



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0067959
(43) 공개일자 2021년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/00 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 49/0009 (2013.01)
C01G 49/0018 (2018.08)
(21) 출원번호 10-2020-0164191
(22) 출원일자 2020년11월30일
심사청구일자 2020년11월30일
(30) 우선권주장
1020190156996 2019년11월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
송상훈
서울특별시 영등포구 당산로4길 12, 118동 1204
호(문래동3가, 문래자이)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 10 항

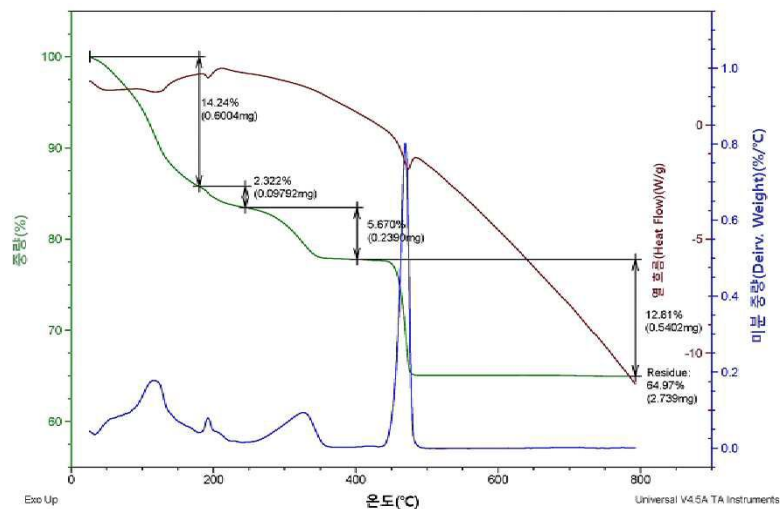
(54) 발명의 명칭 이온 교환 수지를 이용한 철-크롬 산화물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이온 교환 수지를 이용한 철-크롬 산화물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬이온 배터리 양극재로 이용가능한 철-크롬 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 형태에 따르면, 전이금속 수준의 전압(2 내지 4.5 V vs Li^+/Li)을 나타내면서도, 높은 전기용량 특성을 보이는 리튬 이온 배터리 양극재료를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019017356
과제번호	2019017356
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원-기본연구
연구과제명	전기화학적 intercalation을 이용한 신 자성재료 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

Fe^{3+} 이온으로 치환된 이온 교환 컬럼을 제공하는 단계;

상기 이온 교환 수지 컬럼에 6가크롬(Cr^{6+}) 화합물을 투입하여 이온 교환된 수용액을 수득하는 단계; 및

상기 이온 교환된 수용액을 열처리하는 단계를 포함하는 철-크롬 산화물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Fe^{3+} 이온으로 치환된 이온 교환 컬럼을 제공하는 단계는,

FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 녹인 수용액을 이온 교환 수지에 추가함으로써 제공되는 것을 특징으로 하는 철-크롬 산화물의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 이온 교환 수지는 양이온 교환 수지인 것을 특징으로 하는 철-크롬 산화물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 6가크롬(Cr^{6+}) 화합물은 CaCrO_4 , Na_2CrO_4 또는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 인 것을 특징으로 하는 철-크롬 산화물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이온 교환된 수용액은 Fe^{3+} 이온과 Cr^{6+} 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 철-크롬 산화물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리 단계 시 분위기는 진공 분위기, 산소(O_2) 분위기, 질소(N_2) 분위기 또는 아르곤(Ar) 분위기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 철-크롬 산화물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 270 °C 내지 350 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 철-크롬 산화물의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 철-크롬 화합물을 포함하는 리튬이온 배터리 양극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 철-크롬 화합물은 Fe/Cr의 비가 0.2~0.5를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 철-크롬 화합물은 단사정계 단위 격자(Monoclinic unit cell)를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온 교환 수지를 이용한 철-크롬 산화물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬이온 배터리 양극재로 이용가능한 철-크롬 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬이온 배터리(Battery)의 양극재료 개발에 있어서, 극복해야 할 가장 큰 문제점 중의 하나는 전기적 용량을 늘리는데 있다. 현재까지 개발된 리튬이온 배터리의 양극재료는 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni) 등의 전이금속 산화물 중 리튬이온의 인터칼레이션(intercalation)이 가능한 층상형(layered)(LiMO_2 (M = Mn, Co, and Ni)), 스핀넬(spinel)(LiMn_2O_4), 올리빈(olivine)(LiFeO_4) 등의 결정구조를 가지는 물질들과, 최근에 개발된 몇 가지의 컨버전(conversion) 타입의 전이금속계 플루오린화물(MF_3 , MF_2 (M = Fe, Mn, Cu, Co, Ni)) 등이 있다.

[0004] 현재까지 실용화되고 있는 양극재료는 대부분 전이금속계 인터칼레이션 산화물로 컨버전 타입의 양극재료에 비해 높은 전압을 생성하지만 전기용량이 작다는 단점이 있고, 이에 반하여 컨버전 타입의 재료는 상대적으로 높은 전기용량을 가지지만 낮은 전압을 생성한다는 단점이 있다.

[0005] 현재까지 양극재료로 개발된 크롬 산화물은 CrO_2 , Cr_2O_5 , Cr_8O_{21} 등이 있으며 이중 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 의 배터리 특성이 2 내지 4.5 V(vs Li⁺/Li)의 전압구간에서 비교적 높은 전기용량(200~350 mAh/g)을 나타낸 것으로 보고된 바 있다. Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 의 합성방법은 CrO_3 를 각각 270 °C 및 350 °C에서 열분해함으로써 합성된다. Cr_2O_5 의 결정구조는 K.A. Wilhelm이 Cr_5O_{12} 의 단결정 구조분석을 통해 얻은 정보를 T.A. Hewston등이 결정학적 비교로 묘사한 바 있는데, Cr_5O_{12} 의 결정학적 화학식은 $\text{Cr}_2^{3+}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)_3$ 으로 tetrahedral site에 위치해 있는 Cr^{6+} 원자수에 대한 octahedral site에 있는 Cr^{3+} 원자수비는 3:2이다. 이에 비해 Cr_2O_5 의 결정구조 화학식은 $\text{Cr}_2^{3+}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{Cr}_2^{6+}\text{O}_7)$ 으로 4:2의 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 원자수비를 갖는다. Cr_8O_{21} 의 결정학적 구조는 이전까지 Cr_3O_8 으로 알려져 왔던 것을 P. Norby 등이 Neutron Diffraction 실험 분석을 통하여 밝혔으며, 실제 결정학적 화학식은 $\text{Cr}_2^{3+}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{Cr}_4\text{O}_{13})$ 으로서

$\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 의 원자수비는 6:2다. 각 재료의 배터리 특성은 크롬 산화물에 포함된 6가 크롬 이온의 산화/환원 반응에 의해 결정되는데 상대적으로 +6가 이온이 많이 섞인 Cr_8O_{21} 이 Cr_2O_5 에 비해 더 높은 전기용량을 나타낸 것으로 보고되었다(Cr_8O_{21} ; $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}=3$, Cr_2O_5 ; $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}=2$). 이는 재료에 포함된 Cr^{3+} 이온은 배터리 충/방전 시 산화/환원 반응에 참여하지 않기 때문에 전기용량을 늘이는데 기여하는 바가 없기 때문에 발생하는 것으로 보인다. 따라서 Cr^{3+} 이온 대신에 산화/환원 반응이 가능한 전이금속 이온으로 치환된 재료를 개발할 경우, 더 큰 전기용량을 나타낼 것으로 기대할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-1999-004384호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) V. Sivakumar, C.A. Ross, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, K. Persson, and G. Ceder, J. Electrochem. Soc. 2008, 155, P83-P88.
- (비특허문헌 0002) K.A. Wilhelmi, Acta Chem. Scand. 1965, 19, 165-176.
- (비특허문헌 0003) T.A. Hewston and B.L. Chamberland, J. Mag. Mat. 1984, 43, 89-95.
- (비특허문헌 0004) P. Norby, A. N. Christensen, H. Fjellvag, and M. Nielsen, J. Solid State Chem. 1991, 94, 281-293.
- (비특허문헌 0005) Jianyong Liu, Zhaoxiang Wang, Hong Li, and Xuejie Huang, Solid State Ionics, 2006, 177, 2675-2678.
- (비특허문헌 0006) Xu-Yong Feng, Ning Ding, Li Wang, Xiao-Hang Ma, Yong-Ming Li, and Chun-Hua Chen, J. Power Sources, 2013, 222, 184-187.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 새로운 리튬이온 배터리의 양극재료로서 적합한, 높은 전압을 생성하면서도 높은 전기용량 특성을 갖는 철-크롬 산화물을 제공함에 발명의 목적이 있다.
- [0010] 보다 구체적으로, 기존에 개발된 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 의 화합물 내에 포함된 3가 크롬 이온 대신에 전기화학적 산화/환원 반응에 기여할 수 있는 3가 철 이온 (Fe^{3+})이 포함된 철-크롬 산화물을 제공함으로써 더 높은 전기용량 특성을 갖는 양극재료를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 해결하고자 하는 과제의 달성을 위하여, 본 발명의 철-크롬 산화물의 제조방법으로 Fe^{3+} 이온으로 치환된 이온 교환 컬럼을 제공하는 단계; 상기 이온 교환 수지 컬럼에 6가크롬(Cr^{6+}) 화합물을 투입하여 이온 교환된 수용액을 수득하는 단계; 및 상기 이온 교환된 수용액을 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0013] 상기 Fe^{3+} 이온으로 치환된 이온 교환 컬럼을 제공하는 단계는, FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 녹인 수용액을 이온 교환 수지에 추가함으로써 제공될 수 있다.

[0014] 상기 이온 교환 수지는 양이온 교환 수지일 수 있다.

[0015] 상기 6가크롬(Cr^{6+}) 화합물은 CaCrO_4 , Na_2CrO_4 또는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 인 일 수 있다.

[0016] 상기 이온 교환된 수용액은 Fe^{3+} 이온과 Cr^{6+} 이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 열처리 분위기는 진공 분위기, 산소(O_2) 분위기, 질소(N_2) 분위기 또는 아르곤(Ar) 분위기에서 수행하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 열처리는 270 °C 내지 350 °C에서 수행하는 것일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 리튬이온 배터리 양극은 상기의 방법으로 제조된 철-크롬 화합물을 포함한다.

[0021] 상기 철-크롬 화합물은 Fe/Cr의 비가 0.2~0.5을 가지는 것일 수 있다 (Fe/Cr=0 인 경우는 Cr_2O_5 에 해당됨).

[0022] 상기 철-크롬 화합물은 단사정계 단위 격자(Monoclinic unit cell)를 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 형태에 따르면, 전이금속 산화물 수준의 전압(2 내지 4.5 V vs Li^+/Li)을 나타내면서도, 높은 전기용량 특성을 보이는 리튬 이온 배터리 양극재료를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따라 제조된 철-크롬 산화물에 대한 열중량-시차주사 열량 분석 결과를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 철-크롬 산화물의 X-선 회절분석 결과를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 철-크롬 산화물의 X-선 회절분석 결과를 종래 방법에 의해 제조된 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 와 비교하여 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 철-크롬 산화물의 X-선 회절분석 결과를 LeBail fitting방법으로 분석한 결과를 도시한 것이다.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 철-크롬 산화물의 전자주사현미경(SEM) 이미지 및 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이다.

도 5b는 종래 방법에 의해 제조된 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 의 전자주사현미경(SEM) 이미지를 도시한 것이다.

도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 철-크롬 산화물과 종래 방법에 의해 제조된 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 를 이용하여 코인 셀을 제작한 후 배터리 충/방전 실험을 실시하여 비교 분석한 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 충/방전 실험에 사용한 코인 셀을 각기 다른 방전 전압(4.5, 4, 3.5, 3.0, 2.7, 2.0 V)에서 중단시킨 후, 시료에 대한 X-선 광전자 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 철-크롬 산화물과 종래 방법에 의해 제조된 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 에 대한 X-선 광전자 분석을 수행한 결과를 비교 분석하기 위해 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 충/방전 실험에 사용한 코인 셀을 각기 다른 방전 전압(4.5, 4, 3.1, 2.8, 2.5, 2.0 V)에서 중단시킨 후, 시료에 대한 X-선 회절분석 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0030] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0031] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0032] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0033] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0034] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0035] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0037] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0038] 본 발명의 일 형태에 따른 철-크롬 산화물의 제조방법은 크로마토 그래피(chromatography)를 이용한 이온교환법에 의하여 제조하는 것으로, Fe^{3+} 이온으로 치환된 이온 교환 컬럼(ion exchange column)을 제공하는 단계; 상기 이온 교환 수지 컬럼에 6가크롬(Cr^{6+}) 화합물을 투입하여 이온 교환된 수용액을 수득하는 단계; 및 상기 이온 교환된 수용액을 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0040] 상기 Fe^{3+} 이온으로 치환된 이온 교환 컬럼을 제공하는 단계는, FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 녹인 수용액을 이온 교환 수지에 추가함으로써 제공할 수 있다. 보다 상세하게는, Fe^{3+} 이온이 포함된 수용액을 양이온 교환수지(cation exchanger)에 통과시키거나, 또는 양이온 교환수지를 Fe^{3+} 이온이 포함된 수용액과 섞어 교반(stirring)시킴으로써 Fe^{3+} 이온으로 치환된 이온 교환 컬럼을 제공할 수 있다. 이온 교환 컬럼에 들어있는 양이온 교환수지가 모두 Fe^{3+} 이온으로 치환되었는지 여부는 이온 교환 컬럼을 통과시키고 배출되는 용액의 pH를 측정함으로써 확인하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리트

머스 시험지를 이용하여 확인할 수 있다. 보다 상세하게는, H^+ 이온이 Fe^{3+} 이온으로 치환하는 경우, H^+ 이온이 Fe^{3+} 이온으로 치환되는 과정 중에는 pH가 7이하의 산성용액이 통과되어 나오고, 모든 H^+ 이온이 Fe^{3+} 이온으로 치환된 이후부터는 중성의 용액이 통과되어 배출된다는 원리를 바탕으로, 이온 교환 수지 컬럼에 들어있는 양이온 교환수지가 모두 Fe^{3+} 이온으로 치환되었음을 확인할 수 있다.

[0041] 상기 이온 교환 수지는 양이온 교환 수지일 수 있다.

[0042] 상기 6가크롬(Cr^{6+}) 화합물은 $CaCrO_4$, Na_2CrO_4 또는 $K_2Cr_2O_7$ 인 일 수 있다.

[0044] 상기 이온 교환된 수용액은 Fe^{3+} 이온과 Cr^{6+} 이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0045] 상기 열처리 분위기는 진공 분위기, 산소(O_2) 분위기, 질소(N_2) 분위기 또는 아르곤(Ar) 분위기에서 수행하는 것일 수 있다.

[0046] 상기 열처리는 350 °C 이하에서 수행하는 것일 수 있으며, 270 °C 내지 350 °C에서 수행하는 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 산소(O_2), 질소(N_2), 아르곤(Ar) 또는 진공 조건 하에서 수행하는 것일 수 있다. 일례로서, 진공도가 10^{-4} torr 이하의 조건에서 수행하는 것일 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명의 리튬이온 배터리 양극은 상기의 방법으로 제조된 철-크롬 화합물을 포함한다.

[0049] 상기 철-크롬 화합물은 Fe/Cr의 비가 0.2 내지 0.5을 가지는 것일 수 있다.

[0050] 상기 철-크롬 화합물은 단사정계 단위 격자(Monoclinic unit cell)를 가지는 것일 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 철-크롬 화합물을 포함하는 리튬이온 배터리 양극을 제공할 수 있다.

[0054] 실시예 1.

[0055] $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 녹인 수용액과 양이온 교환 수지(IR-120(H))를 이용하여 Fe^{3+} 이온으로 치환된 컬럼을 제조한 후,

[0056] 80 °C $CaCrO_4$ 수용액을 상기 컬럼에 통과시킴으로써 이온 교환 수지에 붙어있는 Fe^{3+} 이온과 $CaCrO_4$ 수용액의 Ca^{2+} 이온을 교환시켜 최종적으로 Fe^{3+} 와 Cr^{6+} 이온이 포함된 수용액을 얻을 수 있다. 이 수용액을 80 °C에서 건조시킨 후, 300 °C 내지 580 °C구간에서 1×10^{-4} torr 이하의 진공 분위기 하의 열처리 과정을 거쳐 철-크롬 산화물을 수득한다.

[0058] 실시예 2.

[0059] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 270 °C 내지 350 °C 구간에서 산소(O_2) 분위기에서 열처리하였다.

[0061] 실시예 3.

[0062] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 350 °C에서 아르곤(Ar-) 분위기에서 열처리하였다.

[0064] 실시예 4.

[0065] 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 350 °C에서 질소(N_2) 분위기에서 열처리하였다.

[0067] **측정예 1. TGA-DSC 분석(Thermogravimetric-Differential Scanning Calorimetry Analysis)**

[0068] 상기 실시예 1에서 제조된 철-크롬 산화물에 대한 열중량-시차주사 열량 분석(TGA-DSC)을 10°C/min의 가열속도(heating rate) 및 100 ml/min의 질소(N_2)분위기에서 수행하였으며, 분석 결과를 도 1에 도시하였다.

[0070] **측정예 2. X-선 회절분석(X-ray diffractometer(XRD))**

[0071] 상기 실시예 1(진공 분위기, 열처리 온도: 300~580 °C), 실시예 2(산소 분위기, 열처리 온도: 270~350 °C), 실시예 3(아르곤 분위기, 열처리 온도: 350 °C) 및 실시예 4(질소 분위기, 열처리 온도: 350 °C)에서 제조된 철-크롬 산화물에 대하여 Cu-K α 방사선원이 장착된 X선 회절기(Rigaku X-ray diffractometer, 40 kV, 100 mA)를 사용하였고, 분석결과를 ICDD(The International Centre for Diffraction Data)와 비교하였다. XRD 회절패턴 분석결과는 도 2 및 도 3에 도시하였다.

[0073] 도 2를 참조하면, 실시예 1에 해당하는 400 °C 및 580 °C의 온도에서 열처리한 시료에서 배터리 특성이 전혀 없는 $FeCrO_3$ 페로브스카이트 상이 관찰되는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 2 내지 실시예 4에서 실시한 다양한 분위기에서 270 °C 내지 350 °C의 온도구간으로 열처리한 물질들의 경우 CrO_3 를 산소 분위기에서 350 °C 온도로 열처리해서 얻은 Cr_2O_5 의 XRD 회절패턴과 비슷하다는 것을 확인할 수 있으며, 각각의 회절패턴을 도 3에 도시하였다. 종래의 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 의 경우, 합성 조건이 온도에 민감하여 각각 270 °C 및 350 °C의 온도에서만 합성되었던 것에 반해, 본 발명에서 실시한 합성방법의 경우, 270 °C 내지 350 °C의 온도구간에 걸쳐 다양한 분위기의 열처리에서 모두 비슷한 XRD패턴을 나타내는 물질이 합성되었음을 확인하였다.

[0075] 도 2 및 도 3을 참조하여 상기 실시예 중 350 °C 진공 열처리로 합성한 Fe-Cr-O 화합물의 XRD 회절패턴을 LeBail fitting방법을 이용하여 분석한 결과를 도 4에 도시하였다. T.A. Hewston 등에 의해 분석된 Cr_2O_5 의 경우, $a = 12.01 \text{ \AA}$, $b = 8.52 \text{ \AA}$, $c = 9.39 \text{ \AA}$; $\beta = 92.0^\circ$ 의 단사정계 단위 격자(Monoclinic unit cell)를 갖는 반면, 도4의 분석결과에서는 Fe-Cr-O 화합물이 $a = 11.97 \text{ \AA}$, $b = 8.59 \text{ \AA}$, $c = 9.19 \text{ \AA}$; $\beta = 92.76^\circ$ 의 단사정계 단위 격자를 갖는 것으로 확인되었다.

[0077] **측정예 3. 주사전자현미경(SEM) 및 투사전자현미경(TEM) 분석**

[0078] 상기 실시예 1(진공, 열처리 온도 350 °C에서 제조된 철-크롬 산화물의 주사전자현미경 및 투사전자현미경 이미지를 도 5a에 도시하였다. 현미경 사진촬영에 사용된 철-크롬 산화물의 성분 분석을 위해 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)를 이용하여 분석한 결과, 크롬 및 철의 성분비가 3:1인 것을 확인하였다. 20만배의 배율(도 5a 왼쪽 상부 이미지)에서는 육각기둥 모양의 결정무리들이 보이는데 이를 더욱 확대하여 300만배의 고배율(도 5a 오른쪽 상부 이미지)에서는 각 육각기둥 모양의 입자가 수십 나노미터 크기의 작은 입자들로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 이 작은 입자의 모양과 크기를 확인하기 위해 투사전자현미경(TEM)을 이용하여 확인한 결과(도 5a 하부 이미지), 직경이 30~40 nm 정도 되는 입자들을 확인할 수 있었다. 이는 CrO_3 를 각각 270 °C 및 350 °C에서 열처리해서 합성한 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 의 결정(도 5b 참조)의 크기(수 μm)에 비해 100배 이상 작은 결정 입자로 이루어진 물질로서 합성과정에서 상이하게 다른 과정을 거쳐서 결정화 되는 것임을 나타내고 있다. 이러한 결과는 상기 측정예 2에서 나타난 X-선 회절패턴의 피크 broadening의 정도차이와 일치한 결과이다. 이러한 작은 결정입자는 배터리 양극재료로 이용 시 빠른 속도로 충/방전하기에 적합한 형태이다.

[0080] **측정예 4. 충/방전 분석**

- [0081] 상기 측정예 3(실시예 1: 진공, 열처리 350 °C에서 제조)에서 분석된 철-크롬 산화물(크롬:철의 성분비=3:1)을 이용하여 코인 셀을 제작하여 배터리 충/방전 실험을 실시하였으며, 그 결과를 도 6a에 도시하였다. 종래의 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 와의 성능 비교 분석을 위하여, 열분해 방법으로 합성한 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 분말 (상기 측정예 2 및 3에서 분석된 시료)을 같은 방식으로 코인 셀을 제작하여 같은 조건에서 배터리 충/방전 실험을 실시하여 그 결과를 각각 도 6b(Cr_8O_{21}) 및 6c(Cr_2O_5)에 도시하였다.
- [0082] 리튬을 음극 전극으로, 상기 실시예 1에서 제조된 철-크롬 산화물 및 Cr_8O_{21} 과 Cr_2O_5 분말을 acetylene black 및 PTFE 바인더와 70:20:10의 질량비로 섞어 양극전극으로 제작하며, 전해질을 1 M LiPF_6 in EC(ethylene carbonate)/DMC(dimethyl carbonate)/DEC(diethyl carbonate)를 1:1:1 부피비의 용액을 이용하여 제작하였다. 리튬-금속 포일(Lithium-metal foil)(14-mm-diameter circular disk)를 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrodes)으로 이용하였다. 전극, 분리막(separator) 및 전해질의 조립과 셀(cell)의 밀봉은 아르곤(Ar)으로 충전된 글로브박스(glove box)에서 수행되었다.
- [0083] 도 6a 내지 도 6c를 참조하면, C/10 rate로 5 회 반복 시, 2 내지 4.5 V vs Li^+/Li 수준의 전압을 보이며, 5회 사이클(cycle)에서 Cr_8O_{21} 과 Cr_2O_5 및 철-크롬 산화물의 충/방전 용량이 각각 210, 280, 및 380 mAh/g을 나타냄을 확인하였는데 Cr_8O_{21} 과 Cr_2O_5 의 경우, 종래의 실험결과와 거의 일치함을 확인하였다. 이러한 비교 실험결과로부터, 상기 실시예 1에서 제조한 철-크롬 산화물을 배터리 양극재료로 이용하여 배터리 성능분석한 결과, 기존에 개발된 Cr_8O_{21} 및 Cr_2O_5 에 비해 100 mAh/g이상 더 높은 충/방전 용량을 얻게 되었음을 확인할 수 있다.
- [0085] **측정예 5. 충/방전 후 전극시료의 X-선 회절분석**
- [0086] 상기 측정예 4에서 실시한 충/방전 실험에 사용한 철-크롬 산화물의 코인 셀을 각기 다른 방전 전압(4.5, 4, 3.5, 3.0, 2.7, 2.0 V)에서 중단시킨 후, 글러브 박스 내로 옮겨 분해한 뒤 양극전극을 공기에 노출하지 않은 상태로 옮겨 X선 광분자분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다.
- [0087] 도 7을 참조하면, 리튬이 삽입되기 이전인 4.5 V 에서는 Cr^{6+} 이온상태였다가, 리튬이 삽입됨에 따라 Cr^{6+} 이온에서 Cr^{3+} 이온으로 원자가가 변화되는 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 상기 측정예 4에서 Cr_8O_{21} 과 Cr_2O_5 및 철-크롬 산화물간 비교 분석에서 드러난 충/방전 용량차이의 원인은 각 화합물에 포함된 6가 크롬이온과 3가 크롬 이온의 비율 차이로 이해될 수 있다. Cr_8O_{21} 과 Cr_2O_5 에 존재하는 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 의 비율은 종래에 발표된 바로 각각 3 및 2이다. 따라서 배터리 충/방전 시 산화/환원 반응에 참여하는 6가 크롬 이온이 상대적으로 더 많은 Cr_8O_{21} 화합물이 Cr_2O_5 에 비해 더 높은 충/방전 용량 특성을 보이게 된다. 상기 실시예 1에서 제조한 철-크롬 산화물의 경우, 도 4를 참조하여 Cr_2O_5 와 비슷한 monoclinic 결정구조를 갖는 것으로 추정되고 또한 ICP-AES 분석을 통하여 Cr/Fe의 성분비가 3.0인 것을 확인하였다. 이 두가지 분석 결과를 바탕으로 $\text{Cr}_2^{3+}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{Cr}_2^{6+}\text{O}_7)$ 의 결정학적 화학식을 갖는 Cr_2O_5 의 크롬 이온 중, Cr^{3+} 중 일부가 Fe^{3+} 로 치환되었을 것으로 가정하면 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}^{3+}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{Cr}_2^{6+}\text{O}_7)$ 의 화학식을 예상할 수 있고 ICP-AES 분석을 통하여 얻은 Cr/Fe = 3.0을 결합하여 계산하면 $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}^{3+}(\text{Cr}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{Cr}_2^{6+}\text{O}_7)$ 의 화학식을 얻게 된다. 이 경우, $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 의 비율은 8로 Cr_8O_{21} 의 3에 비해 2.5배 이상의 수치이다. 치환된 Fe^{3+} 이온은 산화/환원 반응에 참여해서 더 높은 전기 용량 특성에 기여할 수 있게 된다. 이에 대한 실험적 확인을 위해 Cr_8O_{21} 과 Cr_2O_5 및 철-크롬 산화물에 대한 X-선 광전자 분석을 실시하였는데 그 결과를 도 8에 도시하였다. 예상한 바와 같이 크롬 이온의 $2p_{3/2}$ 피크의 상대적 크기가 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 의 비율 순서대로 철-크롬 산화물 > Cr_8O_{21} > Cr_2O_5 인 것을 확인할 수 있다.

- [0090] **측정예 6. 충/방전 후 전극시료의 X-선 회절분석**

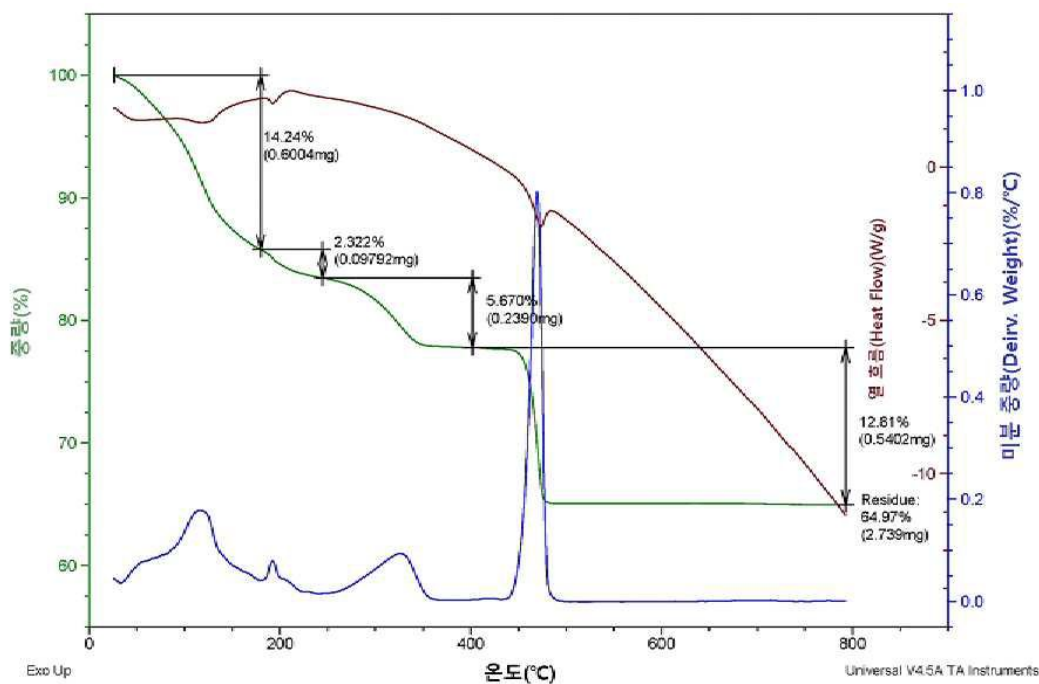
[0091] 상기 측정에 4에서 실시한 충/방전 실험에 사용한 코인 셀을 각기 다른 방전 전압(4.5, 4, 3.1, 2.8, 2.5, 2.0 V)에서 중단시킨 후, 글러브 박스 내로 옮겨 분해한 뒤 양극전극을 캡톤 필름(kapton film)으로 밀봉한 상태의 시료에 대해 X-선 회절분석을 한 결과를 도 9에 도시하였다.

[0092] 도 9를 참조하면, 전극으로 제조하기 전의 분말상태에서 수행하였던 측정에 2(도 2와 도 3)의 X-선 회절분석에서 관찰되었던 결정질 패턴이 사라지고 리튬이 삽입됨에 따라 45도 부근에서 새로운 피크가 발생되는데 이는 종래(Xu-Yong Feng, Ning Ding, Li Wang, Xiao-Hang Ma, Yong-Ming Li, and Chun-Hua Chen, *J. Power Sources*, 2013, 222, 184-187.)에서 발표된 Cr_2O_3 에 대한 실험 결과와 일치한다.

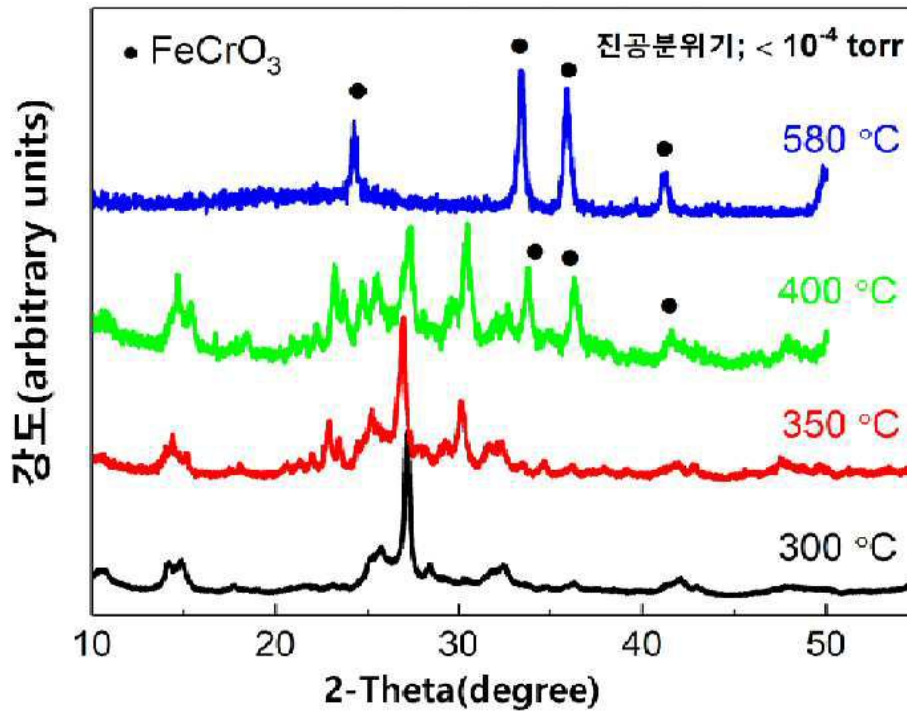
[0094] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

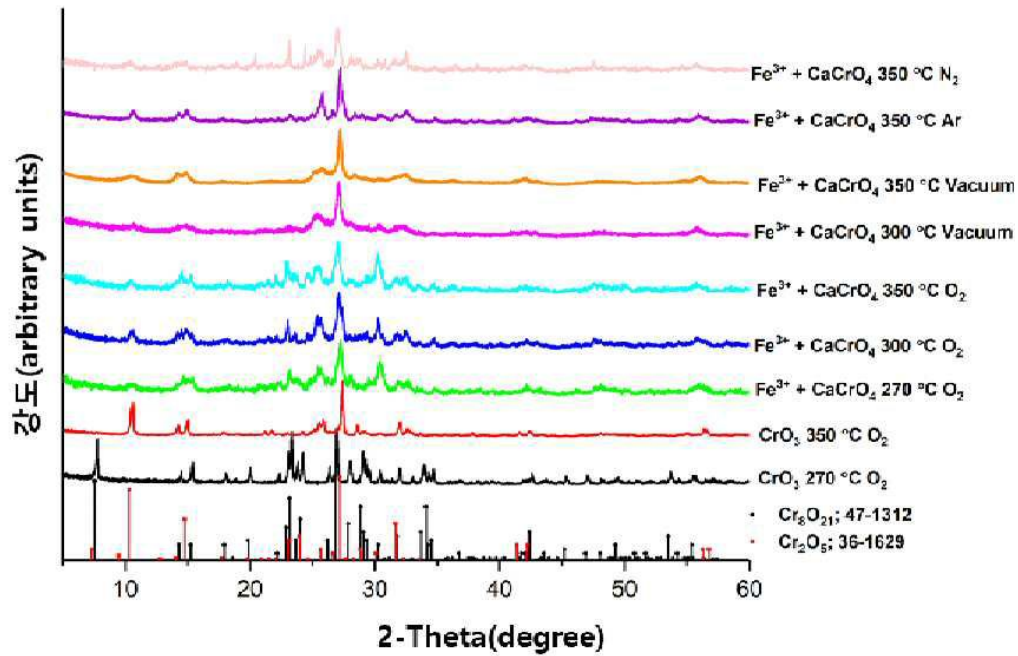
도면1



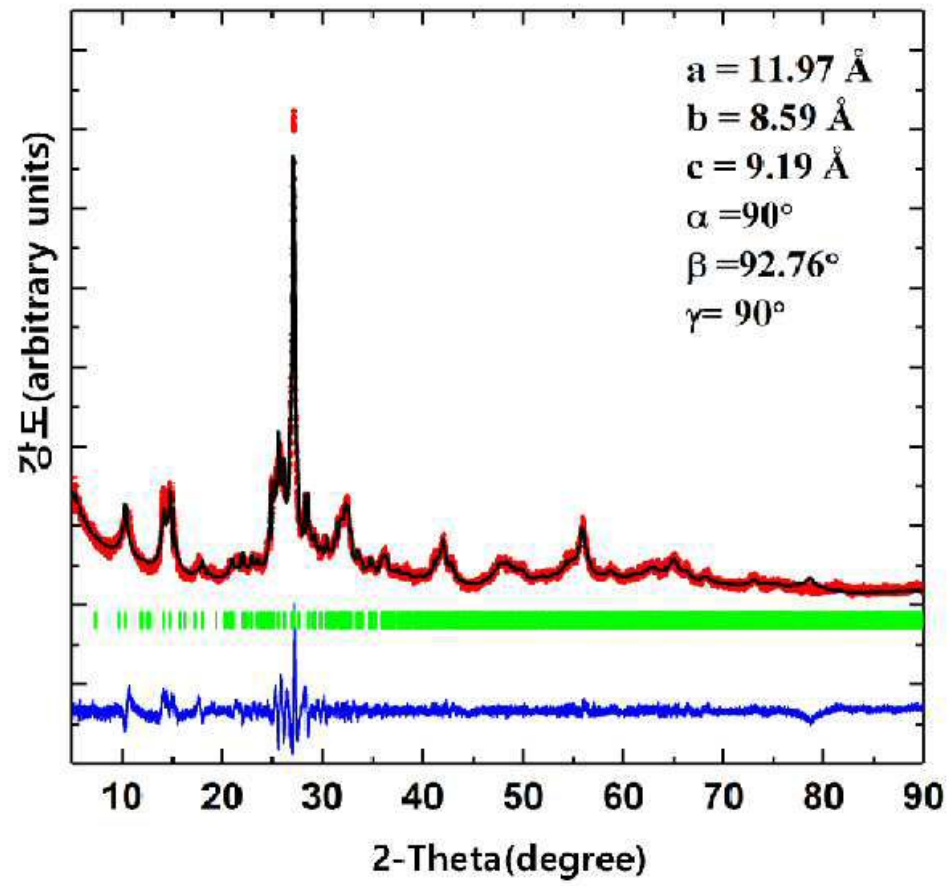
도면2



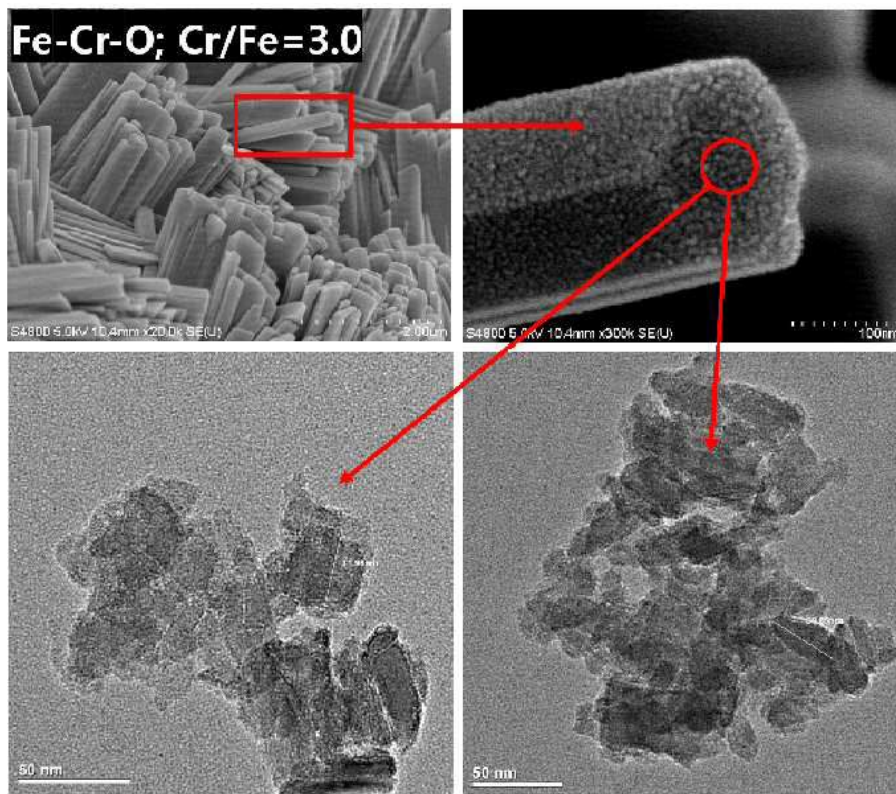
도면3



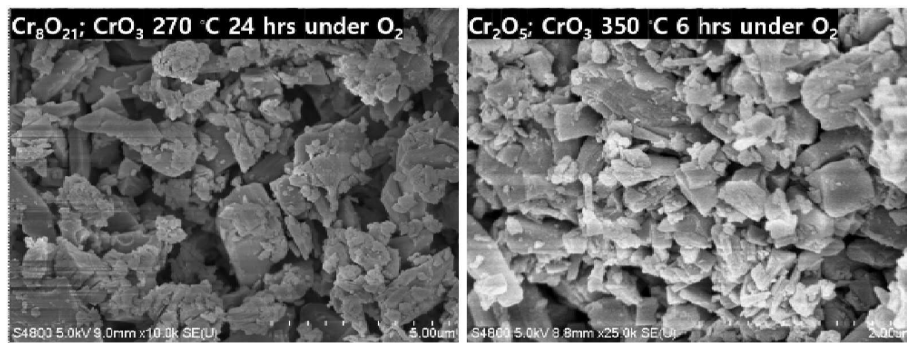
도면4



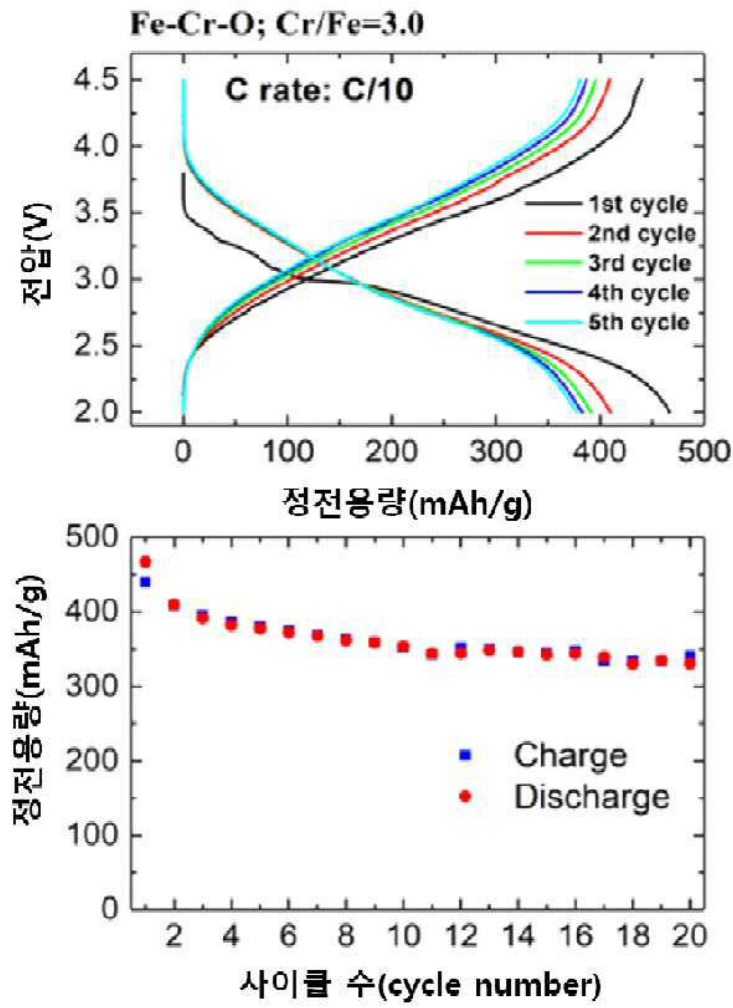
도면5a



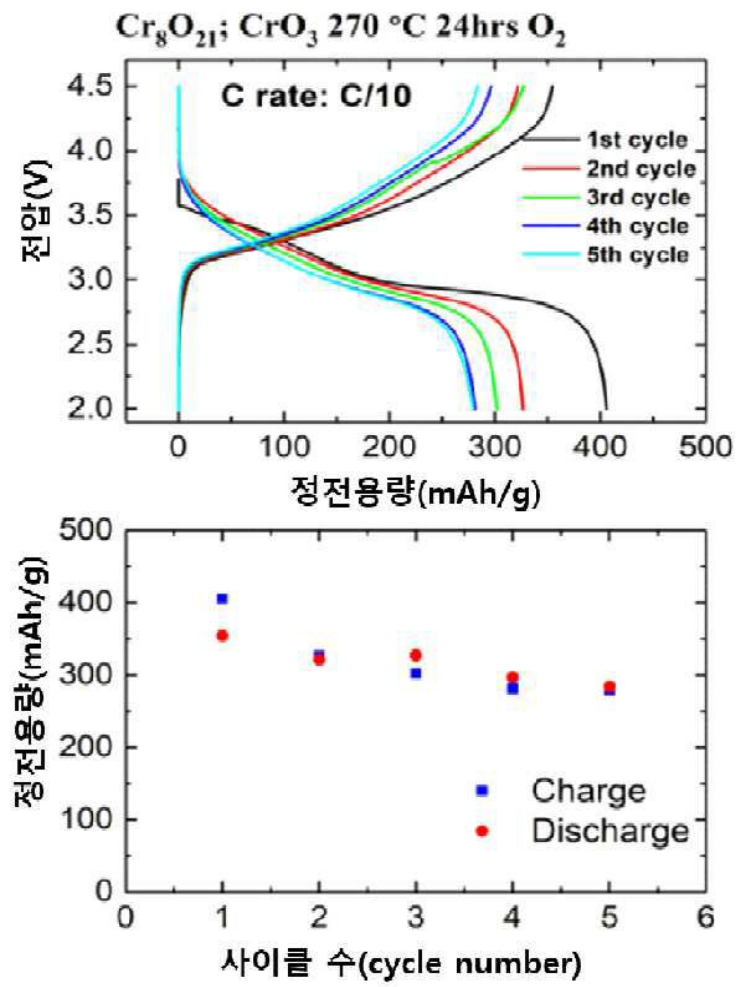
도면5b



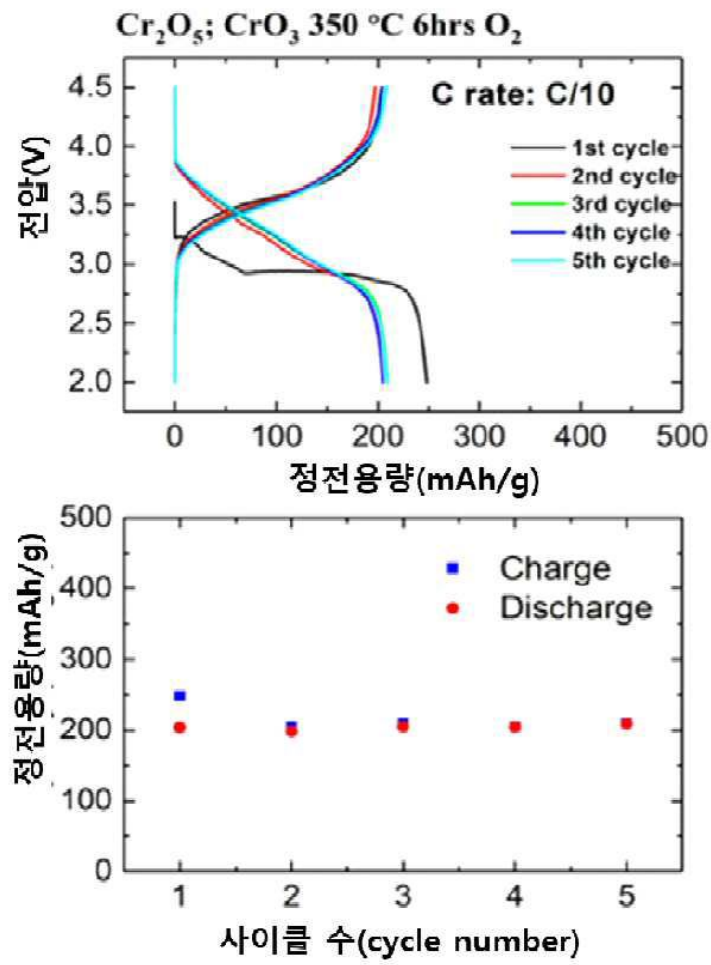
도면6a



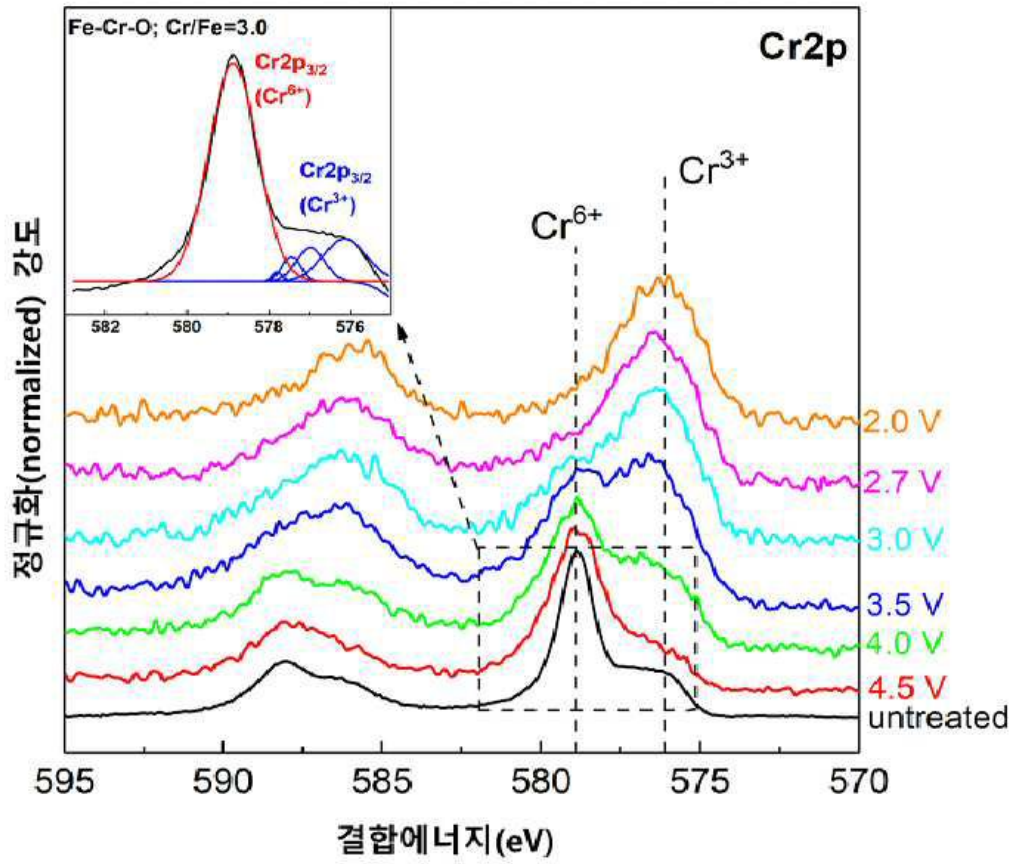
도면6b



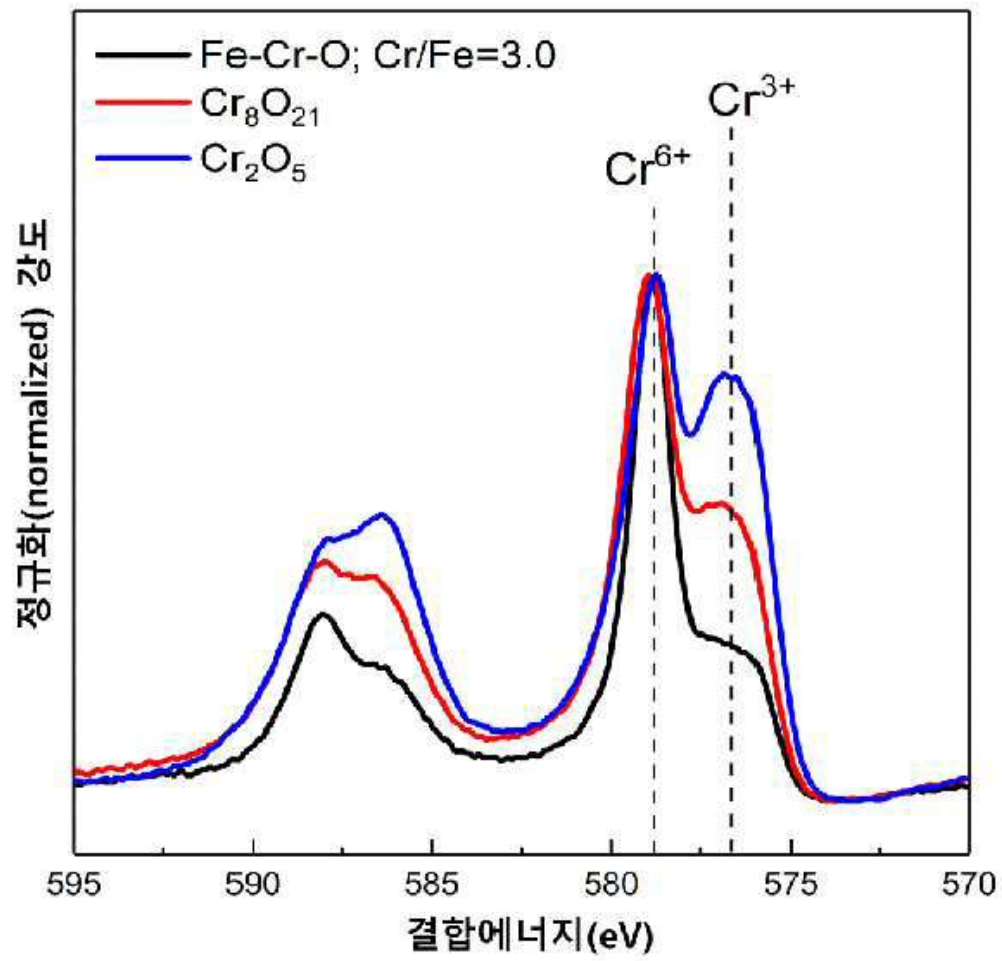
도면6c



도면7



도면8



도면9

