



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0100486
(43) 공개일자 2010년09월15일

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/36 (2006.01) B21B 13/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0019403

(22) 출원일자 2009년03월06일

심사청구일자 2009년03월06일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

주식회사 엘 앤 에프

대구광역시 달서구 호산동 703-13

(72) 발명자

장호

서울특별시 도봉구 창4동 주공19단지아파트 1906호 1007호

박성빈

서울특별시 마포구 공덕1동 111-286

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인대아

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 습식 기계화학적 밀링을 이용한 리튬 아이언 포스페이트 제조 방법, 그 방법에 의해 제조된 리튬 아이언 포스페이트 및 이를 양극 활물질에 포함하는 리튬이차전지

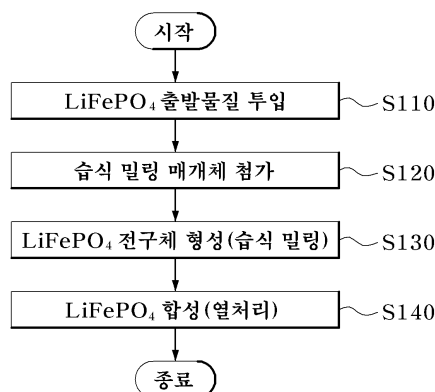
(57) 요약

리튬이차전지의 양극 활물질(positive active-material)에 적용할 수 있는 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO₄) 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 LiFePO₄ 제조 방법은 (a)밀링 용기(milling bowl)에 LiFePO₄의 출발 물질들(starting materials)을 투입하는 단계; (b)상기 밀링 용기에 습식 밀링 매개체(wet milling media)를 첨가하는 단계; (c)상기 밀링 용기에서 습식 밀링을 통하여 LiFePO₄의 전구체를 형성하는 단계; 및 (d)상기 형성된 LiFePO₄의 전구체를 열처리하여 LiFePO₄를 합성하는 단계를 포함하여 이루어진다.

본 발명에 따른 LiFePO₄ 제조 방법은 LiFePO₄ 합성을 위한 출발 물질에 습식 밀링 매개체를 첨가함으로써 별도의 흑연 첨가제를 첨가하지 않더라도 열처리 과정에서 잔류 흑연이 합성된 LiFePO₄ 표면에 코팅됨으로써 LiFePO₄의 전기전도도 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신호철

서울특별시 용산구 문배동 24-21 용산 아크로타워
102동 2301호

박창규

서울특별시 서초구 방배4동 e-편한세상 201-803

김익성

경기도 화성시 반송동 나루마을 월드반도아파트
651동 101호

강순선

서울특별시 구로구 오류동 18-78 LG베스트빌 402호

전상훈

대구광역시 달성군 다사읍 죽곡리 대실역 e편한세
상 106동 1203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1002836320082310020000162810028357200823

부처명 한국산업기술평가원

연구관리전문기관

연구사업명 성장동력기술개발사업

연구과제명 (엘앤에프)리튬이차전지용 고안전성 LiFePO₄계 양극소재 사용화기술 개발

기여율

주관기관 L&F신소재

연구기간 2008년08월01일 ~ 2009년07월31일

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 밀링 용기(milling bowl)에 LiFePO_4 의 출발 물질들(starting materials)을 투입하는 단계;
- (b) 상기 밀링 용기에 습식 밀링 매개체(wet milling media)를 첨가하는 단계;
- (c) 습식 밀링을 통하여 LiFePO_4 의 전구체를 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 형성된 LiFePO_4 의 전구체를 열처리하여 LiFePO_4 를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a)단계는 Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{H} \cdot \text{PO}_4$ 를 1:2:2의 몰 비로 투입하는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 밀링 용기는 지르코니아(Zirconia) 재질로 이루어진 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 습식 밀링 매개체는 에탄올, 메탄올 및 아세톤 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 습식 밀링 매개체는 상기 LiFePO_4 출발 물질들의 합계 1g당 4~8ml가 첨가되는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c)단계는 2~4시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c)단계는 플래너터리 밀(Planetary mill)을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열처리는 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 에서 8~12시간동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열처리는

아르곤 가스 분위기에서 이루어지거나,

아르곤 및 수소가 혼합된 혼합가스 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 방법에 의해 합성된 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4).

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 LiFePO_4 의 표면은 흑연 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 LiFePO_4 .

청구항 12

제10항의 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4)가 양극 활물질에 포함된 리튬이차전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질(positive active-material) 중 하나인 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4) 제조 방법, 그 방법에 의해 제조된 LiFePO_4 및 이를 양극활물질에 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 LiFePO_4 합성시 별도의 흑연 첨가물 없이도 흑연코팅을 유도하여 전기 전도도를 확보할 수 있는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 리튬이차전지에 포함되는 양극 활물질로 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4)가 많이 이용되고 있다.

[0003] LiFePO_4 는 환경 친화적이고, 코발트(Co)와 같은 희귀 금속을 사용하는 대신에 매장량이 풍부한 철을 함유하여 원료의 가격도 매우 저렴하고, 전지 용량에도 크게 기여하는 장점이 있다.

- [0004] LiFePO_4 는 일반적으로 건식 기계화학적 밀링 방법을 이용하여 LiFePO_4 의 전구체를 형성하고, 열처리를 통하여 LiFePO_4 를 최종 합성함으로써 제조되는데, 이렇게 제조된 LiFePO_4 는 그 자체로 전기 전도도가 상당히 낮은 문제점이 있다.
- [0005] 이러한 LiFePO_4 의 낮은 전기전도도 문제를 해결하기 위하여 LiFePO_4 합성시 흑연 첨가제를 첨가하여 열처리시 LiFePO_4 표면에 흑연 코팅을 유도하는 방법이 있었으며, 전이금속 치환을 통하여 전기전도도를 향상시키고자하는 연구가 진행되고 있다.
- [0006] 그러나 상기의 방법들은 LiFePO_4 에 흑연 첨가제나 전이금속을 첨가 또는 치환하여 전기전도도를 향상시키는 방법들로써, 별도의 공정을 요구하며, 이에 따라 LiFePO_4 제조 비용이 크게 증가하는 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 LiFePO_4 합성을 위한 출발 물질에 일정량의 습식 밀링 매개체(wet milling media)를 첨가함으로써, LiFePO_4 합성 후 별도의 흑연 첨가제를 첨가하지 않더라도, 합성된 LiFePO_4 의 전기전도도를 향상시킬 수 있는 습식 기계화학적 밀링을 이용한 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4) 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명의 목적은 상기의 제조방법을 통하여, 표면에 흑연물질이 코팅된 LiFePO_4 를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0009] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 습식 기계화학적 밀링을 이용한 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4) 제조 방법의 일실시예는 (a)지르코니아(zirconia) 재질의 밀링 용기(milling bowl)에 LiFePO_4 의 출발 물질들(starting materials)로서 Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{H} \cdot \text{PO}_4$ 를 1:2:2의 몰 비로 투입하는 단계; (b)상기 밀링 용기에 에탄올, 메탄올, 아세톤 등으로 이루어진 습식 밀링 매개체(wet milling media)를 첨가하는 단계; (c)상기 밀링 용기에서 플래너터리 밀(Planetary mill) 등을 이용한 400rpm으로 2~4시간 동안의 습식 밀링을 통하여 LiFePO_4 의 전구체를 형성하는 단계; 및 (d)상기 형성된 LiFePO_4 의 전구체를 600~800℃에서 8~12시간 동안 열처리하여 LiFePO_4 를 최종 합성하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [0010] 이때, 상기 습식 밀링 매개체는 상기 LiFePO_4 출발 물질들의 합계 1g당 4~8ml의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 제시된 방법에 의해 제조된 LiFePO_4 는 표면에 흑연물질이 코팅되어 있으며, 이에 따라 본 발명에 따른 LiFePO_4 는 리튬이차전지의 양극 활물질에 적용 가능하다.

효 과

- [0012] 본 발명에 따른 습식 기계화학적 밀링을 이용한 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4) 제조 방법은 LiFePO_4 합성을 위한 출발 물질에 습식 밀링 매개체를 첨가함으로써 별도의 흑연 첨가제를 첨가하지 않더라도 열처리 과정에서 합성된 LiFePO_4 표면에 잔류 흑연이 코팅됨으로써 LiFePO_4 의 낮은 전기전도도 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다.
- [0013] 또한, 본 발명에 따른 LiFePO_4 제조 방법은 흑연 첨가제 첨가나 전이금속 치환 등의 공정을 생략할 수 있어서 LiFePO_4 제조 공정을 단순화할 수 있으며, 습식 밀링 매개체가 원활한 밀링을 유도하고, 또한 LiFePO_4 합성시 유독성 부산물이 발생하지 않는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0015] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 습식 기계화학적 밀링을 이용한 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO₄) 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0016] LiFePO₄는 주로 리튬이차전지의 양극 활물질(positive active-material)에 포함되는 물질로서, 본 발명에서는 LiFePO₄를 합성하기 위한 출발 물질에 습식 밀링 매개체를 첨가하여 열처리시 LiFePO₄ 표면에 흑연물질이 코팅되어 우수한 전기전도도를 갖는 LiFePO₄ 제조 방법을 제공한다.
- [0017] **LiFePO₄ 제조 방법**
- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO₄) 제조 방법의 일실시예를 도시한 순서도이다.
- [0019] 도 1을 참조하면 본 발명에 따른 LiFePO₄ 제조 방법은 출발 물질 투입 단계(S110), 습식 밀링 매개체 첨가 단계(S120), 습식 밀링 단계(S130) 및 열처리 단계(S140)를 포함한다.
- [0020] **출발 물질 투입**
- [0021] 출발 물질 투입 단계(S110)에서는 LiFePO₄의 출발 물질들(starting materials)을 밀링 용기 내에 투입한다.
- [0022] LiFePO₄의 출발 물질들은 대표적으로 LiCO₃, FeC₂O₄ · 2H₂O, (NH₄)₂H · PO₄를 제시할 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 공지된 LiFePO₄ 합성을 위한 출발 물질이라면 어느 물질을 이용하여도 무방하다.
- [0023] 이들 출발 물질들은 LiFePO₄의 몰 비율에 적합하도록 투입되는데, 상기의 LiCO₃, FeC₂O₄ · 2H₂O, (NH₄)₂H · PO₄를 출발 물질로 이용할 경우, 1:2:2의 몰 비율로 투입되는 것이 바람직하다.
- [0024] 밀링 용기(milling bowl)는 녹는점이 높고 급격한 온도변화에도 내식성을 갖는 지르코니아(zirconia) 재질로 이루어질 수 있다.
- [0025] **습식 밀링 매개체 첨가**
- [0026] 습식 밀링 매개체 첨가 단계(S120)에서는 상기 출발 물질들이 투입된 밀링 용기에 습식 밀링의 매개체가 되는 물질들을 첨가한다.
- [0027] 본 발명의 발명자들은 오랜 연구결과, 상기 출발 물질들을 기계화학적 밀링 방법과 열처리를 이용하여 LiFePO₄를 합성하는데 있어, 알콜류나 케톤류를 습식 밀링의 매개체로 첨가할 경우, 합성되는 LiFePO₄의 표면에는 열처리 과정에서 흑연이 코팅되는 것을 밝혀내었다.
- [0028] 종래 일반적인 건식 밀링 방법과 열처리에 의해 LiFePO₄를 합성할 경우, 합성된 LiFePO₄는 전기전도도가 낮아 열처리 과정에서 별도의 흑연 첨가물을 첨가하여 전기전도도를 확보하였으나, 본 발명에 따른 방법에 의하면 LiFePO₄의 출발 물질에 상기와 같은 습식 밀링 매개체를 첨가할 경우 별도의 흑연 첨가물을 첨가하지 않더라도 표면에 흑연물질이 코팅되어 전기전도도가 확보되었다.

- [0029] 이를 통해, LiFePO_4 합성시 전기전도도를 높일 수 있으며, 또한 LiFePO_4 합성 공정을 단순화할 수 있게 되었으며, 유독한 부산물이 배출되지 않는 장점 또한 보유할 수 있다.
- [0030] 이러한, 습식 밀링 매개체는 알콜류로서 에탄올 및 메탄올을 그 예로 들 수 있으며, 케톤류로서 아세톤을 그 예로 들 수 있으며, 이들 물질을 단독으로 첨가하거나 2종 이상을 혼합하여 첨가할 수 있다.
- [0031] 습식 밀링 매개체는 출발 물질들 합계 질량 1g당 4~8ml의 비율로 첨가되는 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 출발 물질들 합계질량 1g당 6ml의 비율로 첨가되는 것을 제시할 수 있다. 실험에서는 출발 물질들 합계 질량 20g에 대하여 120ml의 아세톤을 첨가하였다.
- [0032] 습식 밀링 매개체가 LiFePO_4 의 출발 물질들 합계 질량 1g당 4ml 미만으로 첨가될 경우, 열처리 과정에서 코팅되는 흑연의 양이 너무 적어 전기전도도 향상을 기대할 수 없으며, 습식 밀링 매개체가 출발 물질들 합계 질량 1g당 8ml를 초과하여 첨가될 경우, 밀링이 잘 이루어지지 않는 문제점, 즉 다량의 습식 밀링 매개체로 인하여 출발 물질들의 기계적 화학적 반응이 제대로 이루어지지 않는 문제점이 있다.
- [0033] **습식 밀링**
- [0034] 습식 밀링 단계(S130)에서는 출발 물질 투입 단계(S110)에서 투입된 출발 물질 및 습식 밀링 매개체 첨가 단계(S120)에서 첨가된 습식 밀링 매개체를 이용하여 밀링 용기 내에서 습식 기계화학적 밀링(wet mechanochemical milling)을 진행하여, LiFePO_4 의 전구체를 형성한다. LiFePO_4 의 전구체는 상기 초기물질들이 고르게 혼합되어 있으며, 유기물이 존재하는 상태이다.
- [0035] 습식 밀링은 LiFePO_4 가 전구체가 충분히 형성, 즉 출발물질들이 고르게 혼합된 상태가 될 수 있도록 2~4시간동안 이루어질 수 있으며, 플래너터리 밀(planetary mill) 등 여러 종류의 밀(mill)을 이용할 수 있다. 습식 밀링시 이용되는 밀(mill)은 합성하고자 하는 LiFePO_4 의 평균 입경에 따라 정해질 수 있다.
- [0036] 밀링 과정에서 회전속도는 일반적인 건식 밀링의 경우 대략 250rpm 정도이지만, 습식 밀링에서는 첨가된 습식 밀링 매개체에 의한 완충 효과(damping effect)를 보상하기 위하여, 건식 밀링의 경우보다 상대적으로 빠른 속도인 대략 300~500rpm의 회전속도로 밀링이 이루어질 수 있다.
- [0037] LiFePO_4 합성을 위한 습식 밀링이 진행되면서 기계화학적반응에 의해 출발 물질들의 기계적 및 화학적 분해 및 결합을 통하여 LiFePO_4 의 전구체가 만들어지며, 수증기(H_2O), 암모니아(NH_3) 등의 가스들이 발생한다. 이들 가스들은 생성 즉시 외부로 배출되거나, 습식 밀링이 종료된 후에 외부로 배출될 수 있다.
- [0038] **열처리**
- [0039] 열처리 단계(S140)에서는 습식 밀링을 통하여 형성된 LiFePO_4 의 전구체를 열처리로에서 열처리하여 최종 합성한다. 이를 통해, 전구체의 유기물이 제거되면서 LiFePO_4 가 최종 합성되고, 합성된 LiFePO_4 의 표면에는 잔류 흑연이 코팅되게 된다.
- [0040] LiFePO_4 의 표면에 코팅되는 잔류 탄소는 다이아몬드 구조 또는 그래파이트 구조를 가지게 되는데, 잔류 탄소가 다이아몬드 구조를 가질 경우, LiFePO_4 의 전기전도도 확보에 기여하지 못하게 되며, 잔류 탄소의 대부분이 그래파이트 구조, 즉 흑연물질일 때에만 LiFePO_4 의 전기전도도 확보에 기여하게 된다.
- [0041] 본 발명에 따른 LiFePO_4 의 제조 방법을 통해 얻어진 LiFePO_4 의 초기용량 및 율특성을 측정한 결과 전기전도도가 상당히 증가한 것을 확인하였으며, 이는 열처리 단계에서 코팅된 잔류 탄소가 흑연 물질임을 증명한다.
- [0042] 열처리 과정은 대략 600~800℃의 열처리 온도에서 8~12시간동안 이루어질 수 있으며, 아르곤 가스 단독, 혹은 아르곤 및 수소의 혼합 가스와 같은 비활성 및 환원 분위기 하에서 이루어질 수 있다. 열처리 온도가 600℃ 미만인 경우 LiFePO_4 가 결정구조를 이루지 못하여 리튬 이온이 원활하게 삽입 탈리되는 것을 방해할 수 있으며, 800℃를 초과할 경우 입자가 조대해져서 리튬 이온의 삽입 탈리에 저항요소가 될 수 있다.

- [0043] LiFePO_4 합성시 아이언(Fe)는 2+보다는 3+로 존재하려고 하기 때문에 아이언(Fe)의 산화를 막기 위하여 비활성 가스를 사용하며, 수소 가스가 전체 가스 유량의 2~4%정도로 아르곤 가스와 혼합된 혼합 가스를 사용하여 환원 분위기로 만들어주어 Fe가 2+ 상태로 유지할 수 있도록 한다.
- [0044] 도 2는 도 1에 제시된 습식 기계화학적 밀링 방법으로 제조된 LiFePO_4 의 TEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 3은 종래의 건식 기계화학적 밀링 방법으로 제조된 LiFePO_4 의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0045] 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 LiFePO_4 의 경우 LiFePO_4 표면에 흑연물질이 코팅되어 표면이 매끄럽지 않으나, 종래의 건식 밀링 방법으로 제조된 LiFePO_4 의 경우 표면에 흑연물질이 코팅되지 않아 상대적으로 매끄러운 표면을 갖는 것을 알 수 있다.

[0046] **실시예**

[0047] **1. LiFePO_4 의 제조**

[0048] **실시예**

- [0049] LiFePO_4 의 출발 물질로서 Li_2CO_3 (Aldrich, $\geq 99\%$), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 99\%$), 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich, $\geq 99\%$)를 1:2:2 몰 비율로 함께 20g을 지르코니아(zirconia) 재질의 밀링 용기에 투입하였다.
- [0050] 이후, 밀링 용기에 습식 밀링 매개체로서 아세톤을 120ml 첨가하였다.
- [0051] 플래너터리 밀(FRITSCH Pulverisette 5)을 이용하여 400rpm의 속도로 습식 기계화학적 밀링을 3시간동안 진행하여 LiFePO_4 의 전구체를 형성하였다.
- [0052] 형성된 LiFePO_4 의 전구체를 튜브 퍼니스(tube furnace)에 투입하고, 아르곤 95vol%와 수소 5vol%가 혼합된 혼합 가스 분위기 하에서 600℃에서 10시간동안 열처리를 진행하여 LiFePO_4 를 최종 합성하였다.

[0053] **비교예**

- [0054] LiFePO_4 의 출발 물질로서 Li_2CO_3 (Aldrich, $\geq 99\%$), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 99\%$), 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich, $\geq 99\%$)를 1:2:2 몰 비율로 함께 20g을 지르코니아 재질의 밀링 용기에 투입하였다.
- [0055] 플래너터리 밀(FRITSCH Pulverisette 5)을 이용하여 250rpm의 속도로 건식 기계화학적 밀링을 3시간동안 진행하여 LiFePO_4 의 전구체를 형성하였다.
- [0056] 형성된 LiFePO_4 의 전구체를 튜브 퍼니스에 투입하고, 아르곤 95vol%와 수소 5vol%가 혼합된 혼합가스 분위기 하에서 600℃에서 10시간동안 열처리를 진행하여 LiFePO_4 를 최종 합성하였다.
- [0057] 실시예와 비교예의 가장 큰 차이점은 습식 밀링 매개체의 첨가 여부, 즉 실시예의 경우는 습식 밀링 매개체를 첨가하여 습식 기계화학적 밀링과 열처리를 통하여 LiFePO_4 를 합성하고, 비교예의 경우는 습식 밀링 매개체를 첨가하지 않는 건식 기계화학적 밀링과 열처리를 통하여 LiFePO_4 를 합성하는 것이다.

[0058] **2. LiFePO_4 의 전기적 특성 측정 및 분석**

- [0059] 상기 실시예 및 비교예에 따른 제조방법을 이용하여 제조된 LiFePO_4 의 초기용량 및 율 특성을 비교하였으며, 그 결과를 표 1 및 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0060] 표 1은 본 발명에 따른 습식 밀링과 열처리를 통하여 제조된 LiFePO_4 와 종래의 건식 밀링과 열처리를 통하여 제조된 LiFePO_4 각각의 초기용량을 비교한 것이다.

[0061] [표 1]

[0062] 단위 : mAh/g

[0063]

양극 활물질 사이클	흑연 0.2C	카본블랙 0.2C	아세틸렌 블 랙 0.2C	Sucrose 0.2C	습식 밀링 0.2C	건식 밀링 0.2C
1	139	131	130	120	143.48	82.24
2	139.5	131.5	130.5	119	144.19	82.44
3	140	132	131.04	121	144.27	81.15
4	140.04	132.04	131.08	119.5	144.21	79.97
5	140.08	132.08	131.15	119.4	144.64	79.37

[0064] 표 1을 참조하면, 습식 밀링 매개체를 이용한 실시예에 따라 제조된 LiFePO_4 의 경우 대략 143mAh/g 정도의 높은 초기 용량을 나타내었으나, 단순히 건식 기계화학적 밀링을 이용한 비교예의 경우 대략 82mAh/g의 상대적으로 낮은 초기 용량을 나타내었다.

[0065] 도 4는 본 발명에 따른 습식 밀링과 열처리를 이용하여 제조된 LiFePO_4 와 종래의 건식 밀링과 열처리를 이용하여 제조된 LiFePO_4 각각의 율 특성(Rate performance)을 비교한 것이다.

[0066] 도 4를 참조하면, 습식 밀링 매개체를 이용한 실시예에 따라 제조된 LiFePO_4 의 경우 충전 및 방전이 반복되는 동안의 용량이, 비교예에 의해 제조된 LiFePO_4 에 비하여 수배 정도 높은 것을 알 수 있다. 이는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된 LiFePO_4 의 전기전도도가 훨씬 높은 것을 의미한다.

[0067] 도 5는 본 발명에 따른 습식 밀링과 열처리를 이용하여 제조된 LiFePO_4 와 종래의 건식 밀링과 열처리를 이용하여 제조된 LiFePO_4 각각의 충방전 곡선을 비교한 것이다.

[0068] 도 5를 참조하면, 충전 및 방전시, 점선으로 도시된 비교예의 경우가 본 발명에 따른 실시예의 경우보다 일정 전류에서 대비 전압이 큰 것을 알 수 있고, 이는 옴의 법칙($V=I \cdot R$)에 의할 때, 전류가 일정할 경우 전압이 크면 저항 역시 커져야 하는 바, 비교예의 경우가 저항이 높은 것을 의미한다.

[0069] 따라서, 건식 밀링과 열처리로 제조된 종래의 LiFePO_4 의 경우 전기전도도 특성이 우수하지 못하여, 리튬이차전지의 양극 활물질(positive active-material)로 이용하기 위하여는 별도의 흑연 첨가 등의 과정을 거쳐야 하였다. 그러나, 본 발명에 의한 제조 방법으로 제조된 LiFePO_4 의 경우, 열처리 과정에서 잔류 흑연이 많이 발생하였으며, 이러한 잔류 흑연이 LiFePO_4 의 표면에 코팅되어 별도의 흑연 첨가 없이도 충분히 전기전도도를 확보할 수 있었다.

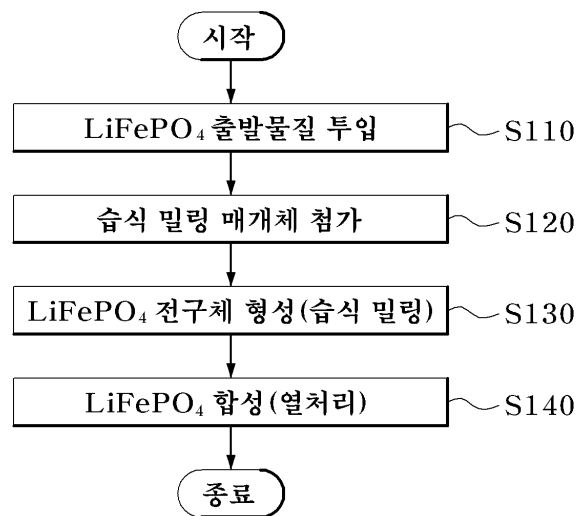
[0070] 이상에서는 본 발명의 일 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

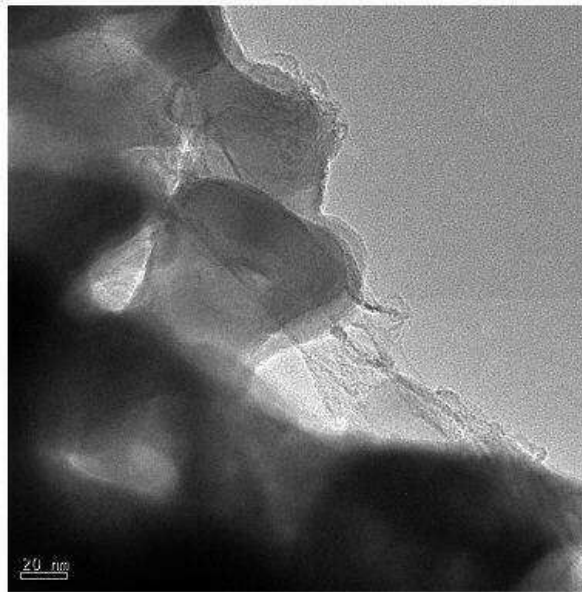
- [0071] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 아이언 포스페이트(LiFePO_4) 제조 방법의 일실시예를 도시한 순서도이다.
- [0072] 도 2는 도 1에 제시된 습식 기계화학적 밀링 방법으로 제조된 LiFePO_4 의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0073] 도 3은 종래의 건식 기계화학적 밀링 방법으로 제조된 LiFePO_4 의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0074] 도 4는 본 발명에 따른 습식 밀링을 이용하여 제조된 LiFePO_4 와 종래의 건식 밀링을 이용하여 제조된 LiFePO_4 각각의 율 특성(Rate performance)을 비교한 것이다.
- [0075] 도 5는 본 발명에 따른 습식 밀링을 이용하여 제조된 LiFePO_4 와 종래의 건식 밀링을 이용하여 제조된 LiFePO_4 각각의 충방전 곡선을 비교한 것이다.

도면

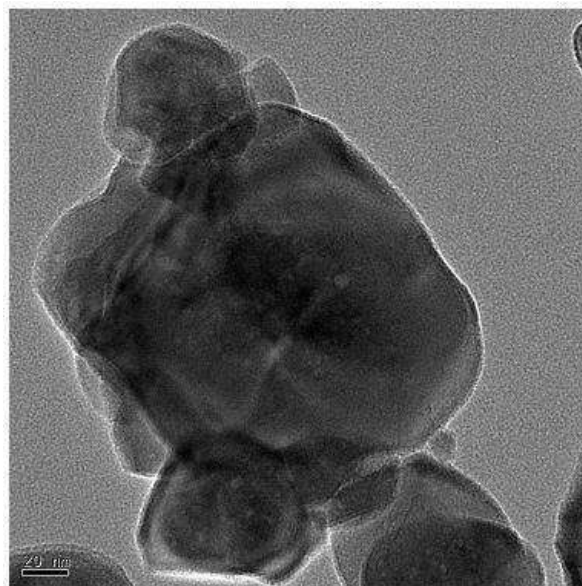
도면1



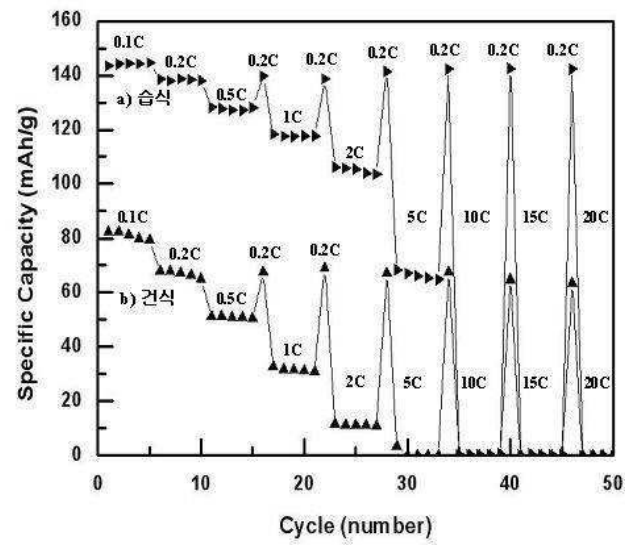
도면2



도면3



도면4



도면5

