



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0115464
(43) 공개일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 35/12 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01B 35/121 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0007813

(22) 출원일자 2023년01월19일
심사청구일자 2023년01월19일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이영일

울산광역시 남구 신북로79번길 14 무거동롯데캐슬
103동 703호

쿠마라라지브

울산광역시 남구 대공원로99번길 38, 청운학사 문
수관 607호

김정인

경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18 상남꿈
에그린 104동 2204호

(74) 대리인

특허법인태백

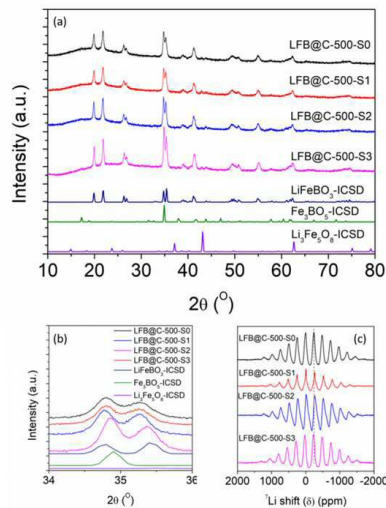
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 표면에 탄소열 합성법을 이용하여 표면에 고순도의 탄소가 코팅된 양극 활물질을 제공하고, 상기 양극 활물질을 포함하는 전극 및 이를 이용한 리튬 이차전지는 10 C 보다 높은 C-rate 특성을 나타냄으로써 빠른 충·방전을 달성할 수 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347090
과제번호	2021R1A6A1A03038858
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	화학산업융합연구소
기 여 율	70/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711156196
과제번호	2021R1A2C1010373
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	분광학적 이론적 연구를 통한 대용량 리튬이차전지용 다가-음이온 기반 양극소재 개

발

기 여 율	25/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358435
과제번호	2022R1A6C101C732
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(울산화학산업 전주기분석센터)
기 여 율	5/100
과제수행기관명	울산대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 화합물, 철 화합물, 붕소 화합물 및 탄소 재료를 혼합 및 분쇄하여 전구체를 형성하는 제 1단계;

상기 형성된 전구체를 건조하여 전구체 파우더를 수득하는 제 2단계; 및

상기 전구체 파우더를 불활성 가스 하에서 가열하는 제 3단계를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제조하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질의 표면을 탄소로 코팅하는 단계를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 화합물은 아세트산리튬, 수소화리튬, 수산화리튬, 탄산리튬, 염화리튬, 요오드화리튬, 불산화리튬, 리튬산화물, 황산화리튬 및 질화리튬으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 철 화합물은 철(II) 옥살레이트(FeC_2O_4), 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 질산철 수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

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 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 재료는 옥살산(oxalic acid) 및/또는 수크로오스(sucrose)인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 옥살산(oxalic acid) 대 수크로오스(sucrose)는 1.5:1 내지 4:1 질량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 3단계에서 가열 온도는 450 내지 550 °C인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

청구항 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 전극.

청구항 10

청구항 제9항의 전극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 기술로 구동되는 최신 전기자동차는 상대적으로 낮은 에너지 밀도 (90~254 Wh/kg) 및 낮은 비용량 (170 mAh/g)에도 불구하고, 우수한 사이클 안정성(cyclic stability) 때문에, 올리빈 LiFePO₄를 양극 재료로 사용한다. 차세대 전기자동차는 충전소에서 대기시간을 줄이기 위해 합리적인 비방전용량(10 C에서, 적어도 100 mAh/g)으로 안정적인 초고속 충전이 요구된다. LiFeBO₃는 높은 이론 용량 및 충·방전 동안 낮은 부피변화 때문에 LiFePO₄ 양극 활물질을 대체가능하나, 산소와 수분의 오염 영향으로 인한 심각한 열화로 인해 상업적으로 사용하기 어렵다. Yamada et al.은 합성 후 LiFeBO₃를 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 양극 제조공정을 완료하여 거의 이론적인 비방전용량(>190 mAh/g)을 달성하였다. 지난 10년 동안의 상세한 실험적 및 이론적 연구는 상기 LiFeBO₃의 열화에 대한 기계론적 통찰력과 높은 C-rate 기능을 달성하는데 어려움이 있음을 나타낸다. Dong et al.은 높은 C-rate 속도 성능(최대 5 C)을 개선하기 위해 Fe 사이트에서 Cr 도핑을 사용하였다. Ming et al.은 원래 샘플과 비교하여 향상된 C-rate 성능(최대 100 mA/g 또는 0.45 C의 전류 밀도)을 입증하기 위해 La-도핑을 사용하였다. 그러나 LiFePO₄에 대한 풍부한 연구에 비해 LiFeBO₃에 대한 문헌은 제한적이다. 이는 공정의 어려움과 LiFeBO₃의 전기화학적 안정성이 상대적으로 낮기 때문이며, 따라서 상기 LiFeBO₃에 대한 연구가 필요한 절실한 상황이다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2315320호 (2021.10.14. 등록)

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명의 목적은 높은 C-rate 특성을 나타내어 빠른 충·방전을 달성할 수 있는 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 리튬 화합물, 철 화합물, 붕소 화합물 및 탄소 재료를 혼합 및 분쇄하여 전구체를 형성하는 제 1단계; 상기 형성된 전구체를 건조하여 전구체 파우더를 수득하는 제 2단계; 및

상기 전구체 파우더를 불활성 가스 하에서 가열하는 제 3단계를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제조하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다:

[화학식 1]

LiFeBO_3

또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 전극을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

본 발명은 표면에 탄소열 합성법을 이용하여 표면에 고순도의 탄소가 코팅된 양극 활물질을 제공하고, 상기 양극 활물질을 포함하는 전극 및 이를 이용한 리튬 이차전지는 10 C보다 높은 C-rate 특성을 나타냄으로써 빠른 충·방전을 달성할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여, (a)는 X선 회절(XRD) 그래프이고, (b)는 XRD 그래프의 일부를 확대한 것이고, (c)는 ^7Li 매직앵글스피닝 핵자기공명(Magic angle spinning nuclear magnetic resonance; MAS NMR) 데이터이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 500 °C에서 제조된 양극 활물질에 대하여, (a)는 다양한 C-속도에서 샘플의 방전속도(specific discharge capacities)를 비교한 것이고, (b)는 10 C에서 LFB@C-500-S0의 비용량(specific capacity)이며, 10 C, 20 C 및 30 C의 충·방전율에서, (c)LFB@C-500-S1 샘플, (d)LFB@C-500-S2 및 (e)LFB@C-500-S3 샘플 각각의 율적 특성(rate performance)를 측정한 결과이고, (f)는 30 C에서 전기화학 테스트 이후에 1 C에서 긴 사이클을 측정한 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질을 옥살산 및 수크로오스를 변화시킴에 따라 (a)450 °C에서 합성하고, (b)550 °C에서 합성한 방전속도(specific discharge capacities)를 비교하고, (c)는 0.02 C에서 초기 사이클을 위한 방전속도(specific discharge capacities)를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질의 고-해상도 전달 전자 현미경학(high-resolution transmission electron microscopy; HR-TEM) 이미지로, (a)LFB@C-500-S0 샘플의 이미지 및 (b)LFB@C-500-S2 샘플의 이미지를 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

본 발명은 리튬 화합물, 철 화합물, 붕소 화합물 및 탄소 재료를 혼합 및 분쇄하여 전구체를 형성하는 제 1단계; 상기 형성된 전구체를 건조하여 전구체 파우더를 수득하는 제 2단계; 및 상기 전구체 파우더를 불활성 가스 하에서 가열하는 제 3단계를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제조하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[화학식 1]

LiFeBO_3

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 CuK α 선을 이용한 X선 회절(XRD) 측정에서 회절각 2θ 가 $35\pm 1^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 CuK α 선을 이용한 X선 회절(XRD) 측정에서 회절각 2θ 가 $35\pm 1^\circ$ 에서

최대 피크를 가질 수 있으며, 상기 범위에서 최대 피크를 가지는 경우, 본세나이트(vonsenite)형 구조를 포함할 수 있다.

- [0021] 상기 양극 활물질의 제조방법은 양극 활물질의 표면을 탄소로 코팅하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 리튬 화합물은 아세트산리튬, 수소화리튬, 수산화리튬, 탄산리튬, 염화리튬, 요오드화리튬, 불산화리튬, 리튬산화물, 황산화리튬 및 질화리튬으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 철 화합물은 철(II) 옥살레이트(FeC_2O_4), 산화철(III)(Fe_2O_3) 및 질산철 수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 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 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 탄소 재료는 옥살산(oxalic acid) 및/또는 수크로오스(sucrose)인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 이때, 상기 옥살산(oxalic acid) 대 수크로오스(sucrose)는 1.5:1 내지 4:1 질량비로 혼합되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 리튬 화합물, 철 화합물, 붕소 화합물 및 탄소 재료의 함량은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 화학양론적 양을 만족하는 양이다.
- [0028] 상기 리튬 화합물, 철 화합물, 붕소 화합물 및 탄소 재료는 볼밀법에 의한 고상법으로 혼합 및 분쇄할 수 있다.
- [0029] 상기 혼합된 전구체 분말은 분당 2 내지 5 °C의 승온 속도로 60 °C 내지 100 °C의 오븐에서 8 내지 12시간 동안 건조한 후, 불활성 가스로 0.5시간 내지 10시간 퍼지할 수 있다.
- [0030] 이 때, 불활성 가스는 아르곤일 수 있다.
- [0031] 상기 건조 및 퍼지 단계를 포함함으로써, 본 발명에 따른 전극 재료는 불순물을 최소화하고, 제조과정에서 리튬의 유출을 최소화할 수 있다.
- [0032] 한편, 상기 제 3단계에서 가열 온도는 450 내지 550 °C의 온도에서 가열하는 것일 수 있으며, 이 때, 상기 제 3단계는 분당 5 내지 10 °C 이하의 가열 속도일 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 전극을 제공한다.
- [0034] 또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0036] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0038] <실시예 1> 양극 활물질 제조

[0039] 1. 양극 활물질 전구체 제조

[0040] 카본 코팅된 LiFeBO_3 샘플은 500 °C에서 고상 반응을 사용하여 합성되었다. 리튬 아세테이트 디하이드레이트(lithium acetate dihydrate, Junsei), 철(II) 옥살레이트 디하이드레이트(iron(II) oxalate dihydrate, Junsei), 보릭산(boric acid, Kanto Chemical), 수크로오스(sucrose, Junsei) 및 옥살산 디하이드레이트(oxalic acid dihydrate, SCI)가 합성에 사용되었고 최종 생산물의 수득량은 0.03 몰로 측정되었다. 상기 화합물들은 2.5시간 동안 아세톤 용매에서 볼밀화를 거친 후, 80 °C로 유지되는 핫-에어(hot-air) 오븐의 테플론

(teflon) 접시에서 밤새도록 건조하였다. 건조된 전구체 혼합물을 막자사발을 이용하여 파우더로 만든 후 알루미나 보트(alumina boat)로 이동시켰다. 전구체 파우더는 5 °C/min의 가열 속도로 아르곤 가스 하에서 튜블러 도가니(tubular furnace)안에서 가열되었다. 하기 표 1은 샘플 코드와 탄소열(carbothermal) 합성 조건을 나타내었다.

표 1

Carbon source	Sample code
1.1 g sucrose	LFB@C-500-S0
1.5 g oxalic acid + 0.75 g sucrose	LFB@C-500-S1
1.5 g oxalic acid + 0.4 g sucrose	LFB@C-500-S2
0.75 g oxalic acid + 0.4 g sucrose	LFB@C-500-S3

샘플 코드 내 숫자는 각 샘플의 합성 온도를 나타내었다. S1, S2 및 S3의 탄소 재료는 상기 표 1에 표시된 각각의 양과 같이 사용되었고, 예를 들어 S1은 1.5 g의 옥살산 및 0.75 g의 수크로오스를 사용하고, S2는 1.5 g의 옥살산 및 0.4 g의 수크로오스를 사용하며, S3은 0.75 g의 옥살산 및 0.4 g의 수크로오스를 사용하였다. 비교를 위하여, 탄소 재료로써 수크로오스만을 사용하여 500 °C에서 준비된 샘플을 LFB@C-500-S0으로 정하였다. 모든 파우더 샘플들은 합성 후 즉시 아르곤이 채워진 글러브 박스로 이동되어 사용 전까지 저장되었다. 또한 샘플들은 450 °C 및 550 °C에서 합성되었지만, 이렇게 합성된 샘플들은 전기화학적 특성이 좋지 않았다.

2. 코인셀의 제조

활물질, 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF) 및 슈퍼 P(super P)를 80:10:10의 비율로 혼합하여 양극 필름을 위한 슬러리를 제조하였다. N-메틸-2-피롤리돈(NMP)가 PVDF를 위한 용매로 사용되었다. 합성된 샘플은 탄소 코팅 및 결정상을 포함하는 것으로, 활물질을 구성할 수 있다. 양극 활물질의 노출을 최소화하기 위해서 슬러리를 아르곤이 채워진 병에서 볼밀을 진행하였다. 알루미늄 포일 위에 필름의 제조는 닥터 블레이드를 이용하여 수행된 후, 진공 오븐으로 옮겼다. 필름은 80 °C에서 2시간 동안 건조하였다. 추가적인 공기 노출을 피하기 위하여 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 CR2032 코인셀을 제조하였다. CR2032 코인셀은 상업적인 1 M LiPF₆(EC:DMC = 1:1 v/v) 전해질, celgard 폴리프로필렌 분리막 및 리튬 호일을 사용하여 제조되었다. 모든 전기화학적 측정은 상온에서 1.5~4.0 V의 전압범위에서, 다양한 전류 속도에서 정전류-정전압 충전 프로토콜을 사용하여 수행되었다. Li/Li⁺와 비교하여, 정전류 자동 배터리 사이클러(WonATech WBCS 3000, Korea)에서 수행되었다. 3개의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 사이클은 다른 전기화학 테스트에 우선하여 각각의 셀에서 수행되었다.

<실험예 1>

합성된 물질들의 결정학적 위상 및 구조는 분말 XRD (Rigaku Ultima IV, 일본)의 2θ 범위가 10°에서 80°인 Cu K_α 방사(λ = 1.5406 Å)를 이용하여 조사하였다.

도 1(a)는 500 °C에서 준비된 샘플들의 XRD 패턴을 관찰한 결과를 나타내었다. 모든 샘플은 우세한 단사정 구조를 나타내었다. 34° 내지 36°의 2θ 범위에서 확대된 이미지는 많은 샘플들에서 본세나이트(vonsenite)형의 위상의 존재를 강조하였다.

특히, 대부분의 샘플에 있어서, 피크들은 참고 ICSD 패턴과 비교하여 시프트(shift)를 나타내었다. 이는 샘플들에서 Fe²⁺ 및 Fe³⁺가 존재한다는 성질상의 증거를 제공하였다. Li₃Fe₅O₈의 상대적인 불순물의 양은 탄소 재료로 수크로오스만을 사용하여 제조한 LFB@C-500-S0과 비교하여 옥살산을 사용한 샘플에서 약간 높게 나타났다. 이러한 미량 불순물 피크(minor impurity peak)들은 더 환원 분위기를 만들기 위한 옥살산의 사용 때문에 피할 수 없다. 전기화학적 결과에 있어서 상세하게 논의해보면, 수크로오스 단독으로 코팅된 탄소층은 단사정계 구조에 있어 큰 보호를 제공하지 못하고, Fe²⁺가 Fe³⁺ 상으로 변화하는 것은 저장 및 충전-방전 과정 동안 더욱 높아졌다. 그러므로 그 세라믹 루트(ceramic route)를 사용하는 거의 대부분의 출판된 서적에서 가스(Ar/H₂ 또는 CO/CO₂)를 줄이는 것이 가능한 한 많은 Fe²⁺를 보유하는데 사용되어져 왔다. 이러한 연구에서, Fe²⁺의 보유는

탄소열(carbothermal) 제거 반응 동안에 생성된 공기의 감소를 더욱 잘 조절할 수 있는 고체 전구체와 소량의 옥살산을 즉시 혼합하여 사용함으로써 달성할 수 있다. 그러나 이는 불순물 상을 포함하는 Li-Fe-O의 침적(precipitation)을 초래할 수 있으므로, 상기 Li-Fe-O의 침적이 너무 많아지면 비용량(specific capacity)를 감소시킬 수 있다.

[0052] <실험예 2>

[0053] 모든 전기화학적 측정은 상온의 정전류식 자동 배터리 사이클러(WonATech WBCS 3000, Korea)로 다양한 전류 속도에서 정전류-정전압 충전 프로토콜을 사용하여 Li/Li^+ 대비 1.5-4.0V의 전압 범위에서 수행되었다. 다른 전기화학적 테스트에 앞서 각 셀에 대해 3번의 순환 전압전류법(CV) 사이클을 수행하였다.

[0054] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 샘플들의 율적 특성(rate performance)을 다양한 충·방전율(C-rate)에서 3개의 CV 스캔 이후에, 동일한 셀(identical fresh cell)의 세트를 이용하여 평가한 것이다. 탄소 재료로 유일하게 수크로오스만을 사용하여 합성한 LFB@C-500-S0과 비교하여 옥살산과 수크로오스의 양을 다양하게 조절하여 합성한 LFB@C-500-S2를 제외한 모든 샘플들은 0.02 C에서 방전용량(discharge capacities)을 낮출 수 있다(도 2, 3). 0.02 C일 때, 1.5 V에서 LFB@C-500-S1, LFB@C-500-2 및 LFB@C-500-S3의 비방전용량(specific discharge capacities)은 188.3 mAh/g, 204.1 mAh/g 및 140.3 mAh/g으로 각각 나타났으며, 이는 LFB@C-500-S0는 단사정을 더욱 잘 유지하기 때문일 수 있다. 놀랍게도 상기 performance는 LFB@C-500-S0과 비교하여 LFB@C-500-S1 및 LFB@C-500-S2의 1 C에서 상당히 높은 rate를 나타낼 수 있다. 비록 LFB@C-500-S3이 낮은 충·방전율(C-rate)에서 열세(inferior)할 수 있을지라도, 2 C 및 5 C에서 LFB@C-500-S3의 방전용량(discharge capacity)은 LFB@C-500-S0보다 훨씬 높을 수 있다. 5 C에서 LFB@C-500-S1, LFB@C-500-S2 및 LFB@C-500-S3의 비방전용량(specific discharge capacities) 값은 106.7 mAh/g, 126.8 mAh/g 및 93.4 mAh/g으로 각각 나타났다. 대조적으로 LFB@C-500-S0 샘플은 5 C에서 단지 45.9 mAh/g으로 나타났다.

[0055] 500 °C에서 준비된 샘플에 대하여 5 C rate의 결과와 비교하여, 10 C 이상의 초고 충·방전율(C-rate)에서 추가적인 테스트가 수행되었다. 상기 결과들은 출판된 간행물의 LiFeBO_3 보다 높고, 이를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0056]

Sample	C-rate	Specific capacity(mAh/g)	Reference
$\text{LiFeBO}_3\text{@C}(9.3\% \text{ vonsenite})$	10C	45	Yamada et al.
$\text{LiFeBO}_3\text{@C}$	8C	70	Chen et al.
0.5% Cr doped $\text{LiFeBO}_3\text{@C}$	5C	91.8	Dong et al.
LFB@C-500-S2	10C	104	This work
	20C	59	
	30C	36	

[0057] 지금까지 주목할 점은, Yamada et al.은 10 C까지 방전용량(discharge capacity)이 관찰되었다. 10 C에서 LFB@C-500-S0 샘플은 단지 11 mAh/g의 방전용량(discharge capacity)을 나타내었고, 이는 Yamada et al.에 의해 관찰된 값보다 낮았다. 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 완전한 과정이 수행된 Yamada et al. 과 달리 슬러리 처리 과정 중에 주변 노출에 더 기여할 수 있었다. 20 C의 높은 충·방전율(C-rate)에서 셀은 빠르게 오염되었다.

[0058] 놀랍게도 LFB@C-500-S1, LFB@C-500-S2 및 LFB@C-500-S3의 다른 3개의 샘플은 30 C 까지 전기화학 테스트 동안 추가적인 남용을 유지할 수 있었다. LFB@C-500-S2 샘플은 LFB@C-500-S1에 의한 최고의 율적 특성(rate performance)을 보여주었다. LFB@C-500-S2의 10C, 20C 및 30C의 비방전용량(specific discharge capacities)은 104 mAh/g, 59 mAh/g 및 36 mAh/g로 각각 나타났다. 상기 셀은 10 C, 20 C, 30 C 및 1 C에서 평균 쿨롱 효율은 80.3 %, 52.6 %, 30.0 % 및 96.7 %로 각각 나타났다. 쿨롱 효율이 50 % 이하로 떨어지는 것은 배터리의 안정성이 저하되므로, 이 셀은 초고 충·방전율(C-rate)에서 긴 사이클 동안 사용될 때 20 C까지 안전하게 작동할 수 있음을 알 수 있다. LFB@C-500-S1 샘플은 10, 20, 30 및 1 C에서 평균 쿨롱 효율이 71 %, 31.3 %, 18.7 % 및 96.8 %로 나타났다. 대조적으로, LFB@C-500-S3은 10, 20, 30 및 1 C에서 평균 쿨롱 효율이 58.5 %, 29.3 %, 18.7 % 및 96.8 %로 나타났다.

15.4 % 및 92.5 %로 나타났다. LFB@C-500-S1 및 LFB@C-500-S3 샘플 은 10 C 까지 안전하게 작동할 수 있다. 불활성 기체에서 양극 필름 제조과정이 수행되는 것을 포함하는 셀 제조 단계가 완료될 때 그 결과가 추가적으로 향상되는 것을 예상할 수 있다.

[0059] 이를 통해, 상기 합성 조건 및 양극 필름 제조는 넓은 범위의 LiFeBO_3 에서 율적 특성(rate performance) 및 관찰 가능한 용량(capacity)에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0061] <실험예 3>

[0062] 실험예 2와 동일하게 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질을 옥살산 및 수크로오스를 변화시킴에 따라 (a)450 °C에서 합성하고, (b)550 °C에서 합성한 방전속도(specific discharge capacities)를 비교하고, (c)는 0.02 C에서 초기 사이클을 위한 방전속도(specific discharge capacities)를 나타낸 그래프이다.

[0063] 도 3을 참조하면, 450 °C에서 준비한 샘플은 비정형의 탄소를 더 많이 포함하며 LiFeBO_3 입자가 덜 결정질(less-crystalline)일 수 있다. 특히 더 많은 탄소 재료를 포함하는, 550 °C에서 준비한 샘플은 방전용량(discharge capacity)을 낮추는 불순물을 약간 더 많이 포함하였다. 일반적인 온도(450 °C 및 500 °C)에서, 더 많은 양의 탄소 재료를 포함하는 샘플은 더 나은 율적 특성(rate performance)을 보여주는 반면, 높은 온도에서 탄소 재료의 더 적은 양이 상대적으로 더 나은 결과를 나타내었다. 그러므로 높은 합성 온도 및 탄소 재료의 양을 낮추어 최적화하는 것이 중요할 수 있다.

[0065] <실험예 4>

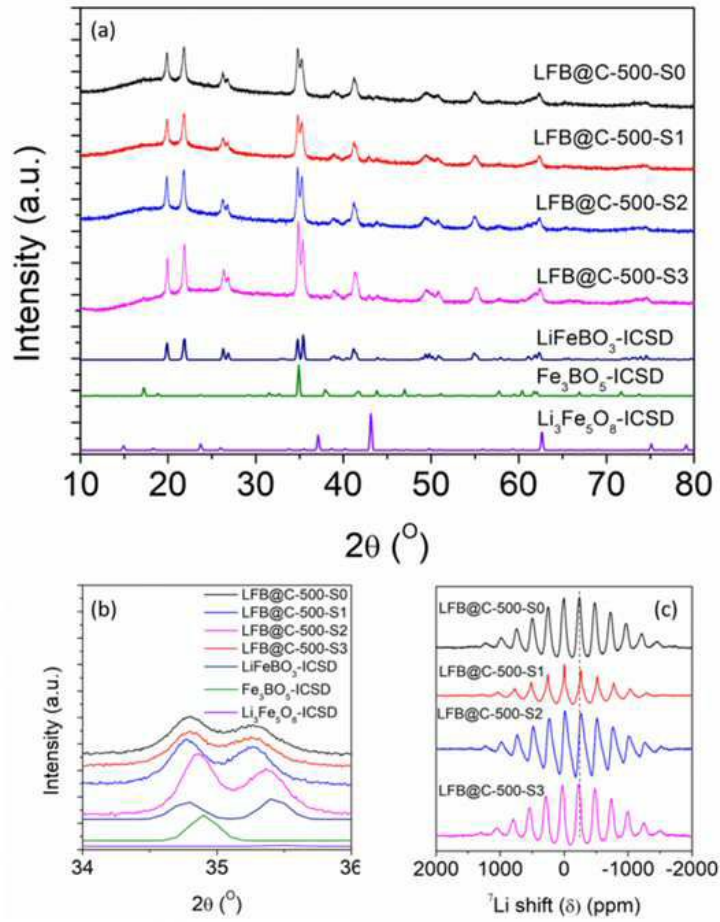
[0066] 표면 형태를 확인하기 위해 전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM)을 수행하였으며, TEM 라인 분해능은 0.102nm, 점 분해능은 0.25nm, 전하결합소자의 영상 기록 시스템은 200 kV에서 FEI Tecnai G2 F20 X-Twin TEM을 사용하였다.

[0067] 도 4는 LFB@C-500-S0 및 LFB@C-500-S2 샘플이 HR-TEM 현미경 사진을 보여준다. LFB@C-500-S2 샘플은 보다 결정성이 높고 입자가 큰 것으로 관찰되었다. 탄소 코팅은 덜 비정질로 나타났으나, 입자의 일부는 막대 형태(vonsenite-type 상을 나타낸다)이다.

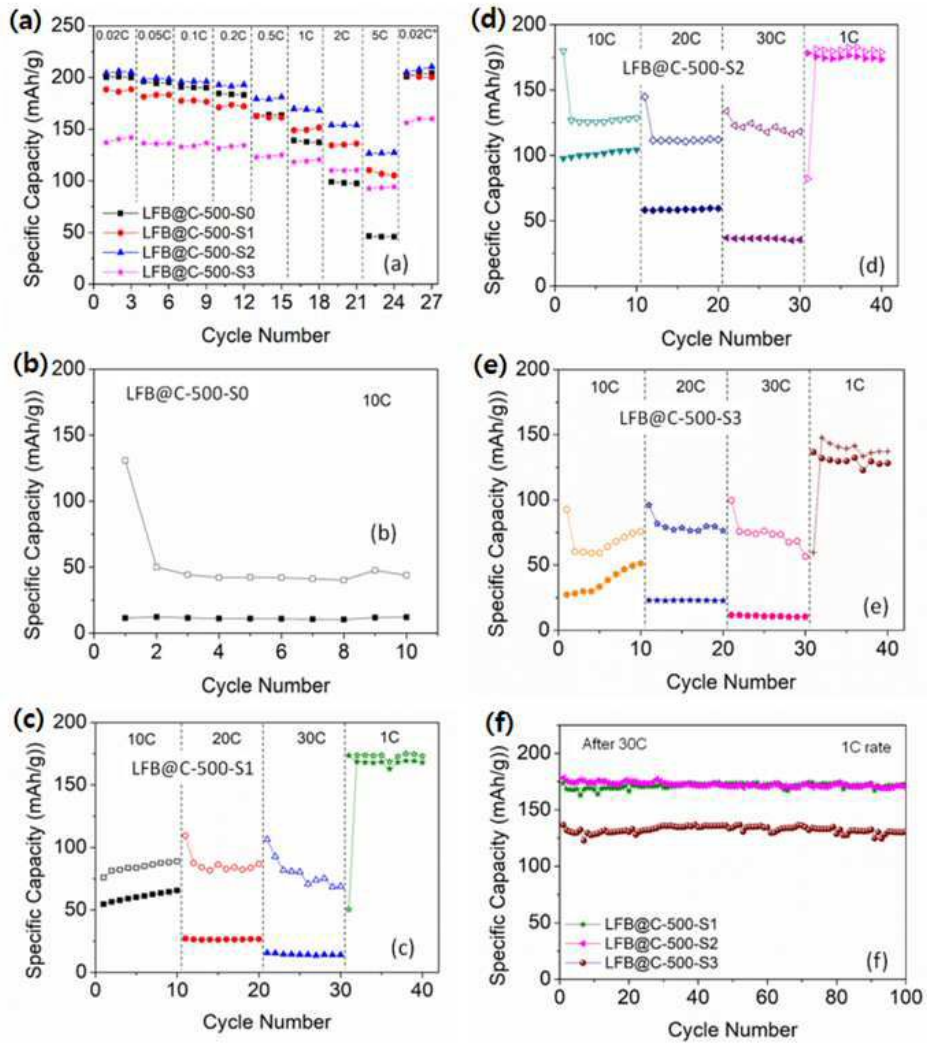
[0069] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당 업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

도면

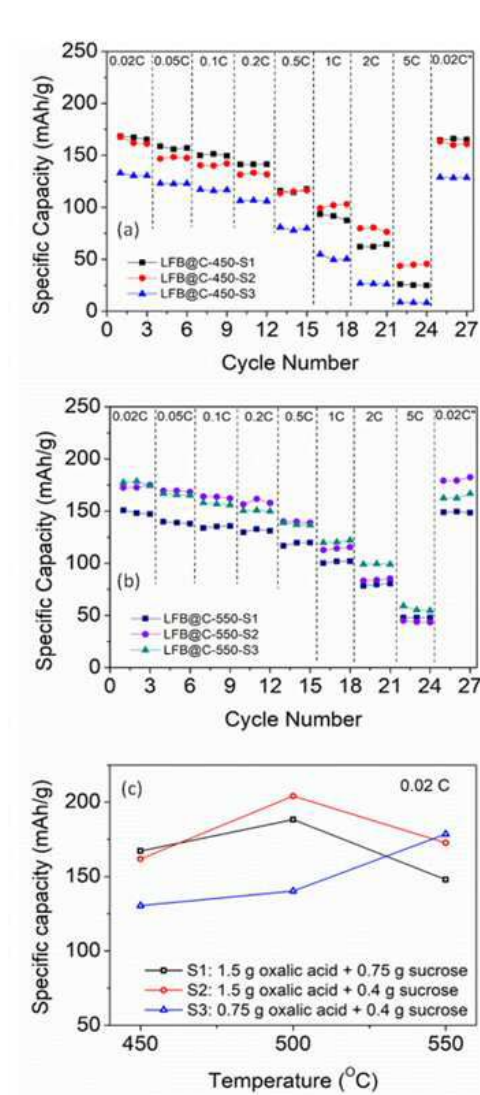
도면1



도면2



도면3



도면4

