



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0137911
(43) 공개일자 2018년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/10 (2017.01)
C01B 35/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2017-0077798
(22) 출원일자 2017년06월20일
심사청구일자 2017년06월20일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자
이영일
울산광역시 남구 신복로79번길 14, 103동 703호(무거동, 무거동롯데캐슬)

싱레스만
울산광역시 남구 대학로33번길 6-5, 102호(무거동)

이지원
울산광역시 남구 신복로71번길 12, 101동 1204호(무거동, 무거현대아파트)

(74) 대리인
특허법인다나

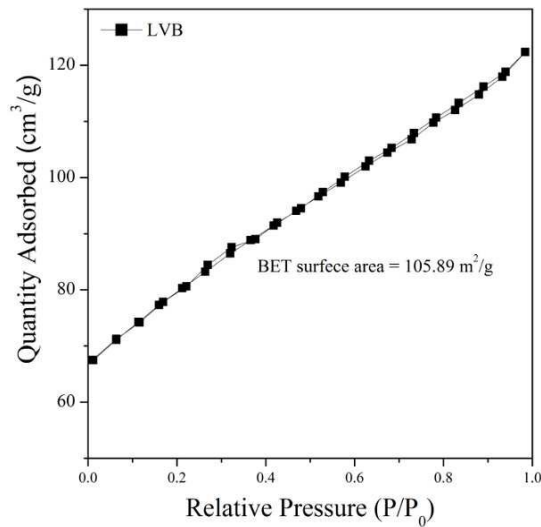
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 양극 활물질은, 비이커에서 상기 화학식 1의 화합물의 제조와 상기 화학식 1 표면에 탄소 소재 분산까지 낮은 온도에서 자동연소 합성법으로 제조할 수 있어, 추가적인 장치가 필요하지 않은 매우 단순한 제조방법으로 제조할 수 있어, 이를 리튬 이차전지에 사용할 경우, 우수한 전지 성능, 넓은 작동 전압 등을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C01B 35/128* (2013.01)
- H01M 10/052* (2013.01)
- H01M 10/446* (2013.01)
- H01M 4/5825* (2013.01)
- H01M 4/625* (2013.01)
- C01P 2004/80* (2013.01)
- C01P 2006/40* (2013.01)
- Y02E 60/12* (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 NRF-2015R1D1A3A01019167
- 부처명 교육부
- 연구관리전문기관 한국연구재단
- 연구사업명 지역대학우수과학자지원사업
- 연구과제명 리튬이차전지용 올리빈계-단사계 복합 양극물질 합성 및 고체상 NMR 분석(2)
- 기여율 80/100
- 주관기관 울산대학교 산학협력단
- 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 NRF-2015R1D1A4A01019630
- 부처명 교육부
- 연구관리전문기관 한국연구재단
- 연구사업명 기본연구지원사업
- 연구과제명 리튬이차전지용 신규 LiMBO₃를 기초로한 나노 복합 양극물질에 대한 고체상 NMR 및 전기화학적 연구(2)
- 기여율 15/100
- 주관기관 울산대학교 산학협력단
- 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 NRF-2009-0093818
 - 부처명 교육부
 - 연구관리전문기관 한국연구재단
 - 연구사업명 중점연구소지원사업
 - 연구과제명 (국고)그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자연구(3단계 2차년도)
 - 기여율 5/100
 - 주관기관 울산대학교 산학협력단
 - 연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31
-

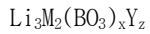
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 입자; 및
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 입자 표면에 분산된 탄소 소재를 포함하고,
 BET 비표면적이 80 내지 150 m²/g 범위인 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 V, Al, Cr, Fe, Ni 또는 Ga이고,

Y는 F, Cl 또는 I이며,

x는 2.9 내지 3이고,

z는 0 내지 0.1이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서,

M은 V이고,

x는 3이고,

z는 0인 양극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서,

M은 V이고,

Y는 F이고,

x는 2.9 내지 3이고,

z는 0.01 내지 0.1인 양극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

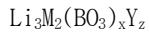
양극 활물질에는 다공성 구조로 기공이 형성되어 있고, 상기 기공의 평균 직경은 0.1 내지 3,000 nm 범위이고,

상기 전체 기공 중 평균 직경이 0.1 내지 10 nm 범위인 기공이 80% 이상의 비율로 형성된 양극 활물질.

청구항 5

하기 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자를 혼합하여 80 내지 100℃ 범위의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 교반하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 V, Al, Cr, Fe, Ni 또는 Ga이고,

Y는 F, Cl 또는 I이며,

x는 2.9 내지 3이고,

z는 0 내지 0.1이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

하기 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자는 1:1 내지 3:1 중량비로 포함되는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

탄소 성분을 포함하는 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸 메타아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아닐린, 스쿠로오스, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐 클로라이드, 에폭시 수지, 시트릭에시드, 페놀레조노시놀 포름알데히드 수지 및 페놀 포름알데히드 수지 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

하기 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자를 혼합하여 80 내지 100℃ 범위의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 교반하는 단계 이후에,

300 내지 400℃ 범위의 온도에서 2 내지 4 시간 동안 전소성하는 단계; 및

420 내지 470℃ 범위의 온도에서 4 내지 6 시간 동안 소성하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 양극은 제 1 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

리튬 이차전지는 작동 전압 영역이 0.9 V 내지 4.5 V인 리튬 이차전지.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

리튬 이차전지는 0.05 C의 방전 조건에서, 초기 방전 용량은 230 mAh/g 이상인 리튬 이차전지.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

리튬 이차전지는 1 C의 충방전 조건에서, 1 내지 20회 충방전 사이클을 반복했을 때, 사이클 반복 전 후의 방전 용량 감소율이 40% 이하인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자동연소 합성법으로 제조된 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.

[0004] 리튬 이차전지에 있어서, 가장 중요하고 가격적인 면에서 많은 부분을 차지하는 소재 중 하나가 양극 전극 물질이다. 따라서, 양극 전극 물질의 선택은 리튬 이차전지의 가격 및 성능에 큰 영향을 미친다.

[0005] 리튬 이차전지는 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성 세퍼레이터가 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극을 구성하는 양극 활물질은 주로 리튬코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 복합 산화물 등으로 이루어져 있으며, 음극을 구성하는 음극 활물질은 주로 탄소계 물질 등이 사용되고 있다.

[0006] 양극 활물질로는 현재 층상 구조의 LiCoO₂, 스피넬형 LiMn₂O₄, 및 다가음이온 프레임워크(polyanion framework)를 기반으로 한 LiMPO₄(M = Fe, Mn, Co 및 Ni 등) 등이 연구되고 있다. 현재 상용화된 양극 활물질은 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO₂) 또는 리튬 아이언 인산염(LiFePO₄)가 있다. LiCoO₂의 주요 문제점은 리튬의 증착 또는 발화성 액체 전해질의 산화 포텐셜보다 높은 4.6 V 이상의 높은 포텐셜에서 충전을 해야하기 때문에 최근 삼성 갤럭시 노트 S7과 같이 발화 또는 폭발의 위험이 있다. 이에 비해, LiMPO₄의 경우에는 비교적 낮은 3.5 V의 전압에서 산화가 완료되어 LiCoO₂에 비해 안정적이다. 구체적으로, 올리빈 류(olivine family)(LiMPO₄(M = Fe, Mn, Co 및 Ni 등))인 Li₃V₂(PO₄)₃ (LVP)와 LiVPO₄F, LiFePO₄는 다가음이온 프레임워크를 기반으로 하며, PO₄³⁻ 단위를 포함하는데, 이러한 올리빈 류가 다방면으로 연구되었다.

[0007] 상기 높은 포텐셜의 LVP는 이론적으로 197 mAh/g의 높은 용량을 갖는데, 이를 통해, 안정성, 안전성, 높은 에너지 밀도(high power density), 긴 사이클 수명(long cycle life), 우수한 충방전 용량(good rate capability)

및 리튬 이온의 빠른 확산(rapid Li-ionic diffusion)을 구현할 수 있다. LVP는 3차원 프레임워크의 단사정계 구조(monoclinic structure)를 가지며, 구조 안정성과 빠른 이온 이동(ion migration)을 구현할 수 있는 작은 O^{2-} 이온보다 수배 큰 다가음이온 인산염(PO_4^{3-}) 단위를 가지고 있다. 그러나, 3차원 프레임워크에서 견고한 공유 결합(covalent bonding)을 가지고 있는 LVP의 큰 다가음이온 인산염(PO_4^{3-}) 단위는 화합물의 구조와 열적 안정성 안정성을 보장하나, 동시에, 불활성 분자를 전극으로 유도하여 이론적으로 낮은 비용량(specific capacity) 및 낮은 비에너지(specific energy)를 초래한다. 게다가, 이러한 낮은 고유 전기 특성($\sim 10^{-9}$ S/cm) 또는 이온 전도도는 전기 성능을 악화시킨다. 이에, 상기 LVP, $LiVPO_4F$ 및 이와 같은 동형체들의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해, 전도성 금속 산화물을 코팅하여 표면 개질하거나, PO_4^{3-} 에 음이온을 도핑하거나, 금속 양이온을 리튬 또는 철에 도핑하는 방법으로 나노 구조의 물질을 제작하여 입자 사이즈를 줄이는 다양한 방법들이 연구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2015-0047477호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 높은 용량, 넓은 작동 전압, 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 수명 등의 우수한 전기화학적 특성을 가지고, 이와 더불어, 열적 안정성, 낮은 가격으로 인한 경제성, 안전성, 환경 친화성을 갖는 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 입자 및;
- [0011] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 입자 표면에 분산된 탄소 소재를 포함하고,
- [0012] BET 비표면적이 80 내지 150 m^2/g 범위인 양극 활물질을 제공한다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $Li_3M_2(BO_3)_xY_z$
- [0015] 상기 화학식 1에서,
- [0016] M은 V, Al, Cr, Fe, Ni 또는 Ga이고,
- [0017] Y는 F, Cl 또는 I이며,
- [0018] x는 2.9 내지 3이고,
- [0019] z는 0 내지 0.1이다.
- [0020] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자를 혼합하여 80 내지 100℃ 범위의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 교반하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $Li_3M_2(BO_3)_xY_z$
- [0023] 상기 화학식 1에서,
- [0024] M은 V, Al, Cr, Fe, Ni 또는 Ga이고,

- [0025] Y는 F, Cl 또는 I이며,
- [0026] x는 2.9 내지 3이고,
- [0027] z는 0 내지 0.1이다.
- [0028] 또한, 본 발명은 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,
- [0029] 상기 양극은 상술한 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 비이커에서 상기 화학식 1의 화합물의 제조와 상기 화학식 1의 화합물에 탄소 소재 분산까지 낮은 온도에서 자동연소 합성법으로 제조할 수 있어, 추가적인 장치가 필요하지 않은 매우 단순한 제조방법으로 제조할 수 있어, 이를 리튬 이차전지에 사용할 경우, 우수한 전지 성능, 넓은 작동 전압 등을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 일실시예에 따른 양극 활물질의 BET 비표면적을 측정한 결과이다.
- 도 2는 일실시예에 따른 양극 활물질의 기공 직경에 대한 기공 부피 분포를 나타낸 것이다.
- 도 3은 일실시예에 따른 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 4는 일실시예에 따른 양극 활물질의 XPS 분석 결과이다.
- 도 5는 일실시예에 따른 양극 활물질의 MAS NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 6은 일실시예에 따른 양극 활물질의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 7 및 8은 각각 일실시예에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0033] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0035] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 이하, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0037] 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.
- [0038] 리튬 이차전지에 있어서, 가장 중요하고 가격적인 면에서 많은 부분을 차지하는 소재 중 하나가 양극 전극 물질이다. 따라서, 양극 전극 물질의 선택은 리튬 이차전지의 가격 및 성능에 큰 영향을 미친다.
- [0039] 양극 활물질로는 현재 층상 구조의 LiCoO₂, 스피넬형 LiMn₂O₄, 및 다가음이온 프레임워크(polyanion framework)를 기반으로 한 LiMPO₄(M = Fe, Mn, Co 및 Ni 등) 등이 연구되고 있다. 현재 상용화된 양극 활물질은 리튬 코발

트 옥사이드(LiCoO₂) 또는 리튬 아이언 인산염(LiFePO₄)가 있다. LiCoO₂의 주요 문제점은 리튬의 증착 또는 발화성 액체 전해질의 산화 포텐셜보다 높은 4.6 V 이상의 높은 포텐셜에서 충전을 해야하기 때문에 최근 삼성 갤럭시 노트 S7과 같이 발화 또는 폭발의 위험이 있다. 이에 비해, LiMPO₄의 경우에는 비교적 낮은 3.5 V의 전압에서 산화가 완료되어 LiCoO₂에 비해 안정적이다. 구체적으로, 올리빈 류(olivine family)(LiMPO₄(M = Fe, Mn, Co 및 Ni 등))인 Li₃V₂(PO₄)₃ (LVP)와 LiVPO₄F, LiFePO₄는 다가음이온 프레임워크를 기반으로 하며, PO₄³⁻ 단위를 포함하는데, 이러한 올리빈 류가 다방면으로 연구되었다.

[0040] 상기 높은 포텐셜의 LVP는 이론적으로 197 mAh/g의 높은 용량을 갖는데, 이를 통해, 안정성, 안전성, 높은 에너지 밀도(high power density), 긴 사이클 수명(long cycle life), 우수한 충방전 용량(good rate capability) 및 리튬 이온의 빠른 확산(rapid Li-ionic diffusion)을 구현할 수 있다. LVP는 3차원 프레임워크의 단사정계 구조(monoclinic structure)를 가지며, 구조 안정성과 빠른 이온 이동(ion migration)을 구현할 수 있는 작은 O²⁻ 이온보다 수배 큰 다가음이온 인산염(PO₄³⁻) 단위를 가지고 있다. 그러나, 3차원 프레임워크에서 견고한 공유 결합(covalent bonding)을 가지고 있는 LVP의 큰 다가음이온 인산염(PO₄³⁻) 단위는 화합물의 구조와 열적 안정성을 보장하나, 동시에, 불활성 분자를 전극으로 유도하여 이론적으로 낮은 비용량(specific capacity) 및 낮은 비에너지(specific energy)를 초래한다. 게다가, 이러한 낮은 고유 전기 특성(~10⁻⁹ S/cm) 또는 이온 전도도는 전지 성능을 악화시킨다. 이에, 상기 LVP, LiVPO₄F 및 이와 같은 동형체들의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해, 전도성 금속 산화물을 코팅하여 표면 개질하거나, PO₄³⁻에 음이온을 도핑하거나, 금속 양이온을 리튬 또는 철에 도핑하는 방법으로 나노 구조의 물질을 제작하여 입자 사이즈를 줄이는 다양한 방법들이 연구되고 있다.

[0041] 상기 기존의 양극 활물질의 문제점을 고려하여, 기존의 인산염 화합물, 실리케이트를 포함하는 큰 4면체 PO₄³⁻ 단위(M.W. 95.0)를 갖는 화합물, 및 무거운 사면체의 실리케이트 SiO₄ 화합물의 다가음이온들과 비교하여 매우 가벼운 다가음이온 그룹(M.W. 58.8)인 BO₃³⁻ 단위를 갖는 붕산염(borate) 화합물을 양극 활물질로 사용하는 연구에 관심이 모아졌다. BO₃³⁻ 단위를 갖는 양극 활물질은 기존 다가음이온들과 비교하여, 이론적 용량을 향상시키고, 에너지 밀도를 약 1.3배 이상 향상시켰다. 게다가, BO₃³⁻ 단위의 붕소 이온은 낮은 전이 금속 레독스 에너지를 나타내며, 이는 사이클링 도중에 매우 작은 부피 변화(약 2%)와 관련된 가역 반응을 위해 매우 작은 양의 리튬을 필요로 한다. 붕산염 화합물의 열역학 특성을 살펴보면, 3.1 V 내지 2.9 V/Li의 환원 쌍(reduction couple)과 인산염 화합물보다 높은 전기 전도도(3.9 x 10⁻⁷ S/cm)를 나타내며, 이를 통해 인산염 화합물의 낮은 리튬 이온 확산능, 낮은 고유 전기 전도도, 리튬 이온 채널 등의 높은 에너지 장벽 문제를 해결하였다.

[0042] 본 발명에서는 상기와 같은 삼각 구조의 BO₃³⁻ 단위를 기반으로 한 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제공하며, 상기 양극 활물질은 높은 용량, 넓은 작동 전압, 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 수명 등의 우수한 전기화학적 특성을 가지고, 이와 더불어, 열적 안정성, 낮은 가격으로 인한 경제성, 안전성, 환경 친화성을 가지며, 이를 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로 사용할 수 있다.

[0043] 구체적으로, 본 발명에 따른 양극 활물질은,

[0044] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 입자; 및

[0045] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 입자 표면에 분산된 탄소 소재를 포함하고,

[0046] BET 비표면적이 80 내지 150 m²/g 범위인 것을 특징으로 한다.

[0047] [화학식 1]

[0048] Li₃M₂(BO₃)_xY_z

[0049] 상기 화학식 1에서,

- [0050] M은 V, Al, Cr, Fe, Ni 또는 Ga이고,
- [0051] Y는 F, Cl 또는 I이며,
- [0052] x는 2.9 내지 3이고,
- [0053] z는 0 내지 0.1이다.
- [0054] 이때, x 및 y는 얻어진 화합물이 전자적 중성 종이 되게 하는 수일 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 양극 활물질은 상기 화학식 1을 구성하는 원료 물질을 혼합하고, 상기 혼합물에 탄화되어 상기 화학식 1의 표면에 탄소 소재를 분산할 수 있는 고분자를 첨가한 후 가열 내지 소성하는 과정을 통해 간단히 제조할 수 있다. 이러한 방법으로 제조된 양극 활물질은 다공성 구조를 가지면서 우수한 비표면적을 구현한다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 BET 비표면적은 90 내지 150 m²/g, 90 내지 130 m²/g 또는 100 내지 130 m²/g 범위일 수 있다.
- [0056] 상기 BET 비표면적 값은 JISR 1626(1996)에 준하여, 이산화탄소 흡수체에 질소를 흡탈착시킴으로써 흡착 등온선을 측정하고, 측정한 데이터를 BET식에 기초하여 산출한 비표면적 값으로, 상기과 같이 넓은 BET 비표면적을 가지는 양극 활물질은 높은 용량, 넓은 작동 전압, 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 수명 등의 우수한 전기화학적 특성을 구현할 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 본 발명에 따른 양극 활물질은 매우 가벼운 다가음이온 그룹인 삼각 구조의 BO₃³⁻ 단위를 기반으로 하는 상기 화학식 1의 화합물을 포함함으로써, 이론적 용량 및 에너지 밀도 등을 향상시킬 수 있고, 사이클 시 리튬화/탈리튬화(lithiation/delithiation) 과정에서 라텍스 부피 변화가 적을 수 있다. 이를 통해, 상기 양극 활물질은 높은 용량, 넓은 작동 전압, 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 수명 등의 우수한 전기화학적 특성을 가지고, 이와 더불어, 열적 안정성, 낮은 가격으로 인한 경제성, 안전성, 환경 친화성을 가지며, 이를 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로 사용할 수 있다.
- [0058] 하나의 예로서, 상기 화학식 1의 화합물에 있어서, M은 V이고, x는 3이고, z는 0일 수 있다.
- [0059] 다른 하나의 예로서, 상기 화학식 1의 화합물에 있어서, M은 V이고, Y는 F이고, x는 2.9 내지 3이고, z는 0.01 내지 0.1일 수 있다.
- [0060] 상기 양극 활물질에는 기공이 형성되어 있고, 상기 기공의 평균 직경은 0.1 내지 3,000 nm 범위이고,
- [0061] 상기 전체 기공 중 평균 직경이 0.1 내지 10 nm 범위인 기공이 80% 이상의 비율로 형성되어 있을 수 있다.
- [0062] 예를 들어, 전체 기공 중 평균 직경이 0.1 내지 10 nm 범위인 기공은 80 내지 98%, 85 내지 95% 또는 85 내지 90%의 비율로 존재할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 양극 활물질은 나노 사이즈의 미세 기공이 잘 발달하고 있는 것을 확인할 수 있고, 기공이 균일하며, 안정적으로 존재한다는 것을 알 수 있으며, 우수한 전기화학적 특성을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0063] 본 발명은 상기 양극 활물질의 제조방법을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질의 제조방법의 하나의 예로서,
- [0064] 상기 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자를 혼합하여 80 내지 100℃ 범위의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 교반하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0065] [화학식 1]
- [0066] Li₃M₂(BO₃)_xY_z
- [0067] 상기 화학식 1에서,
- [0068] M은 V, Al, Cr, Fe, Ni 또는 Ga이고,
- [0069] Y는 F, Cl 또는 I이며,
- [0070] x는 2.9 내지 3이고,
- [0071] z는 0 내지 0.1이다.
- [0072] 본 발명에 따른 양극 활물질은 상기 화학식 1을 구성하는 원료 물질을 혼합하고, 상기 혼합물에 탄화되어 상기

화학식 1의 표면에 탄소 소재를 분산할 수 있는 고분자를 첨가한 후 가열 내지 소성하는 과정을 통해 원스텝 공정으로 간단히 제조할 수 있다.

- [0073] 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자를 혼합하여 80 내지 100℃ 범위의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 교반하는 단계에서, 수증기의 증발이 일어나고, 약 3시간이 지나면 겔 형태를 나타내면서 많은 양의 가스를 방출한다. 그렇게 되면 몇 분 내에 파우더를 얻게 된다. 상기 파우더는 화학식 1의 화합물 표면에 탄소 성분을 포함하는 고분자가 결합되고, 가열 교반하는 과정에서 고분자가 자동연소됨으로써, 화학식 1의 화합물 및 상기 화학식 1의 화합물의 표면을 둘러싸고 있는 탄소층을 갖는 구조의 양극 활물질을 얻게 된다.
- [0074] 이때, 상기 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자는 1:1 내지 3:1 중량비로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 양극 활물질의 구성 성분의 함량을 제어함으로써, 화학식 1의 화합물에 탄소 소재가 분산된 양을 제어하여 안전성과 동시에 우수한 전기화학적 특성을 구현할 수 있다.
- [0075] 상기 탄소 성분을 포함하는 고분자는, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리메틸 메타아크릴레이트(polymethyl Methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아닐린(polyaniline), 스쿠로오스(sucrose), 폴리이미드 (polyimide), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride), 에폭시 수지 (epoxy resin), 시트릭에시드(citric acid), 페놀레조노시놀 포름알데히드 수지(phenolresorcinol-formaldehyderesin) 및 페놀 포름알데히드 수지(phenol-formaldehyde resin) 중 1 종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 성분을 포함하는 고분자는 시트릭에시드일 수 있다.
- [0076] 상기 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 화학식 1의 화합물 및 탄소 성분을 포함하는 고분자를 혼합하여 80 내지 100℃ 범위의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 교반하는 단계 이후에, 제조된 파우더 형태의 전구체를 분쇄하고,
- [0077] 300 내지 400℃ 범위의 온도에서 2 내지 4 시간 동안 전소성하는 단계; 및
- [0078] 420 내지 470℃ 범위의 온도에서 4 내지 6 시간 동안 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0079] 이러한 단계를 거치면서 남아있을 수 있는 불순물 내지 고분자 물질을 탄화하여 우수한 전기화학적 특성을 갖는 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0080] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다. 상기 리튬 이차전지는 예를 들어,
- [0081] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하며,
- [0082] 상기 양극은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 구조일 수 있다.
- [0083] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 상기 본 발명에 따른 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [0084] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 코팅한 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.
- [0085] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 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.
- [0086] 상기 바인더는 활물질과 도전재 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, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴

리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

- [0087] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0088] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레스하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전제, 바인더, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [0089] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 코팅한 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.
- [0090] 상기 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 더 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재되는 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 세퍼레이터가 비제한적으로 사용될 수 있으며, 예컨대, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 세퍼레이터의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 내지 30 μm 이다. 이러한 세퍼레이터로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리 에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포; 크라프트지 등이 사용된다. 현재 시판중인 대표적인 예로는 셀gard 계열(Celgard R2400, 2300(Hoechst Celanese Corp. 제품)), 폴리프로필렌 세퍼레이터(Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 있다.
- [0092] 경우에 따라서, 상기 세퍼레이터 위에는 전지의 안전성을 높이기 위하여 겔 폴리머 전해질이 코팅될 수 있다. 이러한 겔 폴리머의 대표적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로나이트릴 등을 들 수 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.
- [0093] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있고, 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0096] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₃Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0098] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에

탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄소 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sulfone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0099] 하나의 바람직한 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

[0100] 상기 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 작동 전압 영역이 0.9 V 내지 4.5 V 범위일 수 있다. 이와 같이, 작동 전압 영역이 넓어, LiCoO_2 의 주요 문제점은 리튬의 증착 또는 발화성 액체 전해질의 산화 전압보다 높은 4.6 V 이상의 높은 전압에서 충전을 해야하기 때문에 발생하는 최근 삼성 갤럭시 노트 S7과 같이 발화 또는 폭발의 위험을 줄일 수 있다.

[0101] 상기 리튬 이차전지는 0.05 C의 방전 조건에서, 초기 방전 용량은 230 mAh/g 이상인 리튬 이차전지. 예를 들어, 상기 리튬 이차전지는 0.05 C의 방전 조건에서, 초기 방전 용량이 230 내지 300 mAh/g, 230 내지 270 mAh/g 또는 240 내지 270 mAh/g 범위일 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 용량이 우수한 것을 알 수 있다.

[0102] 상기 리튬 이차전지는 1 C의 충방전 조건에서, 1 내지 20회 충방전 사이클을 반복했을 때, 사이클 반복 전 후의 방전 용량 감소율이 40% 이하일 수 있다. 이는 리튬 이차전지의 안정성이 우수한 것을 나타낸다.

[0103] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0104] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0105] **실시예 1: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_3/\text{C}$ 제조**

[0106] 화학량론적 양의 분석용 등급 화학 약품(analytical grade chemicals)을 이용하여 LiNO_3 (99.99%, Sigma Aldrich), NH_4VO_3 (99.0%, Alfa Aesar) 및 H_3BO_3 (99.5%, Kanto)를 증류수에 용해시켰다. 그런 다음, 상기 혼합물과 화학량론적 양의 시트릭에시드(99.5%, Junsei)을 2:1의 비율로 혼합하여 오렌지 색의 용액을 얻었다. 그런 다음, 상기 용액을 핫플레이트를 이용하여 80 내지 100°C로 가열하면서 마그네틱 스테러로 교반하면서 물을 증발시켰고, 약 3시간 후 남색의 겔 형태를 나타내면서 많은 양의 가스를 방출하였다. 그런 다음, 몇 분 내에 급속 질산염과 산화제의 발열 반응으로 인해 파우더를 얻었다. 그런 다음, 상기 파우더를 분쇄한 후 아르곤 분위기의 전기로에서 350°C서 3 시간 동안 전소성하고, 이어서 450°C에서 5 시간 동안 소성함으로써, 본 발명에 따른 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_3/\text{C}$ (LVB)를 제조하였다.

[0107] **실시예 2: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_{2.99}\text{F}_{0.03}/\text{C}$ 제조**

[0108] 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 원료 물질을 배합하여 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_{2.99}\text{F}_{0.03}/\text{C}$ 를 제조하였다.

[0109] **실시예 3: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_{2.97}\text{F}_{0.09}/\text{C}$ 제조**

[0110] 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 원료 물질을 배합하여 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_{2.97}\text{F}_{0.09}/\text{C}$ 를 제조하였다.

[0111] **실험예 1: 양극 활물질의 분석**

[0112] (1) BET 비표면적

[0113] 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질(LVB)을 JISR 1626(1996)에 준하여, 이산화탄소 흡수체에 질소를 흡탈착시킴으로써 흡착 등온선을 측정하고, 측정된 데이터를 BET식에 기초하여 산출한 비표면적 값으로, BET 비표면적을 측정하였다. 그 결과는 하기 도 1에 나타내었다.

[0114] 도 1을 참조하면, 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질의 BET 비표면적(BET surface area)은 약 105.89 m^2/g 으로

나타난 것을 알 수 있다.

[0115] (2) 기공 분포

[0116] 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질(LVB)의 기공 부피를 측정하였다. 기공 부피는 BJH법에 의해 측정된다. 구체적으로, BJH법은 바렛-조이너-할렌다(Barrett-Joyner-Halenda)의 표준 모델에 따라서 원통 형상이라 가정된 기공의 직경에 대한 기공 부피의 분포를 해석하는 방법이다. 그 결과는 하기 도 2에 나타내었다.

[0117] 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질은 약 0.2 내지 40 nm의 직경을 갖는 기공이 분포되어 있다는 것을 알 수 있고, 이때, 직경이 0.1 내지 10 nm인 기공이 전체 기공의 80% 이상을 차지하는 것을 확인할 수 있다.

[0118] (3) XRD 측정

[0119] 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질(LVB)의 XRD 패턴을 분석하였고, 그 결과는 하기 도 3에 나타내었다.

[0120] 도 3을 보면, 사방정계(orthorhombic) LiV_2O_5 (JCPDS Card no.: (01-074-0055), space group: P21/m) 상과 단사정계(monoclinic) LiVO_3 (JCPDS Card no.: (00-039-0378), space group: C2/c) 마이너 상(minor phase)이 혼합되어 형성된 것이 확연히 나타나 있고, 디리튬테트라보레이트(JCPDS Card no.: (01-084-2191), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)도 확인할 수 있다.

[0121] (4) XPS 측정

[0122] 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질(LVB)의 화학적 구성 성분 및 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_3/\text{C}$ 의 Li, V 및 B의 금속 이온들의 산화 상태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. 그 결과는 하기 도 4에 나타내었다.

[0123] 구체적으로, 도 4의 (a)를 보면, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_3/\text{C}$ 의 Li, V, B, C 및 O 피크를 분명히 확인할 수 있다. 또한, 도 4의 (b) 및 (c)를 보면, Li 1s 및 B 1s XPS 스펙트럼을 나타내고 있는데, 각각 55.5 eV 및 192.4 eV의 결합 에너지 단일 피크를 나타내고 있다. 도 4의 (d)를 보면, 가우시안 로렌찌안(Gaussian Lorentzian)법을 이용하여 측정된 V 2p 코어 레벨 스펙트럼을 나타냈으며, 517.3 eV 와 524.6 eV에서 두개의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (e)은 C 1s 스펙트럼을 나타내며, 결합 에너지가 285 eV인 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 시트릭에시드가 소성 과정에서 탄소로 탄화된 것을 알 수 있으며, 전기 전도도가 우수할 것이라는 것을 알 수 있다. 도 4의 (f)는 O 1s 스펙트럼을 나타내며, 결합 에너지가 531.9 eV인 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_3/\text{C}$ 에서 Li, V 및 B의 산화 상태가 각각 +1, +4 및 +3인 것을 알 수 있다.

[0124] (4) MAS NMR 측정

[0125] 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질(LVB)에 있어서, ^7Li 및 ^{51}V 의 MAS NMR 스펙트럼(Bruker Avance III 300)을 측정하여 하기 도 5의 (a) 및 (b)에 각각 나타내었다.

[0126] (a)(^7Li) 스펙트럼을 보면, 3.9 ppm 부근에서 아래 화살표로 표시되는 단일 공명 피크(single resonance peak)의 존재를 확인할 수 있고, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{BO}_3)_3/\text{C}$ 의 리튬 위치에 해당하는 스피닝 사이드 밴드(spinning side bands)는 *로 표시하였다.

[0127] (b)(^{51}V) 스펙트럼을 보면, 약 -541.3 ppm에서 넓은 등방성 공명(broad isotropic resonance)을 나타낸다.

[0128] (5) SEM 촬영

[0129] 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질(LVB)의 모폴로지를 확인하기 위해 SEM 이미지를 촬영하여 하기 도 6의 (a) 및 (b)에 각각 낮은 배율 및 높은 배율로 확대된 이미지를 나타내었다. 도 6을 보면, 거칠고 스폰지 모양과 비슷한 형태의 입자들을 확인할 수 있고, 마이크로 기공이 형성된 모폴로지(microporous morphology)가 확인된다.

[0130] **실험예 2: 리튬 이차전지 성능 확인**

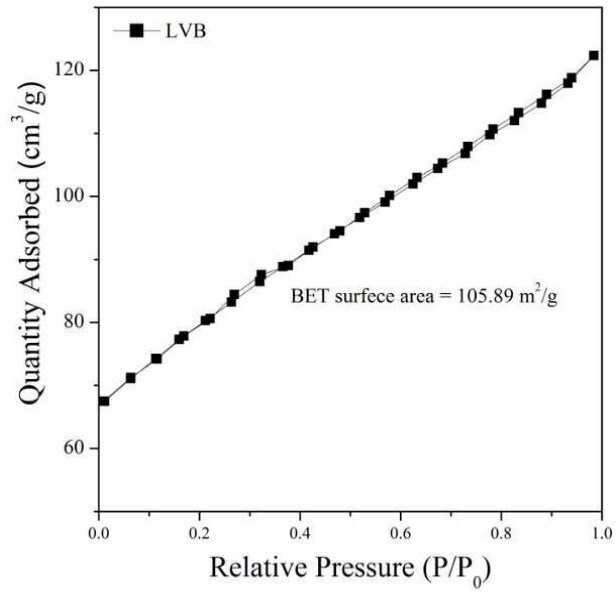
[0131] 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질, 슈퍼 P 및 폴리비닐리덴 플로라이드 바인더를 80:10:10의 질량비로 N-메틸 피롤리돈(NMP)에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 그런 다음 상기 슬러리를 알루미늄 호일에 도포한 후 진공 오븐에서 90℃의 온도로 2 시간 동안 건조하여 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 2016 코인셀(2016

coin cells)들을 얻었다. 이때, 전해질로는 1.15 M의 LiPF₆이 용해된 EC/DMC/DEC(ethylene carbonate/dimethyl carbonate/diethyl carbonate)(부피비: 3:4:3)를 사용하였다.

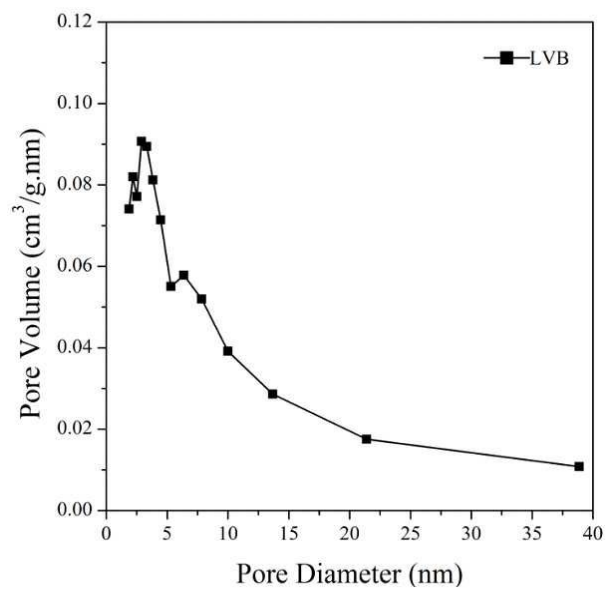
- [0132] 상기 셀의 충방전 전압 범위는 1 내지 4.5 V로 인가하였고, 전기화학적 사이클 테스트와 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)는 정전류식 자동 전지 사이클러(galvanostatic automatic battery cyler)(WonATech WBCS3000, Korea)를 사용하여 0.05 mV/s의 스캔 속도로 측정되었다.
- [0133] (1) 전기화학적 특성 분석
- [0134] 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질(LVB)을 포함하는 리튬 이차전지의 전기화학적 특성을 분석하여 하기 도 7의 (a) 내지 (e)에 나타내었다.
- [0135] 도 7의 (a)에, 0.05 C 조건에서 초기 충전 곡선을 보면, 2.5 내지 4.5 V에서 충전 용량이 67.4 mAh/g이고, 81.3 mAh/g의 용량으로 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이때, 초기 방전 곡선은 0.9 내지 4.5 V의 넓은 전압 범위에서 이론 용량인 268.7 mAh/g의 95.6%에 해당하는 257 mAh/g에 근접하는 것을 확인할 수 있다. 초기 방전 곡선을 보면, 용량이 유지되는 3 구간이 존재하며, 이는 기존의 인산염 물질(LiMPO₄, M = Fe, Mn, Co)이 용량이 유지되는 1 구간이 존재하는 것과 다른 양상을 보인다.
- [0136] 또한, 도 7의 (b)를 보면, 초기 사이클 이후에 0.9 내지 4.5 V (vs Li/Li+)의 작동 전압 범위에서 다른 방전율(C-rate) 조건에 따른 충방전 곡선을 확인할 수 있다. 또한, 초기 사이클 이후에 리튬 이온들이 실시예 1에 따른 양극 활물질의 결정 라텍스에 들어갔기 때문에 충전 용량이 81.3에서 265.8 mAh/g로 눈에 띄게 증가한 것을 볼 수 있다. 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 C에서 충방전 용량은 각각 65.8/213.4, 235.1/184.6, 202.1/155.5, 173.8/129.9, 124.6/94.9 및 85.9/55.2로 나타난다.
- [0137] 또한, 도 7의 (c)은, 방전율 1 C에서 1회, 2회, 5회, 10회, 15회 및 20회 사이클링 특성을 확인한 결과이다. 1회, 2회, 5회, 10회, 15회 및 20회 사이클링 하였을 때, 방전 용량은 각각 122.1, 121.4, 99.6, 90.7, 84.2 및 79.4 mAh/g로 나타났고, 20회 후에는 79.4 mAh/g로 유지되었다. 이것은 초기 방전 용량의 약 65%에 해당한다. 이를 통해, 본 발명에 따른 양극 활물질의 안정성을 확인할 수 있었다.
- [0138] 또한, 도 7의 (d) 및 (e)는, 스캔 속도 0.05 mV/s로 측정된 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수행하여 1회 및 2 내지 5회 측정된 결과이다. 그 결과, 1회 사이클에서 하나의 산화 피크를 갖고 3개의 환원 피크를 가지고, 2 내지 5회 사이클에서는 각각 2개의 피크를 가지는 것을 알 수 있다. 또한, 2회 이상의 사이클에서는 피크의 형상 변화가 확연히 보이지 않는다. 이를 통해, 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 사이클 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [0139] 또한, 실시예 2 및 3에서 제조한 양극활물질을 이용하여 상기와 같은 방법으로 2016 코인셀을 얻었으며, 이들의 충방전 사이클에 따른 용량 변화를 하기 도 8에 나타내었다. 이는 상기 실시예 1과 유사한 양상을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

도면

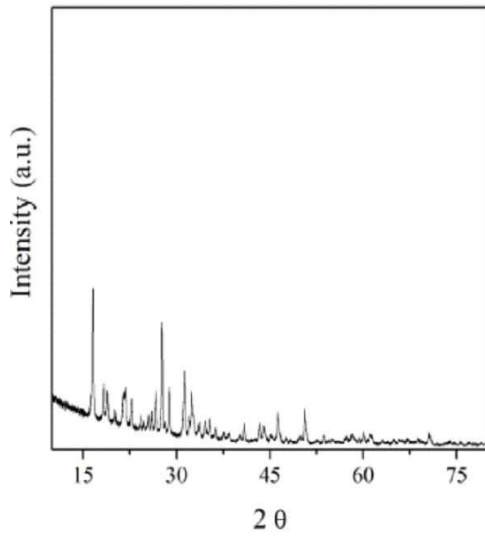
도면1



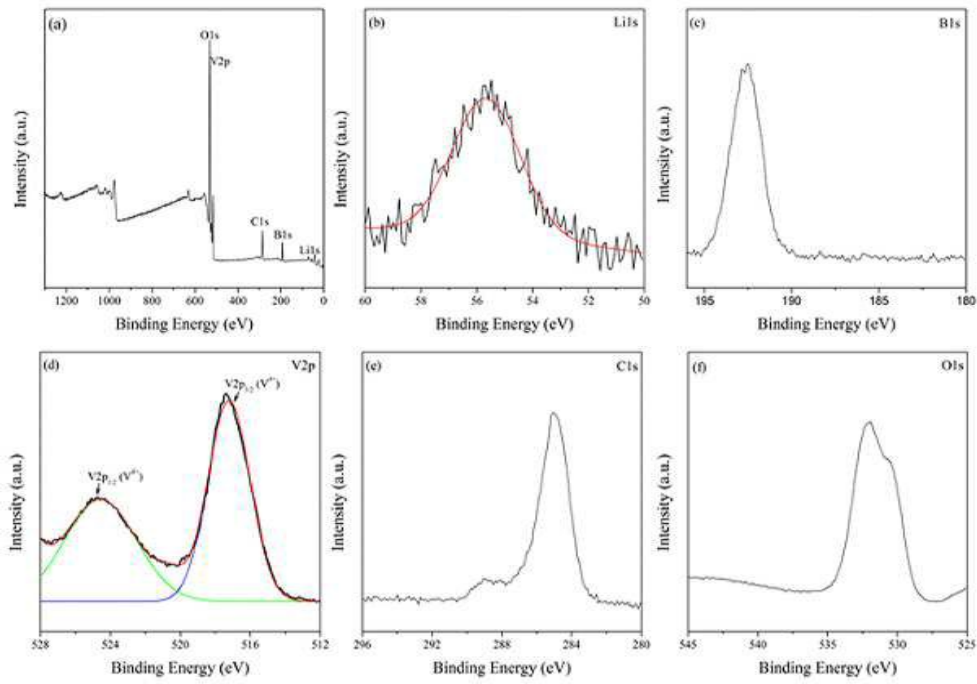
도면2



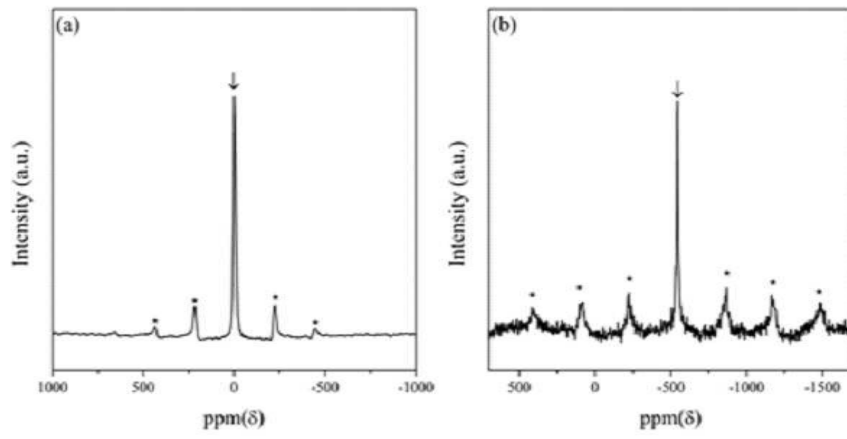
도면3



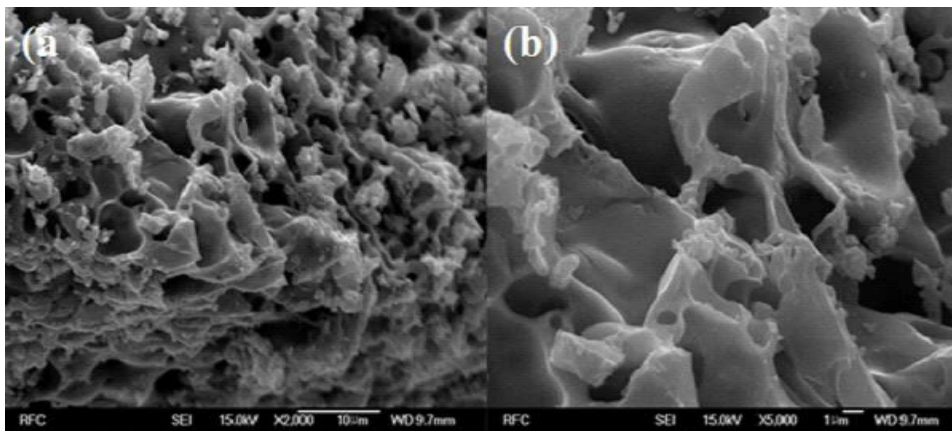
도면4



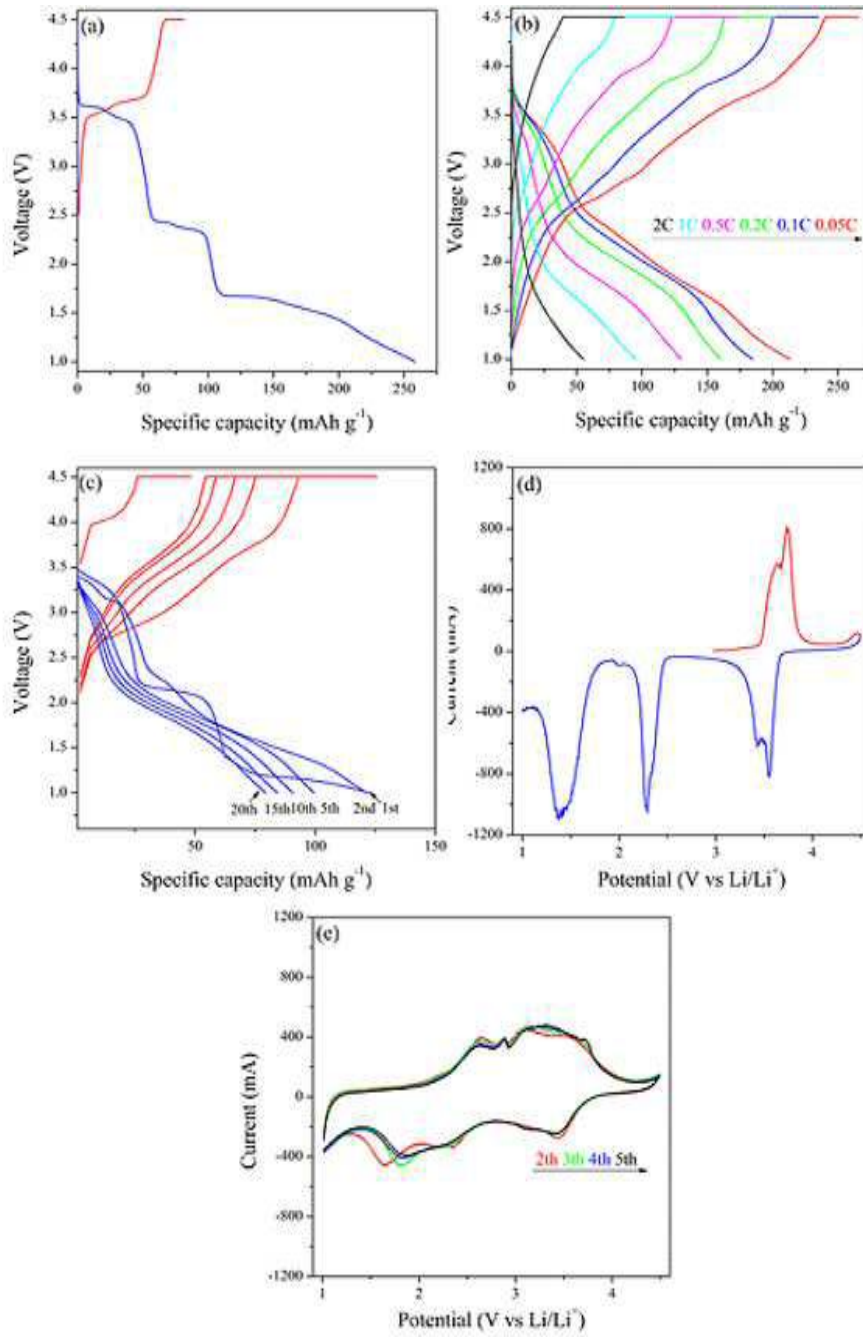
도면5



도면6

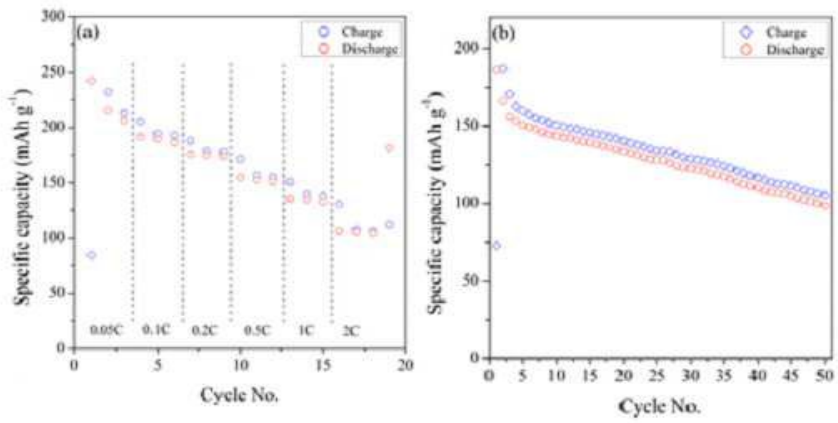


도면7



도면8

실시예 2



실시예 3

