



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월21일
(11) 등록번호 10-1236436
(24) 등록일자 2013년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $HO1M\ 4/48$ (2010.01) $HO1M\ 4/62$ (2006.01)
 $HO1B\ 1/04$ (2006.01) $HO1M\ 10/0525$ (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0095531
 (22) 출원일자 2010년09월30일
 심사청구일자 2010년09월30일
 (65) 공개번호 10-2012-0033811
 (43) 공개일자 2012년04월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010108603 A
 KR1020080092759 A

(73) 특허권자
 주식회사 모간
 대구광역시 달성군 논공읍 논공중앙로46길 27
 (72) 발명자
 김형선
 서울특별시 강서구 양천로14길 118, 우림3차 아파트 101동 701호 (방화동)
 조병원
 서울특별시 서대문구 수색로6길 43, 104동 1504호 (남가좌동, 래미안남가좌2차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 18 항

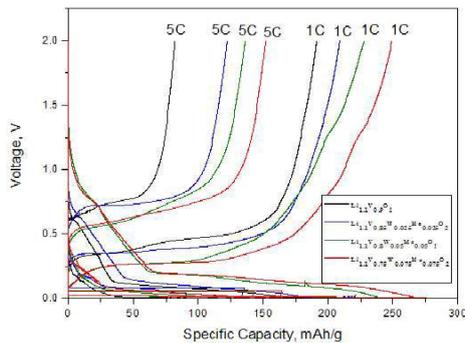
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 고출력 음극소재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 카보네이트(Li_2CO_3), 바나듐 산화물(V_2O_3), 텅스텐 산화물(WO_2) 및 몰리브덴 산화물 (MoO_2)의 전구체 입자들을 혼합하고 이를 90mol%의 질소가스와 10mol%의 수소가스로 구성된 혼합 가스상에서 고상 반응(Solid-State Reaction)에 의해 열분해하는 방법으로 합성하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 초기의 비가역용량과 계속되는 충/방전 반응에 의한 부피변화가 작기 때문에 고출력, 고용량, 고율 충/방전 특성을 가지며 사이클 성능이 향상되는 리튬이차전지용 음극소재를 제공한다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

정지권

충청북도 청주시 흥덕구 모충로104번길 25, 삼호
아파트 202동 604호 (모충동)

이형동

대구광역시 달서구 상화로8길 23, 삼성래미안1차아
파트 108동 302호 (대곡동)

윤재돈

대구광역시 달서구 학산로2길 24, 청구아파트 103
동 502호 (월성동)

박성훈

서울특별시 서초구 효령로 164, 7동 201호 (
방배동, 신동아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10032242

부처명 지식경제부

연구사업명 지식경제기술혁신사업 [전자정보디바이스 산업원천기술개발사업(반도체)]

연구과제명 디지털융합기기용 5Ah급 고안전성 리튬2차전지 기술개발

주관기관 한국전지연구조합

연구기간 2008.12.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

$\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9-2x}(\text{W})_x(\text{Mo})_x\text{O}_2$ ($x=0.01\sim 0.09$)의 혼합비를 가지는 리튬이차전지용 고출력 음극소재.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

평균입경이 $100\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

흑연이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재.

청구항 5

제1항의 음극소재의 음극을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 6

제4항의 음극소재의 음극을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 7

리튬 카보네이트(Li_2CO_3), 바나듐 산화물(V_2O_5), 금속성분1(M1), 금속성분2(M2)를 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9-2x}(\text{M1})_x(\text{M2})_x\text{O}_2$ ($x=0.01\sim 0.09$)의 비율[위에서 금속성분1(M1), 금속성분2(M2)는 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 티타늄, 구리, 크롬, 망간, 주석, 인듐, 아연, 갈륨, 게르마늄, 지르코늄, 몰리브덴, 안티몬, 텅스텐 중에서 선택되는 서로 다른 2개의 금속성분임]로 혼합하는 단계;

혼합된 전구체의 평균입경이 $100\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$ 이 되도록 1시간 동안 $200\sim 300\text{rpm}$ 으로 밀링하는 단계;

밀링된 전구체를 관형로에 장입시켜 비활성가스와 수소가스가 혼합된 가스상에서 $400\sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도로 5~20 시간 동안 열처리하는 단계; 및

열처리된 전구체를 냉각하고 분쇄한 후 200~270 메쉬의 체로 거르는 단계; 를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 금속성분1(M1), 금속성분2(M2)는 각각 W와 MO인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조 방법.

청구항 10

제7항 또는 제9항에 있어서,

상기 열처리 단계는 1차로 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 의 온도에서 6시간 진행하고, 2차로 1100°C 까지 $5^\circ/\text{분}$ 의 속도로 온도를 올

리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법.

청구항 11

제7항 또는 제9항에 있어서,

상기 열처리 단계에 앞서서 관형로에 90mol%의 비활성가스와 10mol%의 수소가스로 이루어진 혼합가스를 미리 1시간 이상 주입하여 비활성 분위기를 조성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법.

청구항 12

제7항 또는 제9항에 있어서,

상기 밀링 단계에서 흑연을 혼합하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 비활성가스는 질소와 아르곤 중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법.

청구항 14

제7항 또는 제9항의 방법에 의해 제조된 음극소재를 이용한 리튬이차전지용 음극의 제조에 있어서,

음극소재 80~90중량%, 결합제 5~10중량%, 도전재 5~10중량%를 혼합하는 단계;

이 혼합물에 그 중량의 1~2배의 NMP 유기용매를 첨가하여 1000~3000cP의 점도를 갖는 슬러리를 제조하는 단계;

제조된 슬러리를 혼합기에서 1000~3000rpm으로 30분 동안 회전시켜 교반하는 단계; 및

교반된 슬러리를 5~15 μm 두께의 구리박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 30~200 μm 두께로 도포하고 이를 70~90℃의 온도에서 건조하는 단계; 를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 혼합물의 혼합비율이 음극소재 90중량%, 결합제 5중량%, 도전재 5중량%인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 결합제는 N-메틸-피리돈(NMP) 유기용매에 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 5중량% 포함시킨 용액인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 도전재는 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 도전재는 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극 제조방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 결합제는 N-메틸-피리돈(NMP) 유기용매에 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 5중량% 포함시킨 용액인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극 제조방법.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 도전제는 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 음극소재, 음극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬이차전지용 삼성분계 고출력 음극소재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래의 리튬이차전지용 산화물계 음극소재는 전구체인 리튬 카보네이트(Li₂CO₃)와 바나듐 산화물(V₂O₅) 등의 전구체를 이용하여 순수한 질소분위기 하에서 열분해하는 방법으로 제조하였다.

[0003] 이러한 리튬이차전지용 리튬/바나듐 산화물계 음극소재에 관한 종래의 기술은, Li₂CO₃, V₂O₅ 등의 전구체와 (COOH)₂ 등의 유기산을 혼합하여 소성하는 방법(특허출원번호 10-2007-0120974, (주)삼성 에스디아이), LiNiVO₄, LiMnVO₄ 등의 결정형 바나듐을 이용한 음극소재 제조방법(특허출원번호 10-2004-0056699, 한국전기연구원), Li_{0.1-2.5}M_{0-0.5}V_{0.5-1.5}O_{2-2.5}이며 M은 Al, Cr, Mo, Ti, W 및 Zr로 구성된 음극소재(특허번호 10-056537, (주)삼성 에스디아이), Li_aMg_bVO_c(0.05<=a<=3, 0.12<=b<=2, 2<=c-a-2b<=5)로 구성된 음극소재(일본공개 특허번호: 2002-216753, 스미토모), 리튬염, 바나듐염 등을 이용한 졸-겔 법에 의한 리튬바나듐 산화물계 음극소재 제조방법(특허출원번호 10-2007-0037983 ~ 0037988, (주)삼성 에스디아이), 리튬염, 바나듐염, 첨가물염 등의 수열용매와 혼합하여 활물질 전구체를 제조하는 방법 및 이를 환원하소하여 음극소재를 제조하는 방법(특허출원번호 10-2007-0073377, (주)삼성 에스디아이), Li_aMg_bVO_c (0.05<=a<=3, 0.12<=b<=2, 2<=c-a-2b<=5) 형태의 음극소재 혹은 Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_{1.9} 산화물을 포함하는 리튬바나듐 산화물계 음극소재 제조방법(미국특허 출원번호 2008/0241688), Li₂CO₃, V₂O₅ 등의 전구체와 ((COOH)₂) 유기산 전구체를 혼합하여 리튬바나듐 산화물계 음극소재를 제조하는 방법(미국특허 출원번호 2008/0182171), Li_{1.1}Ti_{0.1}V_{0.9}O₂ 리튬바나듐 산화물 음극소재 표면에 SiO₂ 등의 무기 산화물을 피복하는 표면처리 방법에 의한 제조방법(미국특허 출원번호 2008/0118840), 리튬바나듐 산화물과 ZrO₂, Y₂O₃ 등의 첨가제와 혼합하여 음극소재를 제조하는 방법(특허출원번호 10-2007-0120978, (주)삼성 에스디아이), 리튬바나듐 산화물에 탄소계 물질을 피복하는 표면처리 방법에 의한 제조방법(특허번호 10-08056123, (주)삼성 에스디아이) 등이 공지되어 있다.

[0004] 그러나 이들 방법을 통해 제조된 종래의 음극소재들은 대체로 제조과정 중에서 Li₃VO₄ 등의 불순물의 생성이 많고 바나듐의 산화수를 조절하기가 용이하지 않은 문제점이 있었다.

[0005] 따라서 그로 인한 초기 충/방전 용량 및 효율이 낮고 사이클 성능이 감소되는 경향이 있기 때문에 이를 개선하기 위한 연구가 진행 중에 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 위와 같은 종래의 리튬이차전지용 음극소재가 갖는 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 리튬/바나듐 산화물계 음극소재의 상용화에 가장 큰 문제점으로 작용하는 초기의 낮은 충/방전 효율과 출력 특성 및 사이클 성능을 향상시키고 불순물의 생성량을 낮춘 리튬이차전지용 고출력 음극소재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명은 또한 리튬이차전지용 음극소재를 제조함에 있어서, 리튬 카보네이트(Li₂CO₃), 바나듐 산화물(V₂O₃)과 밀도가 높고 친환경적인 텅스텐 산화물(WO₂), 몰리브덴 산화물(MoO₂)의 금속산화물 입자를 혼합하고 이를 아르곤, 질소 등의 비활성가스와 수소가스가 혼합된 분위기 하에서 고상법에 의해 열분해하는 방법을 포함하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명은 또한 기존의 카본계 음극소재, 전이 금속계 음극소재, 리튬/바나듐 산화물계 등의 음극소재에 비해 전극 합제밀도가 향상된 삼성분계 음극소재를 이용하여 고출력, 고용량, 장수명의 특성을 갖는 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 위와 같은 목적은, Li_{1.1}V_{0.9-2x}(M1)_x(M2)_xO₂(x=0.01~0.09)의 혼합비를 가지는 리튬이차전지용 고출력 음극소재를 제공함으로써 달성된다.

[0010] 본 발명에 의한 리튬이차전지용 음극소재의 제조에 있어서, 리튬 카보네이트(Li₂CO₃), 바나듐 산화물(V₂O₃), 금속성분1(M1), 금속성분2(M2)를 Li_{1.1}V_{0.9-2x}(M1)_x(M2)_xO₂(x=0.01~0.09)의 비율로 혼합하는 단계; 혼합된 전구체의 평균입경이 100nm~20μm이 되도록 1시간 동안 200~300rpm으로 밀링하는 단계; 밀링된 전구체를 관형로에 장입시켜 비활성가스와 수소가스가 혼합된 가스상에서 400~1300℃의 온도로 5~20 시간 동안 열처리하는 단계; 및 열처리된 전구체를 냉각하고 분쇄한 후 200~270 메쉬의 체로 거르는 단계; 를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법이 제공된다.

[0011] 위의 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법에 있어서, 열처리 단계는 1차로 450~550℃의 온도에서 6시간 진행하고, 2차로 1100℃까지 5℃/분의 속도로 온도를 올리면서 진행한다.

[0012] 위의 리튬이차전지용 고출력 음극소재 제조방법에 있어서, 열처리 단계에 앞서서 관형로에 90mol%의 비활성가스와 10mol%의 수소가스로 이루어진 혼합가스를 미리 1시간 이상 주입하여 비활성 분위기를 조성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에 의해 제조된 음극소재를 이용한 리튬이차전지용 음극의 제조는, 본 발명에 의한 음극소재 80~90중량%, 결합제 5~10중량%, 도전재 5~10중량%를 혼합하는 단계; 이 혼합물에 그 중량의 1~2배의 NMP 유기용매를 첨가하여 1000~3000cP의 점도를 갖는 슬러리를 제조하는 단계; 제조된 슬러리를 혼합기에서 1000~3000rpm으로 30분 동안 회전시켜 교반하는 단계; 및 교반된 슬러리를 5~15μm 두께의 구리박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 30~200μm 두께로 도포하고 이를 70~90℃의 온도에서 건조하는 단계; 를 포함하는 방법에 의해 이루어진다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의한 리튬이차전지용 음극소재는 전극 합제밀도가 향상되어 기존의 음극소재에 비해 고출력, 고용량, 장수명의 특성을 가지며, 특히 초기의 충/방전 효율과 출력 특성이 높고 사이클 성능이 향상되는 효과가 있다.

[0015] 또한, 본 발명에 의한 리튬이차전지용 음극소재 제조방법은 종래의 방법에 비해 불순물이 적고 친환경적인 간단한 제조공정으로 이루어지기 때문에 적은 비용으로 성능이 우수한 대량의 리튬이차전지용 음극소재를 생산할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예 1~3에 의해 제조된 삼성분계 음극소재와 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극소재의 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 그래프로 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 삼성분계 음극소재와 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극소재의 SEM(Scanning electron microscopy) 분석결과를 나타낸 사진이다.

도 3A, 3B 및 3C는 본 발명의 실시예 1~3에 의해 제조된 삼성분계 음극과 리튬/바나듐 산화물 음극으로 구성된 전지의 전위/전류 순환특성곡선을 나타낸 그림이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1~4에 의해 제조된 삼성분계 음극 및 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극과 리튬/산화물 음극으로 구성된 전지의 저율 충/방전 전압특성곡선을 나타낸 그림이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1~3에 의해 제조된 삼성분계 음극 및 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극으로 구성된 전지의 고율 충/방전 전압특성곡선을 나타낸 그림이다.

도 6은 본 발명의 실시예 5에 의해 제조된 삼성분계 산화물계와 흑연 소재를 이용한 복합체 음극을 사용한 전지의 싸이클 특성을 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명에 의한 음극소재는 $Li_{1.1}V_{0.9-2x}(M1)_x(M2)_xO_2$ 의 화학식으로 표시되며, 여기서 x의 값은 0.01~0.09이고, M1과 M2는 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 티타늄, 구리, 크롬, 망간, 주석, 인듐, 아연, 갈륨, 게르마늄, 지르코늄, 몰리브덴, 안티몬, 텅스텐 중에서 선택되는 서로 다른 2개의 금속성분을 나타낸다.
- [0018] 본 발명은 리튬카보네이트(Li_2CO_3), 바나듐산화물(V_2O_3), 텅스텐산화물(WO_2), 몰리브덴산화물(MoO_2) 등의 전구체 입자들을 다양한 화학양론비로 혼합하고 이를 아르곤, 질소 등의 비활성가스와 수소가스로 구성된 혼합가스를 이용하여 고온으로 열처리함으로써 $Li_{1.1}V_{0.9-2x}W_xMo_xO_2(x=0.01\sim 0.09)$ 의 화합물로 제조된 리튬이차전지용 음극소재를 제공한다.
- [0019] 이러한 리튬카보네이트, 바나듐 산화물, 텅스텐산화물, 몰리브덴 산화물 등의 입자를 화학양론적인 비율로 혼합한 후 이를 아르곤, 질소 등의 비활성가스와 수소가스로 구성된 혼합가스 분위기에서(아르곤과 질소는 각각 단독으로 수소가 혼합됨) 고온으로 열처리함으로써 제조된 리튬이차전지용 음극소재를 제조하는 방법 및 이 음극소재를 이용하여 리튬이차전지용 음극을 제조하는 방법에 대해 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0020] 먼저 리튬 카보네이트(Li_2CO_3), 바나듐 산화물(V_2O_3) 및 2종의 금속산화물의 전구체 입자를 $Li_{1.1}V_{0.9-2x}(M1)_x(M2)_xO_2$ 의 화학식(여기서 x의 값은 0.01~0.09이고, M1과 M2는 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 티타늄, 구리, 크롬, 망간, 주석, 인듐, 아연, 갈륨, 게르마늄, 지르코늄, 몰리브덴, 안티몬, 텅스텐 중에서 각각 선택된 금속 재료)으로 표시된 화학양론적인 비율로 혼합하고, 이를 볼밀에서 250rpm의 조건으로 1시간 동안 지르코니아볼을 이용하여 평균입경이 100nm~20 μm이 되도록 밀링하고, 밀링하여 혼합된 전구체를 알루미늄이나 도가니에 옮긴 후 지름 10cm의 관형로(tubular furnace)에 장입시키고 전구체 혼합물에 대하여 아르곤, 질소 등의 비활성가스와 수소가스로 구성된 혼합가스 분위기에서 고온으로 열처리한다.
- [0021] 이때, 관형로에는 열처리를 하기 전에 미리 1시간 동안 아르곤, 질소와 같은 90mol%의 비활성가스와 10mol%의 수소가스로 구성된 혼합가스를 주입함으로써 비활성 분위기를 조성한다.
- [0022] 이것은 비활성 분위기를 미리 조성하여 관형로에 남아있는 잔류 산소를 제거함으로써 열처리시 전구체의 산화를 방지하고 불순물의 생성을 방지하기 위함이다.
- [0023] 열처리 공정의 온도와 시간은 400~1,300℃, 5~20 시간으로 하며, 이는 바나듐의 산화수가 과도하게 변함으로써 발생하는 불순물의 생성을 방지하기 위한 온도 및 시간 조건이다.
- [0024] 이러한 열처리 공정은 우선 약 500℃에서 6시간 정도 열처리를 한 후, 이후에 5℃/분의 속도로 1,100℃까지 점차적으로 온도를 올리는 2단계 열 처리법이 바람직하다.
- [0025] 다음, 열처리된 전구체 혼합물을 냉각한 후 막자사발로 분쇄하고 200~270 메쉬(mesh)의 체로 걸러 크기가 균일화된 리튬이차전지용 음극소재를 제조한다.
- [0026] 그리고, 이러한 리튬이차전지용 음극소재에 결합제(binder)와 도전재를 혼합 교반시킨다. 이때 음극소재의 비율은 80~90중량%를 취하고, 결합제의 비율은 5~10중량%, 도전재의 비율은 5~10중량%로 하며, 가장 이상적인 혼합비율은 음극소재 90중량%, 결합제 5중량%, 도전재 5중량%이다.
- [0027] 결합제와 도전재는 2차전지에 통상적으로 사용되는 모든 물질이 사용될 수 있으며, 결합제는 유기용매인 N-메틸-피리돈(NMP)에 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)가 5중량%로 포함되어 있는 고분자 용액을 사용하고, 도전재는 카본 블랙(denka black)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0028] 이때 적절한 점도(viscosity), 즉 1,000~3,000 centi-poise의 점도를 갖는 슬러리를 제조하기 위해 순수한 NMP 유기용매를 혼합물 중량에 대하여 1~2배의 양을 첨가한다.
- [0029] 또한, 제조된 슬러리를 균질하게 혼합하기 위하여 혼합기(homogenizer)를 사용하여 1,000~3,000rpm의 회전속도로 30분간 고속 교반시키고, 균질화된 슬러리를 음극의 집전체로 사용되는 10 μm 두께의 구리박막(copper foil

1)에 닥터블레이드 방법을 이용하여 일정한 두께, 예컨대 30~200 μm 두께로 도포하고 이를 70~90°C의 온도에서 건조하여 리튬이차전지용 음극을 제조한다.

[0030] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예와 비교예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 아래 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 아래 실시예에서 M1은 텅스텐(W)을 선택하였고, M2는 몰리브덴(Mo)을 선택하였다.

실시예 1

[0032] 리튬 카보네이트(Li₂CO₃), 바나듐 산화물(V₂O₃), 텅스텐 산화물(WO₂), 몰리브덴 산화물(MoO₂)을 Li_{1.1}V_{0.85}W_{0.025}Mo_{0.025}O₂의 혼합비로 혼합하여 기계적 밀링을 실시하고, 이 혼합물을 도가니에 담아 관형로에 넣고 90mol%의 질소가스와 10mol%의 수소가스로 구성된 혼합가스 분위기에서 약 500°C의 온도로 6시간 동안 1차 열처리하여 자연적으로 냉각하고, 다시 같은 분위기에서 약 1,100°C의 온도로 8시간 동안 2차 열처리하여 냉각하였다.

[0033] 이때, 열처리 분위기는 혼합물의 산화를 방지하기 위해 관형로에 열처리하기 전에 미리 1시간 이상 90mol%의 질소가스와 수소가스가 혼합된 가스를 주입시켜 산소를 제거하였다.

[0034] 이후, 열처리된 혼합물을 막자사발에서 분쇄하고 200메쉬의 체로 걸러 입자의 크기가 균일화된 음극소재를 제조하였다.

[0035] 이와 같이 제조된 삼성분계 음극소재 Li_{1.1}V_{0.85}W_{0.025}Mo_{0.025}O₂ 4.5g에 도전재인 카본 블랙 0.25g, 결합제인 5% PVdF 용액 5g을 혼합하고 NMP 5g을 더 첨가하여 구리박막에 도포하기 쉬운 2000cP의 점도를 갖는 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 혼합기에서 2000rpm의 고속으로 30분간 교반하였다.

[0036] 이후, 10 μm 두께의 구리박막에 닥터블레이드 방법을 이용하여 80 μm의 두께로 도포하고 이를 약 80°C에서 24시간 동안 건조하여 리튬이차전지용 음극을 제조하였다.

[0037] 이와 같이 제조된 리튬이차전지용 음극을 일정한 크기로 편칭하여 리튬 금속전극과 교대로 적층하여 구성하고, 두 전극 사이에 폴리프로필렌(PP) 격리막을 놓으며, 에틸 카보네이트와 디에틸 카보네이트가 3:7의 부피비로 혼합된 유기용매(EC/DEC 용액)에 1M LiPF₆가 용해된 전해액을 주입하고, CR2032 코인셀을 이용한 전지를 조립하였다.

실시예 2

[0038] 실시예 1과 동일한 조건의 전구체들을 이용하고 화학양론비는 다르게 하여 동일한 열처리 조건으로 Li_{1.1}V_{0.8}W_{0.05}Mo_{0.05}O₂의 음극소재를 제조하였다.

[0039] 균일화된 음극소재 Li_{1.1}V_{0.8}W_{0.05}Mo_{0.05}O₂ 4.5g, 도전재인 카본 블랙 0.25g, 결합제인 5% PVdF 용액 5g을 혼합하고 NMP 5g을 더 첨가하여 구리박막에 도포하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하고 전지를 조립하였다.

[0040] 즉, 음극소재가 Li_{1.1}V_{0.8}W_{0.05}Mo_{0.05}O₂의 혼합비를 가지는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

실시예 3

[0041] 실시예 1과 동일한 조건의 전구체들을 이용하고 화학양론비는 다르게 하여 동일한 열처리 조건으로 Li_{1.1}V_{0.75}W_{0.075}Mo_{0.075}O₂의 음극소재를 제조하였다.

[0042] 균일화된 음극소재 Li_{1.1}V_{0.75}W_{0.075}Mo_{0.075}O₂ 4.5g, 도전재인 카본 블랙 0.25g, 결합제인 5% PVdF 용액 5g을 혼합하고 NMP 5g을 더 첨가하여 구리박막에 도포하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하고 전지를 조립하였다.

[0043] 즉, 음극소재가 Li_{1.1}V_{0.75}W_{0.075}Mo_{0.075}O₂의 혼합비를 가지는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

실시예 4

- [0044] 실시예 1과 동일한 조건의 전구체들을 이용하고 화학양론비는 다르게 하여 동일한 열처리 조건으로 $Li_{1.1}V_{0.7}W_{0.1}Mo_{0.1}O_2$ 의 음극소재를 제조하였다.
- [0045] 균일화된 음극소재 $Li_{1.1}V_{0.7}W_{0.1}Mo_{0.1}O_2$ 4.5g, 도전제인 카본 블랙 0.25g, 결합제인 5% PVdF 용액 5g을 혼합하고 NMP 5g을 더 첨가하여 구리박막에 도포하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하고 전지를 조립하였다.
- [0046] 즉, 음극소재가 $Li_{1.1}V_{0.7}W_{0.1}Mo_{0.1}O_2$ 의 혼합비를 가지는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

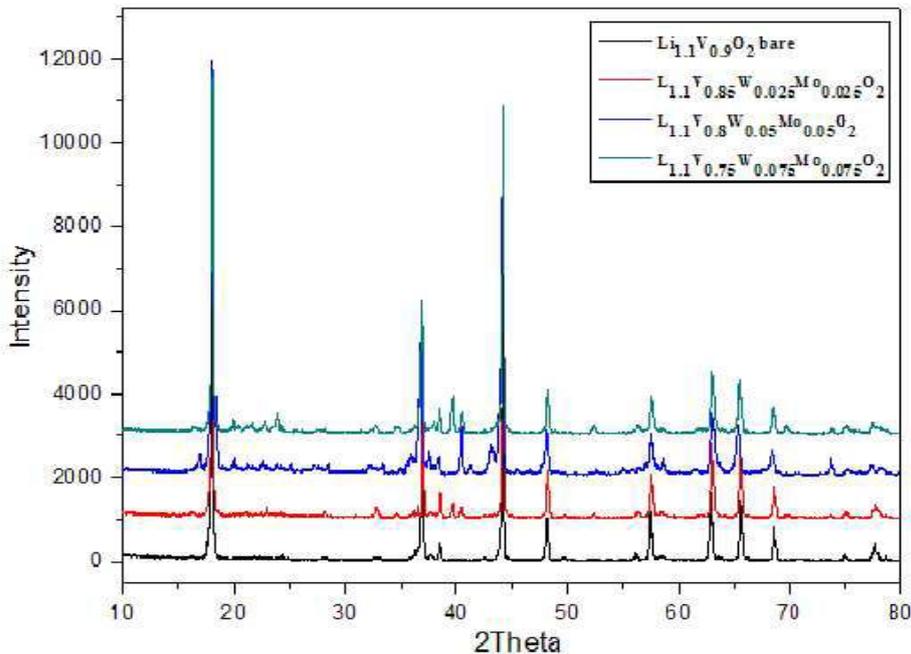
실시예 5

- [0047] 실시예 1~3에 의해 제조된 삼성분계 음극소재에 흑연을 1:4의 중량비로 혼합하여 복합체 음극을 제조하였다.
- [0048] 복합체 음극소재 4.5g, 도전제인 카본 블랙 0.25g, 결합제인 5% PVdF 용액 5g을 혼합하고 NMP 5g을 더 첨가하여 구리박막에 도포하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하고 전지를 조립하였다.
- [0049] [비교예]
- [0050] 리튬 카보네이트(Li_2CO_3), 바나듐 산화물(V_2O_3) 전구체를 $Li_{1.1}V_{0.9}O_2$ 의 혼합비로 혼합하여 기계적 밀링을 실시하고 실시예 1과 동일한 방법으로 $Li_{1.1}V_{0.9}O_2$ 를 제조하였다.
- [0051] 제조된 $Li_{1.1}V_{0.9}O_2$ 음극소재에 대하여 실시예 1과 동일한 조건으로 전극을 제조하고 전지를 조립하였다.
- [0052] 이러한 실시예 1~5 및 비교예에서 제조한 음극소재, 음극 및 전지를 이용하여 전지의 충/방전 전압특성과 사이클 성능을 평가하고 그 결과를 도 1 내지 도 6에 나타내었다.
- [0053] 도 1은 본 발명의 실시예 1~3에 의해 제조된 삼성분계 음극소재와 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극소재의 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 패턴으로 나타낸 그림이고, 도 2는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 삼성분계 음극소재와 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극소재의 SEM(Scanning electron microscopy) 분석결과를 나타낸 사진이고, 도 3A, 3B 및 3C는 본 발명의 실시예 1~3에 의해 제조된 삼성분계 음극과 리튬 금속전극으로 구성된 전지의 전위/전류 순환특성곡선을 나타낸 그림이고, 도 4는 본 발명의 실시예 1~4에 의해 제조된 삼성분계 음극 및 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극과 리튬 금속전극으로 구성된 전지의 저율 충/방전 전압특성곡선을 나타낸 그림이고, 도 5는 본 발명의 실시예 1~3에 의해 제조된 삼성분계 음극 및 비교예에 의한 리튬/바나듐 산화물 음극과 리튬 금속전극으로 구성된 전지의 고율 충/방전 전압특성곡선을 나타낸 그림이고, 도 6은 본 발명의 실시예 5에 의해 제조된 삼성분계 산화물계와 흑연 소재를 이용한 복합체 음극과 리튬 금속전극으로 구성된 전지의 사이클 특성을 나타낸 그림이다.
- [0054] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~3에 의한 음극소재가 텅스텐과 몰리브덴의 도핑으로 인해 음극소재의 주 피크의 축이 비교예의 음극소재와 비교하여 차이를 나타내고 있으며, 특히 일부 도핑되지 않은 텅스텐과 몰리브덴에 해당되는 각각의 피크가 관찰되고 있음을 알 수 있다.
- [0055] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 3에 의한 삼성분계 음극소재는 비교예 보다 더 구형의 모습을 나타내고 있고, 그 직경이 평균 1~3 μm 의 크기를 갖는 것으로서 실시예 3의 음극소재가 비교예의 음극소재 보다 전극 제조시에 전극합제 밀도의 증가 및 충/방전 속도 향상을 기대할 수 있다.
- [0056] 도 3A, 3B 및 3C에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~3에 의한 음극소재와 리튬 금속전극으로 구성된 전지는 1번 사이클에서 0.3~0.5V의 전위부근에서 비가역적인 반응이 나타났으나 이러한 비가역적인 반응이 2번째 사이클부터는 나타나지 않았고 3,4,5번째 사이클이 진행됨에 따라 충/방전 반응이 가역적으로 더 잘 나타나고 있음을 알 수 있다.
- [0057] 특히 실시예 3의 경우 충/방전 용량이 다른 실시예들에 비해 더 큰 것을 알 수 있어서 실시예 3의 음극소재가 바람직한 혼합비임을 알 수 있다.
- [0058] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~3에 의한 음극소재와 리튬 금속전극으로 구성된 전지는 0.1C의 저율에서의 충/방전 전압특성을 측정된 결과 초기 사이클 효율이 약 70%로서 비교예의 전지 보다 250mAh/g 이상 높은 비용량을 가지고 있음을 알 수 있다.

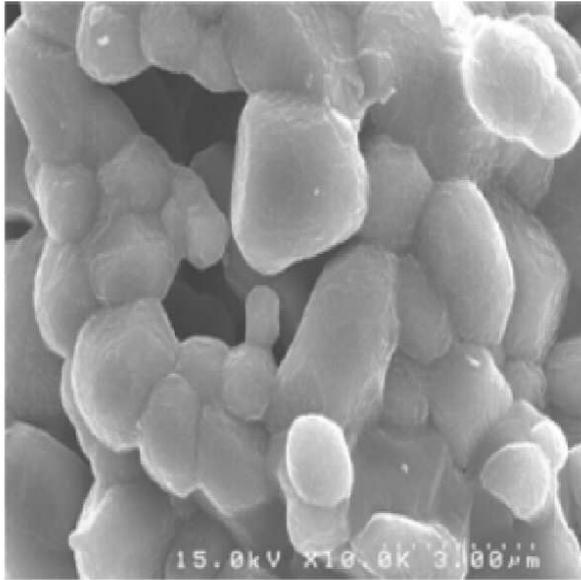
- [0059] 이때, 본 발명의 실시예 4에 의한 전지는 실시예 1~3 및 비교예와 비교해 볼 때 평탄 전위가 없는 다른 형태의 충/방전 전압 특성곡선을 나타내고 있으므로 본 발명에 의한 음극소재에 도핑되는 W 및 Mo와 같은 금속재료의 최대 몰비는 0.1 이내로 조절되어야 함을 알 수 있다.
- [0060] 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~3에 의한 전지는 1C와 5C의 고율에서의 충/방전 전압특성을 측정 한 결과 비교예의 전지 보다 전반적으로 높은 비용량을 나타내고 있음을 알 수 있고, 특히 실시예 3의 경우 5C의 고율 충/방전 속도에서도 150mAh/g 이상의 비용량을 가지고 있어 가장 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.
- [0061] 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예 5에 의한 전지는 0.1C의 속도로 0.01~2V 전위구간에서 실시된 싸이클 특성을 나타낸 것으로서, 실시예 3의 삼성분계 음극소재에 천연흑연을 혼합한 복합체 음극소재가 평균 충/방전 용량이 330mAh/g으로 가장 높은 비용량을 나타냈으며, 2번째 싸이클부터는 모든 복합체 음극들의 싸이클 효율이 99% 이상의 우수한 성능을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0062] 위의 실시예 외에 여러 가지로 실험한 결과 $Li_{1.1}V_{0.9-2x}(M1)_x(M2)_xO_2$ (x=0.01~0.09)를 가지는 음극소재가 적합하고, 금속성분으로서 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 티타늄, 구리, 크롬, 망간, 주석, 인듐, 아연, 갈륨, 게르마늄, 지르코늄, 몰리브덴, 안티몬, 텅스텐을 사용할 수 있음이 확인되었다.
- [0063] 위와 같이 본 발명을 특정 실시예를 들어 설명하였으나 본 발명의 범위가 반드시 이에 한정하는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범주 내에서는 얼마든지 수정 및 변형이 가능하다.

도면

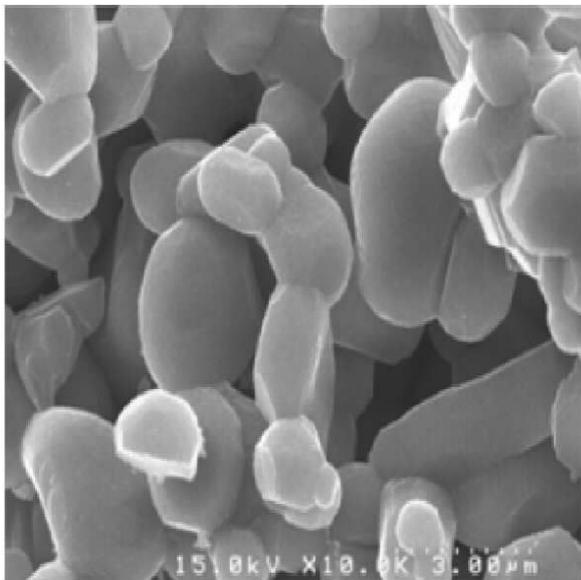
도면1



도면2

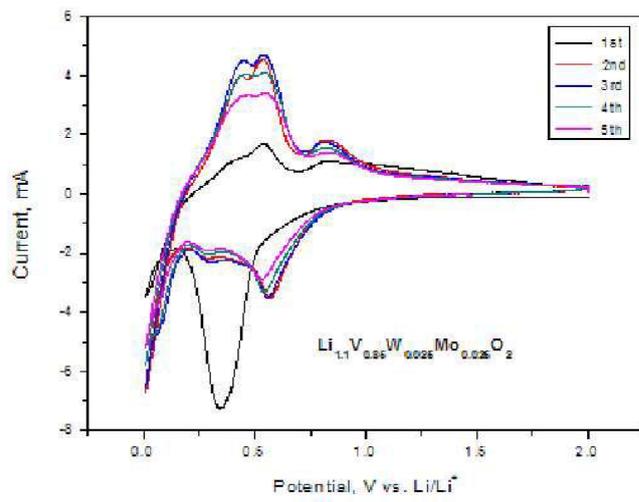


실시예 3

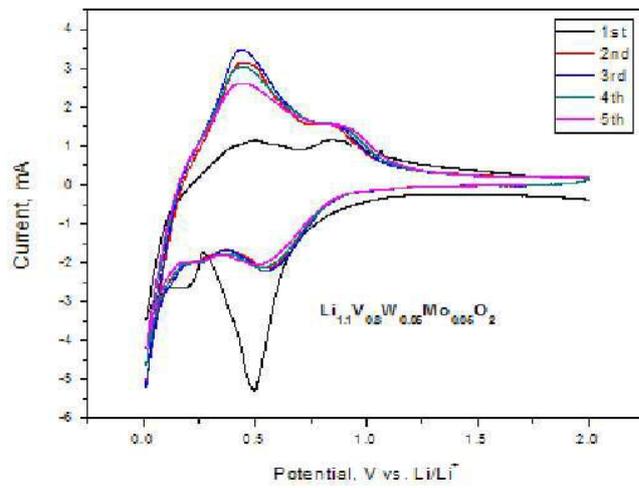


비교예

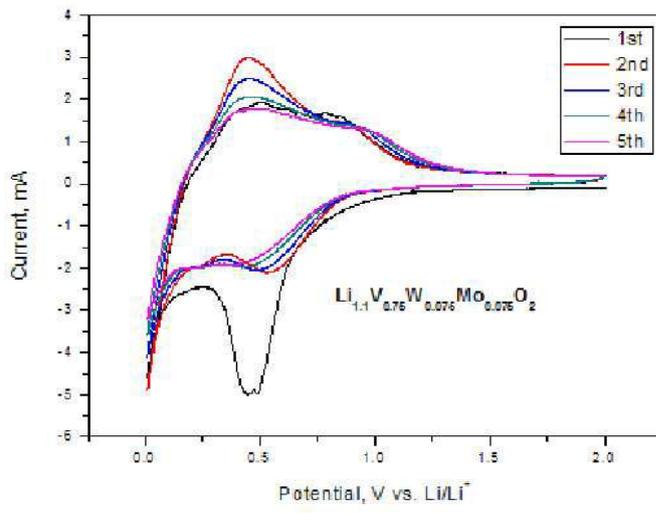
도면3a



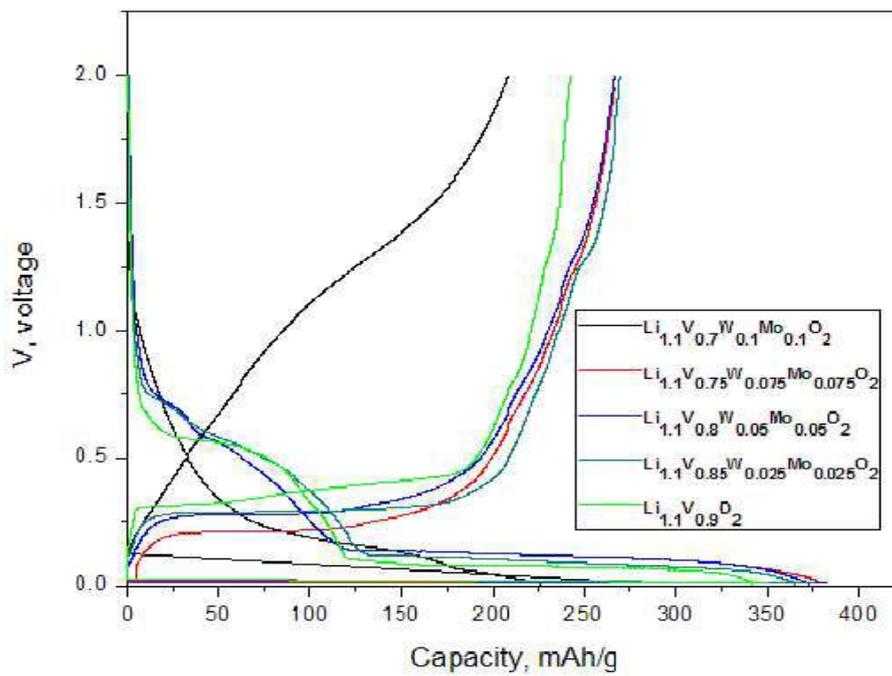
도면3b



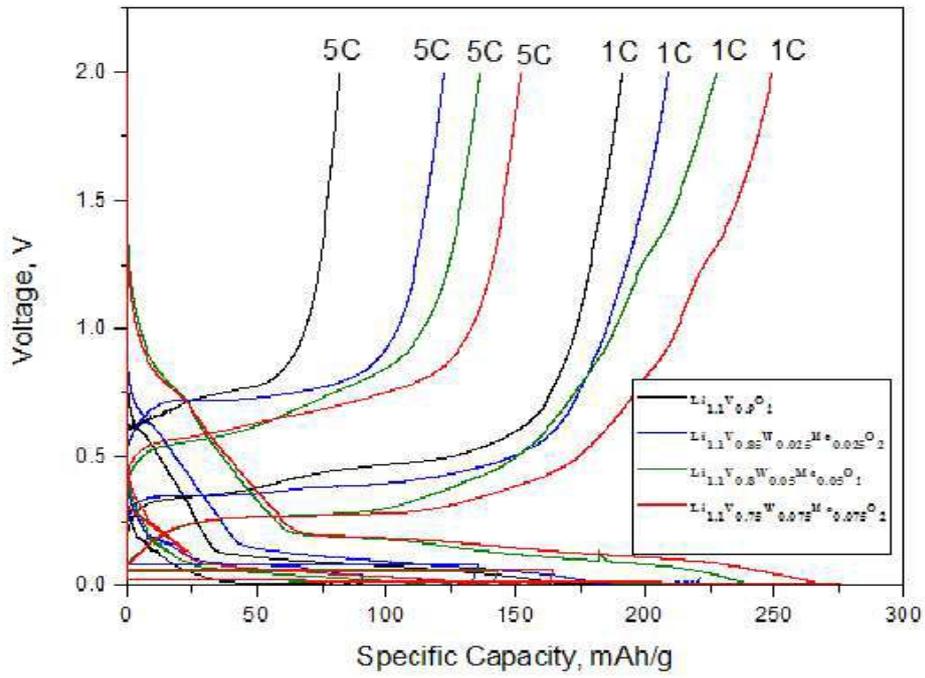
도면3c



도면4



도면5



도면6

