



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월04일
 (11) 등록번호 10-1489779
 (24) 등록일자 2015년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/58 (2015.01) C01B 9/08 (2006.01)
 H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0006571
 (22) 출원일자 2013년01월21일
 심사청구일자 2013년01월21일
 (65) 공개번호 10-2014-0094172
 (43) 공개일자 2014년07월30일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110100221 A
 KR1020070112298 A*
 JP2009018989 A*
 Electrochemical and Solid-State Letters,
 2010, 13(4), A43-A47.
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 포항공과대학교 산학협력단
 경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
 (72) 발명자
 김민경
 경기 수원시 영통구 매영로310번길 27, 644동 80
 4호 (영통동, 신나무실6단지아파트)
 강병우
 경북 포항시 남구 지곡로 155, 4동 902호 (지곡동, 교수아파트)
 (74) 대리인
 특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 **고상 반응을 이용한 리튬 이차전지의 양극 활물질용 불소 화합물의 제조방법, 양극 및 이 양극을 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

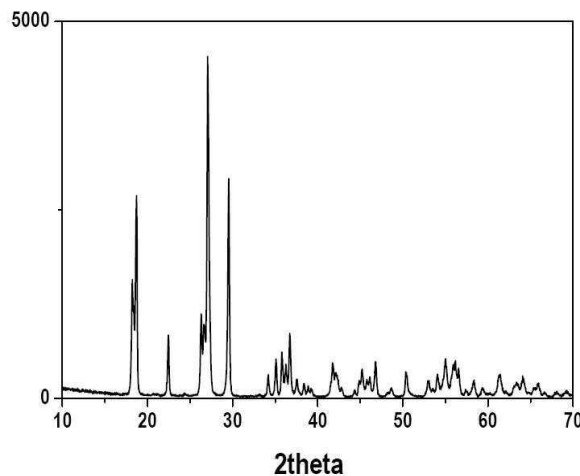
본 발명은 하나의 고상 반응을 통해 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용할 수 있는 고순도의 불소 화합물을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 방법은, 리튬 전구체, 금속 전구체, 인산염 전구체 및 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 전구체 혼합물을 가열하여 하기 화학식의 불소 화합물을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[화학식]

$LiM_xPO_4F_y$ (여기서, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, M은 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 중에서 선택된 1종 이상임)

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

1회의 고상 합성 반응을 통해, 하기 화학식의 화합물을 제조하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조 방법으로,

상기 고상 합성 반응은, 리튬 전구체, 금속 전구체, 인산염 전구체 및 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 전구체 혼합물을 가열하여 이루어지는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

[화학식]

$LiM_xPO_4F_y$ (여기서, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, M은 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 중에서 선택된 1종 이상임)

청구항 2

1회의 고상 합성 반응을 통해, 하기 화학식의 화합물을 제조하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조 방법으로,

상기 고상 합성 반응은, LiF, 금속 전구체, 인산염 전구체 및 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 전구체 혼합물을 가열하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

[화학식]

$LiM_xPO_4F_y$ (여기서, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, M은 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 중에서 선택된 1종 이상임)

청구항 3

1회의 고상 합성 반응을 통해, 하기 화학식의 화합물을 제조하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조 방법으로,

상기 고상 합성 반응은, Li_2CO_3 , 금속 전구체, 인산염 전구체 및 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 전구체 혼합물을 가열하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

[화학식]

$LiM_xPO_4F_y$ (여기서, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, M은 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 중에서 선택된 1종 이상임)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불소 화합물의 제조과정에서 탄소가 생성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전구체 혼합물에는 상기 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물이, 리튬 전구체, 금속 전구체 및 인산염 전구체의 총량 합에 대해 10~200% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 전구체 혼합물에는 상기 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물이, LiF, 금속 전구체 및 인산염 전구체의 중량 합에 대해 10~200% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

상기 전구체 혼합물에는 상기 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물이, Li_2CO_3 , 금속 전구체 및 인산염 전구체의 중량 합에 대해 10~200% 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불소를 포함하는 유기화합물은, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불소를 포함하는 암모늄 화합물은, 플루오르화암모늄(NH_4F)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 혼합물의 가열온도는 500 ~ 750℃인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 전구체는 V_2O_5 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불소 화합물은 $LiVPO_4F$, $LiV_{0.9}Mn_{0.1}PO_4F$, 또는 $LiV_{0.9}Fe_{0.1}PO_4F$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 양극재용 불소화합물과, 바인더 및 전도성 분말을 포함하는 양극.

청구항 14

제 13 항에 기재된 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

명세서

기술분야

본 발명은 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용할 수 있는 불소 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적

[0001]

으로는 하나의 공정으로 이루어진 고상 반응을 통해 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용할 수 있는 불소 화합물을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 양극재는 리튬 이온전지의 특성을 결정하는 중요한 요소이기 때문에, 리튬 이온전지의 출력과 용량을 향상시키기 위하여, 고폠평셀, 고용량 양극재를 개발하기 위한 많은 연구가 행해져 왔다.
- [0003] 붕소화합물(LiMBO₃), 실리케이트(Li₂MSiO₄), 인산화합물(Li₂MP₂O₇) 및 불화인산염(LiMPO₄F)과 같은 새로운 폴리이온계가 연구자들로부터 관심을 받아왔는데, 이는 폴리이온의 전자 효과를 통한 3d 금속 Mⁿ⁺/M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺의 산화환원쌍의 처리를 통해 개방 전압을 증가시킬 수 있는 여지가 많기 때문이며, 특히, LiMPO₄F, LiMSO₄F와 같은 불소 화합물에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.
- [0004] 상기 LiMPO₄F의 대표적 물질로는, 산화환원(V³⁺/V⁴⁺) 포텐셜이 약 4.2V를 나타내고, 이론 용량은 156mAh/g이며, 열적 안정성은 현재 상용되고 있는 양극재에 비해 양호하여 특성이 우수한 LiVPO₄F가 있다.
- [0005] 그런데, 불소는 쉽게 증발하거나 강하게 결합하여 깨어지지 않는 LiF 결합을 형성하기 때문에 불소 화합물은 합성하기가 용이하지 않은데, 이제까지는 주로 용매열합성법(solvothermal method) 또는 이온액상법(ionic liquid method)을 통해 불소 화합물을 합성하는 연구가 수행되어 왔으나, 이들 방법은 제조비용이 매우 높아 상용화가 어렵다는 문제점이 있다.
- [0006] 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로, 미국등록특허공보 제6,387,568B1호에는 탄소열반응(carbon thermal reaction)을 이용하여 불소 화합물을 합성하는 방법이 제안되어 있다. 이 방법은 탄소 산화를 이용하여 먼저 VPO₄를 합성한 후, 합성된 VPO₄와 LiF를 고온에서 반응시켜 LiVPO₄F를 합성하는 2단계의 반응으로 합성을 수행하며, 고온 반응 후에는 불순물 상(phase)이 형성되지 않도록 급랭시키는 공정을 수행한다. 이 방법은 종래 합성법의 문제점을 상당 부분 해결할 수는 있으나, 합성이 2단계의 반응으로 이루어져 여전히 공정비용의 측면에서 개선의 여지가 있고, 무엇보다도 고순도 불소 화합물을 합성하는데 한계가 있다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 연구개발된 것으로서, 단일한 고상 반응을 통해 고순도의 불소 화합물을 합성할 수 있어, 리튬 이온전지의 양극재로 사용될 수 있는 불소 화합물을 저비용으로 대량 생산할 수 있는 방법을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 리튬 전구체, 금속 전구체, 인산염 전구체 및 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 전구체 혼합물을 가열하여 하기 화학식의 불소 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재용 불소 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0009] [화학식]
- [0010] LiM_xPO₄F_y (여기서, 0 < x ≤ 1, 0 < y ≤ 1, M은 Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Nb, Mo 중에서 선택된 1종 이상임)
- [0011] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 리튬 전구체는, LiF 또는 Li₂CO₃ 일 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 불소 화합물의 제조과정에서 탄소가 생성될 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 전구체 혼합물에는 상기 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포

함하는 암모늄 화합물이, 리튬 전구체, 금속 전구체 및 인산염 전구체의 중량 합에 대해 10~200% 포함될 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 전구체 혼합물에는 상기 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물이, 리튬 전구체, 금속 전구체 및 인산염 전구체의 중량 합에 대해 10~200% 포함될 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 불소를 포함하는 유기화합물은, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF)일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 불소를 포함하는 암모늄 화합물은, 플루오르화암모늄(NH₄F)일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 전구체 혼합물의 가열온도는 500 ~ 750°C 일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 금속 전구체는 V₂O₅, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MnO₂, Mn₂O₃, TiO₂, Ti₂O₃, Cr₂O₃, CrO₃, CoO, Nb₂O₅, Mo₂O₃, Co₃O₄, 또는 CrO₃ 일 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 불소 화합물은 LiVPO₄F, LiV_{0.9}Mn_{0.1}PO₄F, 또는 LiV_{0.9}Fe_{0.1}PO₄F 일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 전술한 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 양극재용 불소화합물과, 바인더 및 전도성 분말을 포함하는 양극을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 종래 LiVPO₄F의 합성에 사용해 온 전구체인 LiF, V₂O₅ 및 NH₄H₂PO₄를 사용하되 여기에 추가로 합성될 물질의 조성에 영향을 주지 않으면서 고상 반응에서 손실되는 불소를 공급해주는 역할을 하는 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물을 전구체에 추가로 포함한 후, 한 번의 고상 반응을 통해, 고순도의 LiVPO₄F를 제조할 수 있게 된다.

[0023] 이를 통해, 우수한 특성을 갖는 불소 화합물을 저비용으로 대량생산할 수 있어, 본 발명은 불소 화합물을 포함하는 리튬 이차전지의 상용화에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 LiVPO₄F의 XRD 패턴이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 LiVPO₄F의 XRD 패턴이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조한 LiVPO₄F의 XRD 패턴이다.

도 4는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조한 LiVPO₄F의 XRD 패턴이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 LiVPO₄F의 전기화학적 거동을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 기초로 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0026] 또한 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자들은 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기

제된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있으며 본 발명의 범위가 다음에 기술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [0027] LiMPO_4F 와 같은 불소 화합물을 저비용으로 대량생산이 가능한 고상 반응을 통해 합성할 경우, 전구체로 사용되는 LiF 의 결합력이 커서 LiF 가 잘 분해되지 않는 문제점과, LiF 의 분해에 의해 생성된 F 가 쉽게 증발해 버려 불소의 손실로 인해 고순도의 불소 화합물을 제조하기 어려운 문제점이 있다.
- [0028] 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 연구개발한 결과, LiMPO_4F 와 같은 불소 화합물을 합성함에 있어서, 전구체로서 LiF , 금속 전구체 및 인산염 전구체에 더하여, 합성될 물질의 조성에 영향을 미치지 않으면서 합성 과정에서 손실되는 불소를 보충해줄 수 있는 불소 소스(Flourine source)를 여분으로 추가하여 고상 반응을 수행할 경우, 단일 반응 공정을 통해서도 고순도의 불소 화합물을 얻을 수 있음을 밝혀내어, 본 발명에 이르게 되었다.
- [0029] 본 발명에 따른 불소 화합물 합성 방법은, LiF , 금속 전구체, 인산염 전구체 및 불소를 포함하는 유기화합물 또는 불소를 포함하는 암모늄 화합물 중에서 선택된 1종 이상으로 이루어진 전구체를 가열하여 하기 화학식의 불소 화합물을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] [화학식]
- [0031] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4\text{F}_z$ (여기서, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, M 은 Mn , V , Cr , Ti , Fe , Co , Ni , Nb , Mo 중에서 선택된 1종 이상임)
- [0032] 상기 금속 전구체는 상기 화학식 조성물에 금속 성분을 제공하는 것으로, Mn , V , Cr , Ti , Fe , Co , Ni , Nb 및 Mo 를 포함하는 물질로 가열을 통해 상기 물질의 합성이 가능한 것이면 어느 것이나 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 산질화물 등이 사용될 수 있다.
- [0033] 상기 인산염 전구체는 상기 화학식 조성물에 인산염 성분을 제공하는 것으로, 가열을 통해 상기 화학식 물질의 합성이 가능한 것이면 어느 것이나 사용될 수 있으며, 예를 들어 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 등이 사용될 수 있다.
- [0034] 상기 불소를 포함하는 유기화합물은 탄소와 수소를 포함하는 화합물로서, 고상 반응 온도에서 쉽게 분해되어 불소를 제공하면서 분해된 나머지 물질은 합성 반응에 관여하지 않고 쉽게 제거되는 성분으로 이루어진 것이면 어느 것이나 사용될 수 있다. 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF) 등이 사용될 수 있다.
- [0035] 상기 불소를 포함하는 암모늄 화합물은 상기 유기화합물과 마찬가지로 고상 반응 온도에서 쉽게 분해되어 불소를 제공하면서 분해된 나머지 물질은 합성 반응에 관여하지 않고 쉽게 제거되므로, 여분의 불소 첨가 성분으로 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 여분으로 첨가되는 유기화합물 또는 암모늄 화합물의 양은, 고순도 불소 화합물을 제조하는데 중요한 역할을 하는데, 첨가량은 LiF , Li_2CO_3 와 같은 리튬 전구체, 금속 전구체 및 인산염 전구체의 중량 합에 대해 10~200 중량% 범위로 하는 것이 바람직한데, 이는 암모늄 화합물 첨가량이 10중량% 미만일 경우, 여분으로 첨가되는 불소의 양이 충분하지 않아 불순물 상이 생성될 가능성이 높고, 200중량%를 초과할 경우 제조비용이 높아지기 때문이다. 10~30중량%의 범위를 유지하는 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 상기 전구체는 원료의 혼합공정, 건조공정 및 펠렛화 공정을 포함하는 전처리 공정을 통해 준비될 수 있다.
- [0038] 상기 원료의 혼합공정은 아세톤과 같은 용매에 LiF , 금속전구체, 인산염전구체, 불소함유 유기화합물 또는 불소함유 암모늄화합물을 투입한 후, 볼밀을 이용하여 혼합할 수 있다. 상기 볼밀의 시간은 1시간 ~ 24시간 정도 수행하는 것이 바람직한데, 1시간 미만일 경우 투입된 전구체의 용해, 분쇄 또는 혼합에 충분하지 않고, 24시간을 초과할 경우 혼합 효과는 포화됨에 비해 공정시간의 연장으로 경제적으로 불리하기 때문이다. 본 발명에서 용매로는 아세톤이나 물과 같은 용매를 사용하고 있으나, 상기 전구체를 적절하게 혼합하고 후속 공정에 영향을 미치지 않는 물질이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 또한, 준비된 전구체가 볼 밀링을 수행하지 않아도 균일한 혼합물을 제조할 수 있다면 단순한 스테어링(stirring) 과정을 통해서도 수행될 수 있다.
- [0039] 상기 건조공정은 혼합공정을 통해 혼합된 전구체를 소정온도로 가열하여 용매를 제거하는 공정이다. 건조공정은 핫플레이트와 같은 장비를 사용하여 용매를 포함하는 혼합물을 50 ~ 100℃로 가열하는 것이 바람직한데, 이는 50℃ 미만일 경우 건조시간이 지나치게 길어지고, 100℃를 초과할 경우 물질이 반응하여 타 상이 형성될 수

있기 때문이다.

- [0040] 상기 펠렛화 공정은 후속되는 합성 공정에서 분해되는 기체 성분이 쉽게 배출될 수 있도록 하여 합성이 용이해 지도록 하기 위한 것으로, 공지의 펠렛화 장치를 사용하여 펠렛을 만든다.
- [0041] 상기 고상 반응의 가열온도는 500℃ ~ 750℃가 바람직하데, 500℃ 미만일 경우 합성이 일어나기 어렵고, 750℃를 초과할 경우 불순물 상이 생성되기 쉽기 때문이며, 저온에서는 산소의 완전한 제거가 어려워 좋은 전기화학 특성을 갖는 물질의 합성하기 어려운 점을 고려할 때, 고상 반응의 가열온도는 700 ~ 750℃가 보다 바람직하다.
- [0042] 또한, 상기 고상 반응의 가열시간은 1 ~ 2 시간이 바람직하데, 가열시간이 1 시간 미만일 경우 합성 반응이 일어나는데 충분하지 않으며, 2 시간을 초과할 경우 경제적으로 불리할 뿐 아니라 불순물 상이 합성될 수 있기 때문이다.
- [0043] [실시예 1]
- [0044] 본 발명의 실시예 1에서는 다음과 같은 방법으로 LiVPO_4F 를 합성하였다.
- [0045] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, LiF 분말(알파 에이사, 순도 98.5% 이상)과 V_2O_5 분말(시그마 알드리치, 순도 98%) 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (준세이, 순도 99%)과 함께 추가적인 불소원으로 PTFE(시그마 알드리치, 입경 1 μm 정도)를 다음과 같이 준비하였다.
- [0046] $\text{LiF} + 0.5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 15\text{중량\% PTFE}$
- [0047] (여기서, PTFE의 첨가량은 타 전구체(LiF, V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 중량 합 의 15%임)
- [0048] 구체적으로, 준비한 각 물질의 중량은, LiF 1.054g, V_2O_5 3.7118g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4.6584g, 그리고 PTFE 1.4136g 이다.
- [0049] 이와 같이 준비한 전구체를 아세톤 용매에 투입한 후, 약 12시간 동안 볼 밀링을 수행하여 PTFE를 용해시키고 전구체 중 응집된 분말은 해체하면서 균일하게 혼합된 혼합물을 제조하였다. 볼 밀링에는 직경 3.5mm 및 10mm 의 지르코니아 볼을 사용하였다.
- [0050] 볼 밀링을 통해 분말을 혼합한 후에는, 핫플레이트를 사용하여 상기 혼합물을 대기중 85℃의 온도로 건조하였고, 건조된 혼합물을 디스크형 몰드를 사용하여 펠렛(pellet)으로 만들었다.
- [0051] 이와 같이 제조한 펠렛을 알루미늄 도가니에 장입하고 아르곤 가스 분위기 (분당 0.5mL 유량)하에서 700℃로 가열하였다. 이때 가열속도는 3.8℃/분이고 700℃에서의 가열시간은 1시간으로 하여 고상 반응이 일어나도록 하였다. 가열 후에는 상온에서 자연 냉각되도록 하였다.
- [0052] 이상과 같은 방법을 통해 수득한 분말을 XRD를 이용하여 분석하였으며, 도 1은 그 결과를 나타낸 것이다. 도 1에서 확인되는 바와 같이 본 발명의 실시예 1에 따라 수득한 분말은 LiVPO_4F 의 XRD 패턴을 나타내었다.
- [0053] [실시예 2]
- [0054] 본 발명의 실시예 2에서는 다음과 같은 방법으로 LiVPO_4F 를 합성하였다.
- [0055] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, LiF 분말(알파 에이사, 순도 98.5% 이상) 과 V_2O_5 분말(시그마 알드리치, 순도 98%) 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (준세이, 순도 99%)와 추가적인 불소원으로 PTFE(시그마 알드리치, 입경 1 μm 정도)를 다음과 같이 준비하였다.
- [0056] $\text{LiF} + 0.5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 25\text{중량\% PTFE}$
- [0057] (여기서, PTFE의 첨가량은 타 전구체(LiF, V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 중량 합 의 25%임)
- [0058] 구체적으로, 준비한 각 물질의 중량은, LiF 1.054g, V_2O_5 3.7118g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4.6584g, 그리고 PTFE 2.3560g

이다. 이후의 합성 공정은 실시예 1과 동일하게 수행하여 LiVPO_4F 를 합성하였다. 즉, PTFE의 첨가량을 실시예 1에 비해 10중량% 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성을 수행하였다.

[0059] 도 2는 실시예 2에 따라 합성한 물질에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 2로부터, 실시예 2에 따라 합성한 물질도 LiVPO_4F 임이 확인되었다.

[0060] [실시예 3]

[0061] 본 발명의 실시예 3에서는 다음과 같은 방법으로 LiVPO_4F 를 합성하였다.

[0062] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, LiF 분말(알파 에이사, 순도 98.5% 이상) 과 V_2O_5 분말(시그마 알드리치, 순도 98%) 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (준세이, 순도 99%)와 추가적인 불소원으로 NH_4F (시그마 알드리치, 순도 98%)를 다음과 같이 준비하였다.

[0063] $\text{LiF} + 0.5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 8\text{NH}_4\text{F}$

[0064] (여기서, NH_4F 의 첨가량은 타 전구체(LiF , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 중량 합 의 약 128% 임)

[0065] 구체적으로, 준비한 각 물질의 중량은, LiF 1.054g, V_2O_5 3.7118g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4.6584g, 그리고 NH_4F 12.094g 이다. 이후의 합성 공정은 실시예 1과 동일하게 수행하여 LiVPO_4F 를 합성하였다. 즉, 추가적인 불소원을 NH_4F 를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성을 수행하였다.

[0066] 도 3은 실시예 3에 따라 합성한 물질에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 3으로부터, 실시예 3에 따라 합성한 물질도 LiVPO_4F 임이 확인되었다.

[0067] [실시예 4]

[0068] 본 발명의 실시예 4에서는 다음과 같은 방법으로 LiVPO_4F 를 합성하였다.

[0069] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, LiF 분말(알파 에이사, 순도 98.5% 이상) 과 V_2O_5 분말(시그마 알드리치, 순도 98%) 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (준세이, 순도 99%)와 추가적인 불소원으로 PVDF를 다음과 같이 준비하였다.

[0070] $\text{LiF} + 0.5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 25\text{중량\% PVDF}$

[0071] (여기서, PVDF의 첨가량은 타 전구체(LiF , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 중량 합 의 25%임)

[0072] 구체적으로, 준비한 각 물질의 중량은, LiF 1.054g, V_2O_5 3.7118g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4.6584g, 그리고 PVDF 2.3560g 이다.

[0073] 이와 같이 준비한 전구체를 아세톤 용매에 투입한 후, 약 12시간 동안 볼 밀링을 수행하여 PTFE를 용해시키고 전구체 중 응집된 분말은 해체하면서 균일하게 혼합된 혼합물을 제조하였다. 볼 밀링에는 직경 3.5mm 및 10mm 의 지르코니아 볼을 사용하였다.

[0074] 볼 밀링을 통해 분말을 혼합한 후에는, 핫플레이트를 사용하여 상기 혼합물을 대기중 85℃의 온도로 건조하였고, 건조된 혼합물을 디스크형 몰드를 사용하여 펠렛(pellet)으로 만들었다.

[0075] 이와 같이 제조한 펠렛을 알루미늄 도가니에 장입하고 아르곤 가스 분위기 (분당 0.5mL 유량)하에서 550℃로 가열하였다. 이때 가열속도는 3.8℃/분이고 550℃에서의 가열시간은 1시간으로 하여 고상 반응이 일어나도록 하였다. 가열 후에는 상온에서 자연냉각되도록 하였다.

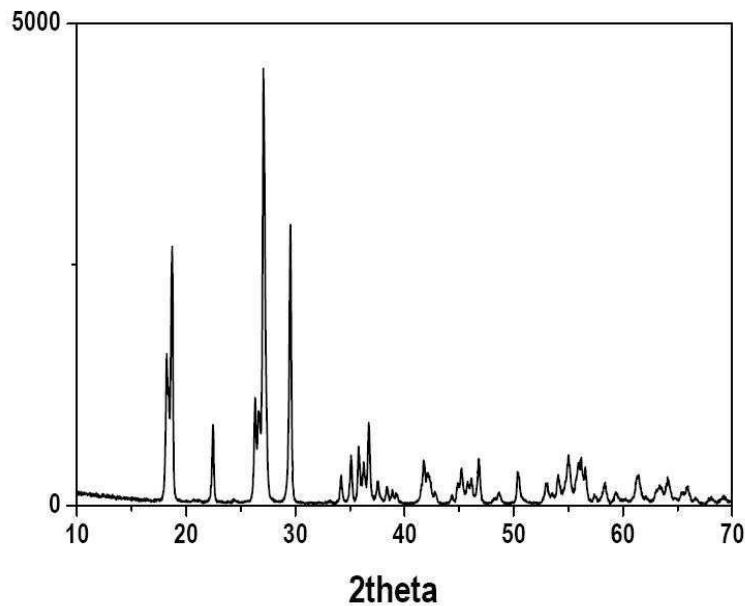
[0076] 이상과 같은 방법을 통해 수득한 분말을 XRD를 이용하여 분석하였으며, 도 4는 그 결과를 나타낸 것이다. 도 4에서 확인되는 바와 같이 본 발명의 실시예 4에 따라 수득한 분말은 LiVPO_4F 의 XRD 패턴을 나타내었다.

- [0077] [실시예 5]
- [0078] 본 발명의 실시예 5에서는 다음과 같은 방법으로 LiVPO_4F 를 합성하였다.
- [0079] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, LiF 분말(알파 에이사, 순도 98.5% 이상)과 V_2O_5 분말(시그마 알드리치, 순도 98%) 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (준세이, 순도 99%)과 함께 추가적인 불소원으로 PTFE(시그마 알드리치, 입경 $1\mu\text{m}$ 정도)를 다음과 같이 준비하였다.
- [0080] $\text{LiF} + 0.5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 15\text{중량\% PTFE}$
- [0081] (여기서, PTFE의 첨가량은 타 전구체(LiF , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 중량 합 의 15%임)
- [0082] 구체적으로, 준비한 각 물질의 중량은, LiF 1.054g, V_2O_5 3.7118g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4.6584g, 그리고 PTFE 1.4136g 이다.
- [0083] 이와 같이 준비한 전구체를 물 용매에 투입한 후, 약 12시간 동안 볼 밀링을 수행하여 전구체 중 응집된 분말은 해체하면서 균일하게 혼합된 혼합물을 제조하였다. 볼 밀링에는 직경 3.5mm 및 10mm의 지르코니아 볼을 사용하였다.
- [0084] 볼 밀링을 통해 분말을 혼합한 후에는, 핫플레이트를 사용하여 상기 혼합물을 대기중 85℃의 온도로 건조하였고, 건조된 혼합물을 디스크형 몰드를 사용하여 펠렛(pellet)으로 만들었다.
- [0085] 이와 같이 제조한 펠렛을 알루미늄 도가니에 장입하고 아르곤 가스 분위기 (분당 0.5mL 유량)하에서 700℃로 가열하였다. 이때 가열속도는 3.8℃/분이고 700℃에서의 가열시간은 1시간으로 하여 고상 반응이 일어나도록 하였다. 가열 후에는 상온에서 자연 냉각되도록 하였다.
- [0086] [실시예 6]
- [0087] 본 발명의 실시예 6에서는 다음과 같은 방법으로 LiVPO_4F 를 합성하였다.
- [0088] 먼저 고상반응을 위한 전구체로는, LiF 분말(알파 에이사, 순도 98.5% 이상)과 V_2O_5 분말(시그마 알드리치, 순도 98%) 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (준세이, 순도 99%)과 함께 추가적인 불소원으로 PTFE(시그마 알드리치, 입경 $1\mu\text{m}$ 정도)를 다음과 같이 준비하였다.
- [0089] $\text{LiF} + 0.5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 15\text{중량\% PTFE} + 20\text{ wt\% excess carbon}$
- [0090] (여기서, PTFE의 첨가량은 타 전구체(LiF , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 중량 합 의 15%임)
- [0091] 구체적으로, 준비한 각 물질의 중량은, LiF 1.054g, V_2O_5 3.7118g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 4.6584g, PTFE 1.4136g 그리고 super P 2.3560g 이다.
- [0092] 이와 같이 준비한 전구체를 아세톤 용매에 투입한 후, 약 12시간 동안 볼 밀링을 수행하여 PTFE를 용해시키고 전구체 중 응집된 분말은 해체하면서 균일하게 혼합된 혼합물을 제조하였다. 볼 밀링에는 직경 3.5mm 및 10mm의 지르코니아 볼을 사용하였다.
- [0093] 볼 밀링을 통해 분말을 혼합한 후에는, 핫플레이트를 사용하여 상기 혼합물을 대기중 85℃의 온도로 건조하였고, 건조된 혼합물을 디스크형 몰드를 사용하여 펠렛(pellet)으로 만들었다.
- [0094] 이와 같이 제조한 펠렛을 알루미늄 도가니에 장입하고 아르곤 가스 분위기 (분당 0.5mL 유량)하에서 700℃로 가열하였다. 이때 가열속도는 3.8℃/분이고 700℃에서의 가열시간은 1시간으로 하여 고상 반응이 일어나도록 하였다. 가열 후에는 상온에서 자연 냉각되도록 하였다.
- [0095] 이 방법을 이용할 경우 전극을 제조할 때 추가적인 탄소를 따로 넣지 않는다.
- [0096] 충방전 특성 평가 결과

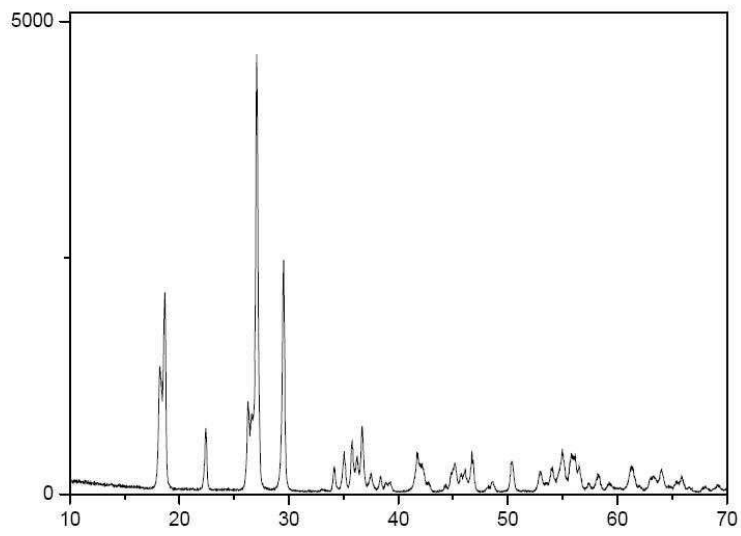
- [0097] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 LiVPO_4F 의 충,방전 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [0098] 전기화학적 거동을 평가하기 위해, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 LiVPO_4F 물질을 사용하여 전극 (electrode)을 만들어 전기화학시험을 실시하였다.
- [0099] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 활물질 LiVPO_4F 80중량%, 탄소 분말로 상품명 super P 15중량% 그리고 바인더로 PTFE 5중량%를 막자사발에 넣고 20 ~ 30분 동안 잘 혼합하고, 밀대로 미는 과정을 반복한 후에 8mm 펀치로 찍어내어 2 ~ 5mg의 양극을 만들었으며, 이 과정은 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 실시하였다.
- [0100] 이와 같이 제조한 양극을 사용하여 셀 조립을 하였는데, 셀 조립 시 세퍼레이터는 wellcos 2400를 약 13mm로 잘라 사용하였으며, 전해질은 EC/DMC(1:1중량비) 유기용매 중 1M LiPF_6 를 사용하였고, 음극은 리튬메탈을 사용하였다.
- [0101] 이와 같이 제조한 셀의 전기화학적 거동은 상온에서 측정되었다. 측정장비는 maccor series 4000을 이용하였고, 측정 시에는 3V부터 4.5V까지 충전부터 시작하였으며 전류는 C/5 rate 크기를 가하여 측정하였다. 그 결과, 도 5에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 활물질을 이용한 전지는 이론용량의 80% 정도의 퍼포먼스를 나타내었다.

도면

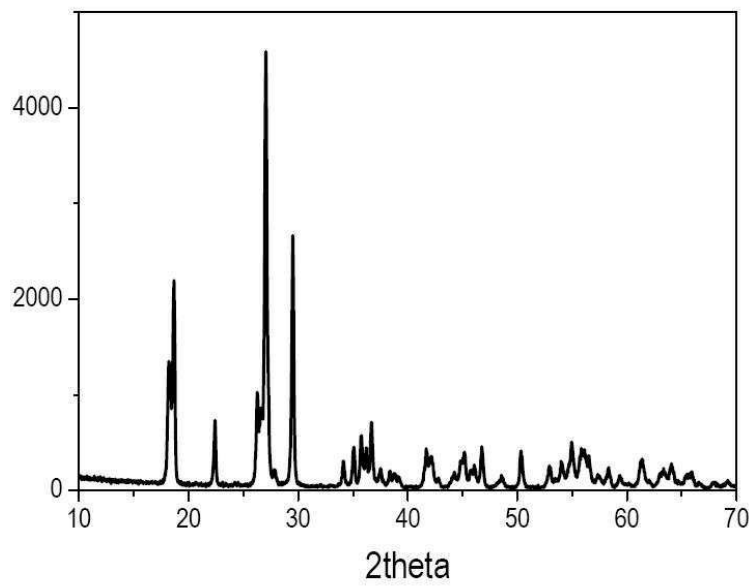
도면1



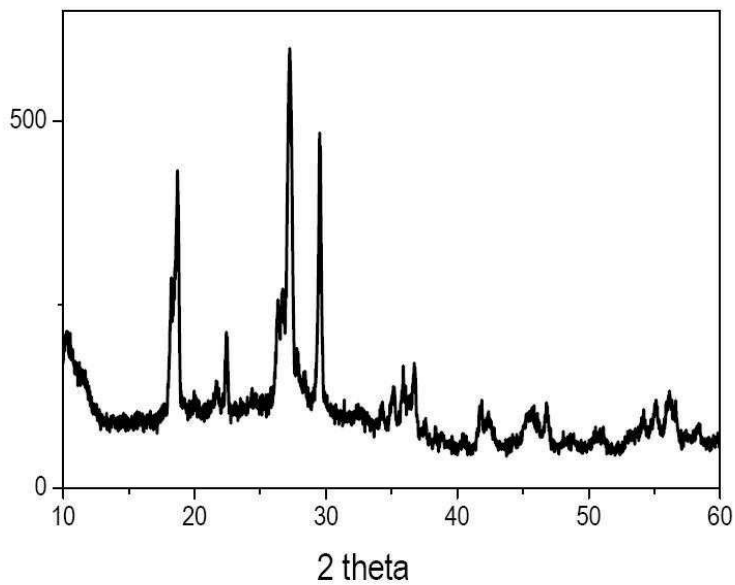
도면2



도면3



도면4



도면5

