



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0103356
(43) 공개일자 2022년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 49/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 49/0027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0005850
(22) 출원일자 2021년01월15일
심사청구일자 2021년01월15일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이영일
울산광역시 남구 신북로79번길 14, 롯데캐슬아파트 103동 703호
정재훈
울산광역시 남구 테크노산업로82번길 52, 208동 502호(두왕동, 대공원 호반베르디움 2차)
(74) 대리인
특허법인다나

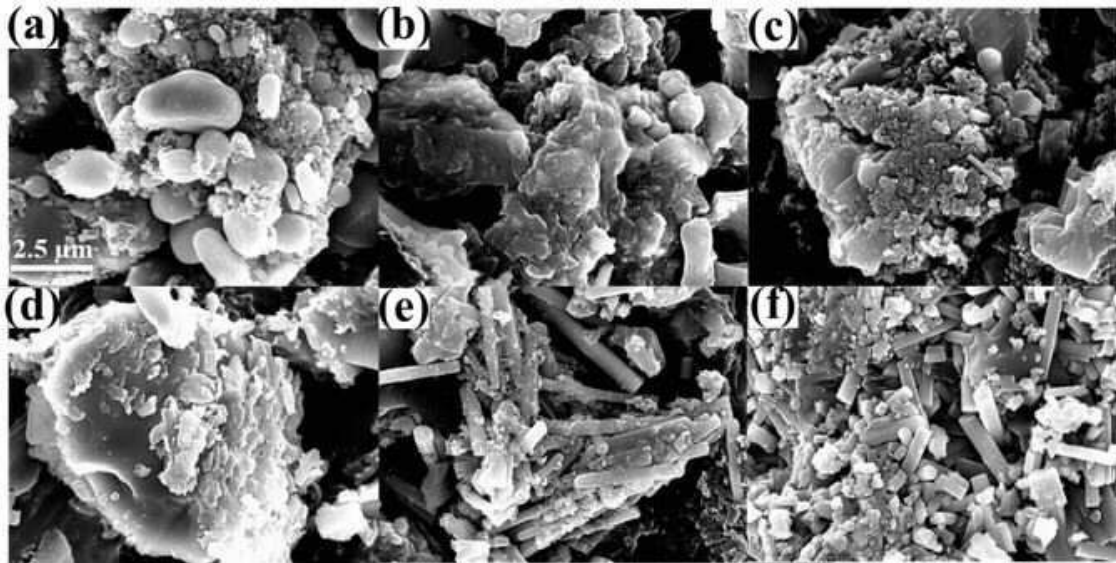
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 할로겐 원소를 포함하는 전극 재료 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 할로겐 원소를 포함하는 전극 재료 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 폴리음이온형 전극 재료에서 산소의 일부를 할로겐 원소로 치환함으로써 상 변화를 수반하고, 이에 따라 방전 용량 및 전자 전도도가 높고 안정성이 우수한 2차 전지용 전극 재료를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2002/85 (2013.01)

(72) 발명자

신병철

울산광역시 남구 변영로 238(삼산동)

우맘 코이롤

울산광역시 남구 테크노산업로55번길 12, 울산대학교 화학과 106-1호

안지은

전라북도 완주군 봉동읍 둔산3로 63, 코아루1차아파트 101동 1205호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711114802

과제번호 2018R1A2B6001489

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 리튬봉산바나듐 기반 리튬이차전지용 고성능/고안전성 양극소재 합성 및 분광학적 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산대학교

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M은 Ni, Mn, Co, Fe, Mo, Cu, Pd 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속이고, B는 붕소이며, N은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이고, Li는 리튬이며, 0는 산소이고, x는 0.01 내지 0.8이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

N으로 표시되는 할로젠은 산소(O)의 일부를 치환한 것이고,

산소와 붕소의 비율인 O/B가 2 이상 3 미만인 전극 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 회절각 2θ 가 $35\pm 2^\circ$ 에서 최대 피크 및 단일 피크를 가지는 전극 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 회절각 2θ 가 $29\pm 2^\circ$ 에서 피크를 갖지 않는 전극 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

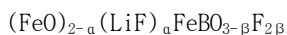
X선 광전자 분광(XPS) 분석시, F 1s를 나타내는 XPS 피크가 675 내지 695eV에서 하나 이상 존재하는 전극 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 결정 구조를 포함하는 전극 재료:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 $x = (\alpha + \beta)/5$ 이고, x 는 0.05 내지 0.5이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

주사전자현미경(SEM)의 이미지로부터 구한 두께 방향으로의 직경에 대한 길이 방향으로의 직경의 비율이 3이상인 막대 형태의 입자 비율이 전체 입자의 50% 이상인 전극 재료.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 화학식 1에서 M은 Fe인 전극 재료.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 N은 F인 전극 재료.

청구항 10

제1항의 전극 재료를 포함하는 리튬 2차 전지.

청구항 11

리튬 화합물, 전이금속 화합물, 붕소 화합물 및 할로젠 화합물을 혼합 및 분쇄하여 전구체를 형성하는 단계;

상기 형성된 전구체를 건조하는 단계;

상기 건조된 전구체를 불활성 가스로 퍼지하는 단계; 및

상기 퍼지된 전구체를 가열하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료를 제조하는 전극 재료의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M은 Ni, Mn, Co, Fe, Mo, Cu, Pd 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이 금속이고, B는 붕소이며, N은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이고, Li는 리튬이며, 0는 산소이고, x 는 0.01 내지 0.8이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 건조하는 단계는 60 내지 100℃에서 수행하는 것인 전극 재료의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 퍼지하는 단계는 0.5시간 내지 10시간 수행하는 것인 전극 재료의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 가열하는 단계는 400℃ 내지 900℃의 온도에서 0.5시간 내지 24시간 가열하는 것인 전극 재료의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 가열하는 단계는 분당 20℃ 이하의 가열 속도 및 소정의 정지 시간을 포함하는 전극 재료의 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 전극 재료의 표면을 탄소로 코팅하는 단계를 더 포함하는 전극 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 할로젠 원소를 포함하는 전극 재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2차 전지는 충/방전이 가능하기 때문에 환경 및 경제성의 관점에서 수요가 빠르게 증가하고 있다. 특히, 리튬 이온 전지(Lithium ion Battery: LiB)는 높은 에너지 밀도와 설계 용이성을 가져 휴대용 전자 기기의 전원으로 널리 이용되고 있다. 최근에는 LiB의 용도가 휴대용 전자 기기뿐만 아니라 전기 자동차(EV), 하이브리드 전기 자동차(HEV) 및 에너지 저장 시스템(ESS)의 전원에도 사용되면서, 높은 에너지 밀도와 안정적인 수명을 가지는 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 그러나 EV, HEV 및 ESS 등에 적용하기 위한 LIB는 높은 수준의 에너지 밀도, 안전성, 재활용 및 비용 효율성을 요하지만, 현재 상용화된 소재들은 만족스럽지 못한 수준이다.

[0005] 지금까지 전극 재료로는 층상 리튬화 전이금속 산화물(LiNiO₂, LiMnO₂, 및 LiCoO₂ 등), Mn 기반 스피넬(LiMn₂O₄ 및 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 등) 및 폴리음이온형 재료 등이 집중적으로 연구되었는데, 이 중 BO₃³⁻, SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ 등의 폴리음이온형 재료는 강력한 산소 공유 결합으로 층상 전이금속 산화물을 사용하는 기존 재료보다 높은 열 안정성을 가지고 있어 큰 관심을 끌고 있다.

[0006] 특히, 금속 붕산염(LiMBO₃, M = Co, Fe 또는 Mn 등)은 Fe³⁺/Fe²⁺ 산화 환원 반응에 대해 220mAhg⁻¹의 이론적 용량을 가지고 있어, 가장 많은 연구가 진행된 LiFePO₄(170mAh g⁻¹) 보다 우수한 이론적 용량으로 주목받고 있다. 또한, LiFePO₄의 낮은 전자 전도도(~ 10⁻⁹ Scm⁻¹)는 상업적 응용이 어려운 주요 단점 중의 하나였지만, LiMBO₃의 전자 전도도는 3.9×10⁻⁷ Scm⁻¹으로 상대적으로 높은 전자 전도도를 가지고 있어 상업적으로 응용될 가능성이 높다.

[0007] 다만, 상기와 같은 LiMBO_3 의 전기 전도도 및 방전 용량에도 불구하고, 폴리음이온형 재료의 전기 화학적 성능은 EV, HEV 및 ESS 등에 적용하기에는 여전히 낮은 수준으로 더 많은 발전이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0019105호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 방전 용량 및 전자 전도도가 높고 안정성이 우수한 2차 전지용 전극 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료를 제공한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $\text{LiMBO}_{3-x}\text{N}_{2x}$

[0015] 상기 화학식 1에서 M은 Ni, Mn, Co, Fe, Mo, Cu, Pd 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속이고, B는 붕소이며, N은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이고, Li는 리튬이며, 0는 산소이고, x는 0.01 내지 0.8이다.

[0016] 일 실시예로서, N으로 표시되는 할로젠은 산소(O)의 일부를 치환한 것이고, 산소와 붕소의 비율인 O/B가 2 이상 3 미만일 수 있다.

[0017] 일 실시예로서, CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 회절각 2θ 가 $35\pm 2^\circ$ 에서 최대 피크 및 단일 피크를 가질 수 있다.

[0018] 일 실시예로서, CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 회절각 2θ 가 $29\pm 2^\circ$ 에서 피크를 갖지 않을 수 있다.

[0019] 일 실시예로서, X선 광전자 분광(XPS) 분석시, F 1s를 나타내는 XPS 피크가 675 내지 695eV에서 하나 이상 존재할 수 있다.

[0020] 일 실시예로서, 하기 화학식 2로 표시되는 결정 구조를 포함할 수 있다.

[0021] [화학식 2]

[0022] $(\text{FeO})_{2-\alpha}(\text{LiF})_{\alpha}\text{FeBO}_{3-\beta}\text{F}_{2\beta}$

[0023] 상기 화학식 2에서 $x=(\alpha+\beta)/5$ 이고, x는 0.05 내지 0.5이다.

[0024] 일 실시예로서, 주사전자현미경(SEM)의 이미지로부터 구한 두께 방향으로의 직경에 대한 길이 방향으로의 직경의 비율이 3이상인 막대 형태의 입자 비율이 전체 입자의 50% 이상일 수 있다.

[0025] 일 실시예로서, 상기 화학식 1에서 M은 Fe일 수 있다.

[0026] 일 실시예로서, 상기 화학식 1에서 N은 F일 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 전극 재료를 포함하는 리튬 2차 전지를 제공할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 리튬 화합물, 전이금속 화합물, 붕소 화합물 및 할로젠 화합물을 혼합 및 분쇄하여 전구체를 형성하는 단계, 상기 형성된 전구체를 건조하는 단계, 상기 건조된 전구체를 불활성 가스로 퍼지하는 단계; 및 상기 퍼지된 전구체를 가열하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료를 제

조하는 전극 재료의 제조 방법을 제공한다.

[0029] [화학식 1]

[0030] $\text{LiMBO}_{3-x}\text{N}_{2x}$

[0031] 상기 화학식 1에서 M은 Ni, Mn, Co, Fe, Mo, Cu, Pd 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이 금속이고, B는 붕소이며, N은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이고, Li는 리튬이며, O는 산소이고, x는 0.01 내지 0.8이다.

[0032] 일 실시예로서, 상기 건조하는 단계는 60 내지 100℃에서 수행하는 것일 수 있다.

[0033] 일 실시예로서, 상기 퍼지하는 단계는 0.5시간 내지 10시간 수행하는 것일 수 있다.

[0034] 일 실시예로서, 상기 가열하는 단계는 400℃ 내지 900℃의 온도에서 0.5시간 내지 24시간 가열하는 것일 수 있다.

[0035] 일 실시예로서, 상기 가열하는 단계는 분당 20℃ 이하의 가열 속도 및 소정의 정지 시간을 포함할 수 있다.

[0036] 일 실시예로서, 상기 전극 재료의 표면을 탄소로 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명은 폴리음이온형 전극 재료에서 산소의 일부를 할로젠 원소로 치환함으로써 상 변화를 수반하고, 이에 따라 방전 용량 및 전자 전도도가 높고 안정성이 우수한 2차 전지용 전극 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 비교예(a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(c), 실시예 4(d), 실시예 5(e) 및 실시예 6(f)의 SEM 촬영 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예 4의 SEM 이미지에서의 EDX 원소 맵핑 이미지(a), Li에 대한 EDX 원소 맵핑 이미지(b), Fe에 대한 EDX 원소 맵핑 이미지(c), B에 대한 EDX 원소 맵핑 이미지(d), O에 대한 EDX 원소 맵핑 이미지(e) 및 F에 대한 EDX 원소 맵핑 이미지(f)이다.

도 3은 본 발명에 따른 비교예(a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(c), 실시예 4(d), 실시예 5(e) 및 실시예 6(f)의 XRD 패턴이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 4의 고해상도 투과 전자 현미경(HR TEM) 촬영 이미지(a) 및 격자 간격을 나타낸 이미지(b)이다.

도 5는 본 발명에 따른 비교예 및 실시예 5의 XPS 스펙트럼(a), 비교예의 Fe 2p 고분해능 XPS 스펙트럼(b) 및 실시예 5의 Fe 2p 고분해능 XPS 스펙트럼(c)이다.

도 6은 (a) 본세나이트($2\text{FeO} \cdot \text{FeBO}_3$), (b) 본세나이트 형상의 실시예 2($x=0.2$) 및 (c) 단사정(LiFeBO_3) 비교예의 DFT에 의한 결정 구조를 도식화한 이미지이고, 실시예 2의 로컬 구조인 (d) LiO_4 사면체 및 (e) LiO_5F 팔면체를 나타낸 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따른 비교예 (a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(d), 실시예 4(e) 및 실시예 5(f)의 ^7Li MAS NMR 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명에 따른 비교예(a) 및 실시예 4(b)의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼이다.

도 9는 본 발명에 따른 비교예 (a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(d), 실시예 4(e) 및 실시예 5(f)의 전기화학적 속도 성능을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 비교예 (a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(d), 실시예 4(e) 및 실시예 5(f)의 초기(a) 및 두 번째(b) 충전/방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 비교예 (a), 실시예 1(b), 실시예 2(c), 실시예 3(d), 실시예4(e) 및 실시예 5(f)의 50번의 사이클에 걸친 방전 용량의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.
- [0042] 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.
- [0043] 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.
- [0044] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.
- [0046] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료를 제공한다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048] $\text{LiMBO}_{3-x}\text{N}_{2x}$
- [0049] 상기 화학식 1에서 M은 Ni, Mn, Co, Fe, Mo, Cu, Pd 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이 금속이고, B는 붕소이며, N은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이고, Li는 리튬이며, 0는 산소이고, x는 0.01 내지 0.8이다.
- [0050] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료는 산소의 일부가 할로젠으로 치환되어 독특한 결정 구조를 가지므로써, 종래 LiMBO_3 전극 재료에 비하여 우수한 전기 전도도 및 방전 용량을 가질 수 있다.
- [0051] 상기 화학식 1에서 M은 Fe일 수 있다.
- [0052] 상기 N은 할로젠 원소이며, 상기 할로젠 원소는 산소(O)를 치환한 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 LiMBO_3 로 표시되는 화합물에서 산소(O) 자리를 할로젠 원소가 일부 치환한 것일 수 있다.
- [0053] 상기 x는 할로젠 원소의 함량으로서, 0.01 내지 0.8일 수 있으며, 예를 들어, 0.01 내지 0.6, 0.04 내지 0.6, 0.08 내지 0.6, 0.15 내지 0.6, 0.25 내지 0.6, 0.25 내지 0.55 또는 0.25 내지 0.45일 수 있다.
- [0054] 이 때, 2개의 할로젠 원소는 하나의 산소 자리를 치환할 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 산소와 붕소의 비율인 O/B가 2 이상 3 미만일 수 있다. 상기와 같이 산소와 붕소의 비율이 2 이상 3 미만인 경우, 할로젠은 산소 자리를 치환하는 것일 수 있다.
- [0056] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료는 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X선 회절(XRD) 측정에서 회절각 2θ 가 $35\pm 2^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 예를 들어, 회절각 2θ 는 $35\pm 1^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X선 회절 측정에서 회절각 2θ 가 $35\pm 2^\circ$ 에서 최대 피크 및 단일 피크를 가질 수 있다.
- [0058] 상기 범위에서 최대 피크 및 단일 피크를 가지는 경우, 본세나이트(vonsenite)형 구조를 포함할 수 있으며, 상기 범위에서 최대 피크 및 단일 피크는 할로젠의 함량, 즉 x가 0.08 이상 또는 0.15 이상인 경우에 나타날 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료는 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X선 회절 측정에서 회절각 2θ 가 $29\pm 2^\circ$ 에서 피크를 갖지 않을 수 있다.

- [0060] 상기 $29 \pm 2^\circ$ 에서의 피크는 LiBO_2 상을 나타내는 것일 수 있으며, 예를 들어, LiBO_2 상을 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [0061] 상기 $29 \pm 2^\circ$ 에서의 피크는 x 가 0.03 내지 0.25일 때 나타날 수 있으며, 예를 들어, 상기 $29 \pm 2^\circ$ 에서의 피크는 x 가 0.08 내지 0.25일 때 나타날 수 있다.
- [0062] 구체적으로, 상기 X선 회절 측정은 15° 와 80° 사이의 2θ 범위에서 50kV 및 40mA 조건에서, 2° min^{-1} 의 2θ 스캐닝 속도로 피크를 식별하는 것일 수 있다.
- [0063] 상기 화학식 1에서 N으로 표시되는 할로겐 원소는 F일 수 있으며, 이 때, 화학식 1을 포함하는 화합물을 포함하는 전극 재료는 X선 광전자 분광(XPS) 분석시, F 1s를 나타내는 XPS 피크가 675 내지 695eV에서 하나 이상 존재할 수 있다.
- [0064] 상기 XPS 피크가 675 내지 695eV에서 하나 이상 존재하는 경우, 불소(F)가 화학식 1로 표시되는 격자 내부에 성공적으로 도입되었음을 의미할 수 있다.
- [0065] 상기 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Fisher K-alpha, USA) 측정은 Al K α 방사선을 사용하여, $400 \mu\text{m}$ 의 스팟 크기, 0 내지 1350 eV의 에너지 범위 및 1 eV의 에너지 단계 크기로 수행하는 것일 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 화학식 1을 포함하는 화합물을 포함하는 전극 재료는 하기 화학식 2로 표시되는 결정 구조를 포함할 수 있다.
- [0067] [화학식 2]
- [0068] $(\text{FeO})_{2-\alpha}(\text{LiF})_\alpha\text{FeBO}_{3-\beta}\text{F}_{2\beta}$
- [0069] 상기 화학식 2에서 $x = (\alpha + \beta)/5$ 이고, x 는 0.05 내지 0.5이다.
- [0070] 상기 화학식 2는 서로 다른 화학적 환경에 있는 O 중 어느 O가 F로 치환되는 지를 정량적으로 표현할 수 있는 결정구조로서, 2FeO 가 LiF 로 치환되는 것(α 로 표시)과 FeBO_3 에서 O 1개가 2개의 F로 치환되는 것(β 로 표시)을 각각 나타낸다.
- [0071] 상기 화학식 2와 같은 결정 구조는 후술하는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 모두 포함하는 XRD 및 XPS 결과를 통해 확인할 수 있다.
- [0072] 상기 화학식 2로 표시되는 결정 구조를 포함하는 전극 재료는 방전 용량 및 전도도가 우수하고, 장기간 사용에도 안정성이 우수하다.
- [0073] 또한, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 포함하는 전극 재료는 주사전자현미경(SEM)의 이미지로부터 구한 두께 방향으로의 직경에 대한 길이 방향으로의 직경의 비율이 3이상인 막대 형태의 입자 비율이 전체 입자의 50% 이상일 수 있으며, 예를 들어, 막대 형태의 입자 비율은 전체 입자의 60% 이상 또는 70% 이상일 수 있다.
- [0074] 이 때, 상기 두께 방향으로의 직경에 대한 길이 방향으로의 직경의 비율은 3.5 이상, 4 이상 또는 5이상일 수 있다.
- [0075] 상기와 같은 막대 형태의 입자 비율은 화학식 1을 포함하는 화합물의 형태가 본세나이트(vonsenite)형 결정 구조를 포함함으로써 나타날 수 있다.
- [0076] 상기 주사전자현미경의 이미지는 에너지 분산형 X선 분광기(energy dispersive X-ray spectrometry, EDX)와 결합된 전계방출형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 5 nA 프로브 전류를 사용하여 10kV, 8mm 및 WD에서 수행하여 획득한 것일 수 있다.
- [0078] 또한, 본 발명은 리튬 화합물, 전이금속 화합물, 붕소 화합물 및 할로겐 화합물을 혼합 및 분쇄하여 전구체를 형성하는 단계, 상기 형성된 전구체를 건조하는 단계, 상기 건조된 전구체를 불활성 가스로 퍼지하는 단계 및 상기 퍼지된 전구체를 가열하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전극 재료를 제조하는 전극 재료의 제조 방법을 제공한다.

- [0079] [화학식 1]
- [0080] $\text{LiMBO}_{3-x}\text{N}_{2x}$
- [0081] 상기 화학식 1에서 M은 Ni, Mn, Co, Fe, Mo, Cu, Pd 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속이고, B는 붕소이며, N은 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 할로겐 원소이고, Li는 리튬이며, 0는 산소이고, x는 0.01 내지 0.8이다.
- [0082] 상기 리튬 화합물은 아세트산리튬, 수소화리튬, 수산화리튬, 탄산리튬, 염화리튬, 요오드화리튬, 불산화리튬, 리튬산화물, 황산화리튬 및 질화리튬으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 전이금속 화합물은 Ni, Mn, Co, Fe, Mo, Cu, Pd 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전이금속을 포함하는 아세트산금속염, 염화금속염, 황산화금속염, 금속염, 옥산산금속염, 글루콘산금속염, 아스코르브산금속염, 락토산금속염 및 불산황산화금속염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0084] 상기 붕소 화합물은 붕산(Boric acid), 붕산트리메틸(Trimethyl borate), 붕산트리에틸(Triethyl borate), 붕산트리이소프로필(Triisopropyl borate), 붕산트리테르부틸(Tri-tert-butyl borate), 붕산트리부틸(Tributyl borate) 및 붕산트리(0-톨릴)(Tri-o-tolyl borate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 할로겐 화합물은 불소계, 염소계, 브롬계 및 요오드계로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 리튬 화합물, 전이금속 화합물, 붕소 화합물 및 할로겐 화합물의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 화학양론적 양을 만족하는 양이다.
- [0087] 상기 리튬 화합물, 전이금속 화합물, 붕소 화합물 및 할로겐 화합물은 볼밀법에 의한 고상법, 수계 졸-겔법 또는 용액 공정으로 혼합 및 분쇄할 수 있으며, 예를 들어, 용매에서 100 내지 500rpm으로, 1 내지 3시간 동안 유성밀(planetary-mill)로 혼합 및 분쇄할 수 있다.
- [0088] 이때, 상기 용매는 아세톤일 수 있다.
- [0089] 상기 혼합된 전구체 분말은 분당 2 내지 5℃의 승온 속도로 60℃ 내지 100℃의 오븐에서 8 내지 16시간 동안 건조한 후, 불활성 가스로 0.5시간 내지 10시간 퍼지할 수 있다.
- [0090] 이때, 상기 불활성 가스는 아르곤일 수 있다.
- [0091] 상기 건조 및 퍼지 단계를 포함함으로써, 본 발명에 따른 전극 재료는 불순물을 최소화하고, 제조 과정에서 리튬의 유출을 최소화할 수 있다.
- [0092] 구체적으로, 상기 전구체 분말은 수분 및 공기에 취약한 특성을 가지므로, 건조 단계를 거치지 않거나, 건조가 불충분한 경우, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Diomagnate 구조)와 같은 불순물이 생성되며, 이는 전극의 활성화에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0093] 본 발명에 따른 전극 재료의 제조 방법은 전구체를 충분히 건조하는 단계와 이에 더하여 불활성 가스를 이용하여 퍼지하는 단계를 포함함으로써, 상기 수분 및 공기에 의한 불순물의 생성을 최소화할 수 있으며, 용매로써 사용된 물질을 건조과정으로 제거함으로써, 용매에서 전구체를 침전 후 따라내는 방식에 비하여 리튬의 유출을 최소화함으로써, 수율을 높일 수 있고, 구조적 안정성을 제공할 수 있다.
- [0094] 상기 가열하는 단계는 400℃ 내지 900℃의 온도에서 0.5시간 내지 24시간 가열하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 상기 가열하는 단계에서 온도는 500℃ 내지 800℃, 600℃ 내지 800℃ 또는 650℃ 내지 750℃일 수 있다. 이 때, 상기 가열하는 단계는 분당 20℃ 이하의 가열 속도 및 소정의 정지 시간을 포함할 수 있다.
- [0095] 구체적으로, 상기 가열 속도는 분당 20℃ 이하일 수 있는데, 이를 초과하는 경우 필요 이상의 열이 공급되어 전극 재료의 탄화를 일으키거나 불필요한 에너지를 소비할 수 있다. 상기 범위의 가열 속도를 만족하는 경우, 목적하는 가장 높은 온도 이내에서 적절한 소정의 정지 시간을 가질 수 있다.
- [0096] 상기 정지 시간은 예를 들어, 수분의 제거를 위하여 80 내지 120℃ 부근에서 0.5 내지 1.5시간, 유기물의 제거를 위하여 300 내지 400℃ 부근에서 5 내지 30분 수행할 수 있다.
- [0097] 상기 가열 속도 및 정지 시간을 포함함으로써, 유기물의 휘발과 가스화를 통한 제거, 유기물의 탄화 방지, 다공

성의 조절 및 입자 형태의 조절이 가능하다.

[0099] 또한, 상기 전극 재료는 표면을 탄소로 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 탄소 재료로는 수크로스, 시트르산, 피치, 고체 알코올류 또는 고체-액체 오일류와 같은 올레핀 계열을 이용할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 전극 재료는 양극 재료로 이용될 수 있고, 상기 전극 재료를 포함하는 2차 전지로 사용될 수 있다.

[0102] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0104] 실시예

[0105] LiFeBO_3 (LiFeBO_3 , 비교예) 및 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ (LiFeBO_3F , $x=0.05$ (실시예 1), 0.1(실시예 2), 0.2(실시예 3), 0.3(실시예 4) 및 0.5(실시예 5))를 고상법(solid-state reaction)으로 제조하였다. 반응물은 화학양론적 양의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Junsei, $\geq 99\%$), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, $\geq 99\%$), H_3BO_3 (Kanto, $\geq 99.5\%$) 및 LiF (Wako, $\geq 98\%$)를 사용하였으며, LiFeBO_3F 합성을 위해 반응물을 아세톤 매질에서 300rpm, 2시간 동안 지르코니아 볼을 사용하여 유성밀(planetary-mill)로 분쇄하였다. 생성된 전구체 분말을 80℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하고 막자 사발로 분쇄하였다. 미세한 전구체 분말을 산화 방지를 위하여 튜브 전기로(tube furnace)에서 순수한 아르곤 가스로 5시간 퍼지 후 700℃에서 12 시간 동안 소결하였다.

[0107] 특성화

[0108] 에너지 분산형 X선 분광기(energy dispersive X-ray spectrometry, EDX, Oxford Instrument X-Max, UK)와 결합된 전계방출형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL JSM-7610F, Japan)은 5 nA 프로브 전류를 사용하여 10kV, 8mm 및 WD에서 수행하였으며, SEM 샘플은 카본 테이프 표면에 펼쳐진 합성 물질을 Pt 코팅하고, Sputter Coater 108auto(Cressington, UK)를 사용하여 준비하였다.

[0109] Cu K α 방사선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 이용한 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ultima IV, Germany)을 15°와 80° 사이의 2 θ 범위에서 50kV 및 40mA로 사용하였으며, 2° min⁻¹의 2 θ 스캐닝 속도로 합성 물질의 상을 식별하였다.

[0110] X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Fisher K-alpha, USA) 측정은 Al K α 방사선을 사용하였으며, 400 μm 의 스팟 크기, 0 내지 1350 eV의 에너지 범위 및 1 eV의 에너지 단계 크기로 수행하였다. Fe 2p 피크를 분석하기 위해 XPSPEAK 버전 4.1(홍콩 중문 대학의 R.Kwok에서 제작)을 사용하여 Gaussian-Lorentzian 합계 곡선 피팅을 수행하였다.

[0111] ⁷Li Magic Angle Spinning(MAS) 핵자기공명(NMR, Bruker Avance III 300, Germany) 측정은 7.04 T 자석으로 실온에서 수행하였다. ⁷Li MAS NMR 실험을 위해 116.64MHz에서 지르코니아 로터와 함께 2.5mm MAS 프로브를 사용하였다. ⁷Li NMR 스펙트럼의 기준(reference) 물질로 1M LiCl을 사용하였다. Hahn-echo 펄스 시퀀스를 사용하여 NMR 신호를 관찰하였으며 샘플 회전 속도(spinning rate)는 25kHz였다. ⁷Li 스펙트럼은 2.0 μs 의 90° 펄스 길이, 0.5 초의 반복 지연(repetition delay), 1024 개의 과도 전류(transients) 및 0.23MHz의 스펙트럼 폭으로 획득하였다.

[0112] ¹¹B Magic Angle Spinning(MAS) 핵자기공명(NMR, Bruker Avance III, Germany) 측정은 9.4 T 자석으로 실온에서 수행하였다. ⁷Li MAS NMR 실험을 위해 128.42MHz에서 1.9mm MAS 프로브를 사용하였다. 스펙트럼의 기준(reference) 물질로 H₃BO₃ 분말을 사용하였다. 스펙트럼은 2.0 μs 의 90° 펄스 길이, 3 초의 반복 지연

(repetition delay), 1K의 과도 전류(transient) 및 1MHz의 스펙트럼 폭으로 획득하였다.

[0114] **실험예**

[0115] 캐소드 전극은 혼합 활물질(80wt%), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Aldrich, Mw = 534,000, 10wt%), 카본 블랙(Super P, 10wt%)과 소량의 지르코니아 유성 볼 밀링용 n-메틸-2-피롤리디논을 사용하였다. 혼합물 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고 진공 오븐에서 100℃, 10 시간 동안 건조하였다. 리튬 금속 호일을 상대 전극으로 사용하고, 전해질로 비수성 1.15 M LiPF₆(에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트:디에틸 카보네이트 = 3:4:3, v/v%)를 사용하였다.

[0116] 아르곤 가스 분위기의 글러브 박스에서 2016 코인 셀을 조립하였다. 충방전 특성은 정류식 자동 배터리 사이클러(WonATech WBCS 3000, Korea)를 사용하여 측정하였다. 속도 테스트를 위한 셀은 충전 모드에서 정전류 정전압(CC-CV) 프로토콜을 사용하여 1.0 내지 4.5V의 전압 범위(vs. Li/Li⁺)에서 사용하였으며, 정전류 속도는 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0C이었다.

[0118] 합성된 비교예(LiFeBO₃) 및 실시예(LiFeBO_{3-x}F_{2x}) 샘플의 형태를 도 1과 같이 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 관찰하였다.

[0119] 도 1(a)를 참조하면, 순수한 LiFeBO₃(비교예)의 SEM 이미지는 1μm 내지 3μm 정도의 입자 크기 분포를 나타내었지만, 도 1(b) 내지 도 1(f)를 참조하면, 실시예(LiFeBO_{3-x}F_{2x})의 입자 크기는 불소 치환이 x=0.2까지 진행됨에 따라 점차적으로 감소하였다. 그러나, 실시예 4(x=0.3)에서 LiFeBO_{3-x}F_{2x}의 형태는 극적인 변화를 나타내기 시작하였으며, 이는 결정도의 개선은 물론 LiFeBO₃의 단사정(monoclinic) 프레임 워크에서 원자 위치의 상당한 재배열이 있었음을 의미한다. 저 농도의 불소 치환(x=0.05, 0.1 및 0.2)에서 LiFeBO_{3-x}F_{2x}의 입자 모양은 비등방성(anisotropic)을 나타내었지만, 실시예 4에서 막대 형태의 입자가 나타나기 시작하였다.

[0120] 도 2를 참조하면, 실시예 4의 에너지 분산형 X선(EDX) 매핑은 Li, Fe, B, O 및 F가 고르게 분포되어 있음을 보여준다. 막대 형태 입자의 길이는 x=0.3에 비해 x=0.5에서 전체적으로 짧아졌지만 형태학적 유사성은 잘 유지되었다.

[0121] X선 회절(XRD) 실험은 산소 부위에서 불소 치환의 농도 증가와 함께 단사정 LiFeBO₃에서 본세나이트 LiFeBO_{3-x}F_{2x}로의 구조적 진화를 설명하기 위해 수행되었다.

[0122] 전하 균형을 유지하기 위해서는 하나의 산소 원자가 두 개의 불소 원자로 치환되어야 하기 때문에 상전이를 확인하는 것이 전기화학적 동작을 이해하는데 중요하다. 700℃에서 12시간 동안 소결한 비교예 및 실시예 1 내지 5의 XRD 패턴을 도 3에 나타내었다.

[0123] 도 3(a)에 나타난 바와 같이 비교예의 XRD 패턴은 단결정 단사정상의 형성을 명확하게 보여준다. 도 3(b)를 참조하면, 가장 낮은 불소 농도(x = 0.05)를 가지는 실시예 1에서 단사정 LiFeBO₃의 결정 구조는 유지되었다. 즉, 상대적 강도에서는 차이는 있지만 단사정 LiFeBO₃의 XRD 패턴인 2θ=34.77° 및 35.34°에서 2 개의 특징적인 피크를 나타내었다.

[0124] 새로운 피크는 약 27.91° 와 30.54° 에서 나타나기 시작하며 LiBO₂ 종으로 지정되었다. 단사정 LiFeBO₃의 두 가지 주요 특징적인 피크는 LiBO₂ 종의 피크와 함께 실시예 2(x=0.1, 도 3(c)) 및 실시예 3(x=0.2, 도 3(d))에서 약 35°의 단일의 강렬한 피크로 변화하였다.

[0125] LiFeBO₃의 단사정상은 실시예 2(x=0.1)의 불소 치환에 의해 거의 사라졌으며, LiBO₂ 종에 해당하는 피크는 실시예 4(x=0.3, 도 3(e))에서 거의 사라졌다. 실시예 4 및 5의 지배적인 특징은 도 3에 제공된 단사정 LiFeBO₃에 비해 본세나이트(vonsenite)형 구조를 다량 포함하는 것으로 판단할 수 있다. 34.77°에서 본세나이트(2FeO · FeBO₃)의 주요 피크는 사방 정계 격자(orthorhombic lattice)의 (240)평면을 나타낸다.

- [0126] 따라서, 실시예 4 및 5의 불소 치환된 조성은 $(\text{FeO})_{2-\alpha}(\text{LiF})_{\alpha}\text{FeBO}_{3-\beta}\text{F}_{2\beta}$ [$x=(\alpha+\beta)/5$]로 표현할 수 있다.
- [0127] 실시예 2 내지 5의 XRD 패턴에서 LiF 상도 일부 관찰되었다.
- [0128] 도 4에는 실시예 4의 고해상도 투과 전자 현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HR TEM, JEOL JEM-2100F, Japan) 이미지를 나타내었다. $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 의 높은 결정도는 도 4에 표시된 것처럼 고해상도 투과 전자 현미경 측정에서도 나타난다. 실시예 4($x=0.3$)의 결정 격자의 측정된 d-간격은 HR TEM 이미지에서 대략 0.258 nm로 추정되었는데, 이는 XRD에서 본세나이트 상의 (240) 평면 사이의 층간 거리에 해당하고, 본세나이트 형의 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 는 본세나이트에 비하여 불소 치환으로 인한 구조적 왜곡이 적다는 것을 의미한다.
- [0129] 도 1에 나타난 형태학적 변화를 고려할 때, 본세나이트 형은 불소 치환으로 인해 막대 모양의 입자를 형성하였다는 것을 알 수 있다.
- [0130] 비교예(LiFeBO_3) 및 실시예 5($x=0.5$)에 대해 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 측정을 수행하여 단사정에서 본세나이트형 상으로의 상전이로 인한 전하 재분배를 조사하였으며, 이를 도 5에 나타내었다.
- [0131] 광범위한 결합 에너지를 갖는 LiFeBO_3 (비교예) 및 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ (실시예)의 XPS 스펙트럼을 도 5(a)에 나타내었으며, Li 1s, B 1s, C 1s, O 1s, F 1s 및 Fe 2p와 같은 LiFeBO_3 및 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 의 모든 원소 피크를 표시하였다. 약 685 eV에서 F 1s의 피크는 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ($x=0.5$)에서 고강도로 관찰되며, 이는 불소가 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 격자에 성공적으로 도입되었음을 의미한다. 두 샘플 모두에 대하여 285 eV에서 C 1s의 피크는 출발 물질의 열분해 탄소에 할당되었다.
- [0132] LiFeBO_3 및 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ($x=0.5$)에 대한 XPS 스펙트럼에서 Fe 2p에 대한 피크 영역을 Gaussian-Lorentzian 합계 곡선 피팅 결과와 함께 도 5(b) 및 도 5(c)에 각각 나타내었다.
- [0133] 비교예의 XPS 스펙트럼에서 Fe $2p_{3/2}$ 의 711.1eV와 Fe $2p_{1/2}$ 의 724.3eV에서 피크는 모두 Fe^{2+} 종에 해당한다. Fe^{3+} 에 대해 약하게 관찰된 피크(Fe $2p_{3/2}$ 의 713.7eV 및 Fe $2p_{1/2}$ 의 726.4eV)는 XPS 샘플 준비 과정에서 산화로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다.
- [0134] 대조적으로, 본세나이트형 구조를 갖는 실시예 5($x=0.5$)의 XPS 스펙트럼에서 이온 종인 Fe^{2+} (Fe $2p_{3/2}$ 의 710.4eV 및 Fe $2p_{1/2}$ 의 724.1eV) 및 Fe^{3+} (Fe $2p_{3/2}$ 의 713.5eV 및 Fe $2p_{1/2}$ 의 730.0 eV)는 상당한 강도로 관찰되었다.
- [0135] 비교예(LiFeBO_3)에서보다 실시예($\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$)에서 Fe^{3+} 에 대한 XPS 피크의 더 높은 강도와 더 큰 면적을 가지는 것은 불소 치환으로 인해 단사정에서 본세나이트형 구조로 상 전이가 있었음을 증명한다.
- [0136] 본세나이트($2\text{FeO} \cdot \text{FeBO}_3$)의 화학식을 고려할 때, 본세나이트형 구조를 갖는 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 의 주요 결정 구조는 $(\text{FeO})_{2-\alpha}(\text{LiF})_{\alpha}\text{FeBO}_{3-\beta}\text{F}_{2\beta}$ [$x=(\alpha+\beta)/5$]와 같이 기술될 수 있고, 이는 상기 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 모두 포함하는 XRD 및 XPS 결과에 의해 뒷받침된다.
- [0137] 본세나이트형 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 의 XRD 패턴은 기준 본세나이트 재료의 XRD 패턴과 잘 일치하기 때문에 Li 이온은 본세나이트형 프레임 워크를 유지하기 위해 불소 치환으로 인한 전하 균형으로 Fe^{2+} 의 위치를 차지할 것으로 예상된다.
- [0138] 경로의 복잡성으로 불소 치환에 의해 구성된 본세나이트형 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 구조를 완전히 설명하기는 어렵지만, 도 6에는 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 계산에 의한 실시예 2($x=0.2$)의 기하학적 구조를 나타내었다. Fe^{3+} (#1 및 #2) 및 Fe^{2+} (#3 및 #4) 이온의 위치를 도 6(a)에 나타내었으며, 비교예 및 실시예 2($x=0.2$)에 대한 로컬 구조를 각각 해당 결합 길이(Å)와 함께 도 6(d) LiO_4 사면체 및 도 6(e) LiO_5F 팔면체에

나타내었다. 여기서, Fe은 파란색, F는 하늘색, O는 빨간색, B는 녹색 및 Li는 보라색으로 표시하였다.

- [0139] 본세나이트의 원래 결정 구조 ($2\text{FeO} \cdot \text{FeBO}_3$)를 실시예 2($x=0.2$)의 불소 치환 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 의 구조를 연구하기 위해 사용되었으며, 본세나이트의 단위 셀은 도 6(a)와 같이 두 종류의 Fe 이온, 즉 4 개의 Fe^{3+} (#1 및 #2)와 8 개의 Fe^{2+} (#3 및 #4)로 구성된다. XRD와 XPS를 사용한 실험 관찰에 따라 두 종류의 Fe^{2+} 이온을 Li^+ 이온으로 대체한 다음 DFT 계산을 사용하여 산소 부위에서 가능한 불소 위치를 조사하였다.
- [0140] 도 6(b)에 표시된 가장 안정적인 구조는 Li^+ 와 F^- 를 #3 및 O_{134}^{2-} 에서 Fe^{2+} 의 위치로 대체하여 얻은 것이며(O_{134} 는 #1, #3 및 #4에서 3 개의 Fe 이온과 산소 결합을 나타냄), 이는 각각 Li^+ 이온을 #4의 Fe^{2+} 위치로 치환하는 것보다 더 유리하다. 또한, 봉산염 단위의 산소 부위로의 불소 치환이 도 6(b)와 같이 3 개의 Fe 이온과 결합하는 산소 부위로의 불소 치환보다 훨씬 불리하다는 것을 보여준다.
- [0141] 따라서, 실시예 4($x=0.4$) 이상의 불소 농도에서는 본세나이트형 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 의 화학식 $(\text{FeO})_{2-\alpha}(\text{LiF})_{\alpha}\text{FeBO}_{3-\beta}\text{F}_{2\beta}$ [$x=(\alpha+\beta)/5$]을 기준으로 Fe 이온만으로 결합된 산소 부위를 점유한 후 FeBO_3 단위의 산소 부위에서 치환을 유도하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0142] 본세나이트형 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ 에서 Fe와 Li 이온의 화학적 환경은 단사정 LiFeBO_3 와 크게 다르다. Fe와 Li 이온은 LiFeBO_3 (도 6(c))에서 FeO_5 바이피라미드(bipyramid)와 LiO_4 사면체(tetrahedral)의 배위로 산소 종과 상호 작용하는 반면, $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ (도 6(b))에서는 각각 $\text{FeO}_{6-n}\text{F}_n$ ($n=0\sim 2$) 및 LiO_5F 팔면체(octahedral)로 설명할 수 있다.
- [0143] 상전이에 따른 다양한 화학적 환경이 미치는 세부적인 영향을 알아보기 위하여 도 7과 같이 ^7Li Magic Angle Spinning (MAS) NMR(nuclear magnetic resonance) 스펙트럼으로 조사하였다. 25 kHz의 spinning rate조건에서 측정된 샘플의 결과를 동일 ppm상에 두고 확인한 후 동일 위치에서 나타나는 것을 리튬의 등방성(isotropic) 피크로 간주하고 그 외의 피크는 sideband로 나타내었다. ^7Li 스펙트럼의 등방성 피크는 점선으로 표시하였다.
- [0144] 비교예(도 7(a)) 및 실시예 1(도 7(b))에 대한 등방성 피크는 큰 화학적 이동인 약 230ppm에서 관찰되었으며, 이는 개재된 산소 원자에 의한 상자성 Fe^{2+} 와 Li^+ 간의 결합에 의한 초 미세 상호 작용에 의한 것이다. 이 화학적 이동은 도 6(d)에 나타낸 바와 같이 단사정 구조의 LiFeBO_3 에서 LiO_4 사면체의 기하학적 구조에 의한 것이다.
- [0145] 모든 샘플에 대한 회전 sideband는 Fe 이온에서 짝이 없는 전자로 인해 모든 MAS 속도에서 발생하였다. 그러나, 도 7(c) 내지 7(f)를 참조하면, 불소 치환 농도가 높은 실시예 2 내지 5의 등방성 피크는 팔면체 배위로 인하여 화학적 이동이 약 0ppm에서 다운 필드로 이동하였다.
- [0146] 도 8을 참조하면, ^{11}B MAS NMR 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, 원래 LiFeBO_3 및 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ($x=0.3$)의 등방성 피크는 각각 약 750 및 1,000ppm에서 나타나며, 이는 ^7Li NMR 연구의 화학적 이동과 잘 일치한다. 붕소 원자는 산소 원자를 통해 상자성 Fe 이온과 초미세 상호 작용을 한다. 본세나이트형의 붕소 원자는 상자성 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 로 둘러싸여 있지만, 단사정 구조의 붕소 원자는 Fe^{2+} 로만 둘러싸여 있다.
- [0147] 따라서, LiFeBO_3 의 ^{11}B MAS NMR 스펙트럼과 LiFeBO_3 의 ^{11}B MAS NMR스펙트럼에서 다운 필드의 이동은 단사정에서 본세나이트형으로의 위상 전이에 의한 것임을 알 수 있으며, 이는 XRD 및 XPS 결과와도 잘 일치한다.
- [0148] 비교예 및 실시예의 전기 화학적 속도 성능을 1.0 내지 4.5 V의 전압 범위에서 0.05 ~ 2 C의 다양한 속도로 조사하고, 이를 도 9에 나타내었다. 실시예는 산소 부위의 불소 치환으로 인해 비교예에 비해 모든 속도에서 방전 용량이 크게 증가하였다. 구체적으로, 0.05C 속도에서 비교예의 초기 방전 용량은 73.43mAhg^{-1} 인 반면, 실시예 1 내지 5는 각각 228.20, 343.76, 382.31, 361.15 및 345.50mAhg^{-1} 을 나타내었다. 따라서, 실시예의 초기 방전 용량은 비교예에 비하여 3 내지 5 배 증가하였다.
- [0149] 비교예의 이론적 용량은 220mAhg^{-1} 이지만 LiFeBO_3/C 나노 복합체를 사용하면 실질적으로 200mAhg^{-1} 에 도달할 수

있다. 본 발명에 따른 실시예는 전기 화학적 성능을 향상시키기 위하여 탄소를 추가하지 않고 실시하였다. 실시예 3($x=0.2$)은 0.05C 속도의 초기 사이클에서 가장 큰 방전 용량을 나타내었으며, 실시예 4($x=0.3$)의 방전 용량은 두 번째 사이클부터 가장 커졌다.

[0150] 불소 치환된 모든 실시예의 방전 용량은 0.05C 속도에서 단사정 LiFeBO_3 (비교예)의 이론 용량 220mAhg^{-1} 을 초과하지만 두 번째 사이클에서 방전 용량은 0.05C 속도에서 133.98, 202.61, 225.72, 254.66 및 251.21mAhg^{-1} 로 급격히 감소하였다.

[0151] 그러나, 다른 속도에서는 방전 용량의 급격한 감소가 관찰되지 않았으며, 이 중 실시예 4($x=0.3$)는 모든 속도에서 불소 치환 정도가 다른 실시예에 비하여 우수한 방전 용량과 안정성을 나타내었다. 실시예 4($x=0.3$)의 방전 용량은 속도가 증가함에 따라 244.82, 230.56, 205.30, 179.23 및 148.57mAhg^{-1} 로 점차 감소하였으나, 이는 LiFeBO_3 의 해당 값과 비교시 3 배 더 큰 수치이다.

[0152] 실시예 5($x = 0.5$)도 0.05 내지 0.2C의 낮은 속도에서는 거의 동일한 성능을 보여주지만, 실시예 4($x=0.3$)에 비해 방전 용량이 더 빠르게 감소하였다. 이는 전술한 바와 같이 FeBO_3 단위에서 불소의 치환 때문으로 판단된다.

[0153] 비교예 및 실시예의 초기 및 두 번째 충전/방전 곡선을 도 10에 나타내었다.

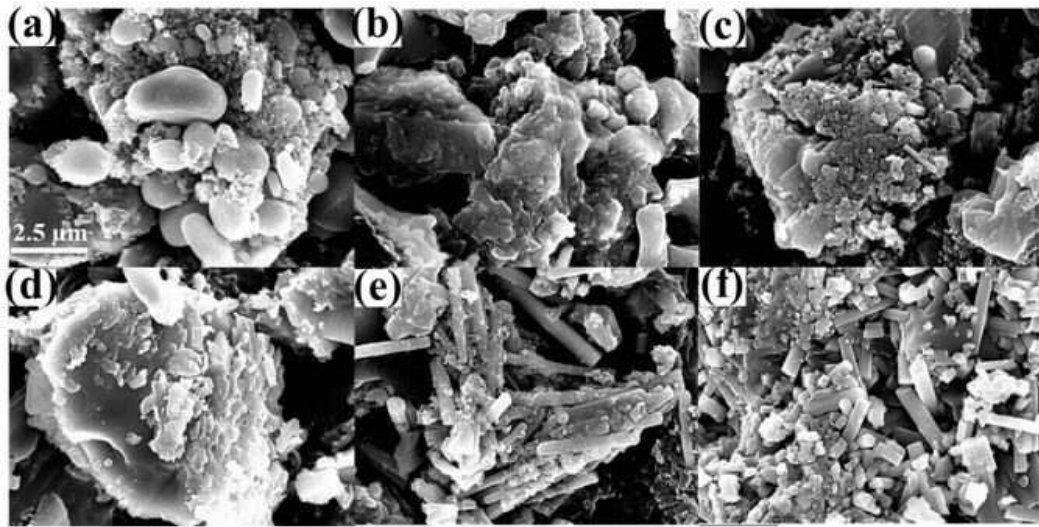
[0154] 초기 방전 곡선은 약 1.1V에서 안정기를 나타내었으나(도 10(a)), 두 번째 곡선은 약 1.6V에서 안정기를 나타내었다(도 10(b)). 비교예의 두 번째 방전 곡선과 비교하면 불소로 치환된 실시예의 방전 곡선은 더 긴 안정기를 가지며, 이는 분극화가 작고, 전도도가 증가된 것을 의미한다. 즉, 단사정 LiFeBO_3 의 LiO_4 사면체(도 6(d))는 Li 이온 주위의 평균 원자간 거리가 $1.94 \text{ \AA}$ 이나, 본체나이트형 $\text{LiFeBO}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ($x=0.2$)의 LiO_5F 팔면체에서는 $2.04 \text{ \AA}$ 로 늘어난다(도 6(e)).

[0155] 1C 속도에서 1 내지 4.5V의 전압 범위에서 50 사이클 동안 실시예의 사이클 성능을 추가로 조사하고, 이를 도 11에 나타내었다. 실시예 3($x=0.3$)의 방전 용량은 초기 사이클에서 291.55mAhg^{-1} 의 값을 나타내었으나 두 번째 사이클에서 190.45mAhg^{-1} 로 급격히 떨어진 후 50 번째 사이클에서 162.31mAhg^{-1} 까지 서서히 감소하였다. 50 번째 사이클에서 방전 용량은 첫 번째 및 두 번째 사이클의 용량에 대해 각각 55.7 % 및 85.2 %를 나타내었으며, 이는 비교예의 방전 용량 80mAhg^{-1} 에 비하여 두 배 높은 수치이다. 이를 통해, 실시예의 전기 화학적 성능이 산소 부위의 불소 치환을 통해 크게 향상될 수 있음을 확인하였다.

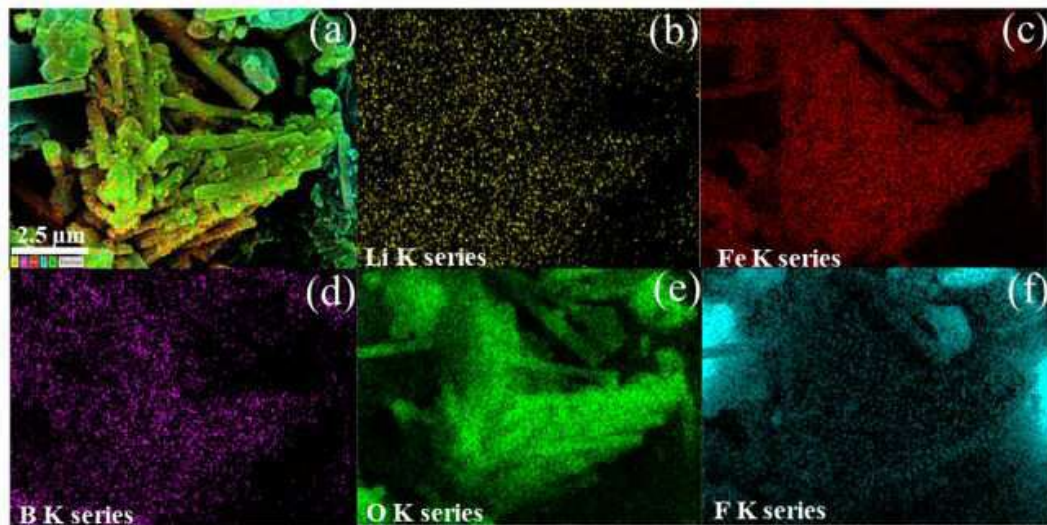
[0156] 초기 사이클 직후 약 30% 정도의 급격한 방전 용량 감소는 구조적 불안정성으로 인해 유발될 수 있으나, 이는 형태 제어 또는 탄소 코팅에 의해 개선될 수 있다.

도면

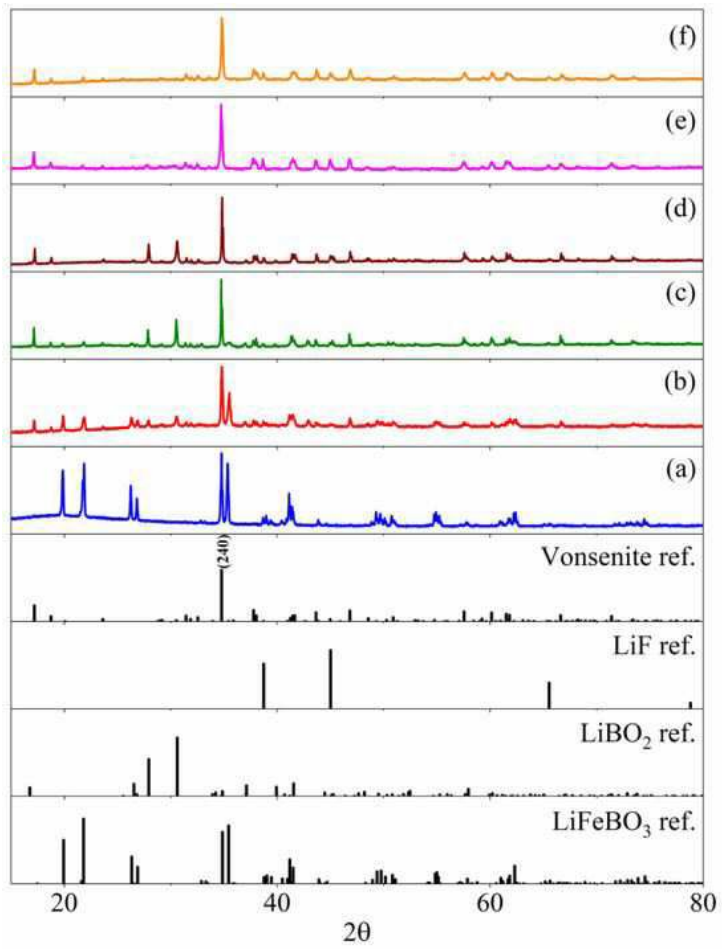
도면1



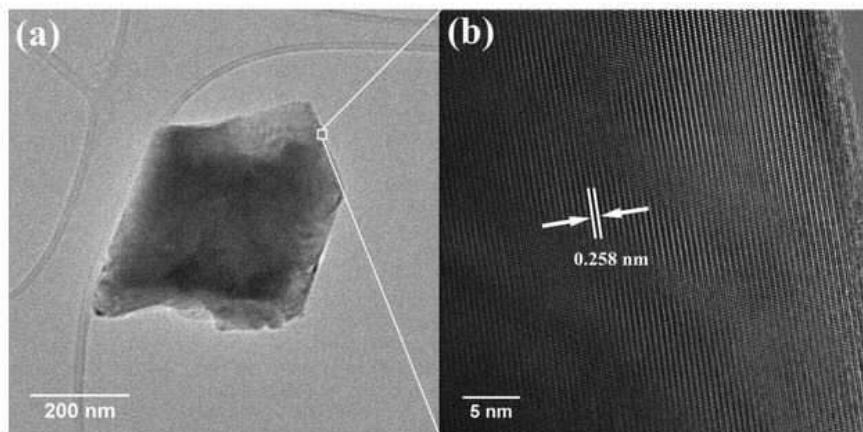
도면2



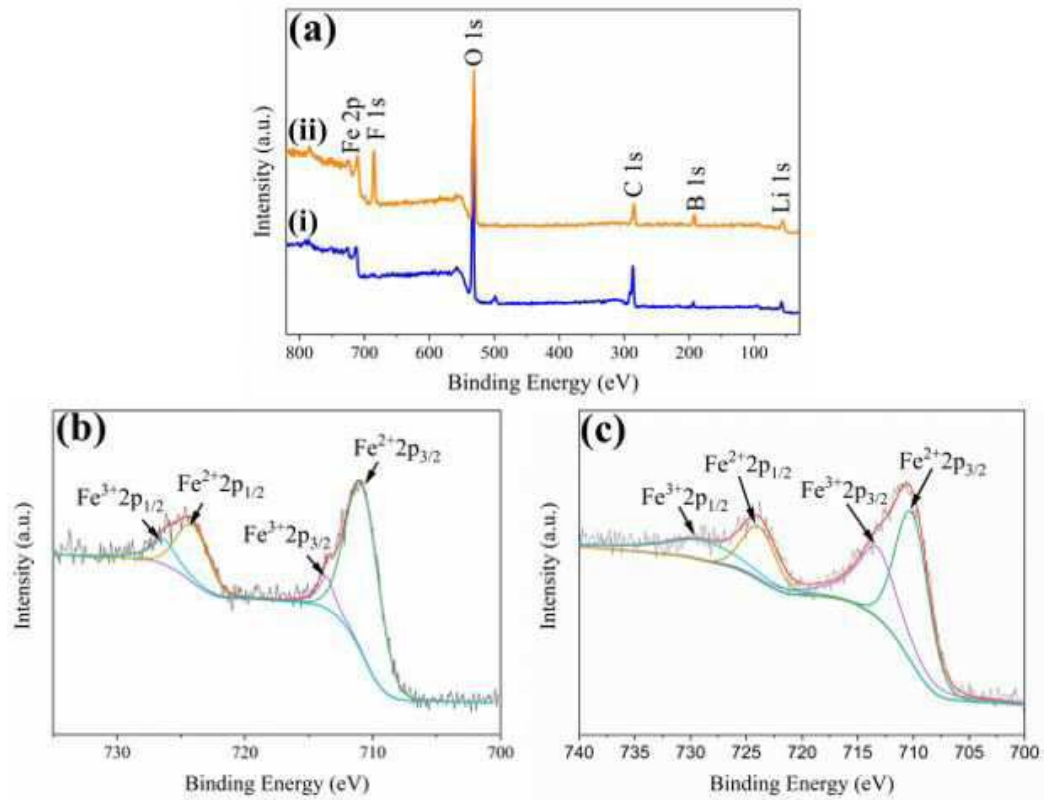
도면3



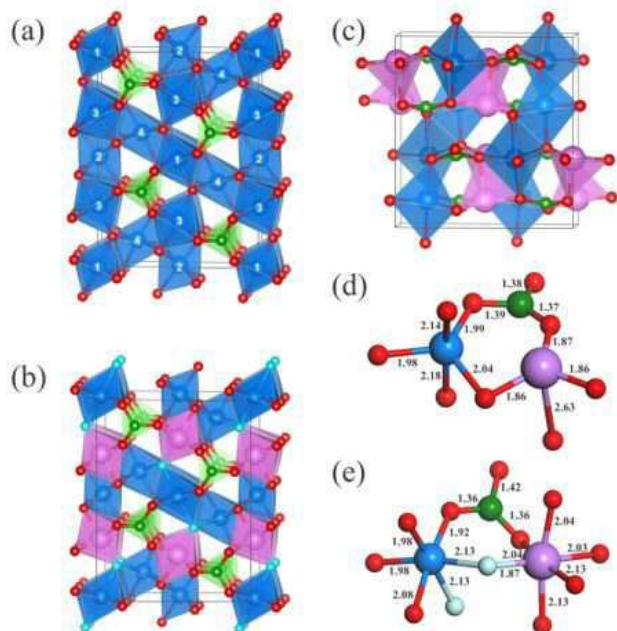
도면4



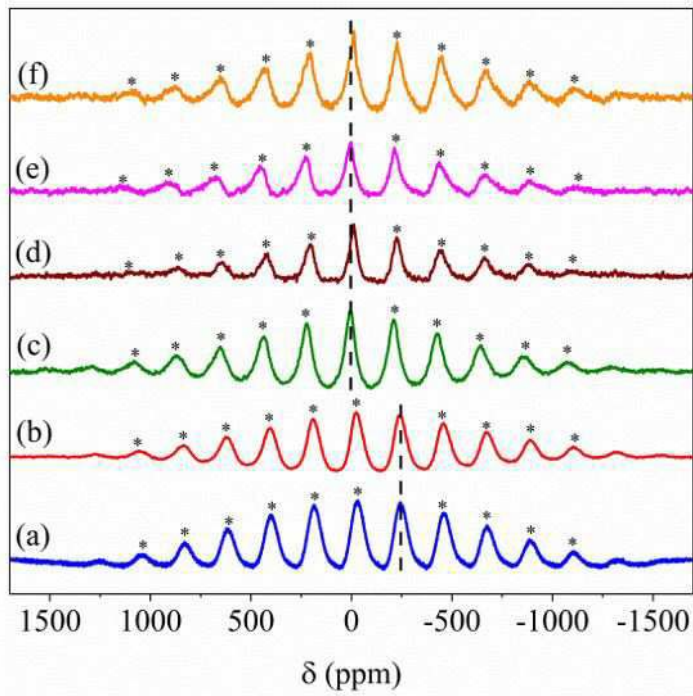
도면5



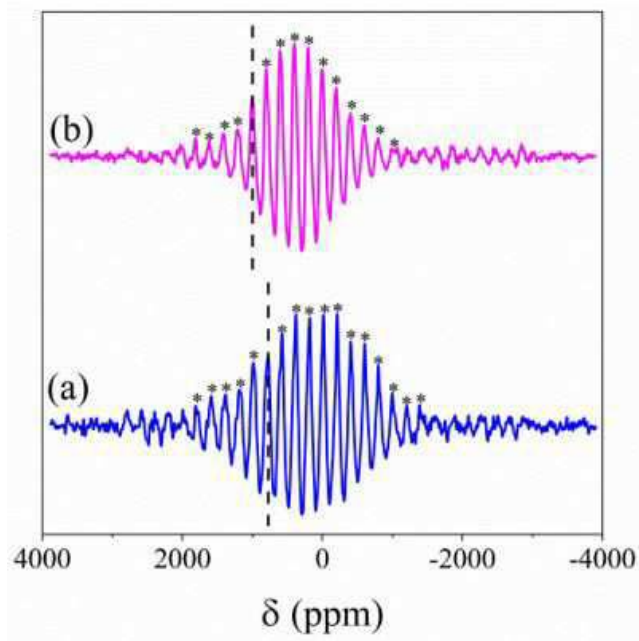
도면6



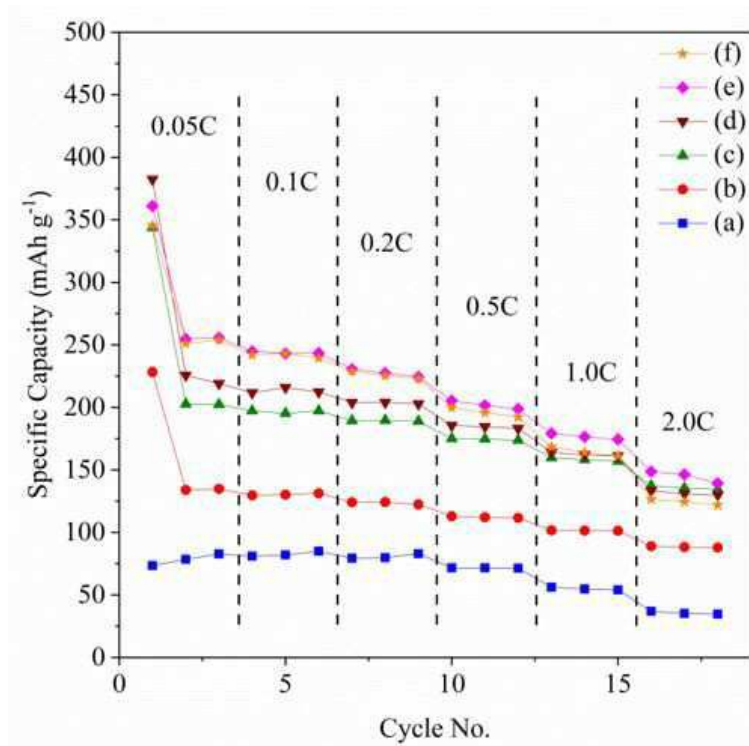
도면7



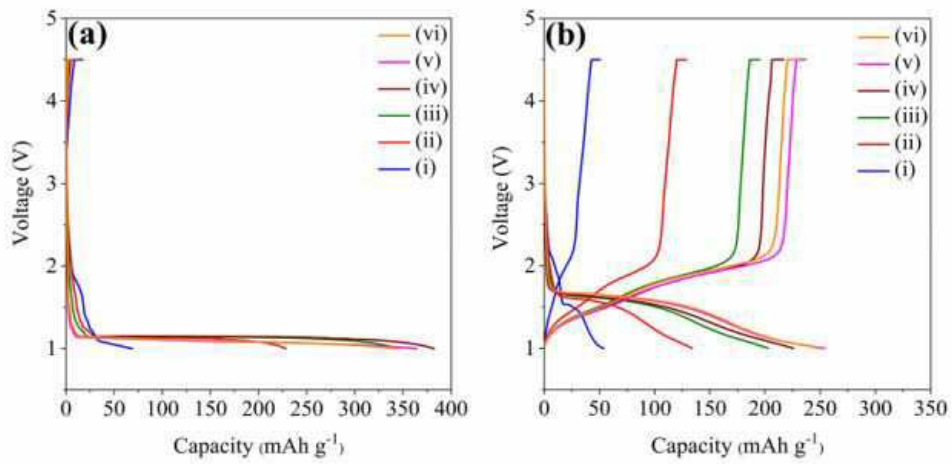
도면8



도면9



도면10



도면11

