

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 5월 11일 (11.05.2018) WIPO PCT

WO 2018/084652 A2

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)

LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김장배 (KIM, Jang-Bae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 양지혜 (YANG, Ji-Hye); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/012440

(22) 국제출원일: 2017년 11월 3일 (03.11.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0145937 2016년 11월 3일 (03.11.2016) KR
10-2016-0149641 2016년 11월 10일 (10.11.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

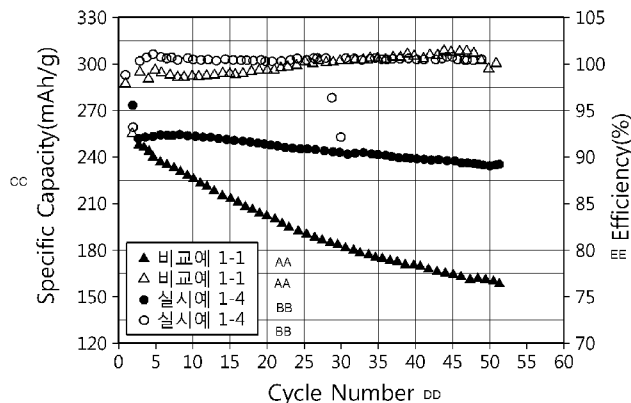
(72) 발명자: 김수환 (KIM, Su-Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 채종현 (CHAE, Jong-Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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.

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬이온이차 전지



AA ... Comparative example 1-1

BB ... Example 1-4

CC ... Specific capacity (mAh/g)

DD ... Cycle number

EE ... Efficiency (%)

(57) Abstract: The present invention relates to a secondary battery using vanadium oxide as a cathode active material, and a lithium ion secondary battery having properties of preventing vanadium elution and thus preventing a decrease in capacity. According to the present invention, the vanadium oxide is characterized by including secondary particles formed by assembling primary particles.

(57) 요약서: 본 발명은 바나듐 산화물을 양극 활물질로 사용하는 이차 전지에 대한 것으로서 바나듐의 용출이 방지되어 용량 저하가 방지되는 특성을 갖는 리튬이온 이차 전지에 대한 것이다. 본 발명에 있어서, 상기 바나듐 산화물은 일차 입자가 조립되어 이루어진 이차 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/084652 A2



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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, 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: 리튬이온이차 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2016년 11월 3일에 출원된 한국특허출원 제10-2016-0145937호 및 2016년 11월 10일에 출원된 한국 특허출원 10-2016-0149641호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 바나듐 산화물을 양극 활물질로 사용하는 이차 전지에 대한 것으로서 바나듐의 용출이 방지되어 용량 저하가 방지되는 특성을 갖는 리튬이온 이차 전지에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 전자기기가 발달함에 따라 그 에너지원으로서 반복적인 충방전이 가능한 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 최근에는, 하이브리드 전기자동차(HEV), 전기자동차(EV)의 동력원으로서 이차 전지의 사용이 현실화되고 있다. 그에 따라, 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차 전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력을 가지는 리튬 이차 전지에 대한 수요가 높아지는 추세이다.
- [3]
- [4] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로서는 일차 전지에서는 이산화 망간, 불화 흑연 등이 이용되어 이차전지에서는 TiS_2 , MoS_2 등의 황화물; 이산화 망간, 오산화 바나듐(V_2O_5) 등의 금속 산화물; 코발트산리튬, 니켈산 리튬, 망간산 리튬 등의 리튬 함유 전이 금속 복합 산화물 등이 검토되어 있다. 이 중 오산화 바나듐은 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능하며 이론 용량이 많다. 또한 오산화 바나듐을 이용한 양극과 리튬 음극을 조합한 비수전해질 전지는 자기 방전이 작기 때문에 백업용도 등에 사용되고 있다. 예를 들면 일본 공개 특허 특개평 7-226231호는 백업용도나 이동용 전원 등에 이용되는 리튬 이차전지에 있어서 오산화 바나듐 및 알루미늄분말을 포함한 양극과 리튬을 도핑한 오(5)산화 니오브를 포함한 음극을 이용하는 것이 제안되어 있다.
- [5] 그러나 오산화 바나듐은 충전 전위가 높기 때문에 과충전 상태에서는 양극이 매우 높은 전위에 노출되게 된다. 양극 전위가 높아지면, 오산화 바나듐이 산화되어 비수전해질 중에 용출해, 음극의 부반응의 원인이 되어 이것에 의해 전지 특성이 저하되기 쉬워진다. 또한 오(5)산화 바나듐은 리튬 이온 확산 계수가 낮은 문제가 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서, 본 발명은 바나듐 산화물을 양극 활물질로 사용하면서 용량 저하 문제

및 출력 특성이 개선된 리튬이온 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 이 외의 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[8]

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 상기 기술적 과제를 해소하기 위한 리튬이온 이차 전지를 제공한다. 본 발명의 제1 측면은 상기 이차 전지에 대한 것으로서, 상기 이차 전지는 전극 조립체 및 전해액을 포함하며, 상기 전극 조립체는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하고, 여기에서 상기 양극은 양극 활물질로 바나듐 산화물을 포함하며, 상기 전해액은 비수 용매와 리튬염을 포함하며, 상기 비수 용매는 DME(dimethyl ether)를 포함하고, 상기 리튬염은 LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)를 포함한다.
- [10] 또한, 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 바나듐 산화물은 1차 입자가 조립되어 형성된 2차 입자를 포함한다.
- [11] 본 발명의 제3 측면은, 제1 또는 제2 측면에 있어서, 상기 전해액 중 리튬염의 농도는 0.5몰/리터 내지 7몰/리터인 것이다.
- [12] 본 발명의 제4 측면은, 제3 측면에 있어서, 상기 전해액 중 리튬염의 농도는 0.5몰/리터 내지 4몰/리터인 것이다.
- [13] 본 발명의 제5 측면은, 제3 측면에 있어서, 상기 전해액 중 리튬염의 농도는 4몰/리터 내지 7몰/리터인 것이다.
- [14] 본 발명의 제6 측면은, 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 바나듐 산화물은 V_aO_b ($1 \leq a \leq 6$, $2 \leq b \leq 13$)인 것이다.
- [15] 본 발명의 제7 측면은, 제2 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서, 제2항에 있어서, 상기 바나듐 1차 입자는 입경(D50)이 10nm 내지 $1\mu m$ 이며, 바나듐 산화물 2차 입자는 입자의 직경(D₅₀)이 500nm 내지 $50\mu m$ 인 것이다.
- [16] 본 발명의 제8 측면은, 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 양극은 양극에 포함된 양극 활물질 총 중량 대비 바나듐 산화물이 50중량% 이상인 것이다.
- [17] 본 발명의 제9 측면은, 제2 내지 제8 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 바나듐 산화물 중 바나듐 산화물 이차 입자의 함량은 바나듐 산화물 총량 대비 70 중량% 내지 100중량%인 것이다.
- [18] 본 발명의 제10 측면은, 제2 내지 제9 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 바나듐 산화물 2차 입자는 입자의 기공도가 0.1% 내지 35%인 것이다.
- [19] 본 발명의 제11 측면은, 제2 내지 제10 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 바나듐 산화물 2차 입자는 비표면적이 0.1m²/g 내지 10 m²/g인 것이다.
- [20] 본 발명의 제12 측면은, 제1 내지 제11 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 비수 용매는 비수용매 총 중량 대비 DME가 40중량% 이상인 것이다.

- [21] 본 발명의 제13 측면은, 제1 내지 제12 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 비수 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양자성 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것이다.
- [22] 본 발명의 제14 측면은, 제1 내지 제13 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 전해액은 리튬염으로서 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB))로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것이다.

[23]

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지는 양극 활물질로 바나듐 산화물을 이용하며 전해액 중 바나듐의 용출이 적어 용량 유지율이 높으며 수명 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [25] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.
- [26] 도 1은 본원 발명의 실시예 1-4에서 제조된 전지 및 비교예 1-1에서 제조된 전지의 수명 특성 및 용량 유지율을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 2는 본원 발명의 실시예 1-1 및 실시예 1-3의 전지에 대한 충방전 프로필을 비교하여 나타낸 것이다.
- [28] 도 3은 본원 발명의 실시예 1-1 내지 1-3의 각 전지별 용량 유지율을 확인한 것이다.
- [29] 도 4는 본원 발명의 실시예 1-1 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 전지의 수명 특성 및 용량 유지율을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [30] 도 5는 본 발명에 따른 V_2O_5 2차 입자의 SEM 이미지를 도시한 것이다.
- [31] 도 6은 본 발명에 따른 V_2O_5 2차 입자 단면의 SEM 이미지를 도시한 것이다.
- [32] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 2-1과 실시예 2-2의 초기 효율을 평가하여 비교한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [33] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도식된 구성은 본 발명의 가장

바람직한 하나의 실시양태에 불과하고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물 및 변형예가 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[34]

[35] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」 뿐만 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 「전기적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다.

[36]

[37] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[38]

[39] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[40]

[41] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[42]

[43] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[44]

[45] 본 발명은 리튬 이온 이차 전지에 대한 것으로서 양극 활물질로バナ듐 산화물을 포함하는 것을 이차 전지를 제공한다.

[46]

[47] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전지는 전극 조립체 및 전해액을 포함하며 상기 전극 조립체 및 전해액은 파우치형 외장재, 금속캔 등 적절한 전지 케이스에 장입되고 밀봉되어 제공된다.

[48]

[49] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 상기 전극 조립체는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함한다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함한다.

[50]

- [51] 상기 집전체는 전지에 화학전 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 집전체로는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [52]
- [53] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함한다.
- [54]
- [55] 본 발명에 있어서, 상기 양극 활물질은 바나듐 산화물을 포함한다. 바나듐 산화물은 Al_2O_3 , MgO , SiO_2 등의 다른 무기 화합물에 비하여 고전압, 고에너지 밀도, 넓은 가역적 삽입(insertion) 영역의 특성을 갖고 있는 물질이다. 이에 바나듐 산화물을 양극 활물질층에 포함되는 경우, 리튬 이온의 인터칼레이션과 확산을 보다 용이하게 할 수 있어, 결과적으로 리튬 이차 전지의 용량 및 출력을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 바나듐 산화물은 V_aO_b ($1 \leq a \leq 6$, $2 \leq b \leq 13$)인 것이며, 예를 들어 VO_2 , V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{13} 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 전지 용량 및 수명 특성의 측면에서 상기 바나듐 산화물은 V_2O_5 를 포함하는 것이다.
- [56]
- [57] 본 발명에 있어서, 상기 바나듐 산화물은 일차 입자 (및/또는 일차 입자 형태) 및/또는 이차 입자(및/또는 이차 입자 형태)를 포함할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 본 발명의 상기 바나듐 산화물은 일차 입자 (및/또는 일차 입자 형태)가 조립되어 이루어진 이차 입자(및/또는 이차 입자 형태)를 포함하는 것이다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 양극 활물질에 포함되는 바나듐 산화물은 응집되지 않은 유리 상태의 일차 입자 (및/또는 일차 입자 형태)가 소량 포함될 수 있다.
- [58]
- [59] 본원 발명에서 상기 일차 입자 및 또는 이차 입자는 구형 또는 유사 구형의 형태를 갖는다. 여기에서 유사 구형이라 함은 타원형을 포함하는 3차원적인 부피를 갖는 것으로서 형태를 특정할 수 없는 무정형 등 모든 형태의 입자를 포함한다.
- [60]
- [61] 본 발명에 있어서, 상기 바나듐 일차 입자는 입경(D50)의 하한이 10nm 이상, 또는 50nm 이상, 또는 100nm 또는 200nm 이상인 것이다. 또한, 상기 바나듐 일차 입자는 입경(D50)의 상한이 $1\mu\text{m}$ 이하, $0.9\mu\text{m}$ 이하 또는 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 것이다. 바나듐 일차 입자의 입경이 상기 범위에 미치지 못하는 경우에는 비표면적이 지나치게 증가하여 전해액과의 부반응이 커지고 상기 범위를 지나치게 초과하는 경우에는 이온 전도도가 감소할 수 있다.
- [62]

- [63] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 바나듐 산화물 이차 입자는 비표면적이 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $10\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이다. 상기 범위에서 상기 바나듐 산화물 이차 입자의 비표면적은 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $1\text{m}^2/\text{g}$ 또는 $2\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있으며, $10\text{m}^2/\text{g}$ 이하, $8\text{m}^2/\text{g}$ 이하 또는 $6\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다. 바나듐 이차 입자의 비표면적이 상기 범위에 미치지 못하는 경우에는 비표면적이 지나치게 증가하여 전해액과의 부반응이 커지고 상기 범위를 지나치게 초과하는 경우에는 이온 전도도가 감소할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 이차 입자의 비표면적의 측정은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 구체적으로 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.
- [64] 또한, 상기 바나듐 산화물 2차 입자는 기공도가 0.1% 내지 20%인 것이다. 상기 범위 내에서 2차 입자의 기공도는 0.1% 이상, 0.5% 이상, 1% 또는 2% 이상일 수 있으며, 35% 이하, 30% 이하, 또는 20% 이하일 수 있다. 바나듐 이차 입자의 기공도가 상기 범위에 미치지 못하는 경우 전해액에 대한 함침성이 저하될 수 있으며, 기공도가 너무 커지는 경우에는 에너지 밀도가 감소될 수 있다. 상기 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [65]
- [66] 한편, 상기 바나듐 산화물 이차 입자는 입자의 직경(D_{50})은 500nm 내지 $50\mu\text{m}$ 인 것이다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 직경(D_{50})은 500nm 이상, 700nm 이상, $1\mu\text{m}$ 이상 또는 $2\mu\text{m}$ 이상, 또는 $5\mu\text{m}$ 이상일 수 있으며, $50\mu\text{m}$ 이하, $30\mu\text{m}$ 이하, $20\mu\text{m}$ 이하, $10\mu\text{m}$ 이하 또는 $5\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 바나듐 산화물 이차 입자의 직경이 상기 범위에 속하는 경우에는 전극 제조시 공정성이 향상될 수 있다. 만일 입경의 직경 크기가 상기 범위에 지나치게 미치지 못하는 경우에는 바인더 및 용매의 사용량이 증가하게 되고 너무 클 경우에는 공정성이 저하될 수 있다.
- [67] 상기 입경(D_{50})은 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도(D_{50})를 의미한다. 이러한 입도 분포는 회절이나 산란의 강도 패턴에 의해 측정할 수 있고, 닛키소사제의 마이크로 트랙 9220FRA나 마이크로 트랙 HRA 등의 입도 분포계 등에 의해 측정될 수 있다.
- [68]
- [69] 한편, 이차 입자 내부의 기공의 크기와 분포가 불균일한 경우 전해액의 과부족 또는 활물질의 이용율에 불균일이 발생될 수 있다. 본 발명에 이러한 측면을 고려하여, 본원 발명에 따른 바나듐 이차 입자는 입자 몸체의 내부 및 표면에 형성된 기공의 100vol% 중 기공의 장경이 $0.1\mu\text{m}$ 이상인 제조 기공의 부피가 10vol% 내지 50vol%인 것이다. 만일 상기 제조 기공의 부피가 상기 범위에 미치지 못하는 경우에는 기공의 부피가 너무 작아서 이온 및/또는 전자 전도가

원활하지 않고 전해액 함침 효율성이 떨어진다. 반면에 상기 범위를 지나치게 초과하는 경우에는 공극율이 과도하게 높아져 에너지 밀도, 출력특성이 저하될 수 있다.

[70]

[71] 본 명세서에서 상기 용어 "일차 입자 형태"는 입자가 개별적으로 존재하는 형태로서 서로 응집되더라도 수 개 정도의 입자끼리만 응집된 형태를 나타내며, "이차 입자 형태"는 많은 수의 작은 크기의 일차 입자가 서로 응집 되어 마치 한 개의 포도 송이와 같은 입자 형태를 이루고 있는 것을 나타낸다.

[72]

[73] 또한, 본 발명에 있어서, 용어 "기공도(porosity)"는 입자의 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 %를 사용하며, 공극률, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다.

[74]

[75] 그리고, 본 발명에 있어서, 상기 입자의 직경은 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도(D50)를 의미한다.

[76]

[77] 상기 양극 활물질층에서, 바나듐 산화물의 함량은 양극 활물질층에 포함되는 양극 활물질 총량 대비 50중량% 이상인 것이다. 바나듐 산화물의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 용량 및 수명 증대 효과를 보다 적절하게 얻을 수 있다. 또한 상기 바나듐 산화물 중 바나듐 산화물 2차 입자의 함량은 바나듐 산화물 총량 대비 70 중량% 이상, 또는 90중량% 이상 또는 95 중량% 이상 또는 99 중량% 이상 포함될 수 있다. 또한, 상기 바나듐 산화물의 함량 상한은 100중량%, 또는 99중량% 또는 95 중량% 또는 90중량%인 것이다.

[78]

[79] 전술한 바와 같이 다공 특성을 갖는 바나듐 산화물 2차 입자를 양극으로 사용하는 경우 리튬 확산 저항을 낮추어 전지의 레이트 특성이 향상되며 전지 수명이 획기적으로 향상될 수 있다.

[80]

[81] 다음으로 바나듐 산화물을 수득하는 방법에 대해 설명한다. 상기 바나듐 산화물 이차 입자는 일차 입자를 준비한 후 이를 조립하여 이차 입자를 준비하는 방법으로 수득될 수 있다.

[82]

[83] 상기 바나듐 산화물 일차 입자를 제조하는 방법은 그 종류에 특별한 제한은 없으며, 예를 들어 고상법, 공침법, 수열법, 초임계 수열 합성법 등을 사용할 수 있다.

[84]

[85] 일차 입자 제조의 일 실시양태를 설명하면 다음과 같다. 우선, 바나듐 산화물

전구체와 유기산을 증류수에 투입하여 전구체 용액을 제조한다. 상기 유기산으로는 시트르산, 갈산, 탄닌산, 옥살산, ferulic acid, vanillic acid, protocatechuic acid 중 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나 특별히 여기에 한정되는 것은 아니다. 상기 바나듐 산화물 전구체로는 NH_4VO_3 , vanadyl acetylacetonate [$\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$], V_2O_5 , vanadyl triisopropoxide [$\text{VO}(\text{O-Pri})_3$] 에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전구체 용액은 균일한 분산상을 이룰 수 있도록 0.5hr 내지 3시간동안 교반될 수 있다.

[86]

[87] 다음으로 상기 전구체 용액을 분무 건조하고 열처리 하여 바나듐 산화물 일차 입자가 조립되어 형성된 바나듐 산화물 이차 입자를 수득할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 분무 건조는 회전 분무 건조법과 같은 분무 건조법은 이차 입자를 구형으로 제조할 수 있고 부피 밀도를 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

[88]

[89] 분무 건조법을 구체적으로 설명하면, 전술한 단계에서 얻은 전구체 용액(분무액)을 분무 챔버 내로 공급한 후 상기 분무액을 챔버 내에서 분무 건조하게 된다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 상기 분무액은 챔버 내에서 고속으로 회전하는 디스크를 통하여 분무되며, 이때 분무와 건조는 동일 챔버 내에서 이루어질 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 챔버 내로의 상기 분무액의 공급 속도는 20 kg/시간 내지 50 kg/시간 일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 이차 입자의 중공의 크기를 제어하기 위해 상기 분무 건조 온도를 적절하게 설정할 수 있다. 예를 들어 상기 분무 건조는 20°C 내지 350°C 의 온도 범위에서 약 4분 내지 20분 정도로 수행되는 것이다.

[90] 상기 분무 건조를 통해 일차 입자들이 조립된 이차 입자가 수득되며, 상기 이차 입자들은 이후 약 300°C ~ 700°C의 온도범위에서 열처리하여 소결한다. 상기 열처리는 air 분위기에서 수행되며 약 1hr 내지 10hr 동안 수행된다. 소결 후 최종적으로 바나듐 산화물이 수득된다.

[91]

[92] 경우에 따라서는, 일차 입자를 수득한 후 이차 입자를 제조하기 전에 일차 입자에 잔존할 수 있는 염 불순물, 이온성 불순물 등을 제거하기 위한 세척 과정을 거칠 수 있다.

[93]

[94] 전술한 방법으로 바나듐 산화물 이차 입자를 수득할 수 있으나, 제조 방법이 특별히 전술한 방법으로 한정되는 것은 아니며 전술한 특징을 갖는 바나듐 산화물 이차 입자를 얻을 수 있는 방법이면 제한없이 사용할 수 있다.

[95]

[96] 또한 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 양극 활물질층은, 전술한

특징을 갖는 바나듐 산화물과 함께, 하기 설명되는 양극 활물질을 더 포함할 수 있다. 상기 추가적으로 포함되는 양극 활물질은 화학식 LiM_yO_2 (여기서, M은 $\text{M}'_{1-k}\text{A}_k$ 이고, M'는 $\text{Ni}_{1-a-b}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_a\text{Co}_b$ 이며, $0.65 \leq a+b \leq 0.85$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 이다. 또한, $0 \leq k \leq 0.05$ 이며, $x+y=2$ 로서, $0.95 \leq y \leq 1.05$ 임)로 표현되는 리튬 니켈 망간 복합 산화물(LNMO); 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (여기서, x는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 또는 화학식 $\text{Li}_{1-a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_b\text{X}_b$ (여기서, a는 -0.5 ~ 0.5 이고, x는 0 ~ 0.5 이며, b는 0 ~ 0.1 임)으로 표현되는 리튬 철인산 화합물(LiFePO_4) 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[97]

[98] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 도전재의 대표적인 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.

[99]

[100] 상기 바인더 수지는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[101]

[102] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 형성된 음극 활물질층을 포함한다.

[103]

[104] 상기 음극 집전체로는 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), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO_2), FTO(F doped SnO_2), 및 이들의 합금과, 구리(Cu) 또는 스테인리스 스틸의 표면에

카본(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.

[105]

[106] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함한다.

[107]

[108] 상기 음극 활물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3B족 및 전이 금속에 속하는 금속 중 하나 이상; 및 상기 금속 중 하나 이상과 다른 금속(들)과의 합금; 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 금속의 비제한적인 예로는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 또는 프랑슘(Fr), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 등을 들 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 음극 활물질은 리튬 금속 및 리튬 합금(예컨대 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐 등 1종 이상의 금속과의 리튬과의 합금) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질은 금속 박막 및/또는 금속 분말의 형태일 수 있으며 평면상의 집전체상에 금속 박막 및/또는 금속 분말을 코팅, 접합, 압연 또는 증착시켜 음극을 제조할 수 있다. 또는 상기 음극은 집전체 없이 금속 박막의 형태로 이루어질 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체에 전술한 금속 및/또는 합금을 물리적으로 접합 또는 압연시키거나 집전체에 금속 및/또는 합금을 전기 증착 또는 화학 기상 증착(chemical vapor deposition)시켜 제조된 것일 수 있다.

[109]

[110] 음극 활물질층에 포함되는 상기 도전제 및 바인더 수지는 전기화학소자용 음극에 사용될 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 본 명세서에서 양극 활물질층에 대해 설명한 도전제 및 바인더 수지의 내용을 참조할 수 있다.

[111]

[112] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 통상적으로 전기화학소자의 분리막 소재로 사용 가능한 것이 라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다. 이러한 분리막으로는 예를 들어, 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나로 형성된 다공성 고분자 필름 또는 부직포를 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 분리막은 이중 이상의 서로 다른 기재가 순차적으로 적층된 적층 분리막일 수 있다.

[113]

[114] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 적어도 일층

표면에 무기물 입자와 바인더 수지를 포함하는 내열층이 형성되어 있을 수 있다. 이러한 내열층에 대해서는 한국 특허 공개 공보 제 10-2007-0019958호의 내용을 참조할 수 있다.

[115] 본 발명에 있어서 상기 양극 및 음극의 제조는 각각 전극 활물질, 도전제, 바인더 등을 포함하는 전극 합제를 적절한 NMP, 아세톤, 물 등 적절한 용매와 혼합 및 교반하여 전극 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 제조될 수 있다. 그러나 상기 방법에 특별히 한정되는 것은 아니며, 전술한 특성을 갖는 전극을 제조할 수 있는 것이면 제한 없이 다양한 방법을 도입할 수 있다.

[116] 전술한 바와 같이, 양극, 음극 및 분리막이 준비되면 양극과 음극 사이에 분리막을 개재시켜 전극 조립체를 제조한 후 상기 전극 조립체를 적절한 전지 케이스에 장입하고 전해액을 주액하여 전지를 제조한다. 전극 조립체의 형태는 전지의 사용 목적이나 구체적인 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들어 상기 전극 조립체는 스택-폴딩형, 스택형 및 권취형 등 다양한 형태일 수 있다.

[117]

[118] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 비수 용매와 리튬염을 포함한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 비수 용매는 DME(dimethyl ether)를 포함할 수 있다. 상기 비수 용매는 비수 용매 총 중량 대비 DME가 40중량% 내지 100중량%인 것이 바람직하다.

[119]

[120] 또한, 상기 비수 용매는 DME 이외에 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 및 비양성자성 용매 중 선택된 1종 이상을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 감마-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류,

설폰란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 전해액은 DME와 함께 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane, DOL) 및/또는 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane, EGDME)를 더 포함할 수 있다.

[121]

[122] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 본 발명에 있어서 상기 리튬염은 전해액 중 0.5몰/리터 내지 7몰/리터의 농도로 포함된다. 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 전해액 중 리튬염의 농도는 0.5몰/리터 이상, 1몰 리터 이상, 2몰 리터 이상, 3몰 리터 이상, 4몰 리터 이상, 5몰 리터 이상, 6몰 리터 이상일 수 있으며, 6몰/리터 이하, 5몰/리터 이하, 4몰/리터 이하, 3몰/리터 이하, 2몰/리터 이하, 1몰/리터 이하일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 전해액 중 리튬염의 농도는 0.5몰/리터 내지 4몰/리터인 것이다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 전해액 중 리튬염의 농도는 4몰/리터 내지 7몰/리터 인 것이다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 증가할수록 전지의 초기 용량이 증가하는데 기여한다(도 3 및 표 3 참조). 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 리튬염은 LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)을 포함하는 것으로서, 전해액에 포함되는 리튬염 총량 중 LiFSI가 50중량% 내지 100중량% 포함되는 것이다.

[123]

[124] 또한, 상기 전해액은 리튬염으로 LiFSI 이외에도 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 더 포함할 수 있다.

[125]

[126] 전술한 바와 같이 본 발명은 양극 활물질로 바나듐 산화물을 사용하는 것으로서, 이때 전해액은 DME(dimethyl ether) 및 LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)을 포함한다. 전술한 전해액의 구성에 의해 바나듐 산화물을 양극 활물질로 사용하는 경우 바나듐 용출량이 저감되어 전지의 용량 유지율 및 수명 특성이 현저하게 개선되는 효과가 있다. 특히 상기 바나듐 산화물이 이차 입자를 포함하는 경우에는 바나듐 용출량 저감 효과가 더욱 개선된다. 본 발명은, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

[127]

[128] 이 때, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[129]

[130] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[131]

[132] 1. 실시예 1 (실시예 1-1 내지 1-4)

[133] 1) 양극의 제조

[134] 양극 활물질로서 V_2O_5 분말(Shino chemical, 순도 99%)을 사용하였다. 상기 V_2O_5 분말은 유발을 이용하여 1차 입자의 입경(D50)이 약 500nm 가 되도록 분쇄하여 사용하였다. 상기와 같이 준비된 제조된 V_2O_5 분말, 도전제(Super-C), 바인더(PVdF)를 각각 8: 1: 1의 중량비로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣고 믹싱하여 양극 합제를 제조하고, 제조된 양극 합제를 양극 전류 집전체로서 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 60 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[135]

[136] 2) 음극의 제조

[137] 음극으로는 리튬 금속 박막 (두께 160 μm)을 사용하였다.

[138]

[139] 3) 이차전지의 제조

[140] 상기 음극과 양극 사이에 분리막(폴리에틸렌 소재 분리막, 두께: 20 μm)을 개재하여 전극조립체를 제조한 후, 상기 전극조립체를 파우치형 전지케이스에 수납하고, 전해액을 주입하여 코인형 이차전지를 제조하였다. 실시예에서 사용된 전해액의 조성은 하기 표 1과 같다.

[141]

[142] [표1]

	비수 용매	리튬염/농도
실시예 1-1	DME	LFSI(1몰/리터)
실시예 1-2	DME	LFSI(3몰/리터)
실시예 1-3	DME	LFSI(6몰/리터)
실시예 1-4	DME	LFSI(4몰/리터)

[143]

[144] 2. 비교예 1(비교예 1-1 내지 1-3)

[145] 1) 양극의 제조

[146] 양극 활물질로서 V_2O_5 분말(Shino chemical, 순도 99%)을 사용하였다. 상기 V_2O_5 분말은 유발을 이용하여 1차 입자의 입경(D50)이 약 500nm 가 되도록 분쇄하여 사용하였다. 상기와 같이 준비된 제조된 V_2O_5 분말, 도전재(Super-C), 바인더(PVdF)를 각각 8: 1: 1의 중량비로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣고 믹싱하여 양극 합제를 제조하고, 제조된 양극 합제를 양극 전류 집전체로서 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 60 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[147]

[148] 2) 음극의 제조

[149] 음극으로는 리튬 금속 박막 (두께 160 μm)을 사용하였다.

[150]

[151] 3) 이차전지의 제조

[152] 상기 음극과 양극 사이에 분리막(폴리에틸렌 소재, 20 μm)을 개재하여 전극조립체를 제조한 후, 상기 전극조립체 및 전해액 주액하여 코인형 이차전지를 제조하였다. 비교예의 전해액 조성은 하기 표 2와 같다.

[153]

[154] [표2]

	비수 용매	리튬염/농도
비교예 1-1	EC/DMC(1:1 부피비)	LiPF ₆ (1몰/리터)
비교예 1-2	EC/DMC(1:1 부피비)	LiFSI(1몰/리터)
비교예 1-3	EC/DMC(1:1 부피비)	LiClO ₄ (1몰/리터)

[155] *EC: ethylene carbonate

[156] *DMC: dimethylcarbonate

[157]

[158] 3. 전지 특성 평가

[159] (1) 수명특성 및 용량 유지율

[160] 실시예 1-1 내지 1-4 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 전지를 이용하여 용량 유지율 및 수명 특성을 평가하였다. 각 전지에 대해 1st 사이클로 0.1C로 4.0V까지 정전류로 충전, 2.1V까지 정전류로 방전하고 이 후 수명 특성 및 용량 유지율을 측정하기 위하여 2nd 사이클 내지 50th 사이클은 0.5C로 4.0V까지 정전류 충전, 2.1V까지 정전류 방전을 수행하였다. 본 발명에 있어서, 용량 유지율은 하기 수학식 1로 정의되며 초기 충방전 효율은 하기 수학식 2로 정의 된다.

[161]

[162] <식 1>

[163] 용량 유지율(%)=[50th 사이클 방전용량/2nd 사이클 방전용량] X 100

[164]

[165] <식 2>

[166] 초기 충방전 효율(%)=[1st 사이클 방전용량/1st 사이클 충전용량] X 100

[167]

[168] 도 1은 실시예 1-4에서 제조된 전지 및 비교예 1에서 제조된 전지의 수명 특성 및 용량 유지율을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 이에 따르면 실시예 1-4의 전지가 비교예 1-1의 전지에 비하여 50 사이클 충방전 동안 용량 유지율의 저하가 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 비교예 1-1의 전지는 25 사이클 이후 최초 용량에 비해 50% 이하로 저하되는 것이 확인되었다.

[169]

[170] 도 2는 실시예 1-1 및 실시예 1-3의 전지에 대한 충방전 프로필을 비교하여 나타낸 것이며, 도 3은 실시예 1-1 내지 1-3의 각 전지별 용량 유지율을 확인한 것이다. 이에 따르면 리튬염의 농도가 높은 실시예 1-3의 전지가 실시예 1-1 및 실시예 1-2의 전지에 비해 과전압이 감소하는 것으로 확인되었다. 한편, 하기 표 3에 각 실시예 1-1 내지 1-3의 전지 용량(1st 및 2nd cycle 이후)을 정리하여 나타내었다.

[171]

[172] [표3]

	1 st cycle (0.1C) (mAh/g)	2 nd cycle (0.5C)(mAh/g)
실시예 1-1	276.9	270.2
실시예 1-2	278.8	271.4
실시예 1-3	281.3	275.1

[173]

[174] 도 4는 실시예 1-1 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제조된 전지의 수명 특성 및 용량 유지율을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 이에 따르면 실시예 1-1의 전지가 비교예 1-1 내지 비교예 1-3의 전지에 비하여 50 사이클 충방전 동안 용량 유지율의 저하가 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 특히 비교예 1-2의 전지는 실시예와 동일한 리튬염을 사용하였으나, 실시예에서 제조된 전지에 비해 수명 특성이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[175]

[176] (2) 바나듐 용출량 비교

[177] 실시예 1-4의 전지와 비교예 1-1의 전지에 대해 바나듐 용출량을 확인하였다. 50th 사이클 충방전 실험 이후 전지를 파괴한 후 분리막과 음극에 있는 바나듐의 양을 ICP를 이용하여 측정하였으며 그 결과를 하기 표 4에 정리하였다.

[178]

[179] [표4]

	용출량(wt%)(50 사이클 이후, 분리막 및 음극)
실시예 1-4	7.5
비교예 1-1	25.7

[180]

[181] 비교예 1-1 에서 사용된 전해액인 EC/DMC 조합에서는 리튬염의 종류와 관계없이 수명특성이 저하된 것으로 나타났다. 반면 전해액으로 DME를 사용한 실시예에서는 바나듐의 용출량이 감소하고 수명특성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 DME 를 전해액으로 사용하면서 리튬염을 LiFSI를 사용하는 경우 함량이 증가하면서 초기 용량이 크게 개선되는 점을 확인하였다.

[182]

[183] 4. 실시예 2

[184] (1) 실시예 2-1

[185] 1) 양극 활물질의 제조

[186] NH_4VO_3 과 시트르산을 증류수에 투입하여 전구체 용액을 제조하였다(Citric acid: NH_4VO_3 : H_2O =1:1:30 중량비). 상기 전구체 용액은 약 1hr 동안 교반하여 균일한 분산상이 되도록 하였다. 다음으로 상기 전구체 용액을 분무 건조하였다. 챔버의 inlet 온도는 약 180 였으며, outlet의 온도는 약 110 였다(측정값). 분무 건조로 얻은 입자를 약 500에서 열처리 하여 바나듐 산화물 1차 입자가 조립되어 형성된 V_2O_5 2차 입자를 수득하였다. 수득된 2차 입자는 입경(D_{50})이 $5\mu\text{m}$, 비표면적이 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 기공도가 7% 였다. 도 1은 상기에서 제조된 V_2O_5 2차 입자의 SEM 이미지를 도시한 것으로서 이를 참조하면 1차 입자가 조립되어 2차 입자의 몸체 내부에 기공이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[187]

[188] 2) 양극의 제조

[189] 상기 제조예 1을 통해 수득한 V_2O_5 분말을 사용하였다. 상기와 같이 준비된 제조된 V_2O_5 분말, 도전제(Sup-er-C), 바인더(PVdF)를 각각 8: 1: 1의 중량비로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣고 믹싱하여 양극 합제를 제조하고, 제조된 양극 합제를 양극 전류 집전체로서 $20\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 호일에 $60\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[190]

[191] 3) 음극의 제조

[192] 음극은 리튬 금속 박막(두께 $160\mu\text{m}$)을 사용하였다.

[193]

[194] 4) 이차전지의 제조

[195] 상기 음극과 양극 사이에 분리막(PE 분리막, 20 μm)을 개재하여 전극조립체를 제조한 후, 상기 전극조립체와 전해액을 주액하여 코인형 이차전지를 제조하였다. 실시예에서 사용된 전해액의 비수 용매로 DME를 사용하였으며, 리튬염은 LFSI를 사용하였다. 전해액 중 리튬염의 농도는 4몰/리터였다.

[196]

[197] (2) 실시예 2-2

[198] 1) 양극의 제조

[199] 양극 활물질로서 V_2O_5 분말(Shinko chemical, 순도 99%)을 사용하였다. 상기 분말은 유발을 이용하여 밀링하여 입경(D50)이 약 500nm이 되도록 분쇄하였다. 상기와 같이 준비된 V_2O_5 분말, 도전제(Super-C), 바인더(PVdF)를 각각 8: 1: 1의 중량비로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣고 믹싱하여 양극 합제를 제조하고, 제조된 양극 합제를 양극 전류 집전체로서 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 60 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[200]

[201] 2) 음극의 제조

[202] 음극으로는 리튬 금속 박막(두께 160 μm)을 사용하였다.

[203]

[204] 3) 이차전지의 제조

[205] 상기 음극과 양극 사이에 분리막(폴리에틸렌, 20 μm)을 개재하여 전극조립체를 제조한 후, 상기 전극조립체 및 전해액을 이용하여 코인셀 타입의 이차 전지를 제조하였다. 비교예에서 사용된 전해액의 비수 용매로 DME를 사용하였으며, 리튬염은 LFSI를 사용하였다. 전해액 중 리튬염의 농도는 4몰/리터였다.

[206]

[207] 5. 비교예 2-1

[208] 1) 양극의 제조

[209] 양극 활물질로서 V_2O_5 분말(Shino chemical, 순도 99%)을 사용하였다. 상기 V_2O_5 분말은 유발을 이용하여 1차 입자의 입경(D50)이 약 500nm 가 되도록 분쇄하여 사용하였다. 상기와 같이 준비된 제조된 V_2O_5 분말, 도전제(Super-C), 바인더(PVdF)를 각각 8: 1: 1의 중량비로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣고 믹싱하여 양극 합제를 제조하고, 제조된 양극 합제를 양극 전류 집전체로서 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 60 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[210]

[211] 2) 음극의 제조

[212] 음극으로는 리튬 금속 박막(두께 160 μm)을 사용하였다.

[213]

[214] 3) 이차전지의 제조

[215] 상기 음극과 양극 사이에 분리막(폴리에틸렌, 20 μ m)을 개재하여 전극조립체를 제조한 후, 상기 전극조립체 및 전해액을 이용하여 코인셀 타입의 이차 전지를 제조하였다. 비교예에서 사용된 전해액의 비수 용매로 EC/EMC(1:1 부피비) 혼합용매를 사용하였으며, 리튬염은 LiPF₆를 사용하였다. 전해액 중 리튬염의 농도는 1몰/리터였다.

[216]

[217] 5. 전지 특성 평가

[218] (1) 초기 충방전 효율

[219] 실시예 2-1 및 실시예 2-2에서 제조된 전지를 이용하여 초기 충방전 효율을 평가하였다. 각 전지에 대해 1st 사이클로 0.1C로 4.0V까지 정전류로 충전, 2.1V까지 정전류로 방전하고 이 후 수명 특성 및 용량 유지율을 측정하기 위하여 2nd 사이클 내지 50th 사이클은 0.5C로 4.0V까지 정전류 충전, 2.1V까지 정전류 방전을 수행하였다.

[220] 본 발명에 있어서, 용량 유지율 및 초기 충방전 효율은 상기 수학식 1 및 2에 따라 산출하였다.

[221]

[222] 도 7은 실시예 2-1에서 제조된 전지 및 실시예 2-2에서 제조된 전지의 초기 충방전 효율 및 수명 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 이에 따르면 실시예 2-1 및 2-2의 전지는 초기 충방전 효율이 모두 우수하고 50 사이클 충방전 동안 용량 유지율의 저하가 크지 않은 것을 확인하였다.

[223]

[224] (2) 바나듐 용출량 비교

[225] 실시예 2-1, 실시예 2-2 및 비교예 2-1의 전지에 대해 바나듐 용출량을 확인하였다. 50th 사이클 충방전 실험 이후 전지를 파괴한 후 분리막과 음극에 있는 바나듐의 양을 ICP를 이용하여 측정하였으며 그 결과를 하기 표 5에 정리하였다.

[226]

[227] [표5]

	용출량(wt%)(50 사이클 이후, 분리막 및 음극)
실시예 2-1	3.8
실시예 2-2	7.5
비교예 2-1	25.7

[228]

[229] 실시예와 비교예를 비교하였을 때 실시예의 전지에서 바나듐 용출량이 크게 감소된 것을 확인하였다. 실시예의 전지에서 바나듐 용출량이 저하된 것은 수명 특성 향상 및 C-rate 특성의 향상에도 영향을 미친 것으로 보인다. 바나듐 산화물

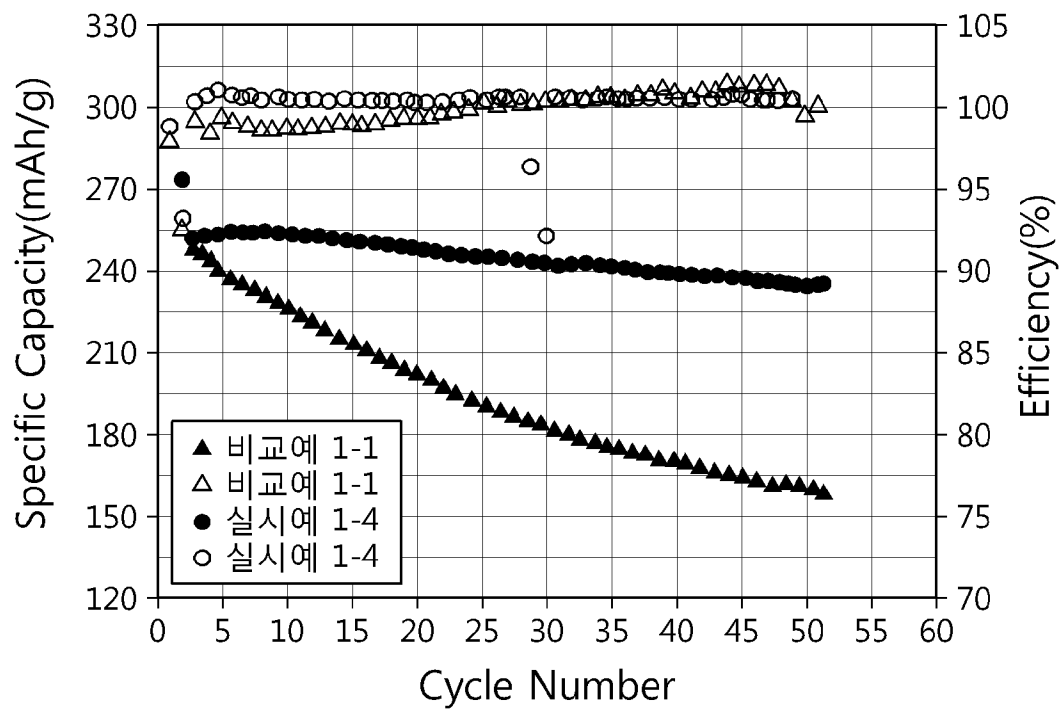
2차 입자를 사용한 실시예 2-1의 전지는 수명특성 및 C-rate 특성이 다른 전지에 비해 모두 향상된 것이 확인되었다. 그러나, 비교예의 전지는 마나뎀 용출량이 매우 높았다.

청구범위

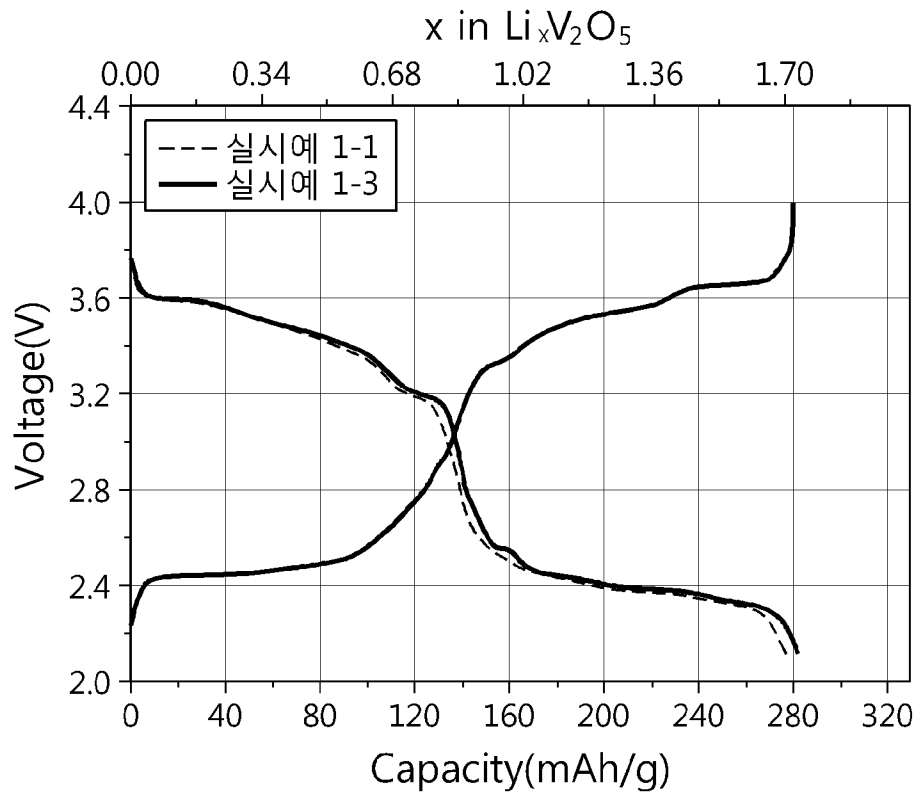
- [청구항 1] 전극 조립체 및 전해액을 포함하며,
상기 전극 조립체는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하고,
여기에서 상기 양극은 양극 활물질로 바나듐 산화물을 포함하며,
상기 전해액은 비수 용매와 리튬염을 포함하며,
상기 비수 용매는 DME(dimethyl ether)를 포함하고, 상기 리튬염은 LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)를 포함하는 것인, 리튬이온 이차 전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 바나듐 산화물은 1차 입자가 조립되어 형성된 2차 입자를 포함하는 것인, 리튬 이온 이차 전지.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 전해액 중 리튬염의 농도는 0.5몰/리터 내지 7몰/리터인 것인, 리튬이온이차전지.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 전해액 중 리튬염의 농도는 0.5몰/리터 내지 4몰/리터인 것인, 리튬이온이차 전지.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,
상기 전해액 중 리튬염의 농도는 4몰/리터 내지 7몰/리터인 것인, 리튬이온이차 전지.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 바나듐 산화물은 V_aO_b ($1 \leq a \leq 6$, $2 \leq a \leq 13$)인 것인, 리튬 이온 이차 전지.
- [청구항 7] 제2항에 있어서, 상기 바나듐 1차 입자는 입경(D_{50})이 10nm 내지 $1\mu m$ 이며, 바나듐 산화물 2차 입자는 입자의 직경(D_{50})이 500nm 내지 $50\mu m$ 인 리튬이온이차 전지.
- [청구항 8] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 양극은 양극에 포함된 양극 활물질 총 중량 대비 바나듐 산화물이 50중량% 이상인 것인, 리튬이온이차전지.
- [청구항 9] 제2항에 있어서,
상기 바나듐 산화물 중 바나듐 산화물 이차 입자의 함량은 바나듐 산화물 총량 대비 70 중량% 내지 100중량%인 리튬이온이차 전지.
- [청구항 10] 제2항에 있어서,
상기 바나듐 산화물 2차 입자는 기공도가 0.1% 내지 35%인 리튬이온이차전지.
- [청구항 11] 제2항에 있어서,
상기 바나듐 산화물 2차 입자는 비표면적이 $0.1m^2/g$ 내지 $10m^2/g$ 인 것인, 리튬이온이차 전지.

- [청구항 12] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 비수 용매는 비수용매 총 중량 대비 DME가 40중량% 이상인 것인,
리튬이온이차전지.
- [청구항 13] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 비수 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 케톤계, 알코올계 및
비양자성 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것인,
리튬이온이차전지.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 전해액은 리튬염으로서 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$,
 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$
(리튬비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로
이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것인,
리튬이온이차전지.

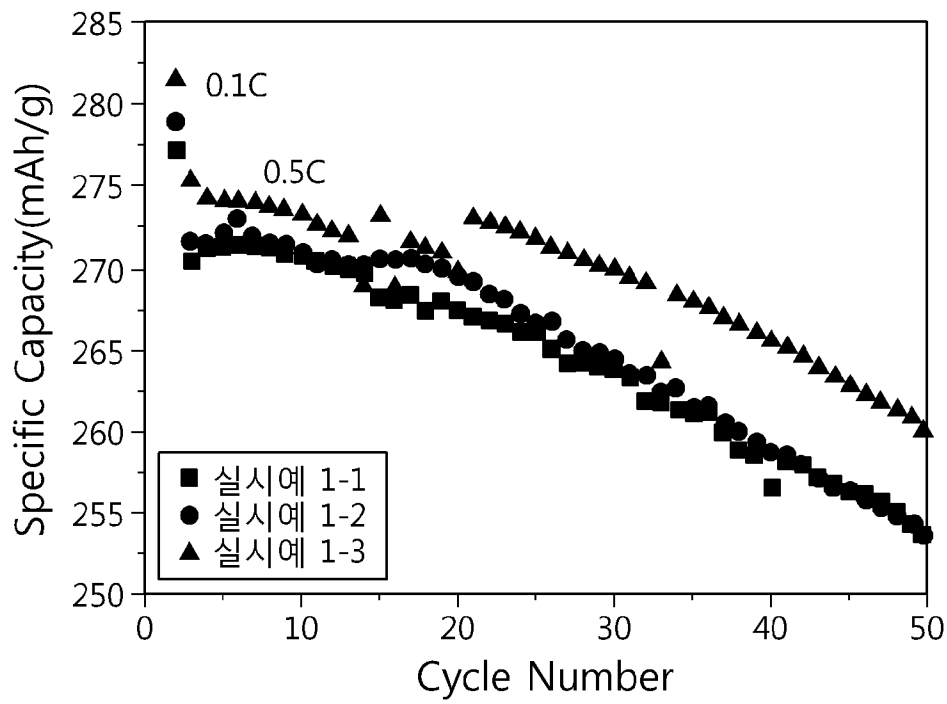
[도1]



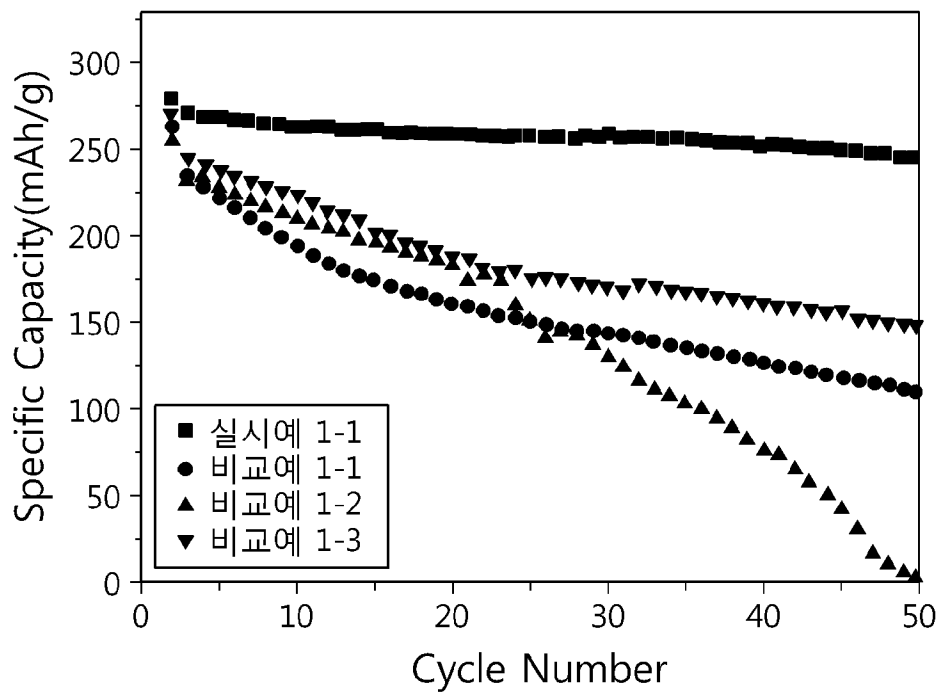
[도2]



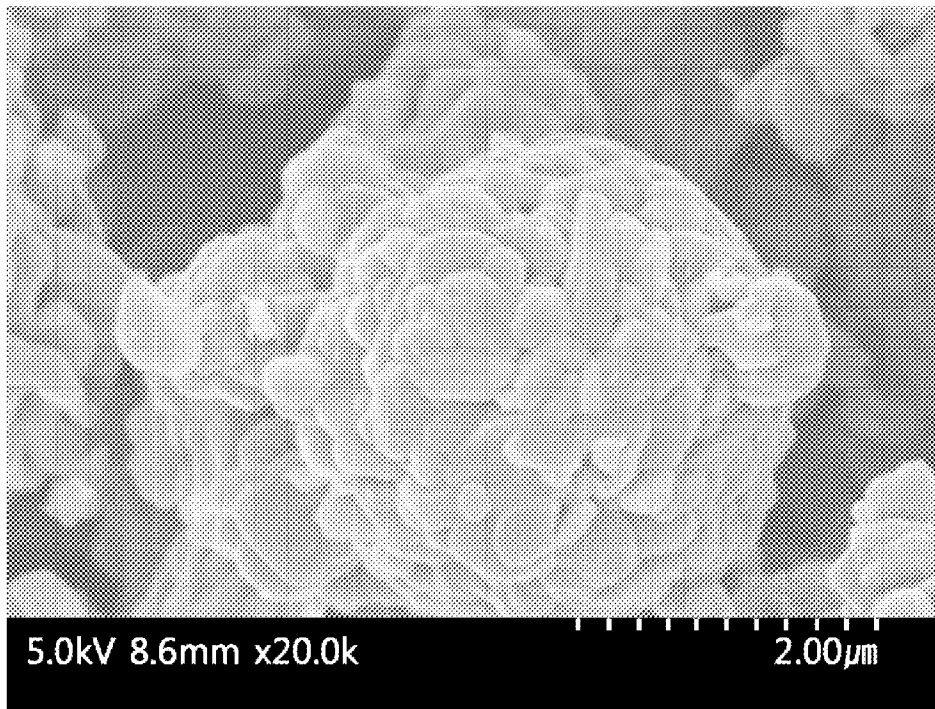
[도3]



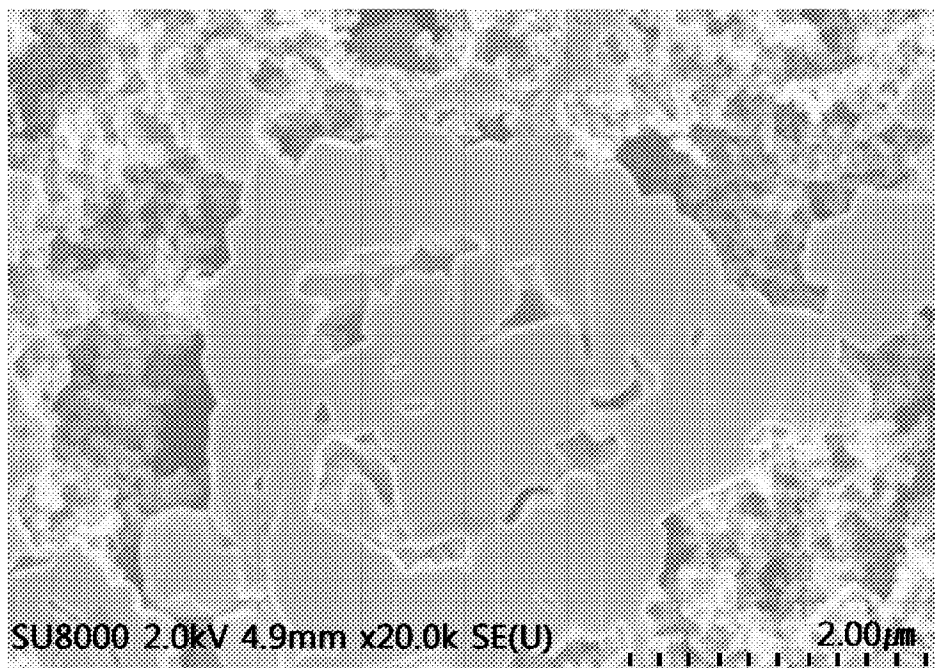
[도4]



[도5]



[도6]



[도7]

