화없이 건조된다. 원자 비율 $\text{Li}/\sum_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 은 0.85로 리튬 결핍을 나타낸다.
- [0086] 이렇게 얻어진 물질을 가압여과기(Seitz filter) 안에 오토클레이브의 아래 출구 밸브를 통하여 질소 환경 아래에서 펌프하였다. 멤브레인 펌프 설정은 5bar의 압력을 넘지 않았다. 그 뒤에 필터 케이크는 $42\mu\text{s}/\text{cm}$ 까지 물의 전도성이 떨어질 때까지 증류수로 씻었다.
- [0087] 비교예 2:
- [0088] $\text{LiMn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Mg}_{0.10}\text{PO}_4$ 의 합성
- [0089] 합성은 상응하는 몰중량에서 ZnSO_4 대신 출발 물질로서 20.80g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 서처럼 수행하였다. 원자비율 $\text{Li}/\sum_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 은 0.87로 리튬 결핍을 나타낸다.
- [0090] 비교예 3:
- [0091] $\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$ 의 합성
- [0092] 합성은 상응하는 몰중량에서 출발 물질로서 114.12g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 23.46g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 24.27g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

103.38g H_3PO_4 , (80%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서처럼 수행하였다. 원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$ 은 0.78로 리튬 결핍을 나타낸다.

[0093] 비교예 4:

[0094] $LiMn_{0.85}Fe_{0.10}Zn_{0.05}PO_4$ 의 합성

[0095] 합성은 상응하는 몰중량에서 출발 물질로서 121.26g $MnSO_4 \cdot 1H_2O$, 23.46g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 12.14g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 103.38g H_3PO_4 (80%)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서처럼 수행하였다. 원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$ 은 0.82로 리튬 결핍을 나타낸다.

[0096] 실시예 1:

[0097] $Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO_4(SO_4)_{0.006}$ 의 합성

[0098] 합성은 원하는 화학양론을 얻기 위하여 추가로 Li_2SO_4 의 0.1m 용액 100ml이 출발 물질에 더하여 진다는 것을 제외하고는 비교예 1에서처럼 수행하였다. 원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$ 은 0.99로 리튬 결핍이 없음을 나타낸다.

[0099] 실시예 2:

[0100] $Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO_4(SO_4)_{0.01}$ 의 합성

[0101] 합성은 원하는 화학양론을 얻기 위하여 추가로 Li_2SO_4 의 0.1m 용액 100ml이 출발 물질에 더하여 진다는 것을 제외하고는 비교예 1에서처럼 수행하였다. 원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$ 은 0.99로 리튬 결핍이 없음을 나타낸다.

[0102] 실시예 3:

[0103] 다음의 물질(원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$ 은 ICP-OES 측정(Varian Vista Pro 720 ES)를 통하여 결정되는)는 실시예 1을 따라 합성되지만 리튬 황산염 용액의 양에 있어 다양하다.

[0104] $Li_xMn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO_4(SO_4)_{0.01}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.937),

[0105] $Li_xMn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO_4(SO_4)_{0.01}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.911);

[0106] $Li_xMn_{0.80}Fe_{0.15}Zn_{0.05}PO_4(SO_4)_{0.01}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.930);

[0107] $Li_xMn_{0.61}Fe_{0.34}Zn_{0.05}PO_4(SO_4)_{0.01}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.964)

[0108] $Li_xMn_{0.63}Fe_{0.34}Zn_{0.03}PO_4(SO_4)_{0.01}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.972);

[0109] $Li_xMn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO_4(SO_4)_{0.006}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.945);

[0110] $Li_xMn_{0.80}Fe_{0.15}Zn_{0.05}PO_4(SO_4)_{0.006}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.973);

[0111] $Li_xMn_{0.61}Fe_{0.34}Zn_{0.05}PO_4(SO_4)_{0.006}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.981),

[0112] $Li_xMn_{0.63}Fe_{0.34}Zn_{0.03}PO_4(SO_4)_{0.006}$ (원자비율 $Li/\sum_{Fe+Mn+M}$: 0.922)

[0113] 실시예 4:

[0114] 수득한 물질의 탄소 코팅 (변형물 1)

[0115] 실시예 1 내지 4에서 얻어진 필터 케이크를 물 중 24g 락토오스의 용액에 함침시키고 이후 질소 하에서 3시간 동안 750℃에서 석회화(calcined)시켰다.

[0116] 락토오스의 양에 따라서, 본 발명에 따르는 생성물 안에서 탄소의 비율은 0.2 및 4중량% 이내이다.

[0117] 일반적으로 실시예 1 및 2에서의 1kg 건조 생성물은 112g 락토오스 및 330g 탈이온수와 함께 긴밀하게 혼합시키고 진공건조기에서 150℃ 및 3%의 잔여의 수분에 <100mbar로 하룻밤 동안 건조시켰다. 부서지는 쉬운 건조된 생성물을 손으로 부수고 디스크들 사이 1mm 간격으로 디스크밀(Fritsch Pulverisette 13)에 조분쇄 및 보호 기체

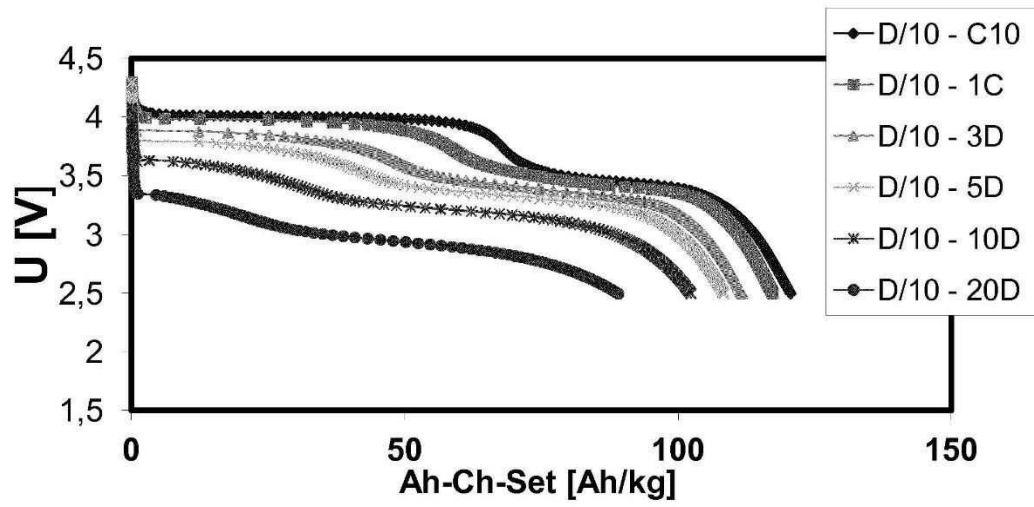
챔버 노(Linn KS 80-S)안에 우수한 스틸 컵에 옮겼다. 마지막으로 200 l/h의 질소 스트림으로 3시간 동안 750℃로 가열하고 이 온도로 3시간 동안 유지 및 실온에서 3시간 동안 냉각시켰다. 탄소 함유 생성물은 제트밀에서 분해시켰다.

- [0118] 입자 크기 분포의 SEM분석은 다음의 값을 따른다: $D_{50} < 0.5 \mu\text{m}$, D_{90} 및 D_{10} 값의 차이: $< 1 \mu\text{m}$.
- [0119] 실시예 5:
- [0120] 얻어진 물질의 탄소 함유 (변형물 2)
- [0121] 본 발명에 따르는 물질의 합성은 예외로 침전 단계 a)에서 젤라틴 또한 더해진 다는(100g의 출발 생성물 당 9g의 젤라틴)것 외에 실시예 1 내지 4처럼 수행된다. 최종산물은 대략 2.3중량% 탄소를 함유한다.
- [0122] 실시예 6: 음극의 제조
- [0123] 문헌 앤더슨(Anderson)등의 Electrochem. 및 Solide state letter 3 (2) 2000, pages 66-68에 공표되어있듯이 얇은 필름 음극이 제조된다. 음극 구성은 대부분 90중량부의 활성 물질, 5중량부 탄소 슈퍼 P 및 바인더로서의 5중량% 폴리염화비닐리덴 또는 80중량부 활성 물질, 15중량% 탄소 슈퍼 P 및 5중량부 폴리염화비닐리덴 또는 95중량부 활성 물질 및 5중량부 폴리염화비닐리덴이다.
- [0124] 활성 물질은 바인더 (또는, 도전제가 첨가된 본 기술 분야의 음극)와 함께 N-메틸필로리돈에 혼합되어 닥터 블레이드로 전처리(프라이머)된 알루미늄 호일에 적용 및 N-메틸필로리돈은 진공 상태에서 105℃에서 증발된다. 그 후 음극은 잘려지고(13mm 지름) 실온에서 롤러로 롤코팅된다. 출발 닢의 너비는 예를 들어 0.1mm 및 원하는 음극의 두께는 계속해서 5-10 μm 로 조정된다. 4개의 롤코팅은 각각의 스텝에 적용되고 호일은 180° 회전된다. 이 처리 후에, 코팅의 두께는 20-25 μm 사이이다. 알루미늄 호일에 프라이머는 특히 음극의 활성 물질 함유가 85중량% 이상일 때 활성 물질의 부착력을 향상시키는 얇은 탄소 코팅으로 구성되어 있다.
- [0125] 음극은 진공에서 120℃로 하룻밤 건조된다. 반쪽전지는 아르곤으로 채워진 글로브박스에서 조립되고 그 후 전기화학적으로 측정된다.
- [0126] 전기화학적 측정은 리튬 금속 및 전해질 (EC (탄산 에틸렌):DMC(디메틸탄산염)=1:1, 1M LiPF₆)로서 LP30(Merck, Darmstadt)의 사용으로 수반된다.
- [0127] 충전 방법은 충전을 완료하기 위하여 CCCV 모드, 즉 전압 제한(4.3volt versus Li/Li⁺)에서 전류가 C/100으로 떨어질 때까지 정전압에 따라 C/10 전류 속도 상수를 가진 주기로 수행된다.
- [0128] 비용량에 상응하는 측정 및 안전 전류량은 본 기술 분야의 Li_x(Mn_{0.66}Fe_{0.33}) 및 망간 및 아연으로 치환된 본 발명에 따르는 물질 모두에 수행된다.
- [0129] 도 1은 음극 물질로서 Li_{0.80}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(비교예 1) 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전곡선을 보여준다. 원자 비율 Li/ $\sum_{\text{Fe+Mn+M}}$ 은 0.8로 리튬 결핍의 지표이다. 446mWh/g에서, 1.51g/cm³ 프레스 밀도 및 673mWh/cm³ 부피 에너지에서 비에너지(specific energy)가 측정된다. 몇 번의 주기 후에, 비용량의 손실은 15 내지 40mAh/g의 범위 내에서 기록된다.
- [0130] 도 2는 활성 물질로서 Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.006}(실시예 1) 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전곡선을 보여주고 도 3은 활성 물질로서 Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.01}PO₄(SO₄)_{0.01}(실시예2) 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전곡선을 보여준다. 본 기술 분야를 나타내는 도 1에 보이는 물질과 비교하여 사이클링에 따른 에너지 손실은 명확하게 감소하였다. 두 표본 모두 기본적으로 Li 결핍(실시예 1 및 실시예 2 모두 Li/ $\sum_{\text{Fe+Mn+M}}$ 0.99의 비율을 가지고 있다)이 없다. 활성 물질로서 Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.006}인 음극에 대한 비에너지는 522mWh/g, 음극 물질로서 Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.01}인 음극은 527mWh/g, 즉, 도 1에 나타나있는 종래기술의 음극이 현저하게 높다. 프레스 밀도(각각 1.86g/cm³ 및 2.15g/cm³) 및 부피 에너지(970mWh/cm³ 및 1133mWh/cm³)에서의 같은 개선이 관찰되었다.
- [0131] 도 4는 활성 물질로서 Li_{0.80}Mn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄ 가진 음극에 대해 실온에서 1C에 방전곡선에 비교하여

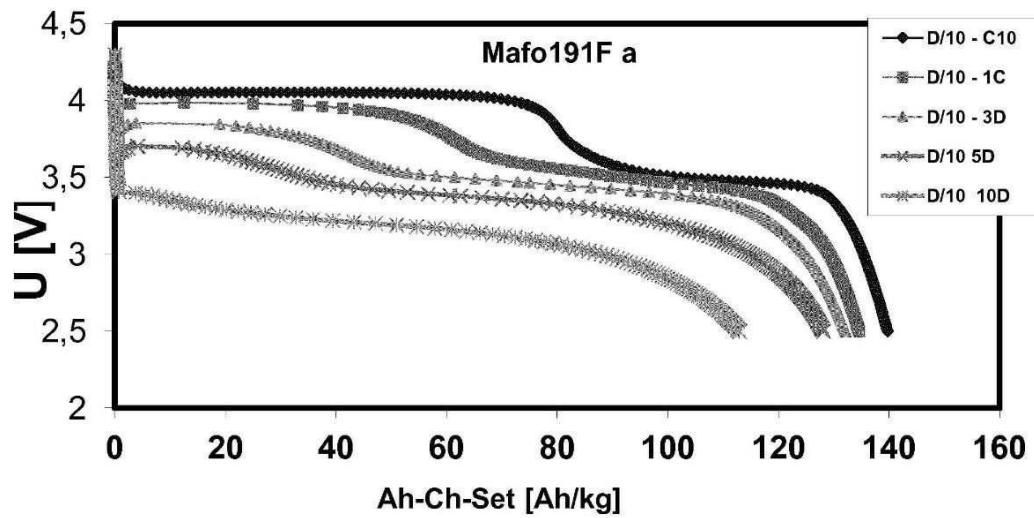
- [0132] 도 5는 활성물질로서 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전곡선을 보여준다. 몇 번의 주기 후에 사이클링(cycling)에서의 에너지 손실은 종래 기술 물질 $\text{LiMn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 에 대하여 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 은 현저히 감소하는 것이 관찰되었다. 비에너지에 관한 값은 본 발명에 따르는 물질의 더 나은 성능을 보이는 525mWh/g 내지 595mWh/g로 결정된다. 같은 관찰은 프레스 밀도 매개변수 ($1.63\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.64\text{g}/\text{cm}^3$) 및 부피 에너지 ($855\text{mWh}/\text{cm}^3$ 내지 $975\text{mWh}/\text{cm}^3$)이다.
- [0133] 도 6에 있는 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 의 입자와 도 7에 있는 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 와 물리적 외관 (physical appearance) (SEM 이미지)의 비교에서 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 의 입자가 $\text{LiMn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 보다 조금 더 고운 입자 및 더 균일한 형태가 있는 것이 관찰되었다.
- [0134] 도 8은 활성 물질로서 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 를 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전 곡선을 보여주고 도 9에 있는 활성 물질로서 $\text{Li}_{0.93}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 를 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전 곡선과 비교해서 보여준다. 전에 관찰된 같은 동향은 또한 다음의 물질에서 관찰된다:
- [0135] 비에너지에 관한 값은 본 발명에 따르는 물질의 더 나은 성능을 보이는 437mWh/g 내지 575mWh/g로 결정된다. 같은 관찰은 프레스 밀도 매개변수 ($1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$) 및 부피 에너지 ($751\text{mWh}/\text{cm}^3$ 내지 $978\text{mWh}/\text{cm}^3$)이다. 두 가지 생성물에 대한 SEM 이미지는 전과 같은 결과로 도 10($\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$) 및 도 11($\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$)에 나타난다.
- [0136] 도 12는 음극 물질로서 $\text{LiMn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 를 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전 곡선을 보여주고 도 13에 있는 활성 물질로서 $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 를 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전 곡선과 비교해서 보여준다. 전에 관찰된 같은 동향은 또한 다음의 물질에서 관찰되었다:
- [0137] 비에너지에 관한 값은 본 발명에 따르는 물질의 더 나은 성능을 보이는 446mWh/g 내지 595mWh/g로 결정된다. 같은 관찰은 부피 에너지 ($856\text{mWh}/\text{cm}^3$ 내지 $1011\text{mWh}/\text{cm}^3$) 반면 프레스 밀도 매개변수 ($1.92\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$)는 전에 논의된 다른 물질과 비교하여 상반된 효과를 보인다. 두 가지 생성물에 대한 SEM 이미지는 전과 같은 결과로, 도 14($\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$) 및 도 11($\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$)에 나타난다.
- [0138] 도 16은 음극 물질로서 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4$ 를 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전 곡선을 보여주고 도 17에 있는 활성 물질로서 $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 를 함유한 음극에 대해 실온에서 1C에 방전 곡선과 비교해서 보여준다. 전에 관찰된 같은 동향은 또한 다음의 물질에서 관찰되었다:
- [0139] 비용량에 관한 값은 본 발명에 따르는 물질의 더 나은 성능을 보이는 436mWh/g 내지 575mWh/g로 결정된다. 같은 관찰은 부피 에너지 ($785\text{mWh}/\text{cm}^3$ 내지 $1040\text{mWh}/\text{cm}^3$) 및 프레스 밀도 ($1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $1.81\text{g}/\text{cm}^3$)이다.

도면

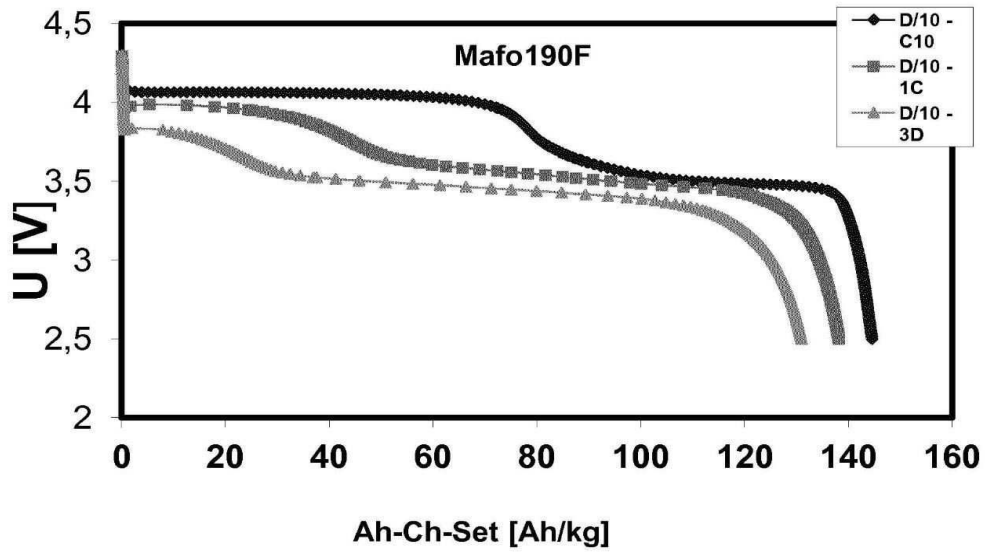
도면1



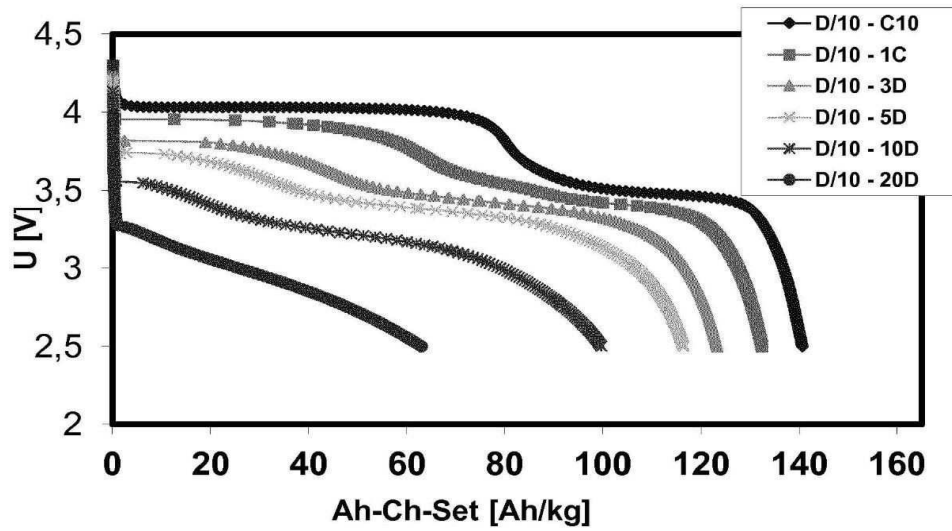
도면2



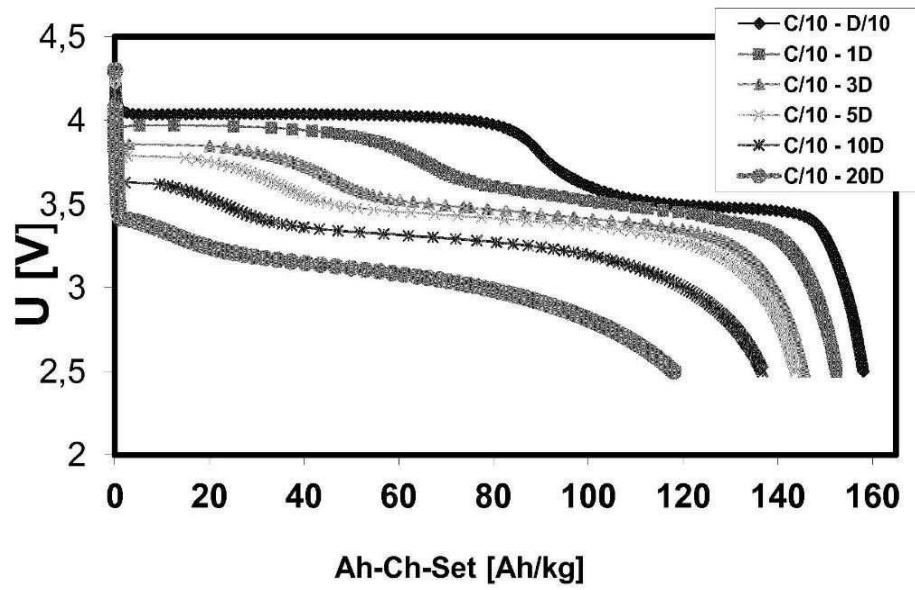
도면3



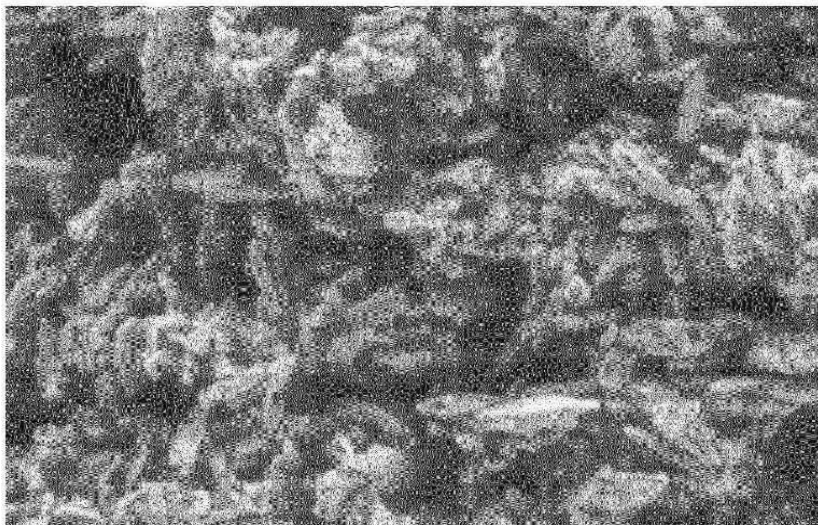
도면4



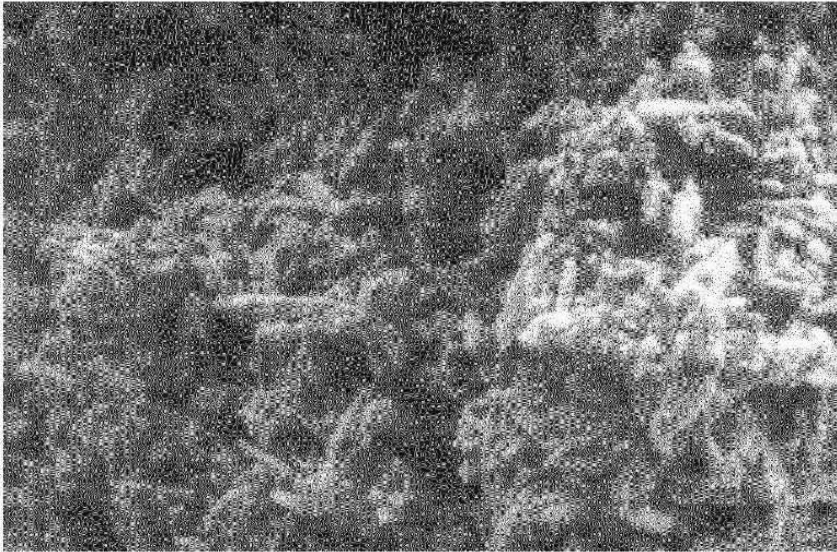
도면5



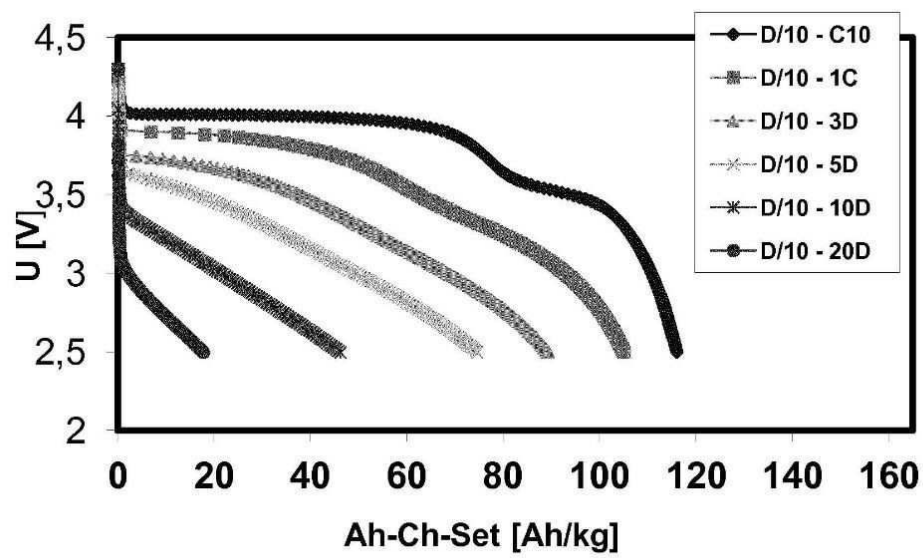
도면6



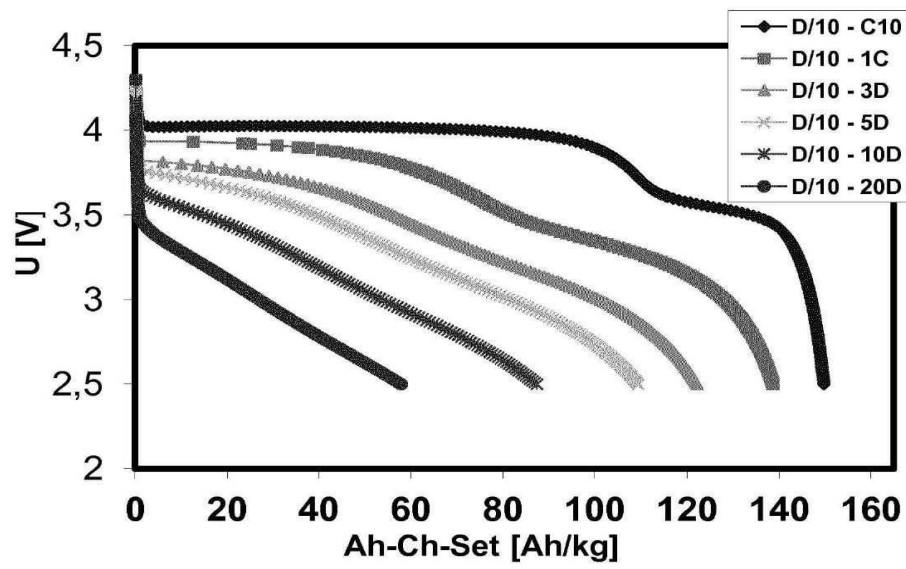
도면7



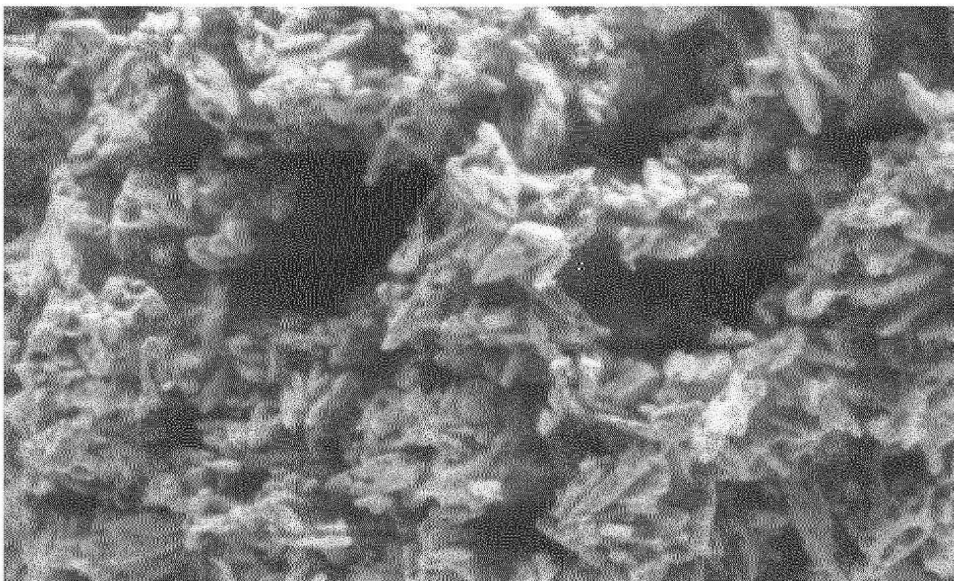
도면8



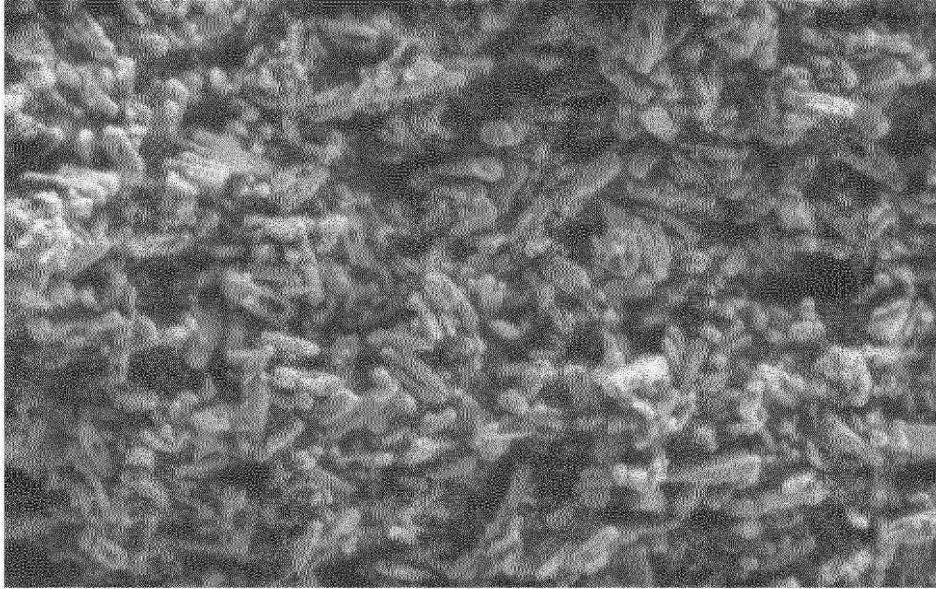
도면9



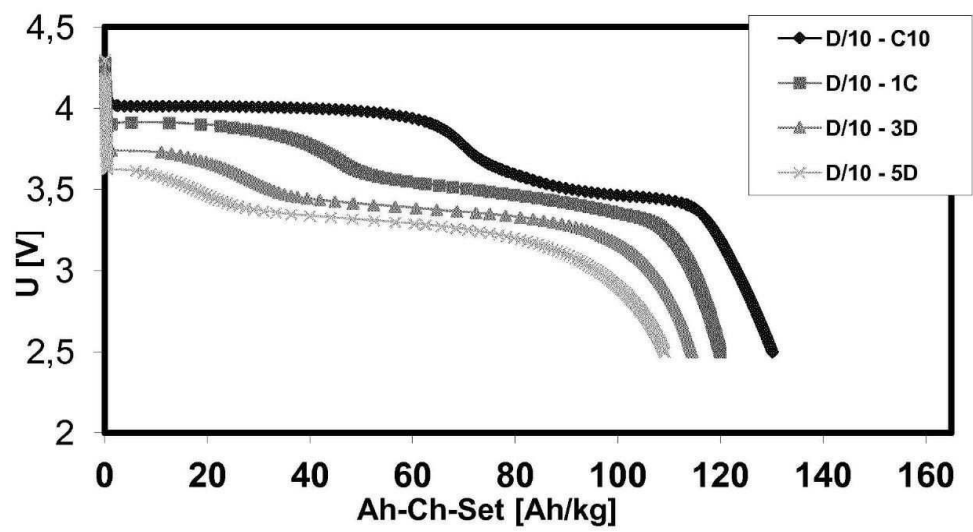
도면10



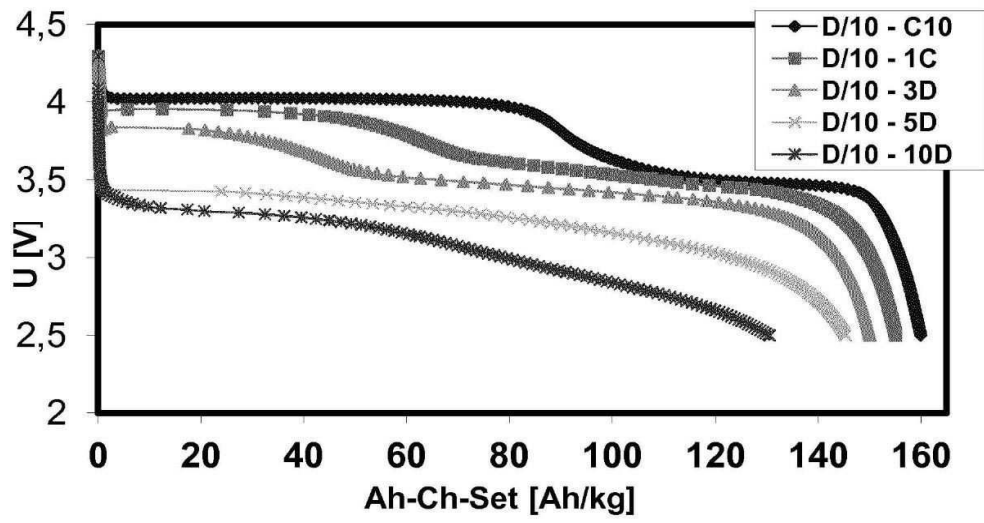
도면11



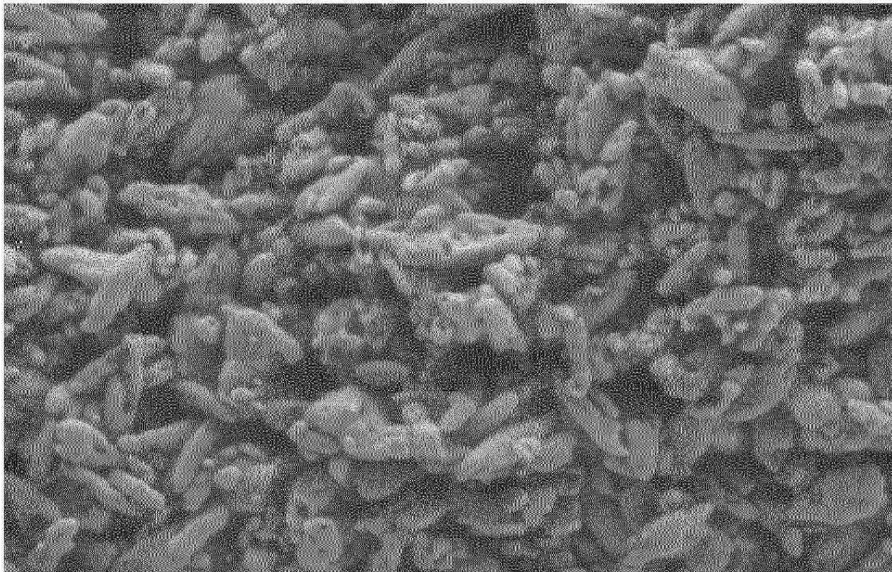
도면12



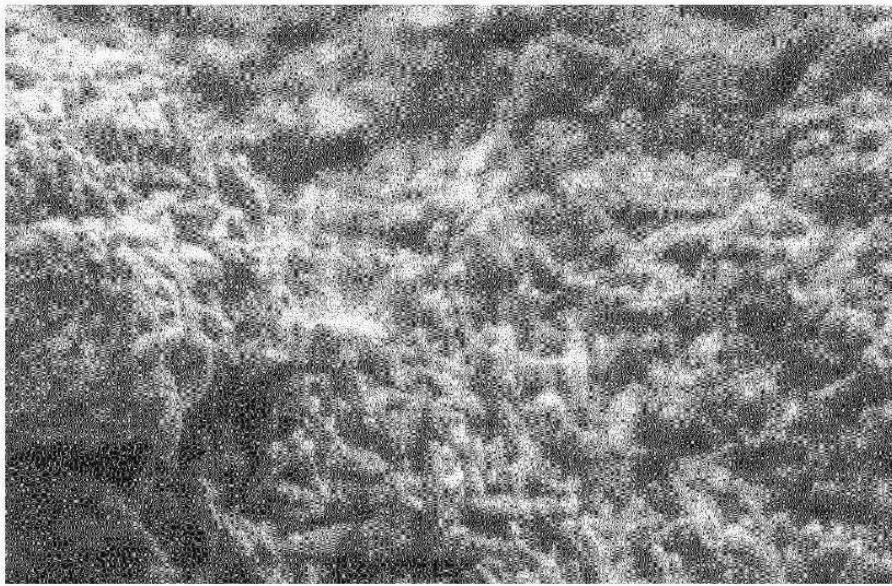
도면13



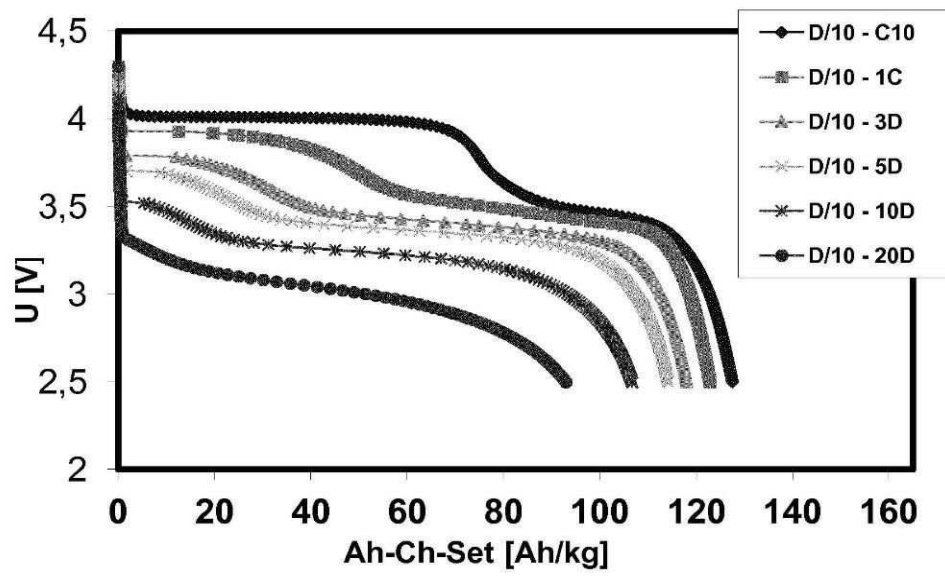
도면14



도면15



도면16



도면17

