



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0083343
(43) 공개일자 2023년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) C01B 25/45 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/5825 (2013.01)
C01B 25/45 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0008914
(22) 출원일자 2021년01월21일
심사청구일자 2021년03월30일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이영일
울산광역시 남구 신북로79번길 14, 롯데캐슬아파트 103동 703호
문채원
경상남도 양산시 덕계11길 12, 부영벽산아파트 103동 702호
신병철
울산광역시 남구 변영로 238
(74) 대리인
특허법인다나

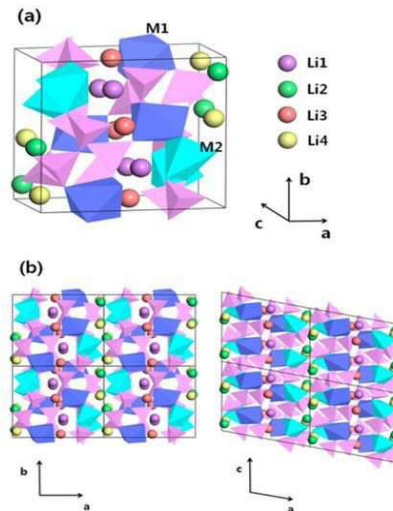
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 피로인산염의 산소의 일부가 할로젠 원소로 치환된 전극 재료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 피로인산염의 산소의 일부가 할로젠 원소로 치환된 전극 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로젠 원소로 치환된 화합물을 포함하고, 올리빈(olivine) 결정 구조를 포함하여 전이금속의 산화 환원 전위를 향상시키고 에너지 밀도를 저하시키지 않으면서도 결정 구조를 안정화할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2002/70 (2013.01)

C01P 2002/86 (2013.01)

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

청구범위유예 : 있음

임시명세서출원 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로겐 원소로 치환된 화합물을 포함하고, 올리빈(olivine) 결정 구조를 가지는 전극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 일반식 1로 표시되는 전극 재료:

[일반식 1]



상기 일반식 1에서,

M은 Mn, Co, Fe, Ni 및 V 중에서 선택된 하나이고,

N은 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며,

x는 0.001 내지 0.5이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화합물은 X-선 회절(XRD) 측정 시 $2\theta=29\pm0.3^\circ$ 에서 최대 피크를 가지는 전극 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화합물은 ^7Li MAS NMR 측정 시 -50 내지 -10ppm에서 등방성 피크를 가지는 전극 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화합물은 ^{31}P MAS NMR 측정 시 3500 내지 4500ppm에서 등방성 피크를 가지는 전극 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화합물의 평균 입자 크기가 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 전극 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 할로겐 원소는 F 또는 I인 전극 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 전극 재료를 포함하는 리튬이차전지.

청구항 9

리튬 화합물, 전이금속 화합물, 인산계 화합물 및 할로겐 화합물을 포함하는 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및
상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 전극 재료의 제조방법으로서,
상기 전극 재료는 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로겐 원소로 치환된 화합물을 포함하고,
상기 화합물은 올리빈 결정 구조를 포함하는 전극 재료의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 리튬 화합물은 아세트산리튬, 수산화리튬, 탄산리튬, 염화리튬, 요오드화리튬, 불산화리튬, 리튬산화물, 황산화리튬 및 질화리튬으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 전극재료의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 할로겐 화합물은 불화리튬, 불화수소, 염화리튬, 1-부틸-4-클로로사이클로헥세인, 요오드화리튬 및 요오드화수소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 전극 재료의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,
상기 혼합물을 형성하는 단계는 볼밀, 3롤밀, 제트밀, 믹서, 그라인더, 유성볼밀(palnetary mill) 또는 유발(agate mortar)에 의한 분쇄 공정을 포함하는 전극 재료의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는,
불활성 가스의 존재하에 300 내지 800℃의 온도에서 1 내지 24시간 수행하는 것인 전극 재료의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,
상기 혼합물을 형성하는 단계 및 열처리하는 단계 사이에,
150℃ 이하의 온도에서 0.5 내지 24시간 혼합물을 건조하는 단계; 및
0.5 내지 10시간 불활성 가스를 이용하여 퍼지(purge)하는 단계를 더 포함하는 전극 재료의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 피로인산염의 산소의 일부가 할로젠 원소로 치환된 전극 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 휴대용 전자 장치 및 전기 자동차 분야의 기술 발전에 따라 높은 에너지 밀도와 전력 밀도를 가지면서도 안전하고 경제적인 고급 에너지 저장 시스템이 필요하다.

[0004] 현재까지 이러한 에너지 저장 시스템으로서 가장 활발하게 연구되고 있는 것이 리튬 이온 배터리이며, 리튬 이온 배터리의 전극 재료는 높은 용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도와 함께, 빠른 충전 속도 및 안정적인 사이클링 성능을 갖출 것이 요구된다.

[0005] 상기 전극 재료(특히, 양극 재료) 중 비용이 저렴하고 및 높은 안전성을 가진다는 측면에서 폴리음이온 재료가 주목 받고 있으며, 폴리음이온 재료 중에서도 LiFePO_4 는 가장 연구가 많이 진행된 재료로서 대량 생산이 가능하다는 점에서 상업적으로 실현 가능성이 높다.

[0006] 다만, LiFePO_4 는 1 차원 채널의 존재 및 낮은 전자 전도도($<10^{-9} \text{Scm}^{-1}$)로 인해 리튬 이온의 확산 계수가 낮음(10^{-14} 내지 $10^{-16} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) 단점이 존재한다.

[0007] 따라서, 최근 LiFePO_4 의 단점을 극복하기 위한 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, LiFeSO_4F , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 및 LiFeBO_3 와 같은 새로운 폴리음이온 재료가 개발되고 있으며, 이 중 3 차원 결정 구조를 가지는 리튬 금속 피로인산염($\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, M=전이 금속)은 결정학적 b-축과 c-축을 따라 2 차원 리튬 확산 채널을 가지고 있고, 강력한 P-O 결합으로 인해 우수한 이온 확산성, 낮은 전자 전도성 및 상기 폴리음이온 재료 중에서도 가장 높은 산화 환원 전위(c.a. 3.5V)를 가지고 있다 (Kosova et al., 2015).

[0008] 다만, 리튬 금속 피로인산염($\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, M=전이 금속)은 고전압 전해질로 인한 안전성이 부족하며, 금속 이온(특히, Fe^{4+})의 구조적 불안정성으로 인해 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (특히, $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)의 이론적인 가역 용량인 1 Li^+ 당 110mAhg^{-1} 에 도달하기 어렵다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2018-0006054호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 결정 구조의 안정화를 통해 전기 화학적 성능이 향상된 전극 재료 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로겐 원소로 치환된 화합물을 포함하고, 올리빈(olivine) 결정 구조를 가지는 전극 재료를 제공한다.

[0014] 일 실시예로서, 상기 화합물은 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.

[0015] [일반식 1]

[0016] $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_{2x}$

[0017] 상기 일반식 1에서, M은 Mn, Co, Fe, Ni 및 V 중에서 선택된 하나이고, N은 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, x는 0.001 내지 0.5이다.

[0018] 일 실시예로서, 상기 화합물은 X-선 회절(XRD) 측정 시 $2\theta=29\pm0.3^\circ$ 에서 최대 피크를 가질 수 있다.

[0019] 일 실시예로서, 상기 화합물은 ^7Li MAS NMR 측정 시 -10 내지 -50ppm에서 등방성 피크를 가질 수 있다.

[0020] 일 실시예로서, 상기 화합물은 ^{31}P MAS NMR 측정 시 3500 내지 4500ppm에서 등방성 피크를 가질 수 있다.

[0021] 일 실시예로서, 상기 화합물의 평균 입자 크기가 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0022] 일 실시예로서, 상기 할로겐 원소는 F 또는 I일 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 전극 재료를 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 리튬 화합물, 전이금속 화합물, 인산계 화합물 및 할로겐 화합물을 포함하는 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 전극 재료의 제조방법으로서, 상기 전극 재료는 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로겐 원소로 치환된 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 올리빈 결정 구조를 포함하는 전극 재료의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0025] 일 실시예로서, 상기 리튬 화합물은 아세트산리튬, 수산화리튬, 탄산리튬, 염화리튬, 요오드화리튬, 불산화리튬, 리튬산화물, 황산화리튬 및 질화리튬으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0026] 일 실시예로서, 상기 할로겐 화합물은 불화리튬, 불화수소, 염화리튬, 1-부틸-4-클로로사이클로헥세인, 요오드화리튬 및 요오드화수소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0027] 일 실시예로서, 상기 혼합물을 형성하는 단계는 볼밀, 3롤밀, 제트밀, 믹서, 그라인더, 유성볼밀(planetary mill) 또는 유발(agate mortar)에 의한 분쇄 공정을 포함할 수 있다.

[0028] 일 실시예로서, 상기 열처리하는 단계는, 불활성 가스의 존재하에 300 내지 800℃의 온도에서 1 내지 24시간 수행하는 것일 수 있다.

[0029] 일 실시예로서, 상기 혼합물을 형성하는 단계 및 열처리하는 단계 사이에, 100℃ 이하의 온도에서 0.5 내지 24시간 혼합물을 건조하는 단계 및 0.5 내지 10시간 불활성 가스를 이용하여 퍼지(purge)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명은 탄소 코팅없이도 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 의 산소 자리에 할로겐 음이온을 치환함으로써, $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 의 전이금속의 산화 환원 전위를 향상시키고 에너지 밀도를 저하시키지 않으면서도 결정 구조를 안정화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 리튬 금속 피로인산염($\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$)의 셀 구조의 개념도(a)와 ab측에서 바라본 단면도(좌) 및 ac측에서 바라본 단면도(우)이다.
- 도 2a는 FeO_6 팔면체(완전히 점유된 Fe1 자리)와 $\text{FeO}_5/\text{LiO}_5$ 다면체(혼합 점유된 Fe_2/Li_4 및 Li_5/Fe_3 자리) 간의 공유를 나타내는 개념도이다.
- 도 2b는 c축을 따라서 본 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 의 결정 구조를 나타내는 단면도이다.
- 도 3은 전구체 혼합물에 대하여 열중량분석(Thermo gravimetric, TG)/시차 주사 열량 측정(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예(a), $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_{2x}$ (LFePOF, 제조예 1(b), 제조예 2(c), 제조예 3(d) 및 제조예 4(e))의 XRD 패턴이다.
- 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{I}_{2x}$ (LFePOI, 비교예(a), 제조예 5(b), 제조예 6(c) 및 제조예 7(d))의 XRD 패턴이다.
- 도 5는 소결 온도에 따른 비교예(b), 참고예 1(a) 및 참고예 2(c)의 XRD 패턴이다.
- 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예(a), $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_{2x}$ (LFePOF, 제조예 1(b), 제조예 2(c), 제조예 3(d) 및 제조예 4(e))의 ^7Li MAS NMR 스펙트럼이다.
- 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{I}_{2x}$ (LFePOI, 비교예(a), 제조예 5(b), 제조예 6(c) 및 제조예 7(d))의 ^7Li MAS NMR 스펙트럼이다.
- 도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예(a), $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_{2x}$ (LFePOF, 제조예 1(b), 제조예 2(c), 제조예 3(d) 및 제조예 4(e))의 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼이다.
- 도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{I}_{2x}$ (LFePOI, 비교예(a), 제조예 5(b), 제조예 6(c) 및 제조예 7(d))의 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 1(a), 제조예 1(b), 제조예 2(c), 제조예 3(d) 및 제조예 4(e)의 형태를 나타내는 FE-SEM 이미지이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 (a) 및 제조예 1(b)의 EDS 맵핑 이미지이다.
- 도 10a는 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 (a), 제조예 1(b), 제조예 2(c) 및 제조예 3(d)의 순환전압전류법(CV) 실험 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10b는 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 (a), 제조예 5(b), 제조예 6(c)의 순환전압전류법(CV) 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.
- [0035] 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.
- [0036] 본 발명에서, "포함한다", "구비한다" 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.
- [0037] 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 균등

물과 변형 예들이 있을 수 있다.

- [0039] 본 발명은 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로젠 원소로 치환된 화합물을 포함하고, 올리빈(olivine) 결정 구조를 가지는 전극 재료를 제공한다.
- [0040] 도 1을 참조하면, 리튬 금속 피로인산염($\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, M=전이 금속)의 결정 구조는 단사정 대칭(monoclinic symmetry, S.G. P21/c)으로 $\text{LiO}_4/\text{LiO}_5$, MO_6/MO_5 다면체 및 P_2O_7 그룹으로 구성된 견고한 3D 프레임 워크 구조를 가지고 있으며, $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 는 b-축과 c-축을 따라 2 차원 리튬 확산 채널을 가지고 있다.
- [0041] 또한, 강력한 P-O 결합으로 인해 우수한 이온 확산성, 낮은 전자 전도성 및 폴리음이온 재료 중에서도 가장 높은 산화 환원 전위(c.a. 3.5V)를 가지고 있다.
- [0042] 또한, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 에서 M이 철인 경우, $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 의 Fe1 사이트(FeO_6)가 팔면체(octahedral)로 조정되는 반면 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 사이트는 왜곡된 FeO_5 삼각이빨(trigonal bipyramid)로 조정된다. P 원자는 모서리 공유 PO_4 사면체로 배위되어 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 이 인산 다면체 단위를 형성한다. Fe 다면체는 가장자리를 공유하고 3개의 가장자리 공유 Fe 다면체는 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 피로인산 다면체 단위의 PO_4 사면체 중 하나와 모서리를 공유한다.
- [0043] 상기 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 의 결정 구조를 최적화하기 위하여 Mn^{2+} , V^{5+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} 및 Ru^{3+} 와 같은 다양한 금속 양이온의 전이 금속 도핑이 연구되었지만 현재까지 산소 자리에서 음이온의 치환은 연구되지 않았다.
- [0044] 본 발명은 상기 리튬 금속 피로인산염($\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$)의 산소 원자의 일부를 할로젠 음이온으로 치환함으로써, 탄소 코팅없이도 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 의 전이금속(M)의 산화 환원 전위를 향상시키고, 에너지 밀도를 저하시키지 않으면서도 결정 구조를 안정화하였다.
- [0045] 상기 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부를 할로젠 원소로 치환하는 것은 고체합성법(solid-state reaction method)을 이용할 수 있으며, 구체적으로, 리튬화합물, 전이금속화합물, 인산계화합물, 할로젠화합물을 균일한 분포로 혼합 및 열처리(sintering, calcination)하여 고체상 전극 재료로 제조할 수 있다.
- [0046] 이때, 순수 리튬 금속 피로인산염의 XRD 패턴은 단결정 단사정(single crystalline monoclinic) 결정 구조를 나타내는데, 할로젠의 치환율이 증가함에 따라 올리빈 결정 구조가 증가할 수 있다.
- [0047] 상기 올리빈 구조는 비틀어진 MO_6 , LiO_6 및 PO_4 로 이루어지며, MO_6 팔면체의 모서리를 공유하는 연속되는 결합이 없다. 예를 들어, 상기 올리빈 구조는 LiMP_2O_7 또는 LiFeP_2O_7 의 결정 구조를 의미하는 것일 수 있다.
- [0048] 즉, 리튬 금속 피로인산염에서 할로젠이 산소 위치에 삽입됨에 따라 P_2O_7 이 PO_4 로 일부 구조적 변화가 발생하며, P_2O_7 이 PO_4 및 PO_3F 로 분리된다. 이때, PO_4 및 PO_3F 는 XRD 패턴이 매우 유사한 특성을 가진다.
- [0049] 본 발명에 따른 할로젠으로 치환된 리튬 금속 피로인산염을 포함하는 전극 재료는 전기화학반응 동안 리튬 이온을 더 안정적이고 빠르게 삽입 및 추출할 수 있으며, 보다 향상된 전자 전도도를 가질 수 있다. 즉, 리튬 금속 피로인산염의 산소 부위에 불소 치환을 통해 올리빈 결정 구조로 상 변화가 유도될 수 있고, 이는 전기 화학적 특성에서 산화 환원 반응 개선에 기여할 수 있다.
- [0050] 상기 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로젠 원소로 치환된 화합물은 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.
- [0051] [일반식 1]
- [0052] $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_{2x}$
- [0053] 상기 일반식 1에서, M은 Mn, Co, Fe, Ni 및 V 중에서 선택된 하나이고, N은 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, x는 0.001 내지 0.5일 수 있다.

- [0054] 구체적으로, 상기 M은 Fe일 수 있으며, 상기 N은 F 또는 I일 수 있다.
- [0055] 이때, 상기 x는 바람직하게는 0.03 내지 0.1일 수 있으며, 예를 들어, 0.03 내지 0.1, 0.05 내지 0.1 또는 0.03 내지 0.05일 수 있다. x가 상기 범위를 가지는 경우, 리튬 금속 피로인산염의 산소 자리에 할로겐 원소가 치환되어 피로인산염의 일부가 올리빈 구조로 변형될 수 있다.
- [0056] 상기 화합물은 X-선 회절(XRD) 측정 시 $2\theta=29^\circ \pm 0.3^\circ$ 에서 최대 피크를 가질 수 있다. 상기 화합물의 XRD 측정 결과, $2\theta=29^\circ \pm 0.3^\circ$ 에서 최대 피크를 가지지 않는 경우 MO_6 팔면체의 모서리를 공유하는 연속되는 결합이 없어 전기 전도도가 낮아질 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 화합물은 화합물은 X-선 회절(XRD) 측정 시 $2\theta=30 \pm 0.3^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 상기 $2\theta=29 \pm 0.3^\circ$ 및 $2\theta=30 \pm 0.3^\circ$ 범위에서 피크를 가지는 경우, 피로인산염(P_2O_7)과 올리빈(PO_4)가 적절한 비율로 조절되어 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.
- [0058] X-선 회절(XRD) 측정 시 $2\theta=29 \pm 0.3^\circ$ 피크 강도를 I_{29} , $2\theta=30 \pm 0.3^\circ$ 피크 강도를 I_{30} 이라 할 때, I_{30}/I_{29} 이 0.1 내지 1.5일 수 있으며, 예를 들어, I_{30}/I_{29} 은 0.2 내지 1.2, 0.3 내지 1.2, 0.2 내지 0.8 또는 0.2 내지 0.6일 수 있다. I_{30}/I_{29} 값이 상기 범위를 만족하는 경우, 피로인산염(P_2O_7)과 올리빈(PO_4)가 적절한 비율로 조절되어 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.
- [0059] 이때, 상기 XRD 측정은 Cu K α 방사선($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 이용한 X-선 회절로서, 2° min^{-1} 의 2θ 연속 스캔 모드에서 스텝 크기 0.01° 의 10° 와 50° 사이의 2θ 범위에서 50kV 및 40mA로 사용하여 측정한 것이다.
- [0060] 또한, 상기 화합물은 ^7Li MAS NMR 측정 시 -50 내지 5ppm에서 등방성(isotropic) 피크를 가질 수 있으며, 예를 들어, 상기 화합물은 ^7Li MAS NMR 측정 시 -40 내지 5ppm, -30 내지 5ppm, -30 내지 3ppm, -20 내지 0ppm 또는 -10ppm 내지 0ppm 에서 등방성(isotropic) 피크를 가질 수 있다. 순수한 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 또는 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 는 ^7Li MAS NMR 측정 시 약 10ppm에서 등방성 피크를 가지는데, 할로겐 치환 비율이 높아질수록 삼각형 피라미드형 FeO_5 와 팔면체형 FeO_6 의 혼합물에서 팔면체형 FeO_6 로의 구조 변화가 일어날 수 있으며, 이로 인해 등방성 피크가 업필드로 이동할 수 있다.
- [0061] 즉, 상기 범위에서 등방성 피크를 가지는 경우, 적절한 할로겐 치환 비율을 가짐으로써, 구조가 안정되고, 이에 따라 금속의 산화 환원 전위를 향상시키고 에너지 밀도를 저하시키지 않으면서도 결정 구조를 안정화할 수 있다.
- [0062] 상기 ^7Li MAS(Magic Angle Spinning) NMR 측정은 30kHz의 샘플 회전 속도(spining rate), $2.0 \mu\text{s}$ 의 90° 펄스 길이, 0.5초의 반복 지연(repetition delay), 1024회의 과도 전류(transients) 및 0.23MHz의 스펙트럼 폭으로 측정한 것이다.
- [0063] 또한, 상기 화합물은 ^{31}P MAS NMR 측정 시 3500 내지 4500ppm에서 등방성 피크를 가질 수 있으며, 예를 들어, 3700 내지 4300ppm 또는 3900 내지 4100ppm일 수 있다.
- [0064] 상기 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼은 기준 물질로 외부 1M H_3PO_4 를 사용하고, 샘플 회전 속도는 30kHz이며, $2.0 \mu\text{s}$ 의 90° 펄스 길이, 0.5초의 반복 지연, 4k 과도 전류 및 0.53MHz의 스펙트럼 폭으로 측정한 것이다.
- [0065] 상기 범위를 만족하는 경우 P_2O_7 에서 PO_4 단위로의 구조적 변화를 확인할 수 있고, 이에 따라, 상기 화합물을 포함하는 전극 재료는 금속의 산화 환원 전위를 향상시키고 에너지 밀도를 저하시키지 않으면서도 결정 구조를 안정화할 수 있다.
- [0066] 상기 화합물은 평균 입자 크기가 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $5 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 예를 들어, $1 \mu\text{m}$ 내지 $3 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 또한, 상기 화합물의 입자는 응집되어 큰 클러스터를 형성하는 불규칙한 모양일 수 있다. 상기와 같은 평균 입자 크기 및 형태는 소결 과정에서 가스화가 진행됨에 따른 것일 수 있다.
- [0067] 상기 입자 크기는 에너지 분산형 X선 분광기(energy dispersive X-ray spectrometry, EDX) 및 전계방출형 주사 전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 이용하여 측정할 수 있다.

- [0068] 또한, 본 발명은 리튬 화합물, 전이금속 화합물, 인산계 화합물 및 할로겐 화합물을 포함하는 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 전극 재료의 제조방법으로서, 상기 전극 재료는 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로겐 원소로 치환된 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 올리빈 결정 구조를 포함하는 전극 재료의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0069] 상기 리튬 화합물은 아세트산리튬, 수산화리튬, 탄산리튬, 염화리튬, 요오드화리튬, 불산화리튬, 리튬산화물, 황산화리튬 및 질화리튬으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0070] 상기 전이금속 화합물은 2가 산화수를 가지는 전이금속을 포함하는 화합물로서, 아세트산금속염, 염화금속염, 황산화금속염, 옥살산금속염, 글루콘산금속염, 아스코르브산금속염, 락토산금속염 및 불산화산금속염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있으며, 상기 전이금속은, 철, 망간, 코발트, 니켈 또는 바나듐일 수 있다.
- [0071] 상기 인산계 화합물은 인산, 제1인산암모늄, 제2인산암모늄, 철(III)인산염(iron(III) phosphate), 망간(II)인산염(manganese(II) phosphate), 코발트(II)인산염(cobalt(II) phosphate), 니켈인산염(nickel phosphate), 에틸 포스페이트(ethyl phosphate), 1-나프틸 포스페이트(1-naphthyl phosphate), 2-아미노에틸포스페이트(2-aminoethyl dihydrogen phosphate) 및 2-에틸헥실 포스페이트(2-ethylhexyl phosphate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0072] 상기 할로겐 화합물은 불화리튬, 불화수소, 염화리튬, 1-부틸-4-클로로사이클로헥세인, 요오드화리튬 및 요오드화수소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은 고체합성법으로 제조될 수 있으며, 구체적으로, 상기 혼합하는 단계는 볼밀, 3롤밀, 제트밀, 믹서, 그라인더, 유성볼밀(planetary mill) 또는 유발(agate mortar)에 의한 분쇄 공정을 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 분쇄 공정은 원자간 확산성을 높이기 위하여 전구체를 미분화하는 것으로, 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 유기 용매를 이용할 수 있다. 또한, 각 시약 또는 화합물이 수계에서 반응성이 매우 작거나 없을 경우 수계(물)를 사용할 수 있다.
- [0075] 또한, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은 상기 혼합물을 용매에 용해하고 건조하여 가열하는 졸-겔 방법(sol-gel method) 또는 제로겔(xerogel method) 방법을 포함할 수 있다. 이때, 상기 방법은 초음파 또는 마이크로웨이브를 이용하는 용해 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0076] 이후, 공침법(co-precipitation), 수열합성법(hydrothermal synthesis), 용매열반응(solvothermal reaction), 폴리올 프로세스(polyol process)에 의하여 전극 재료를 합성하는 단계 및 리튬 탈리 상태의 전극 재료의 합성 후 연이은 추가적 리튬 삽입을 통한 합성 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0077] 일 실시예로서, 상기 혼합하는 단계 및 열처리하는 단계 사이에, 150℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하의 온도에서 0.5 내지 24시간 혼합물을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 또한, 0.5 내지 10시간 불활성 가스를 이용하여 퍼지(purge)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 졸겔법이나 수열합성법 등과 같이 수계를 이용하는 반응에서는 용액상의 이온안정성을 강화하거나, 카본코팅 또는 다공질 표면을 형성하기 위하여 정포제(대표적으로, 수크로오스 또는 시트르산)를 이용하는데, 이때 분자내 수분의 제거를 위하여 200℃ 이하, 바람직하게는 150℃ 이하의 온도에서 처리할 수 있다.
- [0078] 상기 건조하는 단계 및 상기 퍼지하는 단계를 더 포함함으로써, 상기 혼합물을 형성하는 단계 중의 용매를 제거할 수 있으며, 불순물의 유입을 방지할 수 있고, 산소 및 수분을 제거할 수 있다.
- [0079] 상기 열처리하는 단계(sintering 및 calcination)는, 불활성 가스의 존재하에 300 내지 800℃의 온도에서 1 내지 24시간 수행하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리하는 단계에서는 불순물 및 산화 방지를 위하여 1L/min 내지 3L/min의 불활성 가스를 제공하면서, 5℃/min 내지 25℃/min의 승온 조건으로 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 온도 범위 중 특정 온도에서 3 내지 24시간 유지함으로써, 원자간 확산을 유도할 수 있다.
- [0080] 구체적으로, 상기 열처리하는 단계는 하소(calcination) 단계 및 소결(sintering) 단계를 포함할 수 있으며, 상기 특정 온도는 하소의 경우 300 내지 400℃, 320 내지 380℃ 또는 340 내지 360℃에서 선택된 온도일 수 있고, 상기 특정 온도는 소결의 경우, 500℃ 내지 650℃, 550℃ 내지 650℃, 580℃ 내지 630℃ 또는 580℃ 내지 620℃에서 선택된 온도일 수 있다.

- [0081] 상기 하소의 경우 1 내지 5시간 수행할 수 있으며, 상기 소결은 5 내지 15시간 또는 10 내지 14시간 수행할 수 있다.
- [0082] 상기와 같은 온도 범위 및 수행 시간 동안 열처리, 하소 또는 소결을 수행함으로써, 원소간 확산과 재배열을 통해 원하는 결정성을 이끌어 낼 수 있다.
- [0083] 상기 불활성 가스는 순도 85% 이상의 질소가스, 질소-수소 혼합가스, 아르곤, 아르곤-수소 혼합가스로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0085] 또한, 본 발명은 상기 전극 재료를 양극 재료로 하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.
- [0086] 상기 리튬이차전지는 양극, 음극 및 분리막을 포함할 수 있다.
- [0087] 상기 양극의 양극 재료는 리튬 금속 피로인산염의 산소 원자의 일부가 할로젠 원소로 치환된 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 올리빈(olivine) 결정 구조를 포함할 수 있으며, 구체적으로, 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.
- [0088] [일반식 1]
- [0089] $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_{2x}$
- [0090] 상기 일반식 1에서, M은 Mn, Co, Fe 및 V 중에서 선택된 하나이고, N은 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, x는 0.001 내지 0.5이다.
- [0091] 상기 음극의 음극 재료는 통상적으로 리튬이차전지에 사용되는 탄소재, 리튬 금속 또는 규소 등을 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 양극 및 음극의 바인더로는 리튬이차전지에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0093] 또한, 상기 분리막은 제한되지 않으나, 다공성 고분자 필름을 단독 또는 이들을 적층한 것을 사용할 수 있고, 통상적으로 사용하는 다공성 부직포를 사용하여도 좋다.
- [0095] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0097] **실시예**
- [0098] $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_{2x}$ 양극 재료 제조
- [0099] 불소로 치환된 리튬 이차전지용 양극 재료, $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_{2x}$ (LFePOF, x=0.01(제조예 1), 0.03(제조예 2), 0.05(제조예 3) 및 0.10(제조예 4))를 추가적인 탄소원 없이 고체합성법(solid-state reaction method)을 통해 제조하였다.
- [0100] 분석등급의 시약인 Li_2CO_3 (Aldrich, $\geq 99\%$), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, $\geq 99\%$), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Junsei, $\geq 99\%$) 및 LiF(Wako, $\geq 98\%$)를 전구체로 사용하였다. 아세톤 매질에서 반응물 전구체의 화학양론적량을 지르코니아 볼로 2시간 동안 300rpm으로 유성 밀링(planetary-mill)한 다음 80℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하고 막자 사발에서 분쇄하였다. 얻어진 전구체 분말을 전기관로(electrical tube furnace)에서 5시간 동안 분당 2L의 순수 아르곤 가스로 퍼지하여 산화를 방지하고 350℃에서 3시간 동안 하소(calcination)하여 유기종을 제거하거나 부분적으로 분쇄하였다.
- [0101] 합성 과정에서 최적의 소결(sintering) 온도와 전구체 혼합물의 고체 상태 반응을 결정하기 위해 열처리 전에 전구체 혼합물에 대하여 열중량분석(Thermo gravimetric, TG)/시차 주사 열량 측정(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석을 수행하였다.
- [0102] 도 3에 나타난 바와 같이 TG 곡선은 4개의 중량 감소 단계를 나타내며, DSC 곡선은 이에 상응하는 발열/흡열 피크를 나타내었다. 150℃ 이하에서 초기 중량 감소는 물리적으로 흡착된 물의 손실 때문이다. 150℃에서 350℃

사이의 중량 감소는 결정수의 손실과 암모늄, 옥살 레이트 및 탄산염이 NO₂, CO₂, CO 및 H₂O로 분해되는 것을 포함한 반응물의 분해에 기인한다. 350℃에서 500℃까지의 완만한 중량 감소는 피로인산염의 결정화에 해당하는 것으로 보인다. 500℃ 이상에서는 TG 곡선에서 중량 감소가 거의 없었으며 이는 Li₂FeP₂O₇의 완전한 결정화를 나타내는 것이다. 따라서, 전구체의 소결 온도는 500℃ 이상으로 수행하였으며, 원소간 확산과 재배열을 통한 결정성을 이끌어내기 위하여 유지시간 조건을 설정하였다.

[0103] 이후, 600℃에서 12시간 동안 소결(sintering)하였다. 분당 5℃의 속도로 가열하고 최종적으로 실온으로 냉각하였다.

[0105] Li₂FeP₂O_{7-x}I_{2x} 양극 재료 제조

[0106] 전구체를 요오드화 리튬(LiI)로 변경한 것을 제외하고는 Li₂FeP₂O_{7-x}F_{2x}의 제조방법과 동일하게 Li₂FeP₂O_{7-x}I_{2x}(LFePOI, x=0.01(제조예 5), 0.03(제조예 6) 및 0.05(제조예 7)를 제조하였다.

[0107] 제조예 1 내지 7과 비교를 위하여 순수한 Li₂FeP₂O₇을 비교예로 하였다.

[0108] 또한, 소결 온도에 따른 영향을 조사하기 위하여 비교예에서 소결 온도만 500℃ 및 650℃로 조절하여 이를 참고예 1 및 참고예 2로 하였다.

[0110] 하기 표 1에 제조예 1 내지 7, 비교예, 참고예 1 및 2의 조건을 나타내었다.

표 1

구분	화합물	x	소결 온도
제조예 1	Li ₂ FeP ₂ O _{7-x} F _{2x}	0.01	600℃
제조예 2	Li ₂ FeP ₂ O _{7-x} F _{2x}	0.03	600℃
제조예 3	Li ₂ FeP ₂ O _{7-x} F _{2x}	0.05	600℃
제조예 4	Li ₂ FeP ₂ O _{7-x} F _{2x}	0.1	600℃
제조예 5	Li ₂ FeP ₂ O _{7-x} I _{2x}	0.01	600℃
제조예 6	Li ₂ FeP ₂ O _{7-x} I _{2x}	0.03	600℃
제조예 7	Li ₂ FeP ₂ O _{7-x} I _{2x}	0.05	600℃
비교예	Li ₂ FeP ₂ O ₇	-	600℃
참고예 1	Li ₂ FeP ₂ O ₇	-	500℃
참고예 2	Li ₂ FeP ₂ O ₇	-	650℃

[0113] **실험예**

[0114] 합성물질의 결정상을 확인하기 위하여 Cu Kα 방사선(l= 1.5406 Å)을 이용한 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)을 사용하였다. 2° min⁻¹의 2θ 연속 스캔 모드에서 스텝 크기 0.01° 의 10° 와 50° 사이의 2θ 범위에서 50kV 및 40mA로 사용하여 합성된 물질의 결정상을 식별하였다.

[0115] ⁷Li Magic Angle Spinning(MAS) 핵자기공명(NMR)(Bruker Avance III 300, 독일) 측정은 7.04 T 자석을 사용하여 실온에서 수행하였다. ⁷Li MAS NMR 실험을 위해 2.5mm MAS 프로브를 116.64MHz에서 ⁷Li 및 ³¹P 공진 주파수에 대해 116.64MHz 및 94.9MHz에서 지르코니아 로터와 함께 사용하였다. ⁷Li MAS NMR 스펙트럼의 기준(reference) 물질로 외부 LiCl 분말을 사용하였다. Hahn-echo 펄스 시퀀스를 사용하여 NMR 신호를 관찰하였으며 샘플 회전 속도(spinning rate)는 30kHz였다. ⁷Li 스펙트럼은 2.0μs의 90° 펄스 길이, 0.5초의 반복 지연(repetition

delay), 1024의 과도 전류(transients) 및 0.23MHz의 스펙트럼 폭으로 획득하였다. ^{31}P MAS NMR 스펙트럼은 기준 물질로 외부 1M H_3PO_4 를 사용하였으며, 샘플 회전 속도는 30kHz이고, $2.0\mu\text{s}$ 의 90° 펄스 길이, 0.5초의 반복 지연, 4k 과도 전류 및 0.53MHz의 스펙트럼 폭으로 획득하였다. 등방성 화학 이동을 샘플 회전 속도를 변경함으로써 성공적으로 확인하였다.

[0116] 에너지 분산형 X선 분광기(energy dispersive X-ray spectrometry, EDX, Oxford Instrument X-Max, 영국)와 결합된 Schottky-type 전계방출형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL JSM-7610F, 일본)을 10kV, 8mm WD 및 10nA의 프로브 전류 조건에서 소결된 활물질의 표면 형태 및 입자 크기를 확인하기 위하여 수행하였다. 샘플을 카본 테이프에 마운트에 흡착시키고 충전 반응을 방지하기 위해 30초 동안 10mA에서 Sputter Coater 108 auto(Cressington, 영국)를 사용하여 Pt 코팅을 수행하였다.

[0118] 전기 화학적 측정은 CR 2016 유형의 코인 셀을 사용하여 수행하였다. 코인 셀은 양극 전극(작업 전극), 음극 전극으로서 금속 Li 포일, 전해질 및 분리막으로 구성되었다. 작업 전극을 준비하기 위해 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에서 80 중량% 활성 물질(제조예 1 내지 4 및 비교예 1), 10 중량%의 전도성 물질(super-P) 및 10 중량%의 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Aldrich, Mw=534,000)를 지르코니아 유성 볼 밀링을 사용하여 혼합하였다. 얻어진 혼합물 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 호일 기판(두께: $15\mu\text{m}$)에 붙여 넣은 후 진공 오븐에서 80°C 및 2 시간 동안 건조하였다. 이후 균일한 전극 두께를 위하여 롤프레스를 사용하여 압착하고, 전극을 직경 15mm로 편칭한 후 셀을 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 2016 코인 셀로 조립하였다. 직경 15mm의 양극 재료에 적재된 양은 약 4~5mg이었다.

[0119] 직경 15mm 및 두께 0.30mm의 리튬 금속 포일을 상대 전극으로 사용하였고, 분리막으로는 다공성 폴리프로필렌(Cellgard-2400)을 사용하였다. 또한, 전해질로는 부피비가 1:1 인 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate)/디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) 내의 비수성 1.0 M LiPF_6 를 사용하였다.

[0120] Galvano-static automatic battery cycler(WonATech WBCS 3000, 한국)를 사용하여 대기 온도에서 전기화학 사이클 테스트 및 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수행하였다. 속도 테스트를 위한 셀은 충전 모드에서 정전류 정전압(CC-CV) 프로토콜을 사용하여 2.0 내지 4.3V(vs. Li/Li^+) 사이에서 순환되었다. 2.0V에서 4.3V까지 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0C의 정전류 속도가 사용되었고, 1C 속도에서 110mAh g^{-1} 의 정전류 밀도로 전류 속도가 C/20로 감소 할 때까지 4.3V로 유지되었다. 순환전압전류법(CV)은 전압 범위 2.0 내지 4.3V에서 0.05mV s^{-1} 의 스캔 속도로 수행되었다.

[0122] 특성화

[0123] $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7\text{-xF}_{2x}$ (LiFePOF , $x=0$ (비교예 1), 0.01(제조예 1), 0.03(제조예 2), 0.05(제조예 3) 및 0.10(제조예 4))의 XRD 패턴을 도 4a에 나타내었다. 순수 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (LiFePO , 비교예 1)의 XRD 패턴은 단결정 단사정(single crystalline monoclinic)상(JCPDS PDF 번호; 78-2294, space group $\text{P}2_1/\text{c}$)의 형성을 명확하게 나타내며 Nishimura et al.(N.V. Kosova, A.M. Tsapina, A.B. Slobodyuk, S.A. Petrov, Electrochim. Acta, 174 (2015) 1278-1289) 등에 보고된 이전 문헌의 내용과 일치하였다. 또한, LiFePOF 의 XRD 패턴으로부터, 불소 치환율이 증가함에 따라 인산철리튬(LiFePO_4) 구조의 소량의(minor) 올리빈상(D_{2h} , space group Pmnb)이 순수 LiFePO 의 단사 정상과 비교할 때 증가하는 것으로 관찰되었다. 불소가 산소 위치에 삽입됨에 따라 인산염(PO_4)으로의 구조적 변화가 발생하고, P_2O_7 형태가 PO_4 와 PO_3F 로 분리되더라도 두 구조는 XRD에서 매우 유사하였다.

[0124] 이와 유사하게 요오드를 사용한 제조예 5 내지 7을 비교예의 XRD 패턴을 나타내는 그래프를 도 4b에 나타내었다.

[0125] 또한, 소결 온도에 다른 비교예(b), 참고예 1(a) 및 참고예 2(c)의 XRD 패턴을 도 5에 나타내었다. 단일한 상의 생성은 600°C 이상에서 소결한 비교예 및 참고예 2에서 나타났다.

[0126] LiFePOF 의 MAS NMR 스펙트럼을 도 6a 및 도 7a에 나타내었다. 리튬철피로인산염의 ^7Li MAS NMR 스펙트럼은 리튬

과 ^{31}P 원자의 국소적 환경을 조사하기 위해 수행하였다. ^7Li MAS NMR은 양극 재료에서 전기화학반응에 참여하는 리튬의 국소적인 환경을 조사하는데 유용하다.

[0127] 도 6a는 점선이 있는 ^7Li 스펙트럼의 등방성 피크와 별표가 있는 회전측 사이드 밴드(sideband) 매니폴드를 나타낸다. 도 6a를 참조하면, 비교예(a) 및 제조예 1(b)에서 LFePOF의 등방성 피크는 약 10ppm에서 표시된다. 불소 치환 비율이 높은 제조예 2 내지 제조예 4의 LFePOF($x = 0.03, 0.05$ 및 0.1)의 등방성 피크는 Li^+ 이온으로 인해 약 -25ppm 업 필드로 이동하였다.

[0128] 사이드 밴드 매니폴드에서의 비대칭은 리튬 핵과 전이 금속에서 짝을 이루지 않은 전자 사이의 상자성 상호 작용으로부터 발생한다. 상자성 철(II)의 반으로 채워진 t_{2g} 궤도에서 전자 스핀 밀도의 전달에 대한 ^7Li 핵의 초미세 결합은 산소 p-오비탈을 통해 Li s-오비탈로의 짝을 이루지 않은 전자 밀도의 결합 전달을 통해 발생할 수 있다. 불소에 의한 리튬 주변의 음이온 구조 변화의 결과는 이러한 변화를 통해 추측할 수 있다. 즉, 불소 치환 비율이 높은 LFePOF의 등방성 피크는 삼각형 피라미드형 FeO_5 와 팔면체형 FeO_6 의 혼합물에서 팔면체 구조인 FeO_6 로의 구조 변화로 인해 업 필드로 이동한다.

[0129] 단일 등방성 피크에도 불구하고 이러한 결과는, 상기 요소들이 결정 구조에서 단일 부위로 발생한다는 것을 의미하지는 않으며, 여러 리튬 이온 부위의 분포에서 오는 신호의 중첩으로 간주되어야 한다. 또한, 불소로 치환된 샘플의 피크는 순수 LFePO의 피크와 구별되는 더욱 날카로운 피크를 가진다.

[0130] 도 7a는 ^{31}P MAS NMR의 등방성 피크를 나타낸다. 등방성 피크는 순수 LFPO의 경우 4,950ppm 정도이나 LFePOF의 경우 약 4,000ppm으로 다운 필드로 이동한다.

[0131] ^{31}P MAS NMR의 등방성 피크의 이동은 P_2O_7 에서 PO_4 단위로의 구조적 변화로 인한 것이다. LiFePO₄에서 등방성 피크는 P-O-Fe 결합에서 철의 전자가 짝을 이루지 않기 때문에 약 4,000ppm에서 관찰된다.

[0132] 인 원자는 산소 원자를 통해 상자성 Fe^{2+} 이온과 결합하여 초미세 상호 작용을 하며, 이는 필드 이동을 설명할 수 있다. ^{31}P MAS NMR에서 PO_4 상의 존재에 대한 화학적 이동은 XRD 결과와 잘 일치한다. XRD에서는 P_2O_7 과 PO_4 의 위상이 공존했지만, NMR은 약하고 넓은 평균 신호를 생성하여 다중 등방성 피크가 관찰되지 않았다.

[0133] 이와 유사한 LFePOI에 관한 MAS NMR 스펙트럼을 도 6b 및 도 7b에 나타내었다.

[0134] 합성된 LFePOF의 형태는 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였으며 이를 도 8에 나타내었다. 도 8을 참조하면, LFePOF는 입자가 응집되어 큰 클러스터를 형성하는 불규칙한 모양의 입자 형태를 나타내었으며, 평균 입경은 1 내지 3 μm 범위였다. LFePOF의 소결 과정에서 가스화가 진행됨에 따라 입자의 응집이 발생하였다.

[0135] F^- 음이온으로 도핑된 후 LFePOF의 형태에 명백한 변화는 관찰되지 않았다. LFePOF의 에너지 분산 스펙트럼(energy dispersive spectra, EDS) 맵을 도 9에 나타내었다. 도 9를 참조하면, 불소 도핑된 LFPO(b)와 순수 LFePO(a)의 원소 매핑은 모두 원소의 균일한 분포를 명확하게 나타내었다.

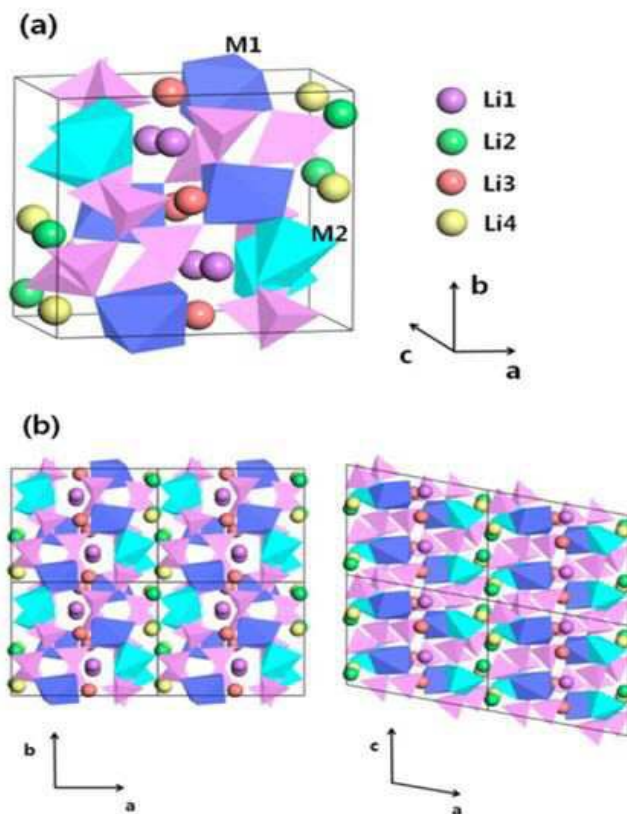
[0136] 0.05mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 2.0 내지 4.3V의 전압 범위에서 LFePOF 및 LFePOI의 순환전압전류법(CV) 실험 결과를 각각 도 10a 및 도 10b에 나타내었다. 산화 피크와 환원 피크 사이의 전위 간격(interval)은 양극 재료의 전기 화학적 성능을 평가하는 데 중요한 매개 변수이다. 도 10을 참조하면, 순수 LFePO(a)는 두 개의 음극 피크와 하나의 양극 피크가 존재한다. 양극 스캔(cathodic scan) 과정에서 리튬 이온을 벌크 재료에 삽입하는 것에 해당하는 3.4V에서 강도 피크가 나타났다. 음극 스캔(anodic scan) 동안 산화 피크는 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 산화 환원 커플에 해당하는 3.6V 및 3.8V의 두 피크에 나타났다.

[0137] 상기 두개의 전압 영역은 결정 구조에서 FeO_5 와 FeO_6 의 다른 배위 수로 인해 LFPO에서 서로 다른 철 부위의 산화가 선호되는 것을 의미한다. F^- 치환된 LFePO 재료에서 상대적으로 더 날카로운 피크가 관찰되었고, 이는 F^- 치환된 LFePO가 전기화학반응 동안 리튬 이온을 더 안정적이고 빠르게 삽입 및 추출 함을 나타낸다. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 산화 환원 쌍에 해당하는 두 번째 리튬 추출 공정 또는 높은 전위에서의 전해질 산화는 아직 이론 정립이 되지 않았으며 추가 연구가 필요하다.

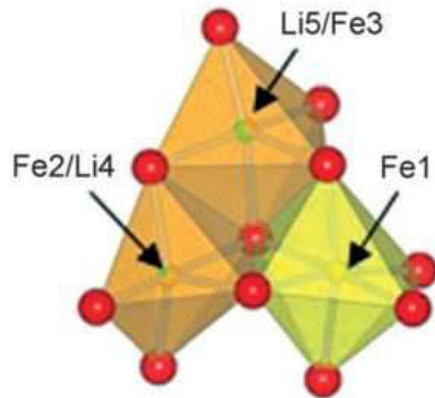
- [0138] 도 10a는 LFePO의 산소 부위에서의 불소 치환이 전류 증가를 통해 전기 전도도를 증가시키는 데 영향을 미친다는 것을 분명히 보여준다.
- [0139] LFePOF의 XRD 패턴은 LFePO에서 높은 비율의 불소 치환이 증가함에 따라 소수 올리빈(LiFePO₄)상의 발생과 함께 단사정상을 나타내었다. ⁷Li MAS NMR의 경우, 높은 불소 치환 비율을 갖는 LFePOF의 등방성 피크는 삼각형 피라미드형 FeO₅와 팔면체 FeO₆의 혼합물에서 더 높은 비율의 팔면체 구조로의 변화로 인해 업 필드로 이동하였다. 이러한, 구조적 특성화를 통해 산소 부위에서 불소 음이온 도핑으로 P₂O₇의 구조가 PO₄로 변형되는 것을 확인하였다.
- [0140] 또한, 본 발명에 따른 전극 재료는 2.0 내지 4.3 V 사이에서 측정된 LFePOF의 순환전압전류법을 통해 향상된 전자 전도도와 구조적 변화를 확인하였다.
- [0141] 결론적으로 Li₂FeP₂O₇의 산소 부위에 불소 치환을 통해 구조적 변화가 유도될 수 있고, 이는 전기 화학적 특성에서 산화 환원 반응 개선에 기여할 수 있음을 시사하였다.

도면

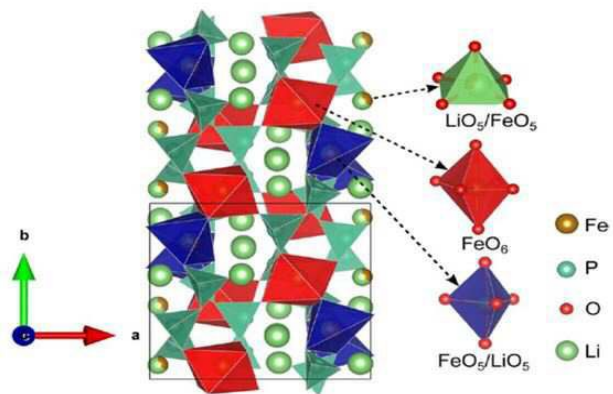
도면1



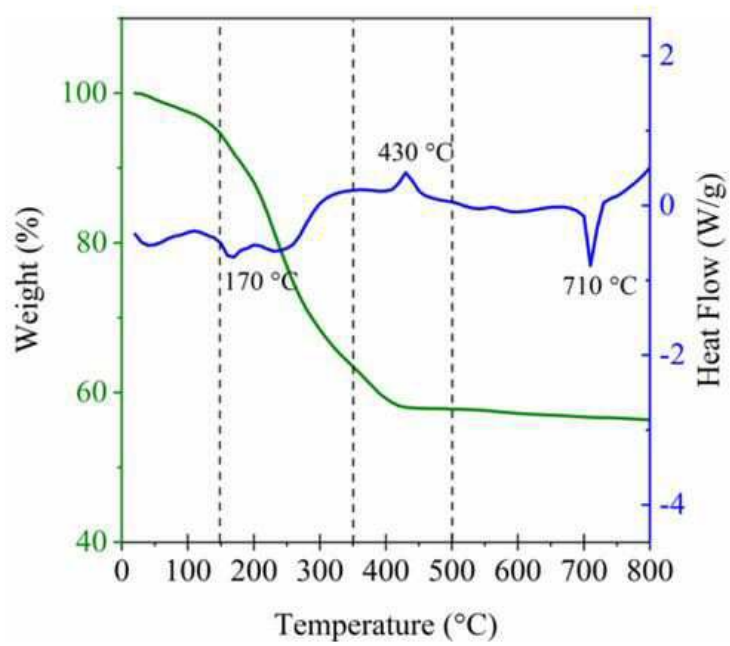
도면2a



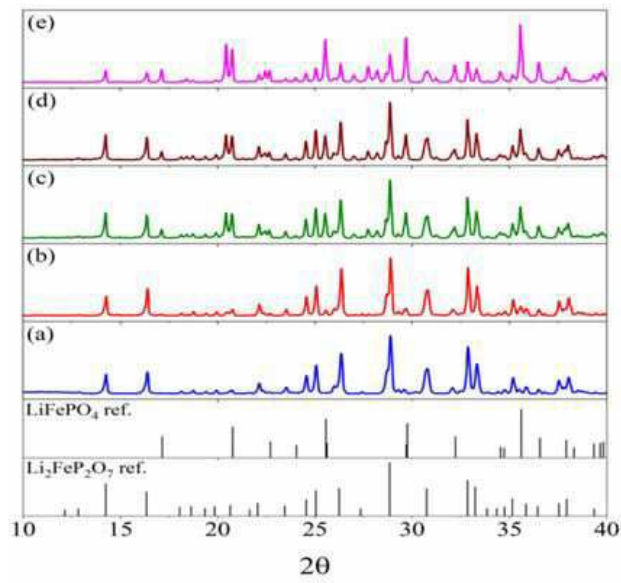
도면2b



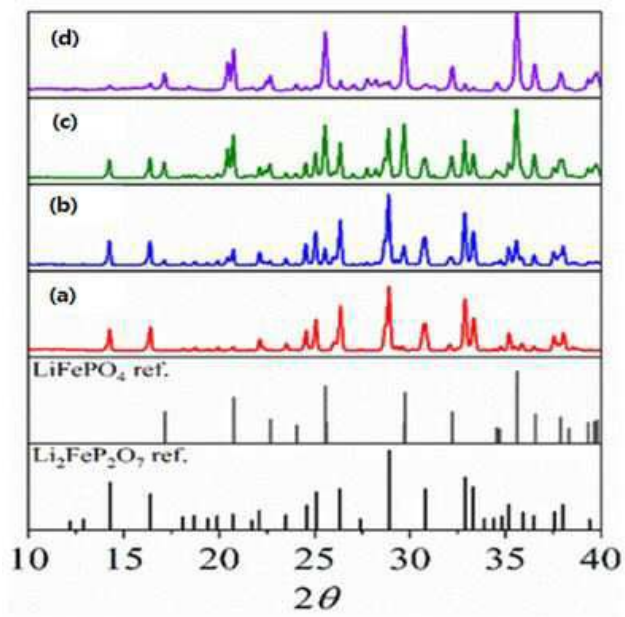
도면3



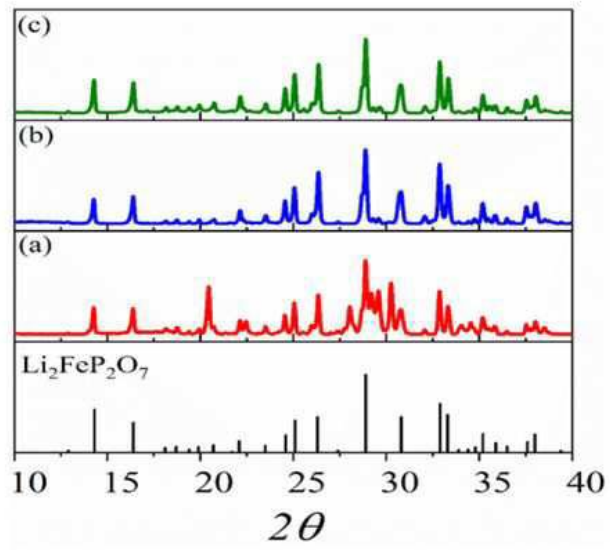
도면4a



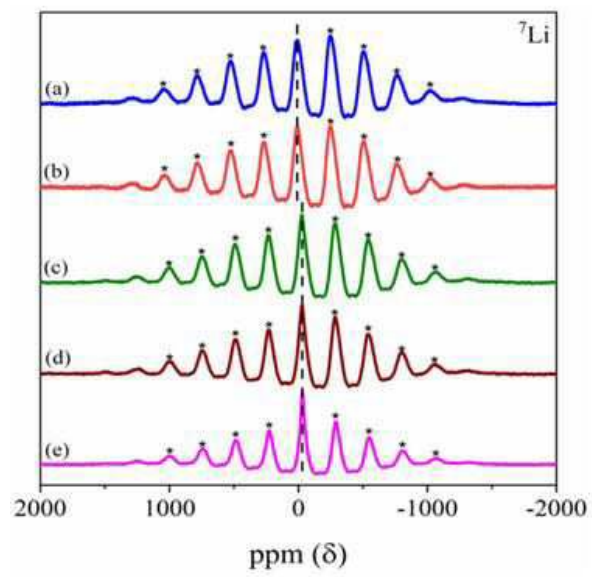
도면4b



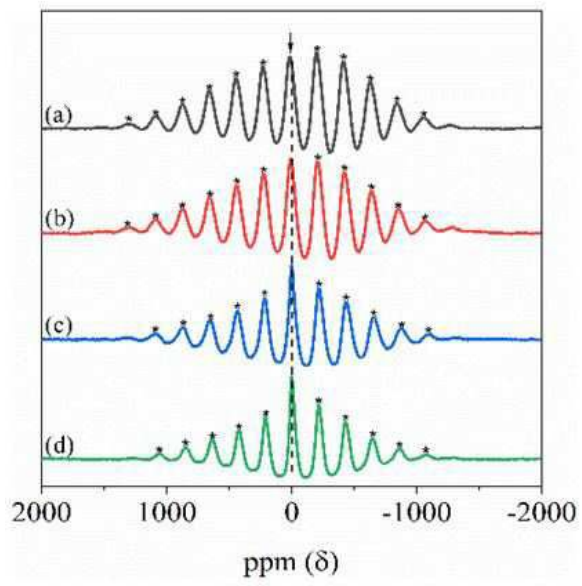
도면5



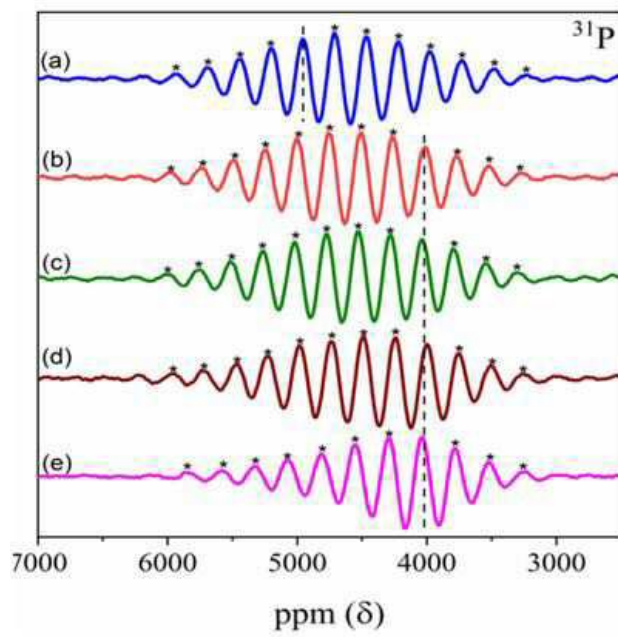
도면6a



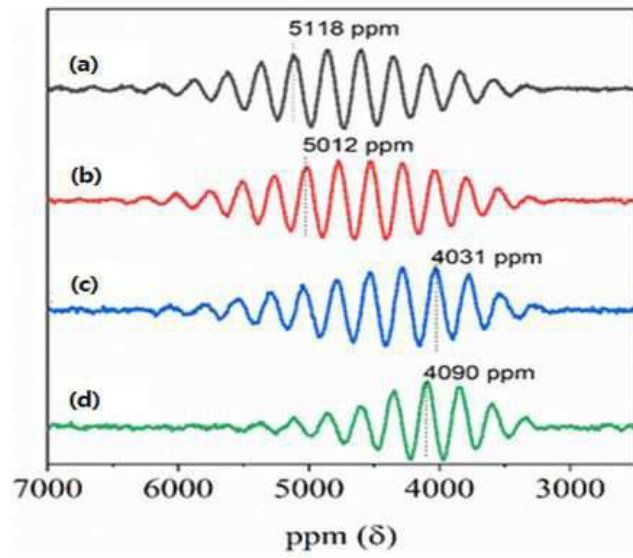
도면6b



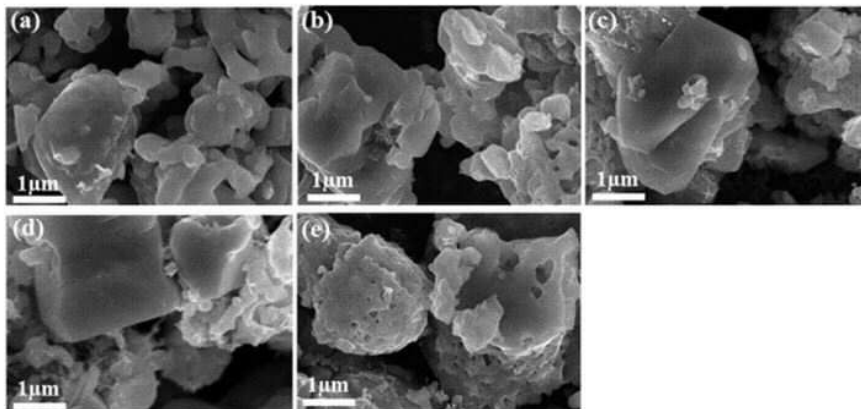
도면7a



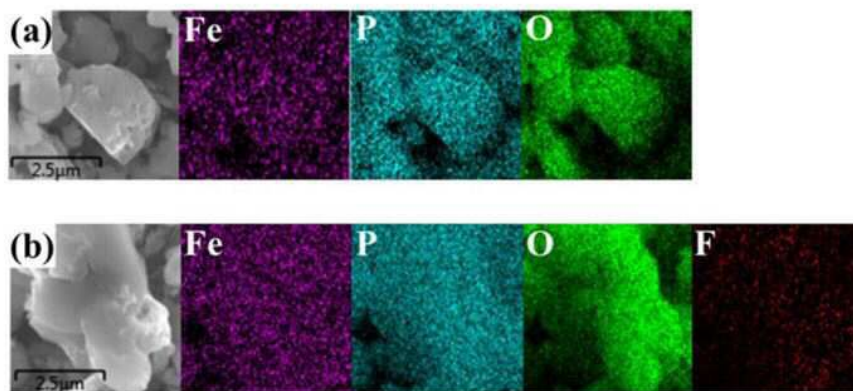
도면7b



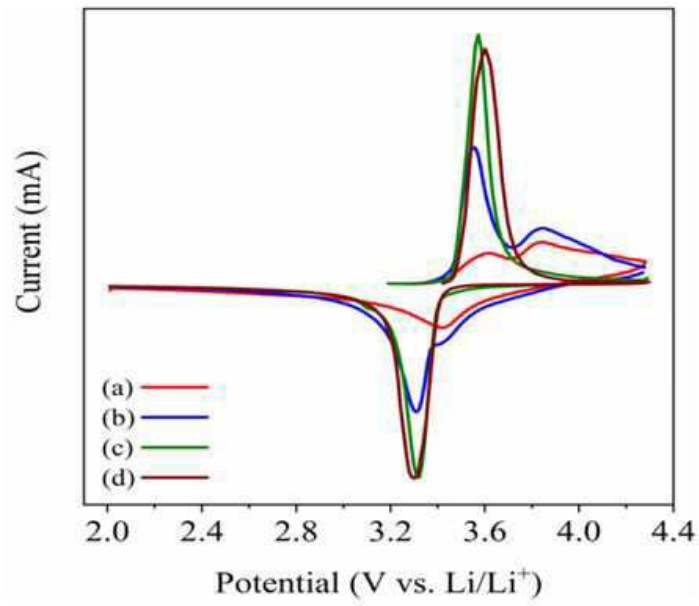
도면8



도면9



도면10a



도면10b

