



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월19일  
(11) 등록번호 10-1275776  
(24) 등록일자 2013년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
     CO1G 31/00 (2006.01) CO1G 31/02 (2006.01)  
     H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-7011604  
 (22) 출원일자(국제) 2005년10월18일  
     심사청구일자 2010년10월12일  
 (85) 번역문제출일자 2007년05월22일  
 (65) 공개번호 10-2007-0085425  
 (43) 공개일자 2007년08월27일  
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2005/002579  
 (87) 국제공개번호 WO 2006/045921  
     국제공개일자 2006년05월04일  
 (30) 우선권주장  
     0411312 2004년10월22일 프랑스(FR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
     KR1020030093019 A\*  
     J. Electrochem. Soc. Vol.150, 2003, pages  
     A684-A688\*  
     \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
     상프로 나쇼날 드 라 리셰르셰 샹띠피크  
     프랑스 파리 에프-75016 튀 미셀 앙즈 3  
     बाटकष  
     프랑스 에르그 가베리끄 오테-에르그 가베리끄 (우:29500)  
 (72) 발명자  
     귀오마르, 도미니끄  
     프랑스공화국, 에프-44880 쏘트롱, 튀 드 라 모뜨, 3  
     데상, 마르끄  
     프랑스공화국, 에프-29000 쾅베르, 알레 루이 팽 땅, 14  
     (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
     특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 9 항

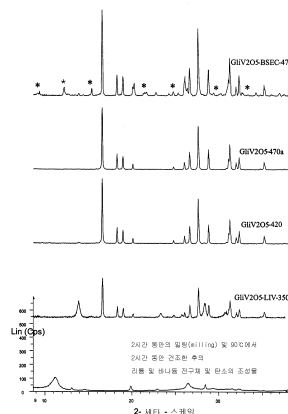
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 감마-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 선택적으로 탄소질인  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 Li 및 V의 전구체 및 탄소를 구성된 조성물을 제조하는 단계 및 상기 조성물을 열처리하는 단계로 구성된다. 상기 조성물은 [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]/[Li]의 농도 비율이 0.95 내지 1.05이고 탄소가 화학양론적으로 적어도 25%를 초과하여 존재하도록 탄소,  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Li 전구체를 접촉함으로써 제조된다. 상기 열처리는 두 단계: 즉, 질소 또는 아르곤 대기 또는 진공하에서, 90°C 내지 150°C의 온도에서 1 내지 12시간 동안의 첫 번째 열처리 단계 및 420°C 내지 500°C의 온도에서 10분 내지 1시간 동안의 두 번째 열처리 단계로 실행된다. 용도: 양극 활성 물질.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**뒤바리, 마띠으**

프랑스공화국, 에프-44000 낭뜨, 께 마젤랑, 46

**모렐, 브누와**

프랑스공화국, 에프-16350 샹빠뉴 무똥, 미르갈레

**고비쉴르, 조엘**

프랑스공화국, 에프-44000 낭뜨, 뤼 뒤 멘느, 56

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

Li와 V의 전구체 및 탄소로 구성된 조성물을 제조하는 단계 및 상기 조성물을 열처리하는 단계를 포함하는, 탄소와 친화적인 혼합물(intimate mixture)로서 순수한  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 구성된 물질의 제조 방법에 있어서,

- 상기 조성물은 [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]/[Li]의 농도 비율이 0.95 내지 1.05이고 탄소가 화학양론적으로 적어도 25%를 초과하여 존재하도록 탄소,  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Li 전구체를 접촉함으로써 제조되고;
- 상기 열처리는, 질소 또는 아르곤 대기 또는 진공하에서, 90℃ 내지 150℃의 온도에서 1 내지 12시간 동안의 첫 번째 열처리 단계 및 420℃ 내지 500℃의 온도에서 10분 내지 1시간 동안의 두 번째 열처리 단계로 실행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 첫 번째 열처리 단계는 격렬하게 교반하면서 실행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Li 전구체는 LiOH·H<sub>2</sub>O 또는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이고, 바나듐 전구체  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li 전구체 및 탄소는 상당량의 물에 주입되어 점성 서스펜션이 형성되고 1 내지 2시간 동안 격렬하게 교반되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전구체들의 농도는  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 0.5 몰/1 내지 5 몰/1, 리튬 전구체 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 경우 0.25 몰/1 내지 2.5 몰/1, 리튬 전구체 LiOH·H<sub>2</sub>O의 경우 0.5 몰/1 내지 5 몰/1인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

과산화수소 10 내지 50 부피%를 포함하는 수용액이 반응 매질에 첨가되고, 5분 동안 격렬한 교반이 실행되며, 사용될 수 있는 한계 농도는  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 0.05 몰/1 내지 2 몰/1, Li 전구체의 경우 0.025 몰/1 내지 2 몰/1인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 리튬 전구체는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH·H<sub>2</sub>O, LiCl, LiNO<sub>3</sub> 또는 카르복시산의 리튬염에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬염은 리튬 아세틸아세토네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 스테아레이트, 리튬 포르메이트, 리튬 옥살레이트, 리튬 시트레이트, 리튬 락테이트, 리튬 타트레이트(lithium tartrate) 또는 리튬 피루베이트(lithium pyruvate)에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

### 청구항 8

제5항에 있어서,

$\alpha$ - $V_2O_5$  및 탄소의 수용성 서스펜션이 제조되고, 수용성 과산화물 용액이 상기 서스펜션에 첨가되며, 리튬 전구체는 과산화물 용액의 첨가 전(前) 또는 과산화물 용액의 첨가 후, 즉 겔의 형성 동안에  $\alpha$ - $V_2O_5$  및 탄소의 수용성 서스펜션에 첨가되며, 이 혼합물은 5분 동안 격렬하게 교반되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 9**

제5항에 있어서,

상기 반응 매질에서 Li 전구체 및  $\alpha$ - $V_2O_5$ 의 각각의 양은  $0.1/z \text{ 몰}\cdot\text{l}^{-1} < [\text{Li}] < 1/z \text{ 몰}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $0.1 \text{ 몰}\cdot\text{l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 1 \text{ 몰}\cdot\text{l}^{-1}$ 이며, z는 전구체의 화학식 단위당 리튬 원자의 수를 나타내는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 용매에 리튬염 용액을 포함하는 전해질로 분리되는 양극(positive electrode) 및 음극(negative electrode)을

포함하는 배터리는 널리 알려져 있다. 이러한 배터리의 작용은 양 전극 사이의 전해질에서 리튬 이온의 가역적인 순환에 의해 이루어진다. 양극은 일반적으로 활성 물질, 결합제, 전자 전도성을 제공하는 물질 및 선택적으로 이온 전도성을 제공하는 물질을 포함하는 복합 물질로 구성된다. 전자 전도성을 제공하는 물질은 높은 전위에서 전해질의 산화를 촉진하지 않는 카본 블랙(carbon black)일 수 있다.

[0003] 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이의 리튬 이온의 교환에 의해 작동하는 배터리에 양극 활성 물질로서  $\gamma$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 를 사용하는 것은 공지되어 있다.  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 의 제조 방법은 J. Baker 등의 [전기화학 학회 저널(Journal of the Electrochemical Society), 150, (6) A684-A688 (2003)]에 기술되어 있다. 그 제조 방법은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  및 탄소의 혼합물을 제조하는 단계, 상기 혼합물로부터 펠렛을 만들기 위하여 그 혼합물을 압착하는 단계 및 그 펠렛을 600°C의 노(furnace)에서 아르곤 대기 하에 60분 동안 열처리하는 단계로 구성된다. 순수한  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 를 얻기 위하여 525°C에서 10시간의 열처리 시간이 필요하다. 또한, 미국 특허 US-6 716 372는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  및 탄소를 혼합하는 단계, 상기 혼합물로부터 펠렛을 만들기 위하여 그 혼합물을 압착하는 단계, 2°C/분의 증가율로 그 혼합물을 400°C 내지 600°C의 온도로 가열하는 단계, 그 온도에서 일정 시간 유지한 다음 2°C/분의 냉각 속도로 그 혼합물을 냉각하는 단계로 구성된 제조 방법을 기술한다. 고온에서의 유지 시간은 600 또는 650°C에서 약 1시간이고 500°C에서 약 8시간이다.

### 발명의 상세한 설명

[0004] 본 발명의 목적은 탄소와 친화적인 혼합물로서 순수한  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  또는  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 로 구성된 물질의 간단하면서도 비용이 저렴한 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명에 따른 방법은 Li 및 V의 전구체 및 탄소로 구성된 조성물을 제조하는 단계 및 상기 조성물을 열처리하는 단계로 이루어진다. 상기 방법은:

[0006] - 상기 조성물은  $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{Li}]$ 의 농도 비율이 0.95 내지 1.05이고 탄소가 화학양론적으로 적어도 25%를 초과하여 존재하도록 탄소,  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  및 Li 전구체를 접촉함으로써 제조되고;

[0007] - 상기 열처리는 두 단계: 즉, 질소 또는 아르곤 대기 또는 진공하에서, 90°C 내지 150°C의 온도에서 1 내지 12시간 동안의 첫 번째 단계 및 420°C 내지 500°C의 온도에서 10분 내지 1시간 동안의 두 번째 단계로 실행되는 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 첫 번째 단계는 격렬하게 교반하면서 실행된다.

[0009] 바람직한 실시 형태에서, 첫 번째 단계는 비드 밀(bead mill)에서 실행된다.

[0010] 첫 번째 열처리 단계는 공기 대기하에서 실행될 수 있다. 그 첫 번째 단계의 지속 시간은 온도에 따라 좌우된다. 상기 조성물을 얇은 층(layer)의 형태로 열처리하는 경우에 첫 번째 단계의 지속 시간은 약 1시간으로 감축될 수 있다.

[0011] 만약 두 번째 열처리 단계의 지속 시간이 10분 이하이거나 또는 두 번째 열처리 단계의 온도가 420°C 이하라면, 획득되는 물질은 순수한  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 가 아니다; 획득되는 물질은  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  및/또는  $\beta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $0 < x < 0.7$ )를 포함한다. 지속 시간이 1시간보다 더 많다면 결정의 크기를 증가시켜 배터리의 성능을 더 나쁘게 한다.

[0012] 첫 번째 열처리 단계는 그 조성물을 두 번째 열처리 단계에서 사용될 노(furnace)로 도입하기 전에 오븐에서 실행될 수 있다. 첫 번째 열처리 단계는 만약 노(furnace)가 적어도 두 개의 처리 구역, 즉 첫 번째 단계의 온도 구역 및 두 번째 단계의 온도 구역을 포함한다면 두 번째 단계를 위해 사용될 노에서 실행될 수도 있다.

[0013] 첫 번째 실시 형태에서, Li 전구체는  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  또는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 이다. 바나듐 전구체  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ , Li 전구체 및 탄소를 상당량의 물에 주입하고 1 내지 2시간 동안 격렬하게 교반함으로써 점성 서스펜션이 획득된다. 전구체들의 농도는  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 경우 0.5 몰/1 내지 5 몰/1, 리튬 전구체  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 경우 0.25 몰/1 내지 2.5 몰/1 및 리튬 전구체  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 경우 0.5 몰/1 내지 5 몰/1일 수 있다.

[0014] 만약 동일한 전구체가 물이 없는 상태에서 혼합된다면, Li 및 V의 전구체 및 탄소로 형성된 조성물은 두 번째

열처리 후에  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  및  $\beta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $0 < x < 7$ )의 혼합물이 된다.

[0015] 두 번째 실시 형태에서, 과산화수소 10 내지 50 부피%를 포함하는 수용액은 반응 매질에 첨가되고 5분 동안 격렬하게 교반한다. 사용될 수 있는 한계 농도는  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 경우 0.05 몰/1 내지 2 몰/1 및 Li 전구체의 경우 0.025 몰/1 내지 2 몰/1이다.

[0016] 두 번째 실시 형태에서:

[0017] - 리튬 전구체는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$  또는 리튬 아세틸아세토네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 스테아레이트, 리튬 포르메이트, 리튬 옥살레이트, 리튬 시트레이트, 리튬 락테이트, 리튬 타르테이트(lithium tartrate) 또는 리튬 피루베이트(lithium pyruvate)에서 선택되는 카르복시산의 리튬염에서 선택될 수 있고;

[0018] -  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  및 탄소의 수용성 서스펜션은 제조되고 수용성 과산화물 용액은 그 서스펜션에 첨가되며, 리튬 전구체는 과산화물 용액의 첨가 전(前) 또는 과산화물 용액의 첨가 후, 즉 겔의 형성 동안에  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  및 탄소의 수용성 서스펜션에 첨가되는 것이 가능하고, 그 혼합물은 5분 동안 격렬하게 교반되며;

[0019] - 반응 매질에서 Li 전구체 및  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 각각의 양은 바람직하게는  $0.1/z \text{ 몰} \cdot \text{l}^{-1} < [\text{Li}] < 1/z \text{ 몰} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $0.1 \text{ 몰} \cdot \text{l}^{-1} < [\text{V}_2\text{O}_5] < 1 \text{ 몰} \cdot \text{l}^{-1}$ 이고,  $z$ 는 전구체의 화학식 단위당 리튬 원자의 수이다.

[0020] 반응물이 과도하게 고농도로 존재하면 비등을 유발할 수 있는 반면, 반응물이 과도하게 저농도로 존재하면 침전물을 형성한다.

[0021] 반응 매질에서 탄소의 초과량이 25% 이상이 아닐 때, 본 발명의 제조 방법으로 획득된 물질은 작은  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  바늘 덩어리로 구성된 물질이다.

[0022] 반응 매질에서 탄소의 초과량이 25% 보다 크다면, 획득되는 물질은 구형 탄소 입자의 비연속적인 층으로 에워싸진 작은  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  바늘 덩어리로 구성된 물질이다. 이하에서는 이러한 물질을 탄소질(carbonaceous)  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 라고 한다.

[0023] 본 발명에 따른 제조 방법으로 획득된 물질은 리튬 배터리 또는 리튬 이온 배터리를 위한 복합 양극의 제조를 위해 사용될 수 있다.

[0024] 특정 실시 형태에서, 본 발명에 따른 양극은:

- [0025] • 본 발명에 따른 제조 방법으로 획득된 탄소질(carbonaceous) 또는 비탄소질(noncarbonaceous) 화합물,
- [0026] • 기계적 강도를 제공하는 결합제,
- [0027] • 선택적으로 전자 전도성을 제공하는 화합물,
- [0028] • 선택적으로 이온 전도성을 제공하는 화합물을 포함하는 복합 물질로 구성된다.

[0029] 탄소질 또는 비탄소질  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 의 함량은 바람직하게는 90 중량%와 100 중량% 사이이다. 결합제의 함량은 바람직하게는 10 중량% 미만이다. 전자 전도성을 제공하는 화합물의 함량은 바람직하게는 5 중량% 이하이고 이온 전도성을 제공하는 화합물의 함량은 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 비탄소질  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 로 구성된 전극을 위해서, 양극을 구성하는 복합 물질은 전자 전도성을 제공하는 화합물 및 결합제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0030] 결합제는 비용매화 중합체, 용매화 중합체 또는 용매화 중합체와 비용매화 중합체의 혼합물로 구성될 수 있다. 또한, 결합제는 하나 이상의 액상 극성 비양성자성 화합물을 더 포함할 수 있다. 비용매화 중합체는 비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머 및 코폴리머, 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌 호모폴리머 및 코폴리머, N-비닐피롤리돈 호모폴리머 및 코폴리머, 아크릴로니트릴 호모폴리머 및 코폴리머, 및 메타크릴로니트릴 호모폴리머(methacrylo-nitrile homopolymer) 및 코폴리머로부터 선택될 수 있다. 폴리(비닐리덴 플루오라이드)가 특히 바람직하다. 비용매화 중합체는 이온 기능성기를 수반할 수 있다. 이러한 비용매화 중합체의 예로서, Nafion®의 상품명으로 일부 판매되는 폴리퍼플루오로에테르 설포네이트염(polyperfluoroether

sulfonate salts), 및 폴리스티렌 설퍼네이트염을 언급할 수 있다.

- [0031] 용매화 중합체(solvating polymer)는 예를 들어 네트워크는 형성하거나 형성하지 않을 수도 있고, 폴리(에틸렌 옥사이드)에 기초하는 선형, 콤(comb) 또는 블럭(block) 구조의 폴리에테르; 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 알릴 글리시딜 에테르 단위를 포함하는 코폴리머; 폴리포스파젠(polyphosphazene); 이소시아네이트에 의해 가교 결합된 폴리에틸렌 글리콜에 기초한 가교 결합된 네트워크; 에틸렌 옥사이드 및 에피클로로히드린(epichlorohydrin)의 코폴리머; 및 중축합으로 획득되고 가교 결합할 수 있는 기능기의 통합할 수 있는 기능을 운반하는 네트워크에서 선택될 수 있다.
- [0032] 극성 비양성자성 화합물은 선형 또는 환형 카보네이트, 선형 또는 환형 에테르, 선형 또는 환형 에스테르, 선형 또는 환형 술폰, 설퍼아미드(sulfamide) 및 니트릴에서 선택될 수 있다.
- [0033] 이온 전도성을 제공하는 화합물은 바람직하게는  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiR}_f\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ , 리튬 비스퍼플루오알킬술폰이미드(lithium bisperfluoroalkylsulfonimides) 또는 리튬 비스- 또는 트리스퍼플루오로설퍼닐메타이드(trisperfluorosulfonylmethides)에서 선택되는 리튬염이다.
- [0034] 전자 전도성을 제공하는 화합물은 예를 들어 카본 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 탄소 나노선(carbon nanowires) 또는 탄소 나노튜브에서 선택될 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 복합 양극은 적절한 용매에 탄소질 또는 비탄소질  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  및 결합제 및 선택적으로 리튬염을 혼합하고, 획득된 혼합물을 컬렉터로서 작용하는 금속 디스크(예를 들어 알루미늄 디스크) 위에 펼치며 질소 대기하의 뜨거운 조건하에서 용매를 증발시킴으로써 제조될 수 있다. 그 용매는 사용되는 결합제에 따라서 선택된다. 또한, 양극은 그 구성 성분들의 혼합물의 압출 성형에 의해 제조될 수 있다.
- [0036] 따라서, 획득된 전극은 용매에 리튬염 용액을 포함하는 전해질에 의해 분리되는 양극과 음극을 포함하는 배터리에 사용될 수 있다. 이러한 배터리는 양 전극 사이의 전해질에서 리튬 이온의 가역적 순환에 의해 작동된다. 본 발명의 대상 중 하나는 전해질이 용매에 리튬염 용액을 포함하는 배터리이며, 그 배터리는 활성 물질로서 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 탄소질 또는 비탄소질  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ 를 포함하는 양극을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명에 따른 배터리에서, 전해질은 용매에 적어도 하나의 리튬염 용액을 포함한다. 예를 들어, 그러한 염으로  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiR}_f\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{R}_f\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{Li}(\text{R}_f\text{SO}_2)_3$ , 및  $\text{LiCF}(\text{R}_f\text{SO}_2)_2$ 을 언급할 수 있으며,  $\text{R}_f$ 는 1 내지 8개의 탄소 원자 또는 불소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.
- [0038] 전해질의 용매는 선형 또는 환형 카보네이트, 선형 또는 환형 에테르, 선형 또는 환형 에스테르, 선형 또는 환형 술폰, 설퍼아미드(sulfamide) 및 니트릴에서 선택된 적어도 하나의 극성 비양성자성 화합물로 구성될 수 있다. 상기 용매는 바람직하게는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트에서 선택된 적어도 두 개의 카보네이트로 구성된다. 극성 비양성자성 용매 전해질을 가진 배터리는 일반적으로  $-20^\circ\text{C}$  내지  $60^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 작동한다.
- [0039] 전해질의 용매는 또한 용매화 중합체일 수 있다. 용매화 중합체는 예를 들어 네트워크는 형성하거나 형성하지 않을 수도 있고, 폴리(에틸렌 옥사이드)에 기초하는 선형, 콤(comb) 또는 블럭(block) 구조의 폴리에테르; 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 알릴 글리시딜 에테르 단위를 포함하는 코폴리머; 폴리포스파젠(polyphosphazenes); 이소시아네이트에 의해 가교 결합된 폴리에틸렌 글리콜에 기초한 가교 결합된 네트워크; 프랑스 특허 FR-2 770 034에 기술된 옥시에틸렌 및 에피클로로히드린(epichlorohydrin)의 코폴리머; 및 중축합으로 획득되고 가교 결합할 수 있는 기능기의 통합을 가능하게 하는 기능기를 운반하는 네트워크에서 선택될 수 있다. 또한, 일부 블럭(blocks)이 산화환원 특성을 가진 기능성 작용기를 운반하는 블록 공중합체(block copolymer)를 예로 들 수 있다. 중합성 용매 전해질을 가진 배터리는 일반적으로  $60^\circ\text{C}$  내지  $120^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 작동한다.
- [0040] 또한, 전해질의 용매는 상기한 극성 비양성자성 화합물에서 선택된 액상 극성 비양성자성 화합물 및 용매화 중합체의 혼합물일 수 있다. 극성 비양성자성 화합물을 적게 포함하는 가소화된 전해질이 바람직한지 또는 극성 비양성자성 화합물을 많이 포함하는 겔화된 전해질이 바람직한지에 따라, 그 전해질 용매는 액체 용매를 2 내지 98 부피%로 포함할 수 있다. 전해질의 중합 용매가 이온 기능성기를 수반할 때, 리튬염은 선택적이다.
- [0041] 전해질 용매는 또한 상기한 극성 비양성자성 화합물 또는 상기한 용매화 중합체 및 황, 산소, 질소 및 불소에서

선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 비용매화 극성 중합체의 혼합물일 수 있다. 이러한 비용매화 중합체는 아크릴로니트릴 호모폴리머 및 코폴리머, 플루오로비닐리덴 호모폴리머 및 코폴리머, 및 N-비닐피롤리돈 호모폴리머 및 코폴리머에서 선택될 수 있다. 또한, 비용매화 중합체는 이온 치환기를 운반하는 중합체 및 특히 (예를 들어, 상기한 Nafion®과 같은) 폴리퍼플루오로에테르 설포네이트염(polyperfluoroether sulfonate salts) 또는 폴리스티렌 설포네이트염일 수 있다.

[0042] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 배터리의 전해질은 일반적으로 리시콘(Lisicon)으로 불리는 화합물, 즉  $Li_xXO_4-Li_3YO_4$  ( $X = Si$  또는  $Ge$  또는  $Ti$ ;  $Y = P$  또는  $As$  또는  $V$ ),  $Li_xXO_4-Li_2AO_4$  ( $X = Si$  또는  $Ge$  또는  $Ti$ ;  $A = Mo$  또는  $S$ ),  $Li_xXO_4-Li_2ZO_4$  ( $X = Si$  또는  $Ge$  또는  $Ti$ ;  $Z = Al$  또는  $Ga$  또는  $Cr$ ),  $Li_xXO_4-Li_2BXO_4$  ( $X = Si$  또는  $Ge$  또는  $Ti$ ;  $B = Ca$  또는  $Zn$ ),  $LiO_2-GeO_2-P_2O_5$ ,  $LiO_2-SiO_2-P_2O_5$ ,  $LiO_2-B_2O_3-Li_2SO_4$ ,  $LiF-Li_2S-P_2S_5$ ,  $Li_2O-GeO_2-V_2O_5$  또는  $LiO_2-P_2O_5-PON$  고용체에서 선택된 무기 전도성 고형체일 수 있다. 이러한 전해질을 포함하는 리튬 배터리는  $-20^{\circ}C$  내지  $100^{\circ}C$ 의 매우 넓은 온도 범위에서 작동한다.

[0043] 물론, 본 발명의 배터리의 전해질은 또한 이러한 형태의 물질에 통상적으로 사용되는 첨가제, 특히 가소제, 충전제, 다른 염 또는 그런 종류의 다른 것을 포함할 수 있다.

[0044] 배터리의 음극은 리튬 금속 또는 여러 기질, 특히 산소를 포함하는 기질 또는 금속 기질(예를 들어,  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Fe$  또는  $Fe-C$ )에서의  $\beta-LiAl$ ,  $\gamma-LiAl$ ,  $Li-Pb$ (예를 들어,  $Li_7Pb_2$ ),  $Li-Cd-Pb$ ,  $Li-Sn$ ,  $Li-Sn-Cd$ ,  $Li-Sn$  합금에서 선택될 수 있는 리튬 합금으로 구성될 수 있다. 따라서, 그 배터리는 리튬 배터리이다. 본 발명의 제조 방법으로 얻어진  $\gamma-LiV_2O_5$  화합물이 양극의 제조를 위해 사용될 때, 배터리는 방전된 상태이다.

[0045] 또한, 배터리의 음극은 결합제 및 낮은 산화환원 전위에서 가역적으로 리튬 이온을 공급할 수 있는 물질(이하에서는 삽입 물질(insertion material)이라 함)을 포함하는 복합 물질로 구성될 수 있으며, 상기 복합 물질은 예비 단계에서 리튬을 흡수한다. 삽입 물질은 천연 또는 합성 탄소질 물질에서 선택될 수 있다. 이러한 탄소질 물질은 예를 들어 석유코크스, 흑연, 흑연 휘스커(graphite whisker), 탄소 섬유, 메조카본마이크로 비드(mesocarbon microbead), 피치코크(pitch coke) 또는 침상코크(needle coke)일 수 있다. 삽입 물질은 또한 예를 들어  $Li_xMoO_2$ ,  $Li_xWO_2$ ,  $Li_xFe_2O_3$ ,  $Li_4Ti_5O_{12}$  또는  $Li_xTiO_2$ 와 같은 산화물, 또는 예를 들어  $Li_9Mo_6S_6$  및  $LiTiS_2$ 와 같은 황화물 또는 산황화물(oxysulfides)에서 선택될 수 있다. 또한, 낮은 전압에서 리튬을 가역적으로 저장할 수 있는 화합물, 즉 무정형 바나듐산염(예를 들어  $Li_xNiVO_4$ ), 질화물(예를 들어,  $Li_{2.6-x}Co_{0.4N}$ ,  $Li_{2+x}FeN_2$  또는  $Li_{7+x}MnN_4$ ), 인화물(예를 들어  $Li_{9-x}VP_4$ ), 비화물(arsenides)(예를 들어  $Li_{9-x}VAs_4$ ) 및 가역적으로 분해될 수 있는 산화물(예를 들어  $CoO$ ,  $CuO$  또는  $Cu_2O$ )과 같은 화합물이 사용될 수 있다. 결합제는 음극의 작동 범위에서 전기 화학적으로 안정한 유기 결합제이다. 예를 들어 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 호모폴리머 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 코폴리머를 언급할 수 있다. 폴리(폴리비닐리덴 플루오라이드)가 특히 바람직하다. 복합 음극은 탄소질 화합물을 극성 비양성자성 용매에서 결합제 용액에 주입하고, 얻어진 혼합물을 컬렉터로서 작용하는 구리 디스크 위에 펼치며 질소 대기하에서 고온 조건에서 용매를 증발시킴으로써 제조된다. 음극이 삽입 물질로 구성될 때, 그 배터리는 "리튬 이온 배터리"로 불린다. 본 발명의 제조 방법으로 얻어진  $\gamma-LiV_2O_5$  화합물이 이러한 배터리의 양극의 제조를 위해 사용될 때, 그 배터리는 충전된 상태이다.

[0046] 고품 전해질을 포함하는 본 발명에 따른 배터리는 각각 본 발명에 따른 양극 물질 및 그 전류 컬렉터, 고품 전해질 및 음극 및 선택적으로 그 전류 컬렉터로 구성된 연속 층의 형태로 제공될 수 있다.

[0047] 액상 전해질을 포함하는 본 발명에 따른 배터리는 또한 각각 본 발명에 따른 양극 물질 및 그 전류 컬렉터, 액체 전해질에 의해 포화된 분리막, 및 음극을 구성하는 물질 및 선택적으로 그 전류 컬렉터로 구성된 연속 층의 형태로 제공될 수 있다.

**실시예**

[0051] 본 발명은 이하의 실시예로부터 보다 명확히 설명될 것이며, 다만 상기 실시예는 본 발명을 제한하지 않는다.

[0052] **실시예 1**

[0053]  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24.0810 g(0.88M), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4.7916 g(0.44M) 및 탄소 3.5 g을 물 150 ml에 첨가하였다. 상기 혼합물을 비드 밀(bead mill)에서 2시간 동안 교반하여 Li 및 V 전구체 및 탄소를 구성된 조성물을 제조하였다. 이어서, 상기 조성물을 90℃ 공기에서 2시간 동안 건조한 다음 아르곤 대기하에 420℃에서 15분 동안 열처리하였다. 획득된 생성물을 이하에서는 GliV205-420이라 부르며 그 생성물은 잔기 탄소를 8% 포함한다.

[0054] **실시예 2**

[0055] 420℃ 대신 470℃에서 15분 동안 열처리하는 것만 제외하고 실시예 1의 제조 방법을 사용하였다. 획득된 생성물을 이하에서 GliV205-470a라 부르며 그 생성물은 잔기 탄소를 8% 포함한다.

[0056] **실시예 3**

[0057]  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24.0810 g(0.29M), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4.7916 g(0.146M) 및 탄소 1.49 g을 물 50 ml에 첨가하였다. 상기 혼합물을 비드 밀(bead mill)에서 2시간 동안 교반하여 Li 및 V 전구체 및 탄소를 구성된 조성물을 제조하였다. 이어서, 상기 조성물을 90℃ 공기에서 2시간 동안 건조한 다음 아르곤 대기하에 470℃에서 15분 동안 열처리하였다. 획득된 생성물을 이하에서는 GliV205-470b라 부르며 그 생성물은 잔기 탄소를 1% 포함한다.

[0058] **실시예 4**

[0059] 470℃ 대신 350℃에서 30분 동안 열처리하는 것만 제외하고 실시예 3의 제조 방법을 사용하였다. 획득된 생성물을 GliV205-350이라 부른다.

[0060] **실시예 5**

[0061] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 g, LiOH·H<sub>2</sub>O 0.2306 g 및 탄소 0.1453 g을 30% 수용성 과산화수소 용액 15 ml에 첨가하였다. 탄소 및 Li 전구체 및 V으로 형성되는 조성물은 몇 분 이내에 형성되었다.

[0062] 상기 조성물을 공기 대기하의 90℃에서 밤새 건조하고 아르곤 대기하에서 420℃에서 15분 동안 열처리하였다. 획득된 생성물을 GliV205ph-420이라 부른다.

[0063] **실시예 6(비교 실시예)**

[0064] 밀링(milling)을 물을 첨가하지 않고 실행하고 470℃에서의 열처리를 15분 대신에 45분 동안 실행하는 것을 제외하고 실시예 2의 제조 방법을 사용하였다. 획득된 화합물을 GliV205-BSEC-470이라 부르며 그 화합물은 불순물로서  $\beta$ -Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함한다.

[0065] **실시예 7**

[0066] X선 회절 분석

[0067] 화합물 GliV205-420, GliV205-470a 및 GliV205-BSEC-470의 X선 회절 다이어그램 및 비드 밀에서 2시간 동안 교반하고 두 번째 열처리 단계없이 90℃의 공기에서 2시간 동안 건조하여 형성된 Li 및 V 전구체 및 탄소를 형성된 조성물에 대응하는 X선 회절 다이어그램은 도 1에 도시되어 있다. 이러한 다이어그램은 탄소질  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 화합물이 420℃에서 15분 동안의 어닐링(annealing) 후에 획득될 수 있다는 것을 보여준다. 또한, 상기 다이어그램은 밀링(milling) 동안에 물을 사용하는 것이 Li 및 V 전구체 및 탄소를 형성된 조성물의 반응성을 향상시킬 수 있음을 보여주며, 이는 건조한 혼합물이 470℃에서 심지어 45분 후에도  $\beta$ -Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 형태(\*)의 불순물의 외관을 생성시키기 때문이다. 또한, 비교 실시예 6에 따라 제조된 Li 및 V 전구체 및 탄소를 형성된 조성물의 X선 회절 다이어그램은 그 조성물이 탄소(11%)에 더하여 화학식 Li<sub>1+a</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·1H<sub>2</sub>O의 라멜라 수화물(lamellar hydrate)을 포함함을 보여준다.

[0068] **실시예 8**

[0069] 성능의 측정

[0070] 실시예 3에서 제조된 화합물 GliV205-470b 및 실시예 4에서 제조된 화합물 GliV205-LIV-350의 전기화학적 성능을 주위 온도에서 작동하는 Li/액상 전해질(EC+DMC+LiPF<sub>6</sub>)/GliV205-470b 형태의 스웨즈락(Swagelok) 연구소 배터리에서 테스트하였다. 양극을 위해, 카본 블랙 5 중량%를 본 발명의 화합물에 첨가하였다.

[0071] 화합물 GliV205-470b로 얻은 결과는 도 2에 도시되어 있다. 주기 조건은 시간당 화학식 그룹당 0.5 Li 환원 및

0.2 Li 산화에 일치한다. 전위 창문(potential window)은 0 내지 8의 주기, 및 12 내지 40 주기(구역 I 및 III)에서 3V 내지 4V이다. 전위 창문은 9 내지 11 주기(구역 II)의 경우 3V 내지 3.75V였다.

[0072] 화합물 GliV205-LIV-350으로 얻은 결과는 도 3에 도시되어 있다. 주기는 첫 번째 12 순환에서 시간당 화학식 그룹당 0.4 Li에 대응하고 그런 다음 시간당 화학식 그룹당 0.4 Li에 대응하는 주기 조건으로 3.7 V 내지 2 V 사이에서 실행되었다.

[0073] 도 2 및 도 3은 각각의 물질의 캐패시티 변화를 나타낸다. 도 2로부터, 시간당 화학식 그룹당 0.5 Li의 주기 조건에서 본 발명에 따라 제조된 탄소질  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(잔기 탄소 1%) 화합물은 선행 기술(미국 특허 US-6 716 372)에 유사한 능력 및 순환 거동을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[0074] 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 산화물  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>을 사용함으로써 결과적으로 리튬 배터리를 위한 양극 물질을 제조하는 경우 상당량의 에너지를 절약할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

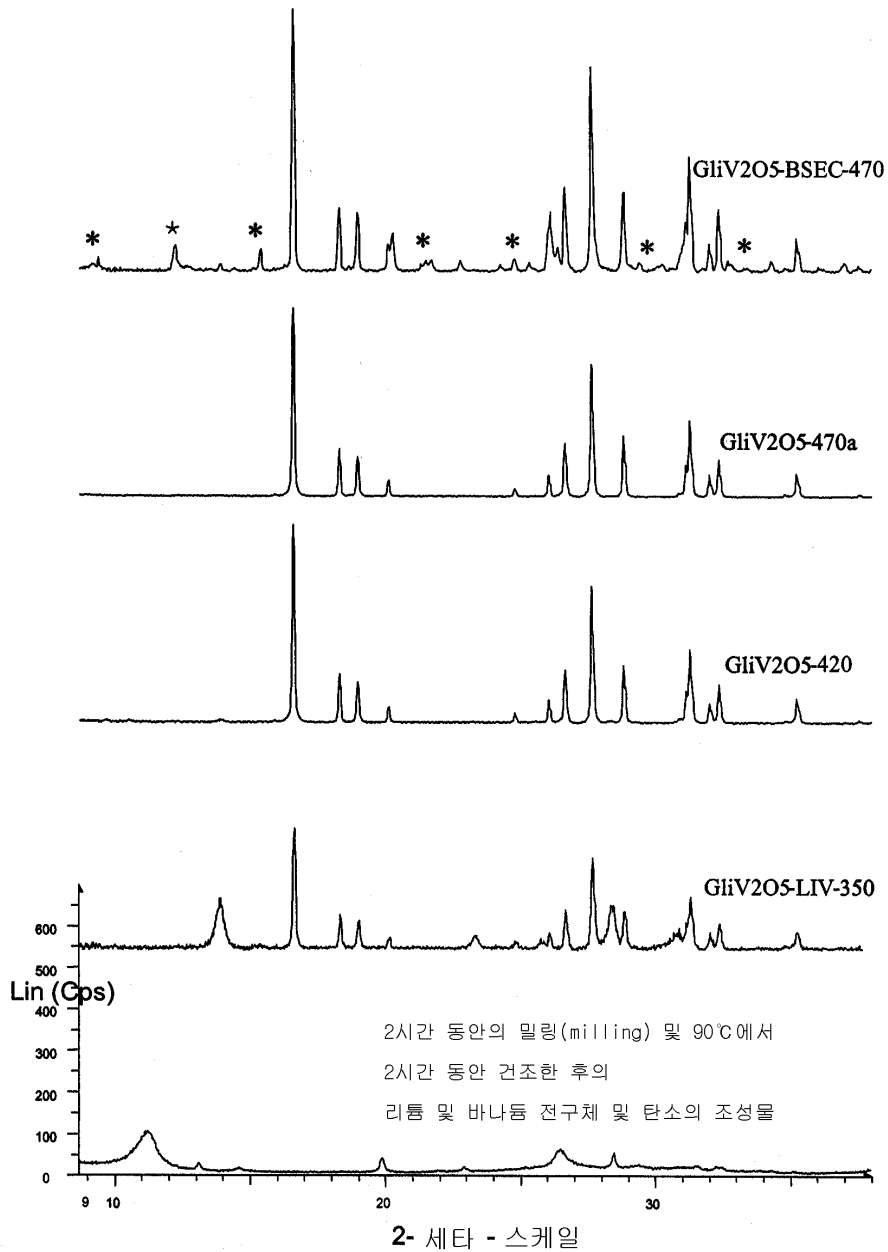
[0048] 도 1은 화합물 GliV205-420, GliV205-470a 및 GliV205-BSEC-470의 X선 회절 다이어그램 및 비드 밀에서 2시간 동안 교반하고 두 번째 열처리 단계없이 90°C의 공기에서 2시간 동안 건조하여 형성된 Li 및 V 전구체 및 탄소로 형성된 조성물에 대응하는 X선 회절 다이어그램,

[0049] 도 2는 화합물 GliV205-470b의 전기화학적 성능을 도시한 그래프, 및

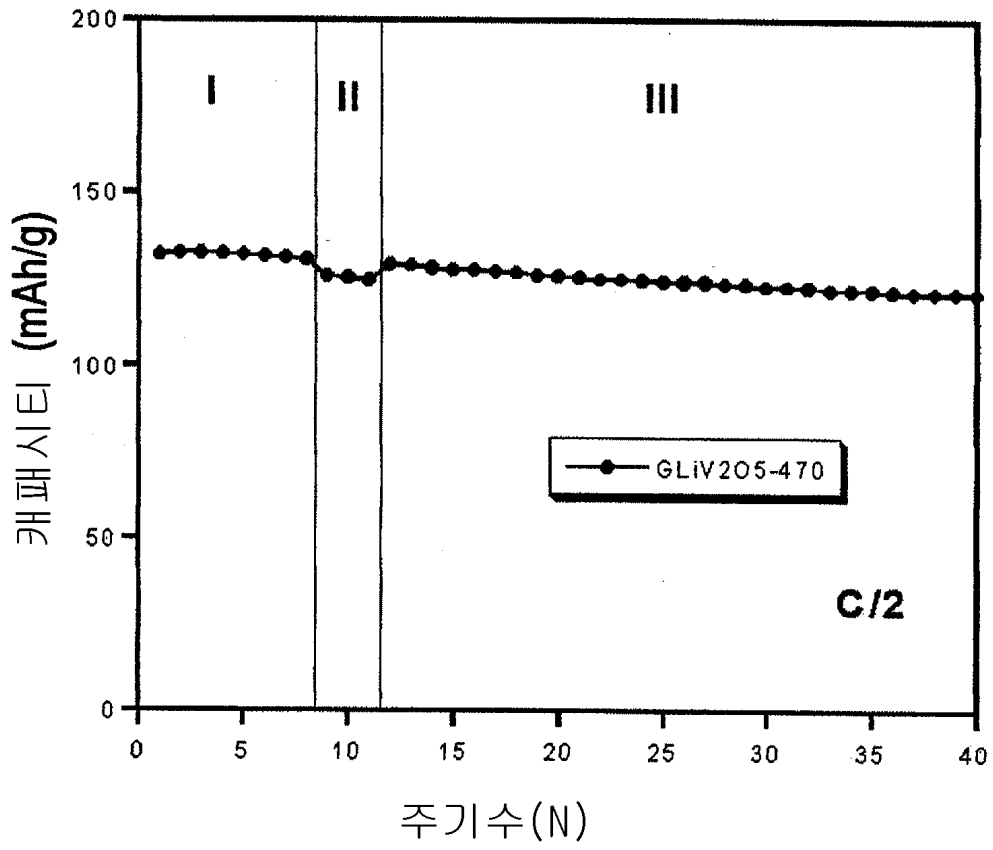
[0050] 도 3은 화합물 GliV205-LIV-350의 전기화학적 성능을 도시한 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

