

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 23일 (23.05.2019) **WIPO | PCT**

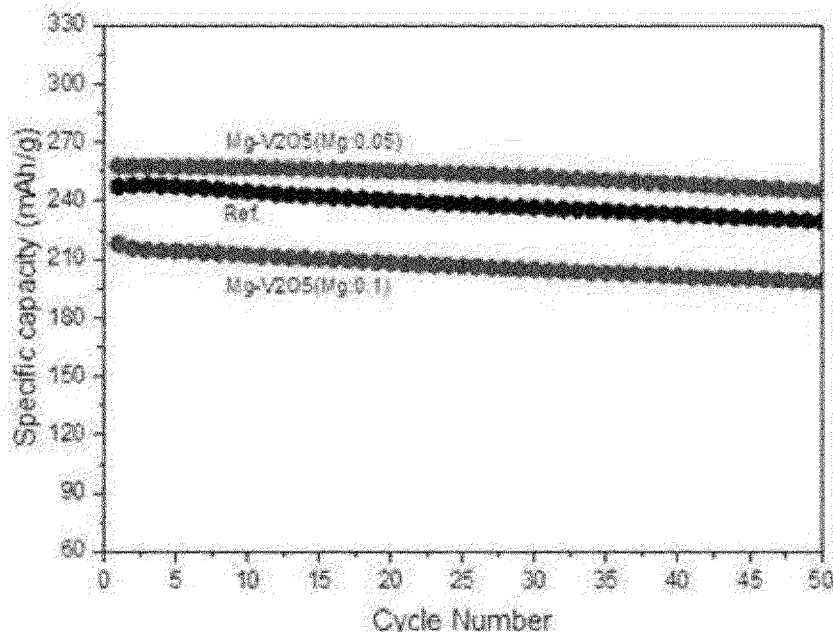


(10) 국제공개번호
WO 2019/098564 A2

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/485* (2010.01) *C01G 31/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/012756
- (22) 국제출원일: 2018년 10월 25일 (25.10.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0154553 2017년 11월 20일 (20.11.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김수환 (**KIM, Suhwan**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 채종현 (**CHAE, Jonghyun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임성철 (**LIM, Sung Chul**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 등 (**KIM, Sung Ho et al.**); 06233 서울특별시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비 특허법률사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법



(57) Abstract: Disclosed are a positive electrode active material for a lithium secondary battery and a method for preparing the same, wherein the lifespan characteristics of the battery can be improved by doping vanadium oxide with magnesium ions. The positive electrode active material for a lithium secondary battery contains a compound of chemical formula 1 below, in which a part of vanadium of the vanadium oxide is doped with magnesium ions. [Chemical formula 1] $Mg_aV_bO_c$, wherein $0.01 \leq a \leq 0.05$, $1 \leq b \leq 6$, and $2 \leq c \leq 13$.

(57) 요약서: 바나듐 산화물에 마그네슘 이온을 도핑시켜 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는, 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법이 개시된다. 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 바나듐 산화물의 바나듐 일부가 마그네슘 이온으로 도핑된 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다. [화학식 1] $Mg_aV_bO_c$ 상기 화학식 1에서, $0.01 \leq a \leq 0.05$ 이고, $1 \leq b \leq 6$ 이고, $2 \leq c \leq 13$ 이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/098564 A2

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 11월 20일자 한국 특허 출원 제10-2017-0154553호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 바나듐 산화물에 마그네슘 이온을 도핑시켜 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는, 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 최근에는 전기 자동차(EV), 하이브리드 전기 자동차(HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현되고 있다. 이에 따라, 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 진행되고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 방전 전압 및 출력 안정성을 가지는 리튬 이차전지에 대한 수요가 높아 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] 리튬 이차전지의 기술은 최근 현저한 발전을 통하여 다양한 분야에서 응용되고 있으나, 전지의 용량, 안전성, 출력, 대형화, 초소형화 등의 관점에서 현재 리튬 이차전지의 한계를 극복할 수 있는 다양한 전지들이 연구되고 있다. 대표적으로 현재의 리튬 이차전지에 비해 용량 측면에서 이론 용량이 매우 큰 금속-공기 전지(Metal-air battery), 안전성 측면에서 폭발 위험이 없는 전고체 전지(All solid battery), 출력 측면에서 리튬 이차전지에 비해 출력 특성이 우수한 슈퍼 캐퍼시터(Supercapacitor), 대형화 측면에서는 나트륨-황(Na-S) 전지 혹은 레독스 플로우 전지(RFB: Redox flow battery), 초소형화 측면에서는 박막전지(Thin film battery) 등이 학계 및 산업계에서 지속적인 연구가 진행되고 있다.
- [5] 일반적으로, 리튬 이차전지는 양극 활물질로 LiCoO_2 등의 금속 산화물과 음극 활물질로 탄소 재료를 사용하며, 음극과 양극 사이에 폴리올레핀계 다공성 분리막을 넣고, LiPF_6 등의 리튬염을 가진 비수성 전해액을 함침시켜 제조된다. 그러나 현재 대부분의 상용 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용되고 있는 LiCoO_2 는 작동 전압이 높고 용량이 크다는 장점이 있으나, 자원량의 한계로 인하여 상대적으로 고가이고, 충·방전 전류량이 약 150 mAh/g 정도로 낮으며, 4.3 V 이상의 전압에서는 결정구조가 불안정하고, 전해액과 반응을 일으켜 발화의 위험성을 갖고 있는 등 여러 가지 문제점을 갖고 있다. 더욱이, LiCoO_2 는 제조 공정상에서 일부 변수(Parameter)의 변화에도 매우 큰 물성 변화를 나타내는

단점을 가지고 있다.

- [6] 이러한 LiCoO_2 의 대안으로 제시된 것 중의 하나는 LiMn_2O_4 이다. LiMn_2O_4 는 LiCoO_2 보다 용량은 낮으나 저가이면서 공해 요인이 없다는 장점을 가지고 있다. 양극 활물질의 대표적인 예인 LiCoO_2 와 LiMn_2O_4 의 구조를 살펴보면, LiCoO_2 는 층상 구조(Layered structure)를 가지며, LiMn_2O_4 는 경우는 스피넬(Spinel) 구조를 갖는다. 이 두 물질은 공통적으로 결정성(Crystallinity)이 우수할 때 전지로서 우수한 성능을 가지게 된다. 따라서, 특히 박막 전지를 제작할 때 이 두 물질의 결정화를 위해서는 박막의 제작 시 또는 후공정으로 반드시 열처리 공정을 수반하여야만 한다. 따라서, 이 두 물질을 이용한 전지의 제작을 의료용 또는 특수한 용도로 고분자(예컨대, 플라스틱) 재료 위에 구현하는 것은, 고분자 물질이 열처리 온도에서 견디지 못한다는 이유로 현재까지는 불가능하다.
- [7] 상기 물질들이 가지고 있는 단점을 해결하기 위하여 제안된 것이 바로 바나듐 산화물이다. 바나듐 산화물은 용량은 낮으나 비정질(Amorphous) 상태에서도 매우 우수한 전극 특성을 갖는다는 장점을 가지고 있다. 그리고 바나듐 산화물의 경우, 상기 두 물질보다 합성이 비교적 용이하며, 특히 상온에서 합성이 가능하다는 이유로 매우 주목을 받고 있다. 상온에서 합성된 비정질 바나듐 산화물의 경우 결정성의 바나듐 산화물보다 오히려 그 성능(예컨대, 수명 또는 효율)이 우수하다. 그러므로 바나듐 산화물을 양극 활물질로 이용한다면 상온 공정이 가능해지고, 따라서, 플라스틱과 같은 고분자 물질 위에 이차전지를 제작하는 것이 가능하게 된다.
- [8] 특히, 층상 구조를 가지는 오산화바나듐(V_2O_5)은 리튬을 포함하지 않는 고용량 양극재로서, 2 전자 반응 시 이론 용량이 290 mAh/g을 나타내는 등, 바나듐 산화물은 고용량 및 높은 에너지 밀도의 장점을 가지고 있다. 하지만, 바나듐 산화물을 양극 활물질로 사용할 경우, 리튬 이온 확산 계수가 낮고, 또한, 바나듐이 전해액 내로 용출되어, 전지의 수명이 감소되는 문제가 있다. 이에, 해당 기술 분야에서는, 바나듐 산화물을 이용한 개선된 양극 활물질의 연구개발에 박차를 가하고 있으나, 아직까지 뚜렷한 대안을 마련하고 있지 못하는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서, 본 발명의 목적은, 바나듐 산화물에 마그네슘 이온을 도핑시켜 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는, 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 바나듐 산화물의 바나듐 일부가 마그네슘 이온으로 도핑된 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

- [11] [화학식 1]
 [12] $Mg_aV_bO_c$
 [13] 상기 화학식 1에서, $0.01 \leq a \leq 0.05$ 이고, $1 \leq b \leq 6$ 이고, $2 \leq c \leq 13$ 이다.

[14]

- [15] 또한, 본 발명은, a) 용매의 존재 하에서, 수용성의 마그네슘계 화합물, 바나듐 산화물 및 유기산을 반응시키는 단계; 및 b) 상기 반응물을 건조 및 열 처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 의하면, 바나듐 산화물에 마그네슘 이온을 도핑시킴으로써 바나듐의 전해액 내 용출을 억제하고, 이를 통해, 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 수명특성을 보여주는 그래프이다.
 [18] 도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 양극 활물질을 XRD 분석한 데이터이다.
 [19] 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 바나듐 용출량을 비교하기 위한 데이터이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [20] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
 [21] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 바나듐 산화물의 바나듐 일부가 마그네슘 이온으로 도핑된 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다.
 [22] [화학식 1]
 [23] $Mg_aV_bO_c$
 [24] 상기 화학식 1에서, $0.01 \leq a \leq 0.05$ 이고, $1 \leq b \leq 6$ 이고, $2 \leq c \leq 13$ 이다.
 [25] 바나듐 산화물(Vanadium Oxide, Vanadate)은 비정질(Amorphous) 상태에서도 매우 우수한 전극 특성을 가질 뿐만 아니라(특히, 오산화바나듐(V_2O_5)의 경우 이론적으로 높은 비용량을 갖기 때문에 전극 재료로 적합하다), 상온에서 합성이 가능하여, 차세대 리튬 이차전지의 양극재(정확하게는, 양극 활물질)로서 주목을 받고 있다. 하지만, 바나듐 산화물을 양극 활물질로 사용할 경우, 리튬 이온 확산 계수(Ion diffusion coefficient)가 낮고, 또한, 바나듐이 전해액 내로 용출되어, 전지의 수명이 감소되는 문제가 발생한다. 본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 바나듐 산화물의 바나듐 일부를 마그네슘 이온으로 도핑 또는 치환한 것이다.
 [26] 상기 마그네슘 이온(Mg^{2+})은 다양한 형태의 바나듐 산화물 내 바나듐과 치환이 가능하다. 바나듐 산화물을 양극 활물질로 사용하면, 양추(bipyramid) 형태를 가지는 바나듐 산화물의 내부에는 리튬 이온이 탈삽입되는데, 바나듐에

마그네슘 이온이 도핑되더라도 바나듐 산화물 구조의 변화가 거의 없고, 이로 인해, 리튬 이온의 경로가 확보되어 리튬 이온의 확산 계수 값은 빠르게 변하며, 결국, 전지의 수명특성 등이 향상되는 것이다. 예를 들어, 마그네슘 이온 도핑 시 5가의 바나듐은 4가의 바나듐으로 바뀌면서 전기 전도도를 증가시키고, $Mg_xV_2O_5$ 의 골격에 형성된 MO6 팔면체(금속과 산소를 포함하는 배위수 6의 팔면체)는 물질의 3차원 특성을 증가시켜 전기 화학 사이클 동안 물질 구조의 변형을 억제할 수 있는 것이다.

- [27] 한편, 전이금속인 바나듐은 다양한 산화수를 가질 수 있기 때문에, 다양한 바나듐과 산소의 비를 가지는 바나듐 산화물이 다양하게 존재한다. 따라서, 상기 바나듐 산화물(또는, 바나듐 산화물 전구체)은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 이의 염 또는 이들의 혼합물일 수 있는 등, 바나듐 원자와 산소 원자를 포함하는 화합물일 수 있다. 한편, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물의 염의 예로는, 메타바나듐산 암모늄(NH_4VO_3) 등을 들 수 있다.

[28] [화학식 2]

[29] V_dO_e

[30] 상기 화학식 2에서, $1 \leq d \leq 6$ 이고, $2 \leq e \leq 13$ 이다.

- [31] 이와 같이, 양극 활물질로 사용되는 바나듐 산화물의 종류가 한정되는 것은 아니나, 구조의 안정성을 고려할 때 오산화바나듐(V_2O_5)이 바람직할 수 있고, 상기 오산화바나듐(V_2O_5)은 양추(bipyramidal) 형태의 사방정계(orthorhombic crystal system)로서, Pmmn 공간군(space group)의 구조를 갖는다. 상기 양극 활물질은 바나듐의 원자 수를 기준으로 0.5 내지 4 %, 바람직하게는 0.5 내지 2.5 %의 바나듐이 마그네슘 이온으로 치환된다. 0.5 % 미만의 바나듐이 마그네슘 이온으로 치환되는 경우 마그네슘 이온의 치환으로 인한 바나듐 용출 억제의 효과가 미미할 수 있고, 4 % 초과인 바나듐이 마그네슘 이온으로 치환되는 경우에는 용량 감소 및 수명특성 개선 효과가 미미할 수 있다.

- [32] 상기 (마그네슘 이온이 치환된 바나듐 산화물인) 양극 활물질은 리튬 이차전지용 양극재에 적용될 수 있으며, 이 경우 상기 양극 활물질은 양극재 전체 중량 100 중량부에 대하여 50 내지 90 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부의 함량으로 양극재에 포함될 수 있다. 상기 양극 활물질의 함량이 양극재 전체 중량 100 중량부에 대하여 50 중량부 미만이면 양극 활물질에 의한 전지의 전기화학적 특성이 저하되고, 90 중량부를 초과하면 바인더 및 도전재와 같은 추가적인 구성 성분이 소량으로 포함될 수 있어 효율적인 전지의 제조가 어려울 수 있다. 그밖에, 상기 리튬 이차전지용 양극재는 상기 마그네슘 이온이 치환된 바나듐 산화물인 양극 활물질 이외에, 바인더 및 도전재를 더 포함한다.

- [33] 상기 양극재에 포함되는 바인더는 양극 활물질과 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF/HFP),

폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM) 고무, 술폰화 EPDM 고무, 스티렌-부틸렌 고무, 불소 고무, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[34] 상기 바인더는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 양극재 총 중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 3 내지 15 중량부 첨가된다. 바인더의 함량이 1 중량부 미만이면 양극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분해질 수 있고, 50 중량부를 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 양극 활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.

[35] 상기 양극재에 포함되는 도전제는 리튬 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않고 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 우수한 전기전도성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있으며, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 씨멀 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그래핀이나 그래파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자;를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[36] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 양극재 전체 중량 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부로 첨가된다. 도전제의 함량이 0.5 중량부 미만으로 너무 적으면 전기전도성 향상 효과를 기대하기 어렵거나 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있으며, 도전제의 함량이 50 중량부를 초과하여 너무 많으면 상대적으로 양극 활물질의 양이 적어져 용량 및 에너지 밀도가 저하될 수 있다. 양극재에 도전제를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극 활물질에의 코팅 등 당분야에 공지된 통상적인 방법을 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 양극 활물질에 도전성의 제2 피복층이 부가됨으로 인해 상기와 같은 도전제의 첨가를 대신할 수도 있다.

[37] 본 발명의 양극을 구성하는 양극재에는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 충진제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충진제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전극의 팽창을 억제할 수 있는 것이라면 특별히

제한되는 것은 아니며, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유상 물질; 등을 사용할 수 있다.

- [38] 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전제를 포함하는 양극재는 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 본 발명의 양극을 제조할 수 있다. 상기 분산매(용매)로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethyl formamide), DMSO(Dimethyl sulfoxide), 에탄올, 이소프로판올, 물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [39] 상기 양극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 탄소(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 알루미늄(Al) 또는 스테인리스스틸의 표면에 탄소(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 양극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.
- [40] 또한, 본 발명은, 상술한 내용에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 일반적으로 리튬 이차전지는 양극재와 집전체로 구성된 양극, 음극재와 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 간의 전기적 접촉을 차단하고 리튬이온을 이동하게 하는 분리막으로 구성되며, 이들에 함침되어 리튬이온의 전도를 위한 전해액을 포함한다. 상기 음극은 해당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질, 도전제, 바인더, 필요에 따라 충진제 등을 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조할 수 있다.
- [41] 상기 음극 활물질로는 리튬 금속이나 리튬 합금(예컨대, 리튬과 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐 등과 같은 금속과의 합금)를 사용할 수 있다. 상기 음극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 탄소(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 구리(Cu) 또는 스테인리스스틸의 표면에 탄소(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 음극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.
- [42] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 이들 사이의 단락을 방지하고 리튬이온의 이동 통로를 제공하는 역할을 한다. 분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 올레핀계 폴리머, 유리섬유 등을 시트, 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포 등의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 한편 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질(예컨대, 유기 고체 전해질,

무기 고체 전해질 등)이 사용되는 경우에는 상기 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 구체적으로는, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막을 사용한다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μm , 두께는 일반적으로 5 내지 300 μm 범위일 수 있다.

- [43] 상기 전해액으로는 비수계 전해액(비수계 유기 용매)으로서 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, γ -부틸로락톤, n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 인산 트리에스테르, 디부틸 에테르, N-메틸-2-피롤리디논, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(Franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란과 같은 테트라하이드로푸란 유도체, 디메틸설폭시드, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런 및 그 유도체, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산 메틸, 트리메톡시 메탄, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [44] 상기 전해액에는 리튬염을 더 첨가하여 사용할 수 있으며(이른바, 리튬염 함유 비수계 전해액), 상기 리튬염으로는 비수계 전해액에 용해되기 좋은 공지의 것, 예를 들어 LiFSI, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 (비수계) 전해액에는 충○방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 필요에 따라서는, 불연성을 부여하기 위해 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온보존 특성을 향상시키기 위해 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

- [45] 본 발명의 리튬 이차전지는 당 분야의 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 비수 전해액을 투입함으로써 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 고속 충/방전 사이클 조건에서 향상된 용량 특성(급격한 용량 저하 방지)을 나타낼 뿐만 아니라, 사이클 특성, 레이트(Rate) 특성 및 수명 특성이 우수한 바, 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지 셀에 적용됨은 물론, 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 특히 적합하게 사용될 수 있다. 이러한 측면에서,

본 발명은 또한 상기 리튬 이차전지 2개 이상이 전기적으로 연결(직렬 또는 병렬)되어 포함된 전지모듈을 제공한다. 상기 전지모듈에 포함되는 리튬 이차전지의 수량은, 전지모듈의 용도 및 용량 등을 고려하여 다양하게 조절될 수 있음은 물론이다.

- [46] 나아가, 본 발명은 당 분야의 통상적인 기술에 따라 상기 전지모듈을 전기적으로 연결한 전지팩을 제공한다. 상기 전지모듈 및 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용 가능하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [47] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 대하여 설명한다. 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은, a) 용매의 존재 하에서, 수용성의 마그네슘계 화합물, 바나듐 산화물 및 유기산을 반응시키는 단계 및 b) 상기 반응물을 건조 및 열 처리하는 단계를 포함한다.
- [48] 상기 바나듐 산화물(전구체), 유기산 및 마그네슘계 화합물(마그네슘 이온 전구체)의 혼합 중량비는 20 내지 55 : 40 내지 75 : 0.4 내지 5일 수 있다. 상기 마그네슘계 화합물은 용매, 특히 증류수 등의 물에 잘 녹아 마그네슘 이온의 해리가 가능한 수용성의 화합물로서, 어떠한 형태의 바나듐 산화물과 반응하더라도 마그네슘 이온이 치환된 바나듐 산화물이 제조되도록 하는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 이와 같은 수용성의 마그네슘계 화합물로는, 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 등 당업계에 알려진 수용성을 가지는 마그네슘계 화합물을 예시할 수 있다. 상기 바나듐 산화물의 예시는 전술한 바로 대신하고, 상기 유기산으로는 시트르산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 타닌산(tannic acid) 및 이들의 혼합물 등, 통상의 유기산을 예시할 수 있으며, 시트르산의 사용이 바람직하다.
- [49] 상기 a) 단계의 반응(혼합 및 용해 포함)은 60 내지 90 °C, 바람직하게는 70 내지 80 °C의 온도 하에서 스테어링(stirring) 등 통상적인 교반 방식에 의해 수행될 수 있고, 상기 용매로는 증류수 등의 물(water) 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 b) 단계의 건조 공정은 생성된 혼합물 중 용매의 전부 또는 일부를 제거하기 위한 공정으로서, 건조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 당업계에서 통용되는 일반적인 방법일 수 있다. 또한, 상기 b) 단계의 열 처리 공정은 건조된 혼합물에 잔류할 수 있는 용매의 제거 및 적절한 바나듐 산화물 구조체를 형성하기 위한 공정으로서, 공기 분위기 하에서 350 내지 650 °C, 바람직하게는 450 내지 550 °C의 온도로 1 내지 10 시간, 바람직하게는 4 내지 8 시간 동안 가열로(furnace) 등 가열이 가능한 통상의 장치 또는 방식에 의해 수행될 수 있다. 한편, 열 처리 공정에 있어서, 상기 온도 범위를 초과하면, 산화 및 열 변형 등에 의해 바나듐 산화물의 구조를 일정하게 유지하기 어렵고, 상기 시간 범위를 초과하는

경우에는, 결정 구조에서 리튬 이온 확산 경로(Li ion diffusion pathway)가 길어져 리튬 이온의 탈삽입에 있어서 비효율적인 구조가 형성될 수 있다.

[50]

발명의 실시를 위한 형태

[51] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[52] [실시예 1]

[53] 양극 활물질의 제조

[54] 먼저, 시트르산 : 메타바나듐산 암모늄(바나듐 산화물 전구체) : 질산마그네슘(마그네슘 이온 전구체)의 혼합 중량비를 55 : 43 : 2로 하여 500 ml의 증류수에 첨가한 후 80 °C의 온도 하에서 교반시켰다. 이어서, 교반된 혼합액을 120 °C의 온도 하에서 건조시키고, 계속해서, 공기 분위기 하에서 500 °C의 가열로에 넣어 6 시간 동안 열 처리함으로써, 마그네슘 이온이 치환된 바나듐 산화물($\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.95}\text{O}_5$)을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다.

[55] 리튬 이차전지용 양극의 제조

[56] 상기 제조된 양극 활물질, 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 및 도전재로서 super-P를 8 : 1 : 1의 중량비로 혼합하여 양극재를 제조한 후, 이를 NMP 용매에 분산시키고, 알루미늄 집전체에 약 500 μm 의 두께로 코팅하였다. 코팅 후 약 120 °C의 진공 오븐에서 약 13 시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.

[57] 리튬 이차전지의 제조

[58] 상기 제조된 양극을 음극과 대면하도록 위치시킨 후, 양극과 리튬메탈 음극의 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하였다. 이어서, 디메틸에테르 용매에 4 M 농도로 LiFSI가 용해된 전해액을 케이스 내부로 주입하여 코인셀을 제조하였다.

[59] [실시예 2]

[60] 마그네슘 이온이 치환된 바나듐 산화물이 $\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.95}\text{O}_5$ 대신 $\text{Mg}_{0.01}\text{V}_{1.99}\text{O}_5$ 가 되도록 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 양극 활물질, 양극 및 리튬 이차전지(코인셀)를 순차 제조하였다.

[61] [비교예 1]

[62] 양극 활물질의 제조 시 질산마그네슘을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 양극 활물질, 양극 및 리튬 이차전지(코인셀)를 순차 제조하였다.

[63] [비교예 2]

[64] 마그네슘 이온이 치환된 바나듐 산화물이 $\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{1.95}\text{O}_5$ 대신 $\text{Mg}_{0.1}\text{V}_{1.9}\text{O}_5$ 가 되도록 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 양극 활물질, 양극 및 리튬 이차전지(코인셀)를 순차 제조하였다.

[65] **[실험예 1] 전지의 용량 및 수명 특성 평가**

[66] 전지의 수명 특성을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 코인셀(4.0 ~ 2.1 V)을 반복적으로 충/방전(충전: 0.2 C, 방전: 0.5 C)하여 각 사이클에 따른 비용량(Specific Capacity)을 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다(Mg 함량은 ICP로 분석). 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 수명특성을 보여주는 그래프로서, 'Mg-V₂O₅(Mg: 0.05)'는 실시예 1에 해당하고, 'Ref.'는 비교예 1에 해당하며, 'Mg-V₂O₅(Mg: 0.1)'는 비교예 2에 해당한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따라 마그네슘 이온이 치환된 바나듐 산화물을 포함하는 실시예 1의 전지는, 바나듐 산화물만을 포함하는 비교예 1의 전지나, 마그네슘 이온값이 본 발명을 벗어나는 0.1인 비교예 2에 비하여 충/방전 용량 및 수명 유지율이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 도 1에 도시되지는 않았으나, 실시예 2의 결과 또한 실시예 1과 매우 유사한 것을 확인하였다.

[67] **[실험예 2] XRD 분석**

[68] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질을 XRD 분석하여, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 양극 활물질을 XRD 분석한 데이터로서, 'Mg_{0.05}V_{1.95}O₅'는 실시예 1에 해당하고, 'Ref.'는 비교예 1에 해당하며, 'Mg_{0.1}V_{1.9}O₅'는 비교예 2에 해당한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 비교예 2의 경우에는 마그네슘-바나듐 산화물 복합체 피크(peak, 점선의 붉은 색 원)가 나타나지만, 실시예 1의 경우에는 해당 피크가 나타나지 않아, 이로부터 실시예 1은 마그네슘 이온이 바나듐 산화물 구조 내로 치환되었다는 것을 확인할 수 있었다(즉, 이중의 결정 피크가 나타난다는 것은, 해당 부분은 바나듐 산화물 구조 내로 치환되지 않았거나 치환되기 어렵다는 것을 의미한다). 이는, 마그네슘을 과량 첨가하는 경우, 치환되지 못한 마그네슘이 바나듐 산화물과 다른 화합물을 생성하게 되고, 그만큼 전지 활동에 참여하지 못하기 때문에 초기 용량이 감소하고 전기적 특성이 나빠짐을 의미한다. 한편, 도 2에 도시되지는 않았으나, 실시예 2의 결과 또한 실시예 1과 매우 유사한 것을 확인하였다.

[69] **[실험예 3] 전지의 바나듐 용출량 평가**

[70] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 코인셀(4.0 ~ 2.1 V)을 이용하여 전지의 충/방전 시 시간당 바나듐 용출량을 평가하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 바나듐 용출량을 비교하기 위한 데이터로서, 도 3에 도시된 바와 같이, 마그네슘 이온이 도핑된 양극 활물질을 포함하는 실시예 1의 전지는, 바나듐 산화물만을 양극 활물질로 하는 비교예 1의 전지에 비하여, 전해액으로의 바나듐 용출량이 약 30 % 감소한 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

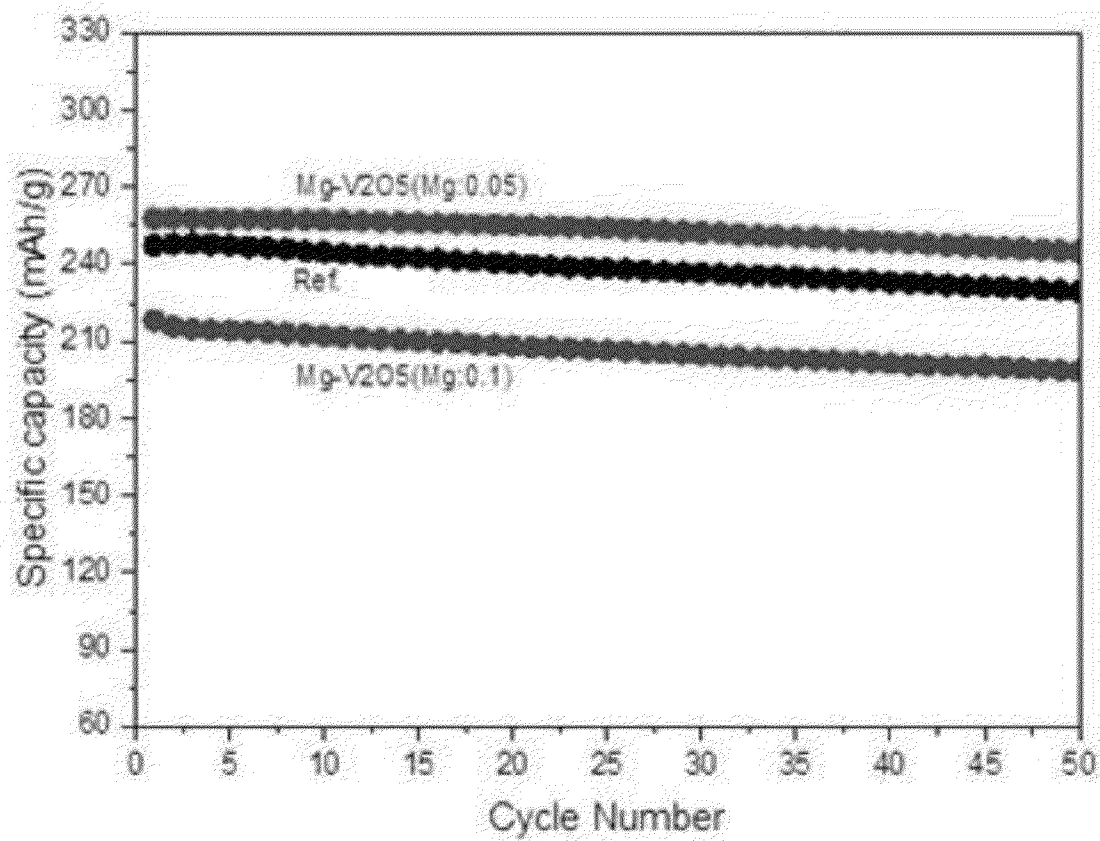
- [청구항 1] 바나듐 산화물의 바나듐 일부가 마그네슘 이온으로 도핑된 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
[화학식 1]
 $Mg_aV_bO_c$
상기 화학식 1에서, $0.01 \leq a \leq 0.05$ 이고, $1 \leq b \leq 6$ 이고, $2 \leq c \leq 13$ 이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 양극 활물질은 바나듐의 원자 수를 기준으로 0.5 내지 4 %의 바나듐이 마그네슘 이온으로 치환된 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 바나듐 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 이의 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질.
[화학식 2]
 V_dO_e
상기 화학식 2에서, $1 \leq d \leq 6$ 이고, $2 \leq e \leq 13$ 이다.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 양극 활물질은 양극재 100 중량부에 대하여 50 내지 90 중량부의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] a) 용매의 존재 하에서, 수용성의 마그네슘계 화합물, 바나듐 산화물 및 유기산을 반응시키는 단계; 및
b) 상기 반응물을 건조 및 열 처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 마그네슘계 화합물은 질산마그네슘($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서, 상기 바나듐 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 이의 염 및 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
[화학식 2]
 V_dO_e
상기 화학식 2에서, $1 \leq d \leq 6$ 이고, $2 \leq e \leq 13$ 이다.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 염은 메타바나듐산 암모늄(NH_4VO_3)인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 5에 있어서, 상기 유기산은 시트르산, 옥살산, 타닌산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 5에 있어서, 상기 바나듐 산화물, 유기산 및 마그네슘계 화합물의

혼합 중량비는 20 내지 55 : 40 내지 75 : 0.4 내지 5인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

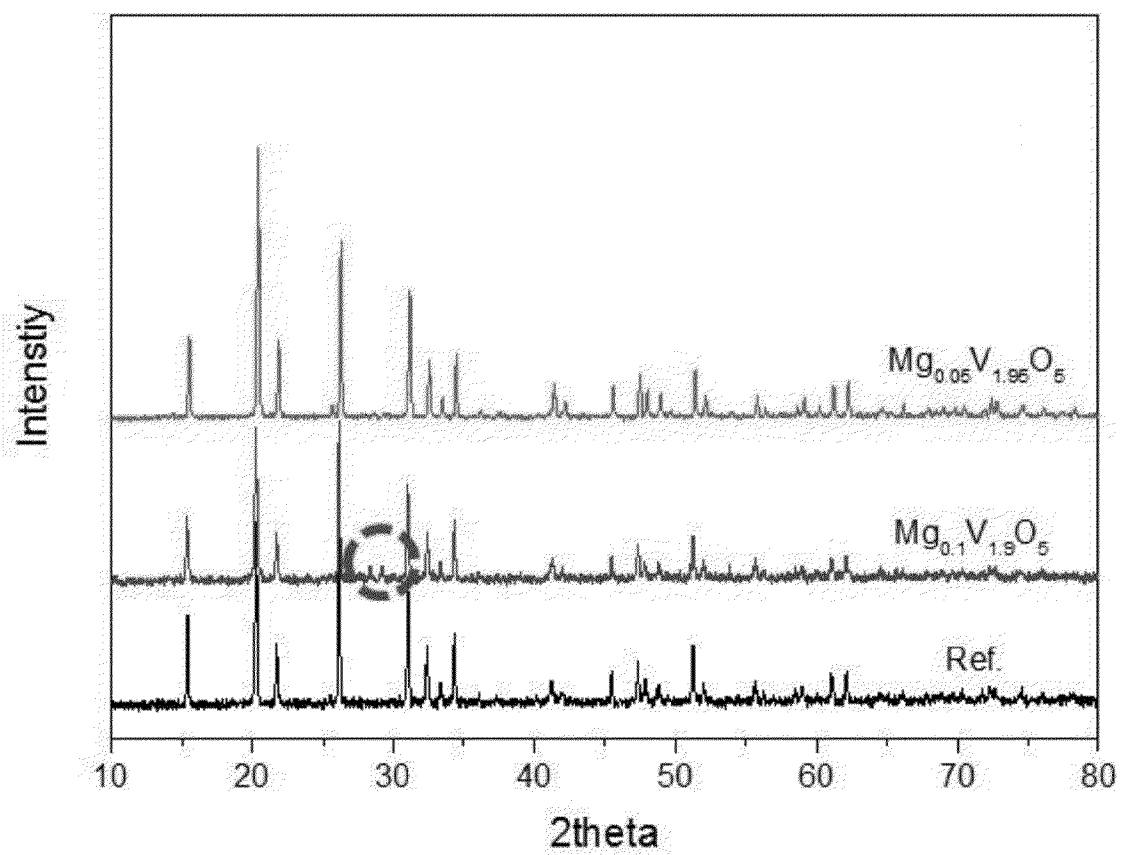
[청구항 11] 청구항 5에 있어서, 상기 반응은 60 내지 90 °C의 온도 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 12] 청구항 5에 있어서, 상기 열 처리는 공기 분위기 하에서 350 내지 650 °C의 온도로 1 내지 10 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[도1]



[도2]



[도3]

