(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0042784
(43) 공개일자 2018년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/45 (2006.01) *C01B 25/37* (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/45 (2013.01)
C01B 25/375 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7025796
(22) 출원일자(국제) 2015년09월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/PL2015/000037
(87) 국제공개번호 WO 2015/137836
국제공개일자 2015년09월17일

(71) 출원인
아카데미아 고르니초-헛니차 임. 스타니슬라바 스타시차 비 크라코비
폴란드 크라쿠프 피엘-30-059 알. 미츠키에비차 30
(72) 발명자
몰렌다, 제니나
폴란드, 피엘-32-048 저지마노와이스 , 레이지 76A
자작, 보이치에흐
폴란드, 피엘-43-603 야보주노, 유엘. 스태퍼 7 / 10
쿨카, 안드레이
폴란드, 피엘-31-235 크라루프, 유엘. 수체 라키 9
(74) 대리인
이정현

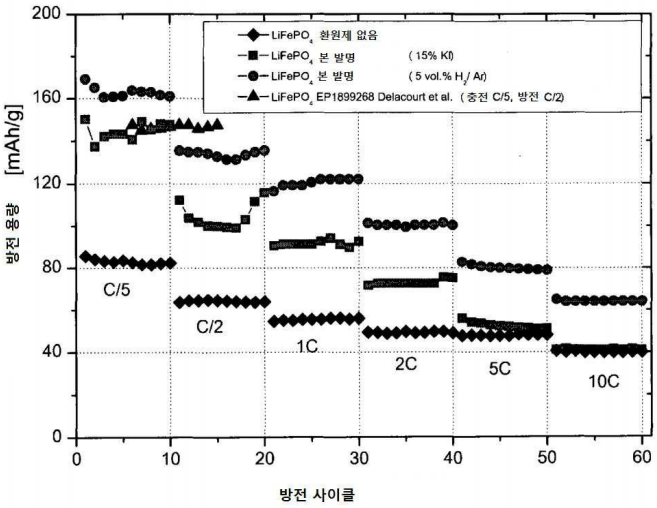
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **결정상 나노메트릭 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 공정**

(57) 요 약

Li^+, M^{2+} 및 PO_4^{3-} 이온을 함유한 유기 액체 첨가된 비등하는 수용액으로부터 나노계측 분말의 공침법에 의해서 제조되며, 여과되고 물과 알코올로 세척된 후에 건조되는, M이 Fe, Mn, Co 및 Ni를 포함하는 군으로부터 선택된 금속 이온 또는 금속 이온의 혼합물을 나타내는 일반식 $LiMPO_4$, 특히 리튬 철(II) 포스페이트, $LiFePO_4$를 지니는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 방법은, 전이금속이온과 비교하여 10 내지 100 mol%의 양의 환원제가 Li^+, M^{2+} 및 PO_4^{3-}를 함유한 군으로부터 선택되는 이온 중의 적어도 하나를 함유하는 용액에 도입되고/거나 환원 가스 혼합물이 용액을 통해서 통과된다는 사실을 특징으로 한다. 다음 제제 중 적어도 하나가 환원제로서 적용된다: 포타슘 아이오다이드, 암모늄 티오설페이트, 글루코오스, 아스코르브산, 주석(II) 클로라이드.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/5825 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

Li^{+}, M^{2+} 및 PO_4^{3-} 이온을 함유한, 유기 액체 첨가된 비등하는 수용액으로부터 공침 방법을 이용하여 제조되며, 여과되고 증류수와 알코올로 세척된 후에 건조되는, M이 Fe, Mn, Co 및 Ni를 포함하는 군으로부터 선택된 원소 또는 원소들의 혼합물을 나타내는 일반식 $LiMPO_4$, 특히 $LiFePO_4$를 지니는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 방법으로서, 환원제가 Li^{+}, M^{2+} 및 PO_4^{3-}를 함유한 군으로부터 선택되는 이온 중의 적어도 하나를 함유하는 용액에 전이금속이온의 양과 비교하여 10 내지 100 mol%의 양으로 도입되고/거나 환원 가스 혼합물이 용액을 통해서 통과된다는 사실을 특징으로 하는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

포타슘 아이오다이드(potassium iodide), 암모늄 티오설페이트(ammonium thiosulphate), 글루코오스, 아스코르브산 및 주석(II) 클로라이드(tin(II) chloride)를 포함하는 군으로부터 선택된 물질 중 적어도 하나가 환원제로서 사용된다는 사실을 특징으로 하는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

포타슘 아이오다이드가 환원제로서 15 mol%의 양으로 Fe^{2+} 이온을 함유하는 용액에 도입된다는 사실을 특징으로 하는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

아르곤-수소 혼합물이 가스성 환원제로서 적용된다는 사실을 특징으로 하는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

혼합물이 5 부피%의 수소를 함유한다는 사실을 특징으로 하는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2.5V 초과의 출력 전압을 제공하기에 적합한 가역 Li-이온 배터리(Li-이온 전지)에서 캐소드 물질로 의도되는 결정상 나노메트릭 리튬 전이금속 포스페이트, 특히, $LiFePO_4$의 제조 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 가역 Li-이온 배터리는 휴대용 전자제품에 광범위하게 사용되고 있으며, 더욱 최근에는, 전기 자동차에 전력을 공급하는데에 광범위하게 사용되고 있다. Li-이온 전지는 캐소드(cathode), 그라파이트 애노드(graphitic anode) 및 이들을 분리하고 있으며 리튬 이온을 전도하는 전해질로 이루어져 있다. Li-이온 전지의 기본적인 작동 파라미터, 예컨대, 전압, 전류 및 전력 밀도는 주로 사용된 캐소드 물질에 좌우된다. 일반적으로 사용되는 캐소드 물질은 층상 산화물, 예컨대, $LiCoO_2$ 또는 스피넬 구조(spinel structure)를 지니는 산화물, 즉, $LiMn_2O_4$

를 포함한다. 그러나 이들 물질은 제조하기에 비용이 많이 들며, 환경에 유해하고, 작동 동안 열화될 수 있다.

[0003] 미국특허 제5,910,382호는 Li-이온 배터리를 위한 캐소드 물질로서 적용될 수 있는 PO_4^{3-} 폴리 음이온(polyanion) 및 전이금속 양이온을 그 구조에 함유하고 있는 화합물을 제시하고 있다. 이들 중에, 올리빈 결정 구조(olivine crystal structure)를 지니는 리튬 이온 포스페이트 $LiFePO_4$가 가장 유리한 성질을 지닌다. 이것은 약 3.4 V vs. Li^+/Li의 높은 작동 전압 및 약 170 mAh/g와 동일한 높은 이론 용량(theoretical capacity)을 지니며; 추가로, 이러한 물질은 높은 화학적 및 열적 안정성을 나타내고, 환경 친화적이고, 제조하기에 비용이 적게 든다. 이러한 열거된 물리화학적 성질은 안전 문제가 중요한 전기 자동차를 위한 Li-이온 전지에 이러한 물질을 적용하기에 특히 유리하게 한다. 그러나 이것은 Li-이온 전지가 작동하는 온도에서 극히 낮은 혼합된 이온-전자 전도도를 나타내며, 이러한 성질은 캐소드 층에서의 전하 수송을 강하게 억제한다. 이들 한계는 이러한 물질이 높은 전류 및 에너지 밀도를 지니는 Li-이온 배터리에 직접 사용하는 것을 방해한다.

[0004] 많은 연구소가 $LiFePO_4$의 전기화학적 성질의 개선을 다룬 연구를 수행하고 있다. 이러한 연구는 $LiFePO_4$/탄소 복합체 캐소드의 개발과 충전 및 방전 동안에 리튬 확산 거리를 단축시킬 수 있는 더 작은 입도를 지니는 물질의 제조에 집중되고 있다. 추가로, 실험적 및 이론적 작업은 이러한 물질에서의 리튬 이온 수송이 단지 [010] 결정학적 방향을 따라서 발생할 수 있음을 밝혀냈다[D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder, Electrochemical and Solid-State Letters 7 (2004) A30-A32 and R. Amin, P. Balaya, J. Maier, Electrochemical and Solid-State Letters, 10 (2007) A13-A16]. 결국, 노출된 [010] 면을 지니는 나노계측 그레인(nanometric grain)의 $LiFePO_4$를 유도하는 합성을 수행하는 것이 매우 유익하다. [W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, Functional Materials Letters 4 (2011) 117-122].

[0005] 특허[특허출원: WO2010149681 A1, WO2011100487 A2, WO2010023194 A1 및 WO2011057646 A1]에서, 그리고 연구논문[M. K. Devaraju, I. Honma, Advanced Engineering Materials 2 (2012) 284-297 and A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, Electrochemistry Communications 10 (2008) 903-906]에서, $LiFePO_4$를 포함한, 나노사이즈 그레인의 물질을 유도하는 몇 가지의 합성 방법이 발표되었다. 나노계측 포스포-올리빈(nanometric phospho-olivine)의 한 가지 제조 방법은 비-산화성 대기 중의 고온(예, 700℃ 아르곤)에서 열 처리 동안에 열분해되고 그레인 성장을 감소[특허출원 WO2010149681 A1]시키는 탄소 전구체, 예컨대, 수크로오스를 고온 합성 동안에 반응물의 혼합물, 예를 들어, Li_2CO_3 + FeC_2O_4 + $NH_4H_2PO_4$에 도입하는 것이다. 다른 한편으로는, '소프트 화학(soft chemistry)' 방법, 다른 것들 중에도, 열수 방법[M. K. Devaraju, I. Honma, Advanced Engineering Materials 2 (2012) 284-297] 또는 공침 방법[W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, Functional Materials Letters 4 (2011) 117-122]은 $LiFePO_4$ 합성 온도의 감소를 가능하게 하며, 이는 더 높은 온도에서 발생하는 그레인 성장 공정의 제거를 유도하고 고온을 얻는 것과 관련된 비용을 감소시킨다.

[0006] 문헌에 기재된 나노계측 $LiFePO_4$의 합성 절차 중에서도, Delacourt 등에 의해서 제안된 방법[C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, Solid State Ionics 173 (2004) 113-118 and patent application EP1899268 B1]이 특히 흥미있는 듯하지만, 상당한 한계를 지니고 있다. 이러한 방법은 물과 유기 액체의 혼합물에 용해된 LiOH, $FeSO_4$ 및 H_3PO_4로부터 나노계측 $LiFePO_4$의 공침 반응을 기초로 한다. Delacourt의 방법에서는, 실온에서, 디메틸 설폭사이드(DMSO)가, 혼합물이 50 부피%의 물과 50 부피%의 DMSO를 함유할 때까지, Fe^{2+} 및 PO_4^{3-} 이온의 0.1 몰 용액을 함유하는 수용액에 점진적으로 첨가되었다. 그 후에, 0.3 mol Li^+ 이온 용액이 얻은 혼합물에 첨가되었는데, 그러한 얻은 혼합물의 pH가 7-7.5 범위 내에 있고 Li:Fe:P의 몰비가 3:1:1에 가까워질 때까지 첨가되었다. 후속하여, 혼합물이 가열되어 용매의 비점 온도, 즉, 105 내지 120℃에 도달하였다. 얻은 침전물이 여과되고 증류수로 세척되었으며, 최종 단계에서, 5% 수소를 지니는 질소 대기 중에서 3시간 동안 500℃의 온도에서 어닐링(annealing)되었다. 이러한 방법의 주된 한계로서, 200℃ 초과의 온도의 환원 대기에서 추가의 열처리의 필요를 유도하는 공침 후의 캐소드 물질 내의 비교적 큰 수의 Fe(III) 이온을 인용할 수 있다. 이러한 방법의 또 다른 단점은 다단계 절차와 관련된 캐소드 물질의 제조 비용의 증가뿐만 아니라, 고온에서 불가피한 $LiFePO_4$ 그레인의 성장이다.

발명의 내용

[0007] Li^+, M^{2+} 및 PO_4^{3-} 이온을 함유한 비등하는 물 및 유기 액체의 용액으로부터 나노계측 분말의 공침을 이용하여 제조되며, 여과되고 물뿐만 아니라 에탄올로 세척된 후에 건조되는, 화학식 $LiMPO_4$(여기서, M은 Fe, Mn, Co 및 Ni를 포함하는 군으로부터 선택된 전이금속이온 또는 전이금속이온의 혼합물을 나타낸다), 특히 $LiFePO_4$를 지니는 나노계측 리튬 전이금속 포스페이트의 합성 과정의 본질은 전이금속이온의 양과 비교하여 15 내지 100 mol% 범위의 몰량의 환원제가 Li^+, M^{2+} 및 PO_4^{3-}를 함유한 군으로부터 선택되는 이온 중의 적어도 하나를 함유하는 용액에 도입되고/거나, 환원가스 혼합물이 이러한 용액을 통해서 통과되는 것이다.

[0008] 포타슘 아이오다이드(potassium iodide), 소듐 티오설페이트(sodium thiosulphate), 글루코오스, 아스코르브산 및 주석(II) 클로라이드(tin(II) chloride)를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이 환원제로서 사용된다.

[0009] 유리하게는, 이들의 양과 비교하여 15 mol%의 Fe^{2+} 이온을 함유하는 용액에 도입된 포타슘 아이오다이드가 환원제로서 사용된다.

[0010] 유리하게는, 5 부피%의 수소의 첨가와 함께 아르곤을 함유한 혼합물이 가스성 환원제로서 사용된다.

[0011] 놀랍게도, 나노계측 $LiMPO_4$ 분말이 침전되는 용액 내로의 환원제의 도입이 M^{3+} 이온으로의 M^{2+} 이온의 산화를 방해하고 추가로 비-산화성 조건에서 얻은 분말을 어닐링하는 최종 단계를 제거할 수 있게 함이 밝혀졌다. 추가로, 환원제의 적용은 약 25 내지 약 12 중량%의 얻은 물질에서의 전이금속(III)의 양의 감소를 가능하게 한다. $LiMPO_4$ 분말의 합성 절차가 요구되는 추가의 어닐링 없이 단일의 침전 단계로 완료될 수 있기 때문에, 본 발명에 따른 공정이 유리하다. 더욱이, 합성된 $LiMPO_4$ 분말은 탄소가 없으며, 더 적은 M^{3+} 이온의 함량을 나타내고, 30-200nm 범위 내의 미세한 입경을 특징으로 한다. 추가로, 놀랍게도, 본 공정에 따라서 얻은 분말은 가역 Li-이온 전지에서 캐소드 물질로서 직접 사용될 수 있다. 유리하게는, 그러한 공정은 얻은 물질을 사용하여 구성된 전지의 가역 용량(reversible capacity)의 개선을 가능하게 하고, 고온에서 물질을 어닐링함을 포함하는 최종 단계의 제거와 관련된 생산 비용의 감소를 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 본 발명이 실시예들로 예시되고 있으며, 캐소드가 공침에 의해서 얻은 올리빈 물질로부터 제조되고 철 이온의 양과 비교하여 15 부피% 양의 포타슘 아이오다이드 또는 95 부피%의 Ar과 5 부피%의 수소를 포함한 가스성 혼합물이 환원제로서 사용되는 $Li/Li^+/LiFePO_4$ 전지의 다양한 방전율 하에 다음 사이클에서의 방전 용량을 나타내는 도면으로 예시되고 있다. *C/n* 기호는 n 시간 내에 캐소드 물질 mol 당 1 mol의 양의 리튬을 변화시키기에 필요한 전류 밀도를 나타내고; *nC* 기호는 1/n 시간 내에 캐소드 물질의 mol 당 1 mol의 양의 리튬을 변화시키기에 필요한 전류 밀도를 나타내고, 비교를 위해서, 어떠한 환원제의 첨가 없이 캐소드가 얻은 물질을 함유하는 전지에 대한 시험이 수행되었다. 도면은 캐소드가 특허 EP1899268호에 개시된 캐소드 물질로부터 제조된 $Li/Li^+/LiFePO_4$ 전지의 다양한 방전율 하의 다음 사이클에서의 방전 용량을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

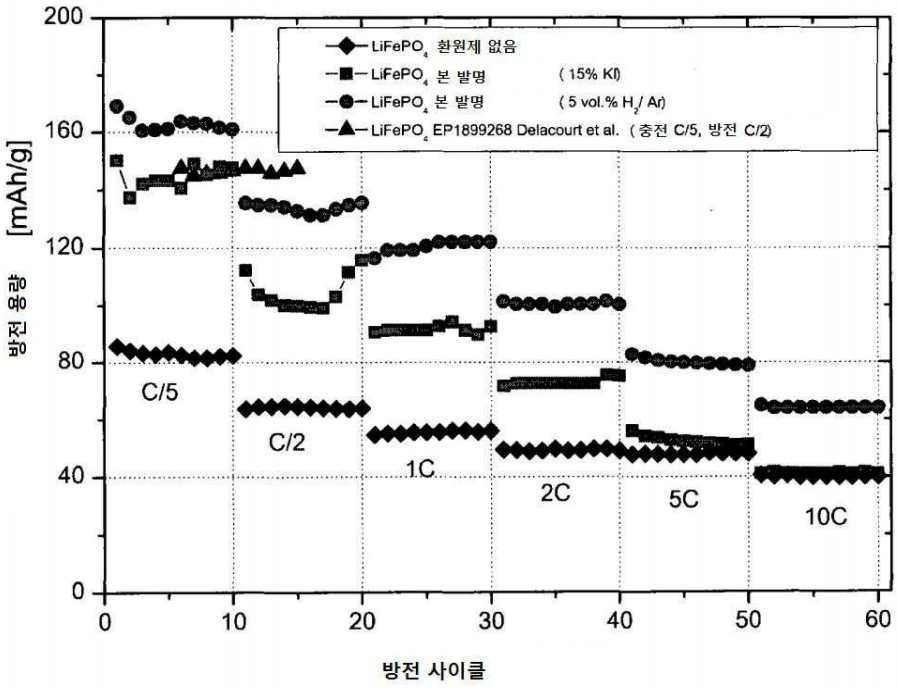
[0013] **실시예 I**

[0014] 3.2 g의 $LiFePO_4$의 결정상 나노계측 분말을 제조하기 위해서, 우선, 세 가지의 용액을 제조하는데; 용액 1은 환류 응축기가 구비된 2000ml 용적의 반응기에서 H_3PO_4의 1.36 cm^3 85% 수용액을 100 cm^3의 증류수 및 100 cm^3의 에틸렌 글리콜과 혼합함으로써 얻었다. 다음으로, 용액 2는 100 cm^3의 비등하는 증류수 중에 0.498 g의 KI를 용해시킴으로써 제조하였고; 이어서, 5.5601 g의 $FeSO_4 \cdot 7H_20$ 및 100 cm^3의 에틸렌 글리콜을 첨가하였는데, 여기서, KI의 양은 Fe^{2+} 이온과 비교하여 15 mol%와 동일하였다. 그 후에, 용액 3은 100 cm^3의 비등하는 증류수 중에 2.5174 g의 $LiOH \cdot H_20$를 용해시킴으로써 제조되었고; 다음으로, 100 cm^3의 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 모

든 용액을 비점으로 가열하였고; 용액 2(비등)를 반응기에 도입하였고, 용액 1과 용액 2가 혼합된 후에, 용액 3을 15 ml/분의 속도로 도입하였다. 용액 3의 도입 동안에, 그레이-그린 침전물(grey-green precipitate)이 나타났다. 반응 혼합물을 환류 응축기 하에 비등 온도에서 16 시간 동안 반응기에 방치시켰다. 다음으로, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전물을 뷰크너 깔대기(Buechner funnel)를 사용하여 용액으로부터 여과하고, 증류수로 3회 및 이소프로필 알코올로 3회 세척하였다. 그 다음에, 여과된 침전물을 70℃에서 12 시간 동안 진공 건조기에서 건조시켜 올리빈 구조 및 19.5 중량%의 Fe(III) 함량을 지니는 결정상 나노계측 $LiFeP0_4$ 분말을 얻었고; 얻은 캐소드 물질의 결정 크기는 30-200 nm이었으며, 합성 수율은 90% 초과였다.

[0015] **실시예 II**

[0016] 3.2 g의 $LiFeP0_4$의 결정상 나노계측 분말을 제조하기 위해서, 우선, 세 가지의 용액을 제조하는데; 용액 1은 환류 응축기가 구비된 2000ml 용적의 반응기에서 H_3P0_4의 1.36 cm^3 85% 수용액을 100 cm^3의 증류수 및 100 cm^3의 에틸렌 글리콜과 혼합함으로써 얻었다. 용액 1을 비점으로 가열하였고, 아르곤과 5 부피%의 수소로 구성된 가스 혼합물을 50 ml/분의 속도로 40분 동안 이에 통과시켰다. 다음으로, 용액 2는 100 cm^3의 비등하는 증류수 및 100 cm^3의 에틸렌 글리콜 중에 5.5601 g의 $FeS0_4 \cdot 7H_20$를 용해시킴으로써 제조하였다. 그 후에, 용액 3은 100 cm^3의 비등하는 증류수 중에 2.5174 g의 $LiOH \cdot H_20$를 용해시킴으로써 제조하였고; 다음으로, 100 cm^3의 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 용액 2(비등)를 용액 1(비등)을 함유한 반응기에 도입하였고, 이를 통해서 아르곤과 5 부피%의 수소로 구성된 가스 혼합물을 50ml/분의 속도로 통과시키고; 이어서, 용액 3(비등)을 15ml/분의 속도로 도입하였다. 용액 3의 도입 동안에, 그레이-그린 침전물이 나타났다. 가스 혼합물을 계속 흘려보내면서 반응 혼합물을 환류 응축기 하에 비등 온도에서 16시간 동안 반응기에 방치시켰다. 다음으로, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전물을 뷰크너 깔대기(Buechner funnel)를 사용하여 용액으로부터 여과하고, 증류수로 3회 및 이소프로필 알코올로 3회 세척하였다. 그 다음에, 여과된 침전물을 70℃에서 12 시간 동안 진공 건조기에서 건조시켜 올리빈 구조 및 12.0 중량%의 Fe(III) 함량을 지니는 결정상 나노계측 $LiFeP0_4$ 분말을 얻었고; 얻은 캐소드 물질의 결정 크기는 30-200nm이었으며, 합성 수율은 90% 초과였다.

도면

도면1