(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0120167
(43) 공개일자 2015년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0046054
(22) 출원일자 2014년04월17일
심사청구일자 2014년04월17일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤우영
서울특별시 서초구 사평대로55길 104 서초그린빌라 401호
배기윤
서울특별시 동대문구 망우로 16길 55-10
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동건

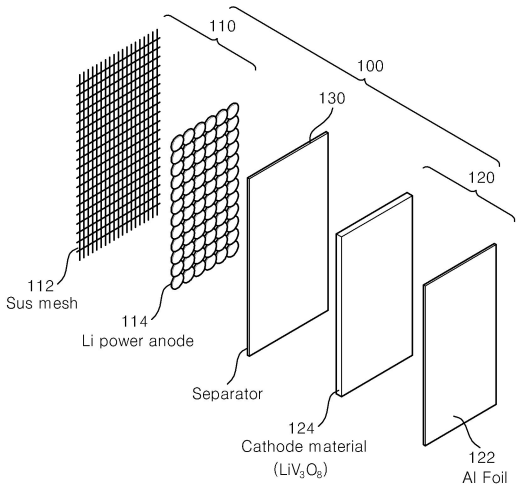
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 바나듐 산화물 제조방법**

(57) 요 약

리튬 바나듐 산화물을 대량 생산할 수 있는 방법과, 전기 화학적 특성이 우수한 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명에 따른 리튬 바나듐 산화물 제조방법에서는 수산화리튬($LiOH \cdot H_2O$)과 산화바나듐(V_2O_5) 또는 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄(NH_4VO_3)을 상온에서 혼합한 후 600 ℃ 이하의 불활성 가스 분위기에서 고체상 반응을 실시하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

이재하

서울특별시 성북구 인촌로 22길 47 백송빌딩 211호

임충운

서울특별시 광진구 광나루로 56길 29 현대프라임아파트 2동 401호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R1108713
부처명	한국연구재단
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원_도약연구(전략)
연구과제명	[1단계3차] 리튬분말을 이용한 고용량 리튬 이차전지 연구
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2013.09.01 ~ 2014.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

수산화리튬($LiOH \cdot H_2O$)과 산화바나듐(V_2O_5) 또는 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄(NH_4VO_3)을 상온에서 혼합한 후 600℃ 이하의 불활성 가스 분위기에서 고체상 반응을 실시하는 단계를 포함하는 리튬 바나듐 산화물 제조방법.

청구항 2

종횡비 5 : 1 정도의 막대 형상 리튬 바나듐 산화물, 도전체 및 바인더를 집전체 위에 도포한 리튬 이차전지용 양극.

청구항 3

수산화리튬과 산화바나듐 또는 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄을 상온에서 혼합한 후 600℃ 이하의 불활성 가스 분위기에서 고체상 반응을 실시하여 합성한 리튬 바나듐 산화물로부터 제조된 리튬 이차전지용 양극.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 리튬 바나듐 산화물에 도전체를 더 포함하고, 상기 도전체는 케첸블랙(ketjenblack), 아세틸렌블랙, 및 슈퍼 P로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 리튬 바나듐 산화물에 바인더를 더 포함하고, 상기 바인더는 CMC(carboxy methyl cellulose)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 리튬 바나듐 산화물에 도전체 및 바인더를 더 포함하고, 상기 리튬 바나듐 산화물, 도전체 및 바인더의 중량비는 80 : 15 : 5인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 7

제2항 또는 제3항에 따른 양극, 전해질 및 리튬 분말을 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비-리튬계 양극(non-lithiated cathode)을 포함하는 리튬 이차전지(lithium secondary battery)에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬 바나듐 산화물로부터 제조된 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 전지 내에서 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 의하여 충전과 방전이 이루어지며, 에너지 밀도가 높고 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지고 있어, 휴대전화, 태블릿 PC 등의 전원으로 많이 이용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 통상 음극(anode), 양극(cathode), 분리판(separator) 및 전해질로 구성된다. 음극과 양극은 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질(negative active material) 및 양극 활물질(positive active material)을 포함한다. 분리판은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전지 접촉을 방지하지만 분리판을 통한 이온의 이동은 자유롭다. 전해액은 리튬 이온이 함유되어 있는 유기용매이고 양극과 음극 사이에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로 역할을 한다. 리튬 이차전지 충전 시에는 양극에서 음극 쪽으로 리튬 이온이 이동하여 음극

활물질에 삽입되며, 반대로 방전 시에는 음극에 삽입된 리튬 이온이 양극 쪽으로 이동하여 양극 활물질에 삽입된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬 메탈 또는 탄소(carbon) 등이 사용된다. 탄소계 물질은 초기 효율 및 사이클 수명 특성이 우수하여 주로 사용되고 있으나, 이론 용량이 작은 문제점이 있다. 리튬 메탈은 높은 이론 용량(3852 mAh/g)으로 인해 연구 가치가 높은 활물질로 평가받고 있다. 그러나, 리튬 메탈은 충전 시 덴드라이트 성장에 따른 안전성 문제와 리튬 처리 양극과 조합할 경우, 적은 용량으로 인해 그 동안 활용이 없었다. 이를 극복하기 위하여 리튬을 직접 음극으로 사용할 경우에는, 반응에 참여하는 리튬이 포함되지 않은 비-리튬계 양극을 사용하여 전지를 구성하거나, 또 리튬에서 발생하는 덴드라이트 성장을 억제하기 위한 여러 방안들이 연구되고 있다.

[0005] 한편, 양극 활물질로는 리튬-코발트 복합 산화물($LiCoO_2$), 리튬-니켈 복합 산화물($LiNiO_2$), 리튬-망간 복합 산화물($LiMn_2O_4$), 리튬-니켈-망간-코발트 복합 산화물($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$) 등과 같이 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물이 이용되고 있다. 반면 리튬을 음극에 사용할 경우에 이용되는 비-리튬계 양극 활물질로는 리튬 바나듐 산화물(LiV_3O_8), V_2O_5 등을 사용한다. 그 중 LiV_3O_8는 높은 이론 용량(280 mAh/g)과 안정적인 층상 구조로 인한 충방전 특성으로 인하여 비-리튬계 양극 산화물 연구에서 활발히 진행되고 있다.

[0006] LiV_3O_8는 현재 졸겔법(sol-gel method), 수열합성법(hydrothermal method) 등을 이용하여 제작, 연구되고 있어 공정 단계가 복잡하고 제어할 변수가 많아 대량 생산에 적합하지 않다. 대량 생산을 위해서는 고체상 반응(solid state reaction)과 같은 합성 방법을 이용하여야 하나 현재까지 알려진 LiV_3O_8 합성방법은 정확히 명시화되어 있지 않아 제작과 연구에 어려움을 겪고 있고 그 전기 화학적 특성 또한 우수하지 못하다. 뿐만 아니라, 고온에서 공정이 진행되므로 제조 비용이 증가하는 원인이 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 저렴한 방법으로 리튬 바나듐 산화물을 대량 생산할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 이 방법으로 제조된 리튬 바나듐 산화물로부터 제조되어 전기 화학적 특성이 우수한 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 리튬 바나듐 산화물 제조방법에서는 수산화리튬($LiOH \cdot H_2O$)과 산화바나듐(V_2O_5) 또는 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄(NH_4VO_3)을 상온에서 혼합한 후 600 ℃ 이하의 불활성 가스 분위기에서 고체상 반응을 실시하는 단계를 포함한다.

[0010] 상기 수산화리튬과 산화바나듐은 1 : 1.5의 비율로 혼합할 수 있고, 상기 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄은 1 : 3의 비율로 혼합할 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 수산화리튬과 산화바나듐 또는 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄을 상온에서 혼합한 후 600 ℃ 이하의 불활성 가스 분위기에서 고체상 반응을 실시하여 합성한 리튬 바나듐 산화물로부터 제조된다. 상기 리튬 바나듐 산화물에 도전체나 바인더를 더 포함하여 리튬 이차전지용 양극으로 구성할 수도 있다. 이 때, 상기 도전체는 케첸블랙(ketjenblack), 아세틸렌블랙, 및 슈퍼 P로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 바인더는 CMC(carboxy methyl cellulose)일 수 있다. 상기 리튬 바나듐 산화물에 도전체 및 바인더를 더 포함하는 경우, 상기 리튬 바나듐 산화물, 도전체 및 바인더의 중량비는 80 : 15 : 5로 할 수 있다.

[0012] 특히 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 이러한 리튬 이차전지용 양극, 전해질 및 리튬 분말을 포함하는 음극을 포함한다. 리튬 이차전지를 구성하면 안전성이 확보되고 용량과 수명 안정성이 증대된다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 리튬 이차전지 양극용 리튬 바나듐 산화물을 고상 합성법으로 제조할 수 있어 공정의 간소화를 통한 대량 생산에 적합하다. 본 발명에 따른 제조방법은 600 ℃ 이하의 공정이므로 기존 방법보다 저온에서

공정이 이루어지므로 반응의 안정성을 도모할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따라 제조한 리튬 바나듐 산화물은 전기 화학적 특성이 우수하여 리튬 이차전지 양극으로서의 특성을 만족한다.

[0015] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 특히 리튬 분말을 포함하는 음극을 포함하여 구성되므로 음극이 다공성 구조가 되고 덴드라이트 성장을 막을 수 있다. 따라서, 안전성이 확보되고 용량과 수명 안정성이 증대된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 바나듐 산화물 제조방법의 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 리튬 바나듐 산화물 제조방법에 이용될 수 있는 수평로의 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.

도 4의 (a)는 제1 실험예 방법으로 제조된 리튬 바나듐 산화물의 SEM 이미지이고 (b)는 XRD 분석 결과이다.

도 5는 본 발명 제1 실험예에 따른 리튬 이차전지와 비교예에 따른 리튬 이차전지의 방전 그래프이다.

도 6은 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄 혼합물에 대한 열 중량분석(TGA)의 결과 그래프이다.

도 7은 제2 실험예에 따라 제조한 리튬 바나듐 산화물의 SEM 분석 결과이다.

도 8은 본 발명 제2 실험예에 따른 리튬 이차전지의 방전 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 바나듐 산화물 제조방법의 순서도이다.

[0019] 도 1을 참조하면, 원료물질을 혼합한다(단계 S1).

[0020] 원료물질은 리튬 공급원과 바나듐 공급원을 포함해야 한다. 본 발명에서 리튬 공급원은 수산화리튬($LiOH \cdot H_2O$)이고, 바나듐 공급원은 산화바나듐(V_2O_5) 또는 메타바나듐산암모늄(NH_4VO_3)이다. 이러한 금속 공급원들은 소성 중에 유해 가스를 발생시키지 않거나 비교적 저온에서 열분해하기 때문에 소성로를 손상시키지 않는다. 원료물질은 볼밀(ball mill)을 이용해 상온에서 혼합할 수 있다. 최종 분말의 형상(morphology)은 혼합시의 볼밀 등을 이용하여 제어할 수 있다.

[0021] 목적하는 리튬 바나듐 산화물(LiV_3O_8)에서 Li과 V이 1 : 3의 비율이므로, 이러한 몰 비(molar ratio)에 맞게 상기 수산화리튬과 산화바나듐은 1 : 1.5의 비율로 혼합할 수 있고, 상기 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄은 1 : 3의 비율로 혼합할 수 있다.

[0022] 다음으로 혼합된 원료물질의 고체상 반응을 일으켜 리튬 바나듐 산화물을 합성한다(단계 S2).

[0023] 고체상 반응은 600 ℃ 이하의 불활성 가스 분위기에서 수행하도록 한다. 불활성 가스로는 아르곤(Ar)을 이용할 수 있다. 바람직한 실시예에서 도 2와 같은 수평로(tube furnace)를 이용하여 단계 S2를 진행할 수 있다.

[0024] 도 2는 본 발명에 따른 리튬 바나듐 산화물 제조방법에 이용될 수 있는 수평로의 모식도이다.

[0025] 고체상 반응에서 균일한 열을 가해주는 것이 중요하므로 도 2와 같은 수평로(10)에 혼합된 원료물질(20)에 장입하여 고체상 반응을 실시하도록 한다. 고체상 반응은 600 ℃ 이하의 불활성 가스 분위기에서 24 시간 동안 열을 가해 실시한다. 수평로(10) 안에 원료물질(20)을 장입할 때에는 알루미나 도가니와 같은 용기를 이용하여 반응 안정성을 높인다. 원료물질(20)이 산화물이기 때문에 산소 반응성이 크므로 급격한 반응을 막기 위하여 수평로(10)에 진공펌프(30)를 연결하여 Ar 가스(40)와 같은 불활성 가스가 공급되도록 하여 형성한 불활성 가스 분위기 하에서 고체상 반응을 실시한다.

[0026] 이와 같이 리튬 바나듐 산화물을 수평로를 이용하여 고체상 반응으로 합성하면 기존의 졸겔법, 수열합성법 등에 비하여 공정 단계가 간단하고 제어할 변수가 적어 대량 생산이 가능하다. 그리고, 불활성 가스 분위기에서의 안정적인 반응으로 인하여 기존의 방법보다 더욱 안정적인 전기 화학 특성을 보이는 리튬 바나듐 산화물을 제조할 수 있다.

[0027] 위와 같은 방법에 따라 제조한 리튬 바나듐 산화물은 양극 활물질로서 리튬 이차전지용 양극에 포함될 수 있다. 본 발명 방법에 따라 제조한 리튬 바나듐 산화물로부터 양극을 제조하여 리튬 이차전지를 구성한 예를 다음 도 3을 참조하여 설명한다.

[0028] 도 3은 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.

[0029] 도 3을 참조하면, 도시된 리튬 이차전지(100)는 음극(110), 양극(120) 및 분리판(130)을 포함한다. 리튬 이차전지(100)의 형태는 코인, 버튼, 시트, 원통형 및 각형 등 어느 것이라도 좋다.

[0030] 음극(110)은 집전체(112)와 리튬 분말(114)을 포함한다. 바람직한 실시예에서 집전체(112)로는 stainless steel(SUS Mesh)을 사용한다. 집전체(112)는 음극을 전기적으로 전지의 음극 단자(미도시)와 연결하는 역할을 한다. 리튬 분말(114)은 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질이다. 본 발명 실시예에서는 3852 mAh/g의 이론 용량을 가지는 벌크 리튬(bulk lithium)을 실리콘 오일에 녹여 교반하는 방법을 이용하여 제작한 리튬 분말을 이용한다. 리튬 분말(114)은 크기가 100nm ~ 40㎛일 수 있고, 리튬 분말(114) 사이의 공간으로 인해 음극(110)이 다공성 구조로 구현이 된다. 리튬 분말(114)의 크기가 100nm 미만인 경우에는 집전체(112)에 대한 리튬 분말(114)의 부착성이 감소하며, 전해질이 분말 사이사이로 충분히 스며들지 못해 반응에 필요한 유효면적이 감소하게 되어 바람직하지 않고, 40㎛를 초과하는 경우에는 역시 반응에 필요한 유효면적이 충분히 확보되지 않아 바람직하지 않다.

[0031] 리튬 금속을 음극 소재로 사용하는 이차전지의 경우, 충전 시에 리튬에 형성되는 덴드라이트의 성장으로 인해 전지의 수명과 안전성에 문제를 가지게 된다. 그러나 본 발명에서는 리튬 포일(Li foil) 전극을 사용하는 대신 리튬 분말을 전극으로 사용함으로서 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다.

[0032] 양극(120)은 집전체(122)와 리튬 바나듐 산화물(124)을 포함한다. 리튬 바나듐 산화물(124)은 본 발명에 따라 제조한 것으로, 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질이다. 또한 여기에 크롬을 코팅하여 그 전기화학 성능을 더욱 향상시킨 Chromium coated LiV_3O_8 형태로 이용할 수도 있다.

[0033] 양극(120)의 제작은 본 발명에 따라 제조한 리튬 바나듐 산화물(124)에 필요에 따라 도전체, 분산제, 바인더 등의 첨가 성분을 첨가해, 적당한 용매(물 또는 유기용매)에 의해 슬러리(slurry)화 내지는 페이스트(paste)화 한다. 이렇게 얻은 슬러리 또는 페이스트를 집전체(122)에 닥터 플레이드법 등을 이용해 도포 및 건조한 후, 압연롤 등으로 프레스하여 제조한다.

[0034] 상기 도전체는 케첸블랙(ketjenblack), 아세틸렌블랙, 및 슈퍼 P로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 바인더는 CMC(carboxy methyl cellulose)일 수 있다. 상기 리튬 바나듐 산화물(124)에 도전체 및 바인더를 더 포함하는 경우, 상기 리튬 바나듐 산화물(124), 도전체 및 바인더의 중량비는 80 : 15 : 5로 할 수 있다. 집전체(122)는 전술한 슬러리 또는 페이스트가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로, 알루미늄 또는 구리 등의 메쉬(mesh) 또는 호일(foil) 등이 있다. 실시예에서는 알루미늄 호일을 사용한다.

[0035] 분리판(separator, 130)은 음극(110)과 양극(120)을 분리하여 전극간 물리적인 접촉을 방지하고, 다공성 막의 형태로서 이온의 이동은 자유롭게 한다. 이러한 분리판(130)은 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 재질로 이루어진 단일 혹은 다중막이 될 수 있으며, 또한 미세다공성 필름, 부직포 등도 이용될 수 있다.

[0036] 이외에도 리튬 이차전지는 리튬 이온이 이동할 수 있게 해주는 전해질(미도시)과 상기 전해질을 저장하는 케이스(미도시)를 포함한다. 전해질은 비수성 유기 용매가 될 수 있으며, 여기에 리튬염이 포함될 수 있다. 비수성 유기 용매는 환상 또는 비환상 카보네이트, 지방족 카르복실산 에스테르 등이 단독 또는 2종 이상이 혼합되어 있는 것을 이용할 수 있다. 바람직한 실시예에서 상기 전해질은 GPE와 같은 젤-고분자이다. 젤-고분자는 리튬 분말을 사용하는 음극(110)의 덴드라이트 성장을 억제하고 전지 안정성을 높일 수 있다. 젤-고분자 전해질은 처음에는 액체 상태이므로 이를 음극(110)에 골고루 스며들도록 주입한 후 젤화 단계를 거치게 된다. 젤-고분자 전해질은 주입 상태에서는 기공이 존재하는 리튬 분말 전극에 깊숙이 스며들어 전극 표면뿐만 아니라, 내부의 리튬 분말도 전지 반응에 참여하도록 유도할 수 있으며, 젤화 후에는 분말을 단단히 감싸줌으로써 덴드라이트의

성장을 억제할 수 있다.

[0037] 이하 실험예를 설명함으로써 본 발명의 바람직한 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다.

[0038] 제1 실험예

[0039] 수산화리튬과 산화바나듐은 1 : 1.5의 비율로 상온에서 볼밀 혼합하였다. 볼밀 조건은 300 rpm으로 6hr 실시하였다. 이 때 용매는 에탄올(ethanol)을 사용하였다. 다음에, 도 2에 도시한 수평로(10)를 이용해 600 ℃의 Ar 가스 분위기에서 24 시간 고체상 반응을 수행하여 리튬 바나듐 산화물을 제조하였다.

[0040] 이 방법으로 제조된 리튬 바나듐 산화물과 카본 계열 도전체인 케첸블랙과 CMC 바인더를 질량비로 8 : 1.5 : 0.5로 하여 알루미늄 포일 위에 도포하여 양극을 제조하였다. 이 양극을 리튬 분말 음극과 조합하여 CR2032 코인 셀의 구조로 리튬 이차전지를 제작하였다. 비교예에 따른 리튬 이차전지는 고상 합성법이 아닌 방법으로 합성된 LVO를 사용하여 제작하였다.

[0041] 도 4의 (a)는 제1 실험예 방법으로 제조된 리튬 바나듐 산화물의 SEM 이미지이고 (b)는 XRD 분석 결과이다. 도 4의 (a)를 참조하면 리튬 바나듐 산화물은 길이 약 20 마이크론, 직경 약 4 마이크론의 막대 형상으로 제작되었다. 막대 형상의 종횡비는 5 : 1 정도이다. 이러한 종횡비를 가짐으로써 전해질과 양극의 접촉 면적이 증대되어 리튬 이온의 삽입과 탈리가 더욱 원활히 이루어진다. 도 4의 (b)를 JCPDS Card와 대조하여 분석하면 모든 메인 피크가 문헌상 LiV_3O_8와 일치하였으며 14 ㅀ 피크 (100)가 강한 피크 값을 보여준다.

[0042] 도 5는 본 발명 제1 실험예에 따른 리튬 이차전지와 비교예에 따른 리튬 이차전지의 방전 그래프이다.

[0043] 제1 실험예에 따른 리튬 이차전지(-●-)는 초기 용량 278 mAh/g이고 100 사이클 뒤의 용량이 238 mAh/g로서 대략 84%의 용량유지율을 보인다. 이는 기존에 사용하던 LVO(-■-)에 비해 60 mAh/g 가량 증가된 방전 용량이고 7% 가량 증가된 용량유지율이다. 이와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 용량과 용량유지율이 향상된다.

[0044] 제2 실험예

[0045] 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄은 1 : 3의 비율로 에탄올을 용매로 사용하여 상온에서 볼밀 혼합한 후 상온에서 에탄올을 제거시킨 후 도 2에 도시한 수평로(10)를 이용해 서서히 열을 가해 300 ~ 600 ℃의 Ar 가스 분위기에서 24 시간 고체상 반응을 수행하여 리튬 바나듐 산화물을 제조하였다. 볼밀 혼합 조건은 제1 실험예와 동일하고 리튬 이차전지 제작 과정도 제1 실험예와 동일하다.

[0046] 도 6은 수산화리튬과 메타바나듐산암모늄 혼합물에 대한 열 중량분석(TGA)의 결과 그래프이다.

[0047] 도 6을 참조하면, 137 ℃까지의 I 구간에서는 물과 NH_3가 총 2.5wt% 증발하고, 137 ℃에서 294 ℃의 II 구간에서 남은 물과 NH_3가 총 17 wt% 증발하는 것을 확인 할 수 있다. 294 ℃ 이후에는 Li-V-O system이 형성됨을 볼 수 있으며 현재 실시하는 열처리 온도 600 ℃ 이외에 300 ℃ 이상, 예컨대 400 ℃ - 500 ℃ 온도에서도 LiV_3O_8 합성이 가능함을 볼 수 있다.

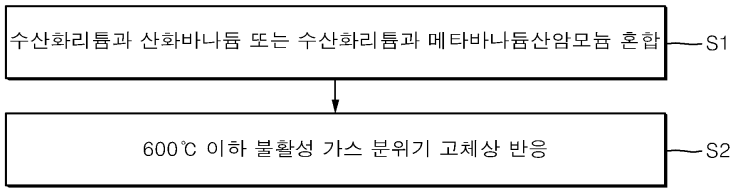
[0048] 도 7은 제2 실험예에 따라 반응 온도별로 제조한 리튬 바나듐 산화물의 SEM 분석 결과이다. 300 ℃, 400 ℃, 500 ℃, 600 ℃의 온도로 반응을 거쳤으며 각 반응 온도별 미세구조는 (A) 내지 (D)에 나타나 있다. 600 ℃로 온도가 높아짐에 따라 더 큰 결정 구조를 가지는 것으로 보인다.

[0049] 도 8은 제2 실험예에 따라 반응 온도별로 제조한 리튬 바나듐 산화물의 사이클 테스트 결과이다. 각각의 300 ℃, 400 ℃, 500 ℃, 600 ℃의 온도로 합성하여 제작한 리튬 바나듐 산화물을 양극으로 사용하였으며 대극으로는 리튬을 사용하였다. 400 ℃, 500 ℃로 제작된 양극이 가장 높은 초기 용량을 보이지만 용량 유지율은 600 ℃보다 낮으며 600 ℃로 합성한 양극이 초기용량 306 mAh/g의 용량을 가지고 85%의 용량유지율을 보이는 것으로 확인되었다.

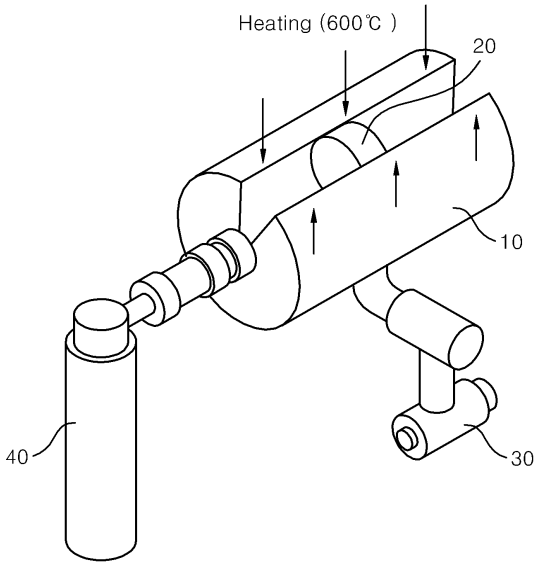
[0050] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

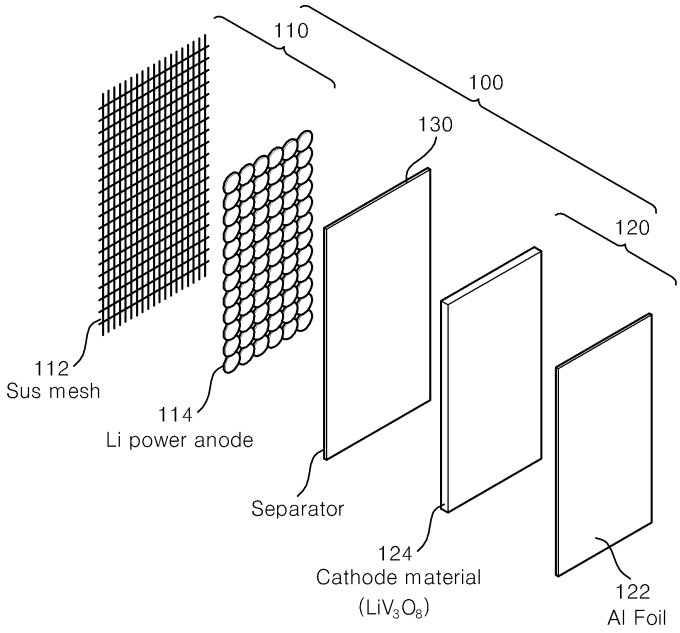
도면1



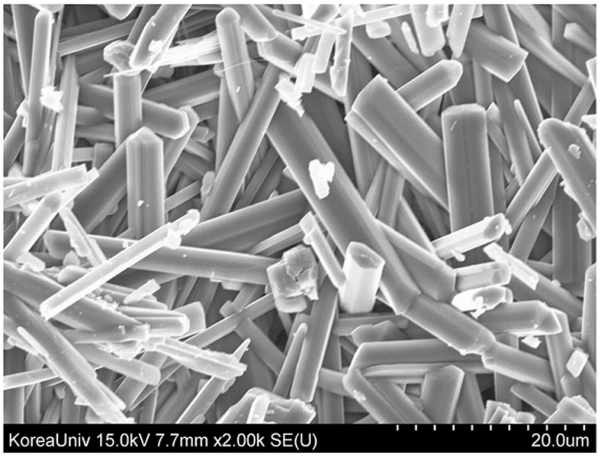
도면2



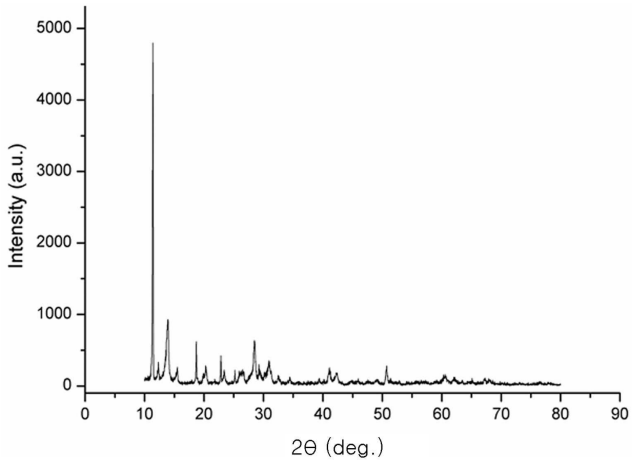
도면3



도면4

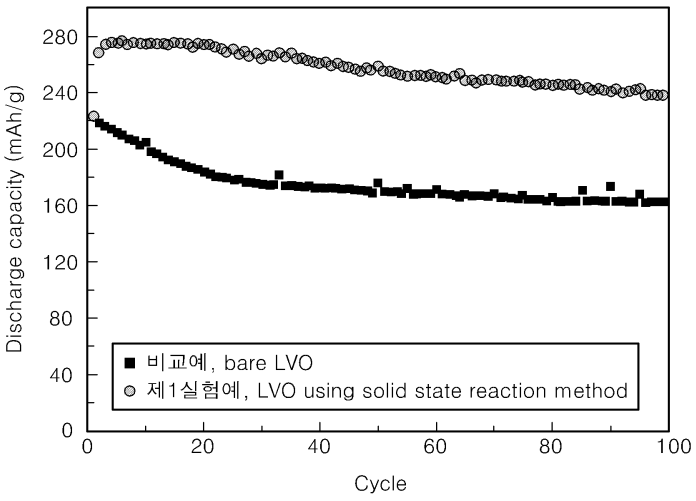

KoreaUniv 15.0kV 7.7mm x2.00k SE(U)
20.0um

(a)

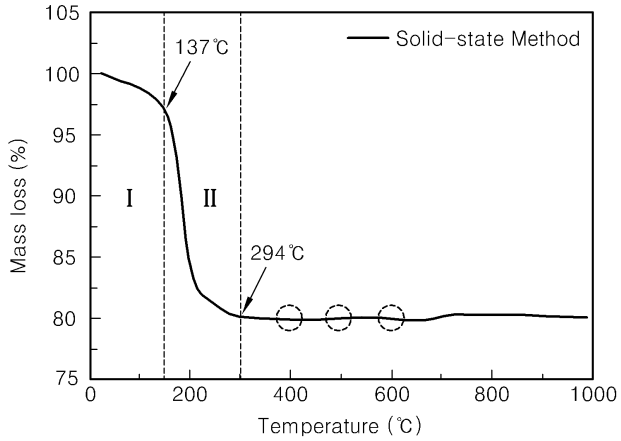

Intensity (a.u.)
2θ (deg.)
0
1000
2000
3000
4000
5000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

(b)

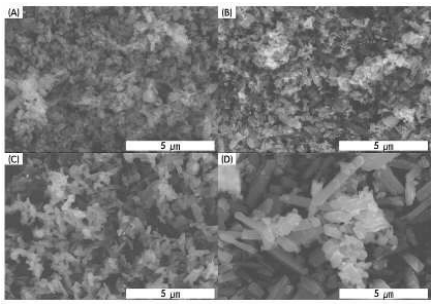
도면5


Discharge capacity (mAh/g)
Cycle
비교예, bare LVO
제1실험예, LVO using solid state reaction method
0
40
80
120
160
200
240
280
0
20
40
60
80
100

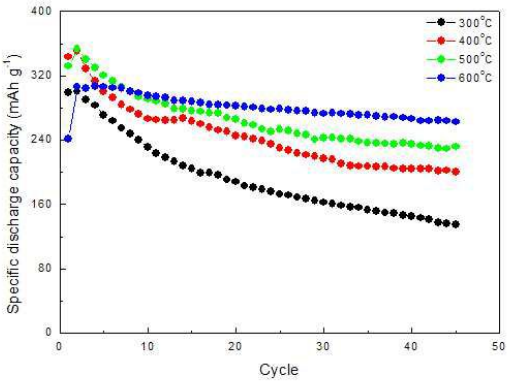
도면6


Solid-state Method
137℃
294℃
I
II
Mass loss (%)
Temperature (℃)
105
100
95
90
85
80
75
0
200
400
600
800
1000

도면7


(A)
(B)
(C)
(D)
5 μm

도면8


300℃
400℃
500℃
600℃
Specific discharge capacity (mAh g⁻¹)
Cycle
400
320
240
160
80
0
0
10
20
30
40
50