



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0113800  
(43) 공개일자 2013년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0036290  
(22) 출원일자 2012년04월06일  
심사청구일자 2012년04월06일  
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인  
울산대학교 산학협력단  
울산 남구 무거2동 산29  
(72) 발명자  
오은석  
울산광역시 남구 무거동 웰츠타워 101동 601호  
정동원  
경상북도 군위군 의흥면 연계리 351  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김중선

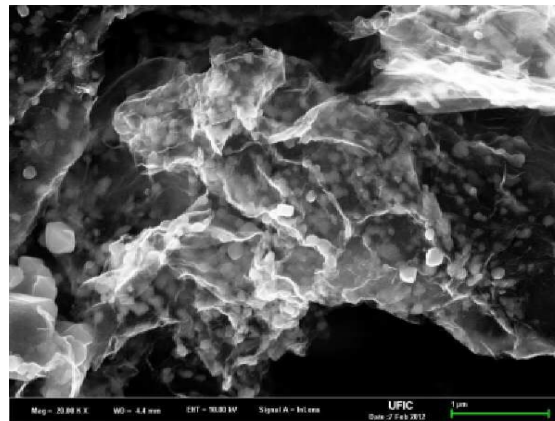
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극활물질로서 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 칼륨이 함유되어 있고, 우스타이트형(w)인 FeO 나노입자와 그래핀의 복합체에 관한 것으로서, 고용량의 FeO 나노입자가 그래핀에 의해 균일하게 분산되고 우수한 전기전도도를 발휘할 수 있으므로, 전지의 급속 충/방전이 가능하고, 용량 증가를 이룰 수 있으며, 우수한 사이클 안정성을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1b



(72) 발명자

**정재훈**

경상남도 창원시 진해구 이동 334-1 대풍빌리지 404호

**한상욱**

부산광역시 해운대구 재송동 명류아파트 102호

**공병선**

경기도 용인시 기흥구 중동 초당마을현진에버빌아파트 5204-802

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345156527

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 그린에너지 저장용 리튬이차전지의 친환경 수분산 바인더 개발

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.30 ~ 2012.09.29

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

칼륨이 함유되어 있고, 우스타이트형(w)인 FeO 나노입자와 그래핀의 복합체인, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀 표면에 다수의 FeO 나노입자가 분산된 형태인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 칼륨의 함유량은 0.1 내지 15 wt% 인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 FeO 나노입자는 5 nm 내지 100 nm의 입자크기를 갖는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그래핀은 단일 또는 다층 시트이고, 시트 수가 1 내지 10 인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 FeO 나노입자와 그래핀 복합체의 크기는 100 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합체에서 FeO 나노입자 : 그래핀의 혼합비(wt%)는 20 내지 90 : 80 내지 10 인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

리튬 이온을 흡장 방출할 수 있는 리튬 이차전지용 음극활물질인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

### 청구항 9

헤마타이트형(hematite)인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자-그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및

상기  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자-그래핀 복합체에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 칼륨이 함유된 우스타이트형인 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 제조하는 단계;

를 포함하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

### 청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체, 상기 복합체의 제조방법 및 상기 복합체를 음극활물질로서 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 전기자동차의 상용화에 대한 관심이 높아짐에 따라 고용량 리튬 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있다. 이에 체적 당 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있고 급속 충/방전이 가능한 음극활물질에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0003] 상용화되어 있는 리튬 이차전지는 안정성, 가격, 수명 등에서 장점이 있는 그래파이트와 같은 탄소계 소재를 음극활물질로 사용하고 있다. 그러나 탄소계 음극활물질의 이론 최대 용량은 372 mAh/g (844 mAh/cc)으로 용량증대가 어려워 고용량이 요구되는 전기자동차용 리튬 이차전지의 음극활물질로 이용되기에는 한계를 가지고 있다.

[0004] 이와 관련하여 최근, 높은 이론용량의 실리콘 (Si), 주석 (Sn), 전이금속 산화물 (Fe, Co, Cu, Mo, Ti 등) 등을 고용량 음극에 사용하는 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 이들 고용량 활물질은 공통적으로 충/방전 과정 동안 전극의 극심한 부피 발생을 야기시킨다는 문제가 있다. 이는 충/방전 과정에서 리튬이온이 음극에서 반응함에 따라 음극이 부피팽창 및 수축을 반복하게 되면서 전극 내부에 균열이 발생하는 것이다. 이 현상은 활물질과 구리 집전체 사이의 물리적 탈리로 전기 저항을 증가시키기 때문에 초기의 높은 용량은 급격히 손실되고 사이클 효율도 감소된다.

[0005] 최근에는 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> 등과 같이 금속화합물이면서도 그래파이트와 같은 층간 결정구조를 가지는 활물질을 사용하는 연구가 보고되고 있다. 이들 물질은 그래파이트의 층간거리 (약 3.354 Å) 보다 큰 결정 면간거리를 가지기 때문에 그래파이트 보다 많은 수의 리튬이온을 수용할 수 있다. 그러나 그래파이트에 버금가는 안정성과 충/방전 특성을 보이지만 몰리브덴과 텅스텐이라는 고가의 소재를 사용하기 때문에 가격 경쟁력에 문제가 있어 보인다.

[0006] 따라서, 기존에 연구되고 있는 고용량 음극활물질 소재들이 가지는 이러한 문제점들을 해결하여 보다 우수한 충방전 특성 및 가격 경쟁력이 있는 음극활물질의 개발이 필요한 실정이다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국특허번호 제 10-1037766호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 고용량이고 우수한 충방전 특성 및 가격 경쟁력이 있는 음극활물질인 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 음극활물질로서 이용한 리튬이차전지를 제공하는데 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 칼륨이 함유되어 있는, 우스타이트형(w) FeO 나노입자와 그래핀의 복합체를 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합체는 그래핀 표면에 다수의 FeO 나노입자가 분산된 형태일 수 있다. 이에 따라 FeO 나노입자가 응집되지 않고 균일하게 분산될 수 있다.
- [0013] 일 예에 있어서, 상기 복합체 내에 함유되는 칼륨은 0.1 내지 15 wt% 일 수 있다.
- [0014] 일 예에 있어서, 상기 FeO 나노입자는 5 nm 내지 100 nm의 입자크기를 가질 수 있다.
- [0015] 일 예에 있어서, 상기 그래핀은 단일 또는 다층 시트일 수 있으며, 시트 수가 1 내지 10 층일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 시트수가 3층 이하이고 크기가 5  $\mu\text{m}$  이하인 그래핀을 이용하였다.
- [0016] 일 예에 있어서, 상기 FeO 나노입자와 그래핀 복합체의 크기는 특별히 제한되지 않으며 사용된 그래핀의 크기와 대략 일치하는바, 바람직하게는 100 nm 내지 10  $\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [0017] 일 예에 있어서, 상기 복합체에서 FeO 나노입자 : 그래핀의 혼합비(wt%)는 20 내지 90 : 80 내지 10 일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 FeO 나노입자와 그래핀의 복합체는 리튬 이온을 흡장 방출할 수 있는 리튬 이차전지용 음극활물질로 이용될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 측면에 의하면 헤마타이트형(hematite)인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자-그래핀 복합체를 제조하는 단계, 및 상기  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자-그래핀 복합체에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 칼륨이 함유된 우스타이트형인 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면 칼륨이 함유된 우스타이트형인 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 음극활물질로서 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체는 고용량의 FeO 나노입자가 그래핀에 의해 균일하게 분산되고 우수한 전기전도도를 발휘할 수 있다. 따라서, 이를 이차전지의 음극활물질로 사용하면 전지의 급속 충/방전이 가능하고, 용량 증가를 이룰 수 있으며, 우수한 사이클 안정성을 구현할 수 있다. 또한 산화철과 그래핀은 자원이 풍부하고 독성이 낮으며 저렴한 재료로서 가격경쟁력이 우수하다는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1a 내지 1c는 실험예 1에 따른 SEM 이미지이다(도1a는 합성예 1의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체, 도 1b는 실시예 1의 샘플 FeO-a, 도 1c는 실시예 2의 샘플 FeO-b임) ;
- 도 2a 내지 2c는 실험예 2에 따른 TEM 이미지이다(도2a는 합성예 1의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체, 도 2b는 실시예 1의 샘플 FeO-a, 도 2c는 실시예 2의 샘플 FeO-b임);
- 도 3a 및 3b는 실험예 3에 따른 EDS 분석 결과이다(도3a는 실시예 1의 샘플 FeO-a, 도 3b는 실시예 2의 실시예 2의 샘플 FeO-b임);
- 도 4는 실험예 4에 따른 X-선 회절 측정 결과이다;
- 도 5는 실험예 5에 따른 열중량분석(TGA) 결과이다;
- 도 6은 실험예 6에 따른 C-rate에 의한 용량특성도 평가 결과이다;
- 도 7은 비교실험예 1에 따른 C-rate에 의한 용량특성도 평가 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재

되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.

- [0024] 용어 "약"이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 25, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.
- [0025] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성 요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0027] 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체
- [0028] 본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 칼륨이 함유되어 있고, 우스타이트형(w) FeO 나노입자와 그래핀의 복합체를 제공한다.
- [0029] 본 발명의 복합체를 구성하는 일 성분은 우스타이트(w) 결정형의 산화제일철(FeO) 나노입자이다. 산화철은 자원이 풍부하고 독성이 낮으며 저렴한 재료로서 최근 산화철을 나노사이즈화 함으로써 충방전이 가능하다고 알려졌다. 그러나 산화철은 내재적으로 낮은 전기 전도도를 가지며, 사이클이 반복되는 동안 응집으로 인하여 급속한 용량 감소를 나타낸다는 한계를 나타낸다고 알려져 있다.
- [0030] 본 발명에서는 산화철 중에서도 특히 FeO를 이용하고 있으나, 이에 대한 음극활물질 연구결과는 [P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J-M. Tarascon, Nature, 407 (2000) 496]논문에서 약 1170 mAh/g의 초기용량을 보인 이후, 거의 수행되고 있지 않다. 그리고 FeO는 이론적으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 에 비해 낮은 용량을 나타내는 것으로 알려져 있지만 아직까지 연구가 미흡한 실정이다.
- [0031] 본 발명은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자에 칼륨을 첨가하여 d-spacing이 증가한 칼륨을 함유한 FeO 나노입자를 제조하였다.
- [0032] 본 발명의 우스타이트(W)형 FeO는 암염(NaCl)결정구조를 가지고 있지만, Fe 사이트는 많은 공극(vacancy)을 가지고 있는 비-화학양론적 화합물(non-stoichiometric compound)의 형태이다. 이에, 리튬 이온의 삽입 사이트가 증가되고, 리튬 이온의 삽입에 의한 FeO의 부피 팽창이 감소될 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 고용량이고 리튬의 삽입과 탈리를 용이하게 하여 특히 고용에서 사이클 안정성이 우수한 장점이 있다.
- [0033] 본 발명에서는 FeO 나노입자가 그래핀과 복합체를 형성하고 있어서 FeO 나노입자의 응집 및 부피팽창이 방지될 수 있다. 또한, 그래핀의 우수한 전기전도도를 활용할 수 있으므로 산화철 나노입자만의 전극과 비교하여 우수한 전지특성을 나타낼 수 있다. 나아가, 복합체를 형성함으로써 FeO 나노입자가 산화되는 것이 방지될 수 있다. 즉, 철은 일반적으로  $\text{Fe}^{2+}$ 보다  $\text{Fe}^{3+}$ 인 상태가 더 안정하기 때문에 쉽게 산화되는 특성을 갖는데, 철 이온을 환원시키는 역할을 하는 그래핀이 철과 복합체를 형성하고 있어서, FeO로 유지될 수 있다.
- [0034] 상기 복합체의 또 다른 성분인 그래핀(graphene)은 탄소 원자가 육각형 그물코 모양으로 배열된 시트 형태의 구조를 가지고 있으며, 높은 전기전도성을 갖고 있다. 그래핀은 평면 형태의 2차원적 구조를 갖기 때문에 평면 내에서 2차원 방향으로 전기전도성 및 열전도성을 갖는 것이 특징이다. 종래 음극활물질로서 주로 이용되어 오던 흑연에 비해 전기전도도가 더 우수하고,  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$  이상의 큰 표면적을 지니고 있으며 화학적으로도 안정하기 때문에 음극재로 각광을 받고 있다.
- [0035] 본 발명에서는 이와 같이 도전성이 우수한 그래핀을 복합체의 일 성분으로 하고 있어서 별도의 도전재를 첨가하지 않아도 우수한 전도성을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다. 또한 리튬 이온의 이동속도가 높아 C-rate 특성이 우수하고 고속 충방전이 가능하다. 다만 도전재를 첨가하는 것을 제한하지 않는다.
- [0036] 상기 복합체 내에서 FeO 나노입자와 그래핀은 상호 물리적 또는 화학적으로 결합되거나 정전기적 결합을 이룰 수 있다. 하나의 바람직한 예에서, 상기 그래핀 표면에 FeO 나노입자가 분산된 형태일 수 있다. FeO 나노입자가 화학적으로 안정한 지지체 역할을 하는 그래핀 표면에 고르게 분산되어 있어서 FeO 나노입자의 응집이 방지될 수 있다. 또한 그래핀과의 사이 공극을 충방전시 완충 공간으로 활용이 가능하여 리튬 이온의 삽입에 의해 증대되는 FeO의 부피 팽창에 대응할 수 있다.

- [0037] 본 발명에 따른 복합체는 칼륨을 함유하는 것을 일 특징으로 한다. 상기 칼륨은 원자 또는 이온 형태일 수 있으며, 예를 들어, FeO 우스타이트 결정입자에서 철 원자 위치에 치환 또는 도핑되거나 그래핀의 층간에 삽입될 수도 있다. 또한, 복합체 내에 불순물의 형태로 포함될 수도 있다.
- [0038] 상기 칼륨의 함유량은 특별히 제한되지 않으며 FeO의 우스타이트 결정구조를 유지할 수 있는 정도가 바람직하며, 구체적으로 0.1 내지 15 wt% 일 수 있다. 다른 측면에서 칼륨의 함유량은 0.1 내지 40 at%, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 10 at% 정도일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 복합체에서 FeO 나노입자는 입자상과 입경이 균일하고 결정성이 우수한 것이 바람직하며, 전지 특성은 산화철의 입경과 상관이 있으며 크기가 미세할수록 향상된다고 알려져 있다. FeO의 입경이 너무 크면 전지특성이 저하되고 방전용량이 낮아지는 문제가 있고, 반대로 입자크기가 너무 작으면 SEI 생성 증가에 의한 비가역적 용량손실이 문제가 된다. 이에, 입자크기가 5 nm 내지 100 nm인 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 그래핀은 특별히 제한되지 않으며 단결정 그래핀, 다결정 그래핀, 비정질 그래핀을 포함하고, 단일 또는 다층 시트형태일 수 있다. 바람직한 그래핀의 층 수는 1 내지 10 층일 수 있다. 그래핀이 응집되거나 bulk 탄소를 형성한다면 전도도가 다소 제한될 것으로 예측된다.
- [0041] 본 발명에 따른 복합체는 크기가 클수록 고온 특성 등 구조적 안정성이 우수하지만 전지 내에서 전해액과 반응하는 표면적이 감소함으로써 레이트 특성이 나빠지므로 바람직하게는 100 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 내지 5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0042] 상기 복합체 내에서 FeO : 그래핀의 혼합비(wt%)는 20 내지 90 : 80 내지 10 바람직하게는 70 내지 80 : 30 내지 20 일 수 있다. 상기 FeO 나노입자의 비율이 높을수록 전지용량이 증가하지만 지나치게 높으면 응집이 발생할 수 있기 때문에 70 내지 80(wt%) 정도로 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 그래핀의 양은 바람직하게는 20 ~ 30 wt%이다. 그래핀의 양이 너무 많으면 전극밀도 또는 도포성을 저하시키는 원인이 된다. 반대로, 10 wt% 미만이면 산화철 FeO의 분산 효과 및 음극의 도전성을 유지하는 효과가 불충분하고 사이클 수명도 열화될 수 있다. FeO 나노입자 및 그래핀의 양을 상기 특정 범위내로 조절하는 것은 제조공정에서 상응하는 비율로 첨가함으로써 행할 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 FeO 나노입자-그래핀 복합체는 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있어서 리튬 이차전지용 음극활물질로 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0044] FeO-그래핀 복합체의 제조방법
- [0045] 또한, 본 발명은 하기 단계들을 포함하는 FeO-그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0046] 1) 헤마타이트형(hematite)인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자-그래핀 복합체를 제조하는 단계
- [0047] 2) 상기  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자-그래핀 복합체에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 칼륨이 함유된 우스타이트형인 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 제조하는 단계
- [0048] 상기 단계1)에서 철 전구체 화합물과 그래핀 분산액을 알칼리 용액 중에서 반응시킨 후 열처리하여 제조될 수 있다. 상기 열처리는 산소 또는 공기 분위기에서 수행되는 것이 바람직하며 온도는 350 내지 450° C 일 수 있고, 상기 범위를 벗어나는 경우 균일한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되지 않는 문제가 있다.
- [0049] 상기  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite, 헤마타이트) 나노입자는 철을 함유하는 화합물 전구체를 이용하여 제조할 수 있으며, 예를 들어  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  등의 금속염을 들 수 있다. 또한, 균일한 크기의 결정성을 갖는 산화철 나노입자를 제조하기 위한 방법으로는, 예를 들어, 졸-겔 방법(sol-gel method), 수열 방법(hydrothermal method), 마이크로웨이브 열수 방법(microwave hydrothermal method) 또는 계면 활성제를 첨가 하는 방법 등 다양한 방법이 시도되고 있고, 최근에는 유기용매 상에서 산화철 나노 입자를 제조하는 방법들도 개발되고 있다.
- [0050] 또한, 상기 그래핀의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며 예를 들어, 산화그래핀을 얻은 후 용매에 분산시키고 환원시켜 얻을 수 있다. 산화그래핀을 제조하는 방법은 예를 들어 스타우텐마이어법(Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Ber Dtsch Chem Ges 1898, 31, 1481-99), 험머스법(William S.

Hummers Jr., Richard E. Offeman, Preparation of graphite oxide, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80 (6), p 1339), 브로디법(Brodie BC, Sur le poids atomique du graphie, Ann Chim Phys 1860, 59 466-72) 등이 공지되어 있고, 상기 공지기술들은 인용에 의해 본 명세서에 통합된다.

- [0051] 산화그래핀 분산액은 산화그래핀을 용매를 첨가하고 초음파 처리(sonication)하여 산화그래핀을 용매에 분산시키고 산화되지 않은 그래파이트를 원심분리하여 제조할 수 있다. 이때 이용되는 용매의 예로서, 사용되는 수지의 종류에 따라 DIW(deionized water), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 1-프로판올(1-propanol), DMSO(dimethyl sulfoxide), 피리미딘(pyridine), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), DMF(N,N-dimethylformamide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), THF(tetrahydrofuran)를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 또한, 산화그래핀을 환원시키는 공정은 문헌 Carbon 2007, 45, 1558, Nano Letter 2007, 7, 1888 등에 공지되어 있으며, 인용에 의해 상기 공지기술들은 본 명세서에 통합된다. 이때 사용되는 환원제로서는 일반적으로 환원제로 이용되는 환원제를 제한없이 사용할 수 있고, 예를 들면  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , TBAB, 에틸렌글리콜, 폴리 에틸렌글리콜, Na 등이 사용된다.
- [0053] 상기 단계2)에서는 수산화칼륨 처리를 통해 헤마타이트형의 산화철을 우스타이트형 산화철로 환원시킨다. 이때, 상기 수산화칼륨(KOH)은 FeO의 결정 구조를 유지할 수 있을 정도로 포함되면 족하다. 구체적인 예에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자-그래핀 복합체에 수산화칼륨(KOH)을 넣고 초음파분산처리한 후 질소분위기에서 열처리를 수행함으로써 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 얻을 수 있다. 상기 열처리는 불활성 분위기에서 수행되는 것이 바람직하며 온도는 500 내지 600° C일 수 있고, 상기 범위를 벗어나는 경우  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 생성되는 문제가 있다.
- [0054] 리튬 이차전지
- [0055] 본 발명은 또한 상술한 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 음극활물질로서 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명의 이차전지는 상기 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 음극활물질로 사용하여 제조한 음극을 포함하여 당 기술 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고 전해액을 투입하여 제조할 수 있다. 이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬이온 폴리머 이차전지 등을 포함한다.
- [0056] 상기 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 음극활물질로 하는 음극은 공지의 전극 제조방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 전극활물질을 바인더와 용매, 필요에 따라 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 음극 및 양극을 제조할 수 있다. 전극활물질에 대하여 바인더는 1~10 중량비로, 도전재는 1~30 중량비로 적절히 사용할 수 있다.
- [0057] 사용 가능한 바인더의 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 등이 있다.
- [0058] 도전재로는 일반적으로 카본블랙(carbon black)을 사용할 수 있고, 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열(셰브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 볼칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 카본 수퍼-P(엠엠엠(MMM)사 제품)등이 있다.
- [0059] 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 전극활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0060] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 전극활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로, 알루미늄, 구리, 금, 니켈 혹은 알루미늄 합금 혹은 이들의 조합에 의해서 제조되는 메쉬(mesh), 호일(foil)등이 있다.
- [0061] 경우에 따라 공지의 음극 활물질과 본 발명에 따른 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0062] 공지의 음극 활물질로는 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소;  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq$

1),  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금;  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , and  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.

[0063] 한편, 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a+b+c=1$ ),  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0 < a < 2$ ,  $0 < b < 2$ ,  $0 < c < 2$ ,  $a+b+c=2$ ),  $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$  ( $0 < z < 2$ ),  $\text{LiCoP}_2\text{O}_4$  및  $\text{LiFeP}_2\text{O}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[0064] 전해액은 비수 용매와 전해질 염을 포함할 수 있다.

[0065] 비수 용매는 통상 비수 전해액용 비수 용매로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않으며, 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르, 또는 케톤을 사용할 수 있다.

[0066] 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 있고, 상기 선형 카보네이트의 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 및 메틸 프로필 카보네이트(MPC) 등이 있다. 상기 락톤의 예로는 감마부티로 락톤(GBL)이 있으며, 상기 에테르의 예로는 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등이 있다. 또한 상기 에스테르의 예로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트 등이 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤이 있다. 이들 비수 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0067] 전해질 염은 통상 비수 전해액용 전해질 염으로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않는다. 전해질 염의 비제한적인 예는 A+B-와 같은 구조의 염으로서, A는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B-는  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이다. 특히, 리튬 염이 바람직하다. 이들 전해질 염은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0068] 본 발명의 이차전지는 분리막을 포함할 수 있다. 사용 가능한 분리막은 특별한 제한이 없으나, 다공성 분리막을 사용하는 것이 바람직하며, 비제한적인 예로는 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 또는 폴리올레핀계 다공성 분리막 등이 있다.

[0069] 본 발명의 이차전지는 외형에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0070] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0071] {실시예}

[0072] [합성예 1] 산화제이철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )-그래핀 복합체의 제조

[0073] 그래핀(Angstrom materials, N002-PDR)은 4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 4 M  $\text{HNO}_3$ 의 1:1 (vol%) 혼합액에서 4시간 동안 산처리된 후, 세척하고 건조하였다. 그리고 두 개의 비이커에 각각 0.2 g의 그래핀을 350ml의 에틸렌글리콜에 넣고 초음파 분산처리를 실시하였다. 각각의 비이커에 금속전구체로 사용된  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (알드리치사) 4.915 g을 녹인 40 ml의 에틸렌글리콜을 추가하였으며 이후, 교반하면서  $120^\circ \text{C}$ 까지 승온하였다. 그리고 1몰의 수산화나트륨 용액을 사용하여 산도(pH)를 약 10으로 조정하고  $120^\circ \text{C}$ 에서 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 합성 후 상기 용액은 물과 에탄올을 사용하여 세척하고  $60^\circ \text{C}$ 의 건조로에서 건조하였다. 그리고 두 비이커의 결과물을 합친 후,

공기분위기의 400° C 가열로에서 5시간 동안 열처리를 통해서 나노크기의 산화제일철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )-그래핀 복합체를 합성하였다.

[실시예 1] 칼륨 포함된 산화제일철( $\text{FeO}$ )-그래핀 복합체의 제조

합성에 1에서 제조된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체를  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀:  $\text{KOH}$ =0.28 g: 0.134 g이 되도록 수산화칼륨(30%  $\text{KOH}$ )를 넣은 후 10분 동안 초음파 분산 처리를 한 다음 80° C에서 건조한 후 600° C의 질소 분위기에서 5시간 열처리하여 칼륨 포함된 산화제일철( $\text{FeO}$ )-그래핀 복합체(샘플: 'FeO-a'로 약칭함)를 제조하였다.

[실시예 2] 칼륨 포함된 산화제일철( $\text{FeO}$ )-그래핀 복합체의 제조

상기 실시예 1에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀:  $\text{KOH}$ =0.28 g: 0.268 g 이 되도록 수산화칼륨을 넣었다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 칼륨 포함된 산화제일철( $\text{FeO}$ )-그래핀 복합체(샘플: 'FeO-b'로 약칭함)를 제조하였다.

[실험예 1]

상기 합성에 1에서 제조된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체 및 실시예 1 내지 2에 따라 제조된 칼륨 포함된  $\text{FeO}$ -그래핀 복합체를 SEM으로 관찰하였으며 도 1a 내지 도 1c에 나타내었다.

이들 도면을 참조하면 그래핀의 표면에 나노 사이즈의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  입자(도1a 참조) 또는  $\text{FeO}$  입자(도 1b, 1c 참조)가 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[실험예 2] TEM 사진

상기 합성에 1에서 제조된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체 및 실시예 1 내지 2에 따라 제조된 칼륨 포함된  $\text{FeO}$ -그래핀 복합체를 TEM으로 관찰하였으며 도 2a 내지 c에 나타내었다.

먼저  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체를 나타내는 도 2a를 참조하면, 그래핀의 표면에 분산된 철산화물( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 d-spacing은 0.37 nm이다. 이와 비교하여, 칼륨 포함된  $\text{FeO}$ -그래핀 복합체를 나타내는 도2b 및 2c를 참조하면, 칼륨 처리를 통해 결정 상변태가 일어나 우스타이트(wustite) 결정형을 갖는  $\text{FeO}$ 의 d-spacing이 증가하였다.

[실험예 3] EDS 분석

상기 실시예 1 내지 2에 따라 제조된 칼륨 포함된  $\text{FeO}$ -그래핀 복합체를 EDS 분석하였으며 도 3a-b 및 하기 표 1 내지 표 2에 나타내었다. 그 결과 각각의 복합체에 약 8 wt%, 약 4 at%의 칼륨을 포함하는 것으로 나타났다.

## 표 1

[실시예 1의  $\text{FeO}$ -그래핀 복합체]

| Element | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|
| CK      | 43.17 | 66.88 |
| OK      | 15.66 | 18.22 |
| KK      | 8.32  | 3.96  |
| FeK     | 32.85 | 1.95  |

## 표 2

[0087] [실시예 2의 FeO-그래핀 복합체]

| Element | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|
| CK      | 41.92 | 67.93 |
| OK      | 12.32 | 14.99 |
| KK      | 7.55  | 3.76  |
| FeK     | 38.21 | 13.32 |

[0088] [실험예 4] X-선 회절 측정

[0089] 상기 합성에 1에서 제조된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체 및 실시예 1 내지 2에 따라 제조된 칼륨 포함된 FeO-그래핀 복합체를 X-선 회절 장치로 분석하였으며 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0090] 합성에 1의 칼륨 처리하기 전의 철산화물-그래핀 복합체에서 철 산화물은 hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 rhomb-centered rhombohedral 결정, R $\bar{3}$ c 공간군 구조를 나타냈으며 Scherrer 공식으로 계산한 입자의 평균크기는 83 nm 이었다.

[0091] 실시예 1의 칼륨 포함된 철산화물-그래핀 (샘플: FeO-a)에서 나노입자는 w(FeO)의 face-centered cubic 결정, Fm $\bar{3}$ m 공간군 구조를 나타냈으며 평균입자 크기는 약 31 nm 이었다. 그리고 실시예 2의 FeO-b 샘플에서도 나노입자는 w(FeO)의 결정구조를 나타냈으며 평균입자 크기는 약 30 nm 이었다.

[0092] 실시예 1과 2의 FeO-a, FeO-b 두 샘플에서 칼륨의 양은 다르지만 동일한 FeO 결정구조를 가지는 나노 입자가 생성되는 것으로 보아, KOH는 일정한 양론비로만  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 반응하는 것으로 생각된다. 그리고 EDS에서 확인된 칼륨 성분은 그래핀에 포함되었거나 또는 나노입자에 일부 치환될 수 있지만 FeO의 결정구조를 변화시킬 정도의 양은 아닌 것으로 판단된다.

[0093] [실험예 5] 칼륨-철 산화물 중량 측정

[0094] 상기 방법에 따라 제조된 칼륨 포함된 철산화물-그래핀 복합체의 중량은 열중량분석기 (TGA)를 사용하여 측정하였으며 도 5에 나타내었다. 중간 및 최종 생성물의 중량은 수분을 제외한 결과치로 계산하였다.

[0095]  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 은 약 67.9 wt%이었고 칼륨 포함된 철산화물-그래핀 복합체인 FeO-a에서 FeO 나노입자의 중량은 약 82.6 wt%로 확인되었다. 그리고 FeO-b에서 FeO 나노입자의 중량은 약 80.7 wt%로 확인되었다.

[0096] [실험예 6] 리튬이차전지의 성능

[0097] 합성에 1의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체 음극활물질과 실시예 1-2에서 제조된 칼륨 포함된 FeO-그래핀 복합체 음극활물질을 각각 super P 도전재, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 30 : 50 : 20 중량비로 N-메틸 피롤리돈 용매 중에 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15  $\mu\text{m}$  두께의 구리 박판에 코팅하고 건조 후 롤프레스하여 음극을 제조하였다.

[0098] 상기 음극과 리튬 양극, 폴리에틸렌 세퍼레이터, 전해액을 사용하여 아르곤 충전 글로브 박스에서 코인형 반쪽 전지(CR2016)를 조립하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트가 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합된 용액에 1 몰 농도로 녹인  $\text{LiPF}_6$  (파낙스이텍 사)를 사용하였다.

[0099] 상기 방법으로 제조된 반쪽 전지를 100 mA/g으로 5 mV에서 충/방전을 실시하였다. 그리고 각각의 C-rate에 의한 용량특성도 평가하였으며 도 6에 나타내었다.

[0100] 그 결과, 칼륨 포함된 철 산화물-그래핀 음극활물질은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -그래핀 복합체 보다 우수한 성능을 나타내었다. 특히, FeO-b 샘플을 사용한 전극은 100 mA/g의 전류밀도에서 1744 mAh/g의 방전용량과 사이클 안정성을 보였다. FeO-b 샘플의 구체적인 C-rate 성능은 다음과 같다. 500 mA/g, 1000 mA/g, 2000 mA/g, 5000 mA/g의 전류밀도에서 각각 1082 mAh/g, 988 mAh/g, 909 mAh/g, 802 mAh/g의 우수한 용량 및 사이클 안정성을 보였다.

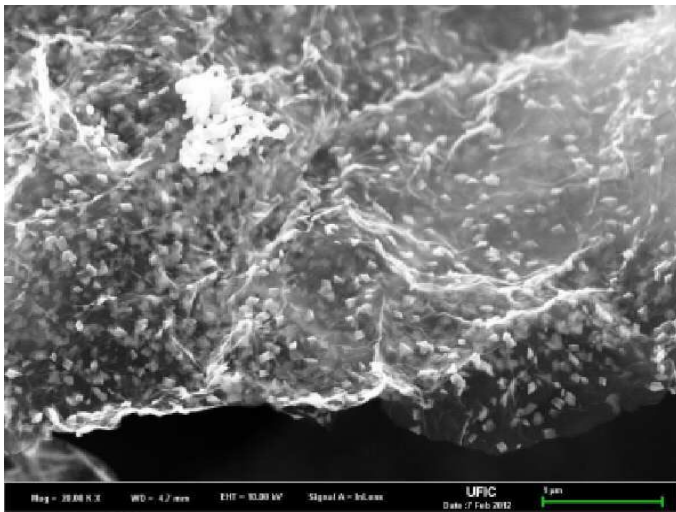
[0101] [비교실험예 1]

[0102] 비교예로서 상용 그래파이트 (Sodiff Co.) 85wt%, 도전재5 wt%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 10 wt%를 사용하여 상기 전극과 동일한 방법으로 제조하였다. C-rate에 의한 용량특성도 평가하였으며 그 결과를 도 7에 나타내었다. 0.1C로 2회 충/방전 후, 0.5C 충/방전하였으며 50 사이클에서 338 mAh/g의 방전용량을 보였다.

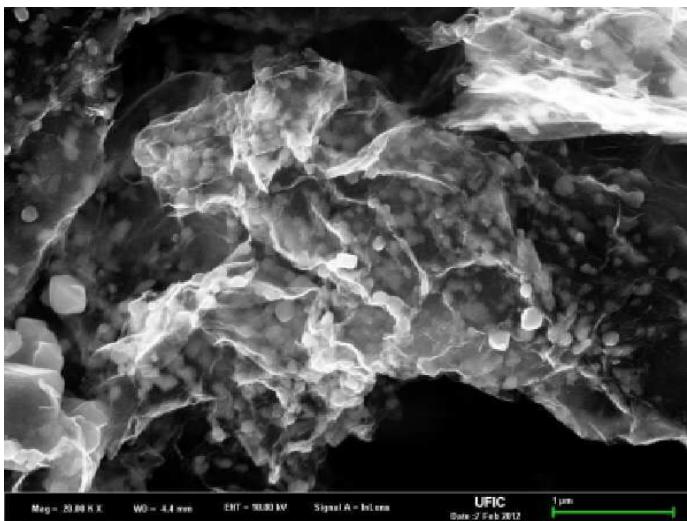
[0103] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

## 도면

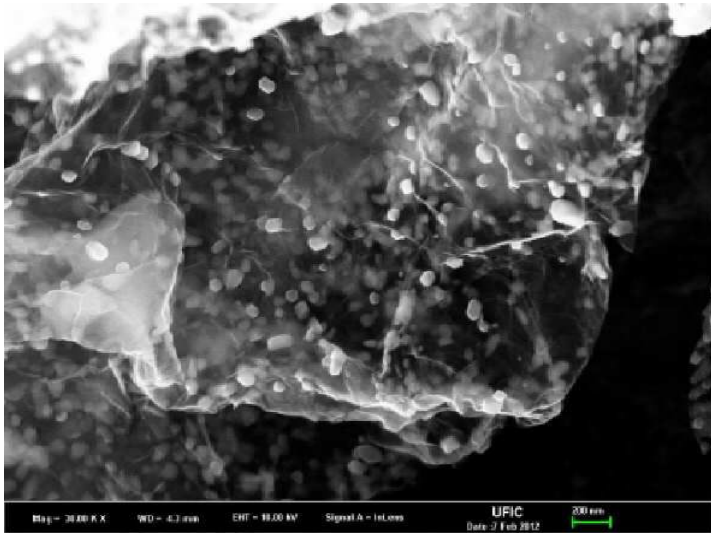
도면1a



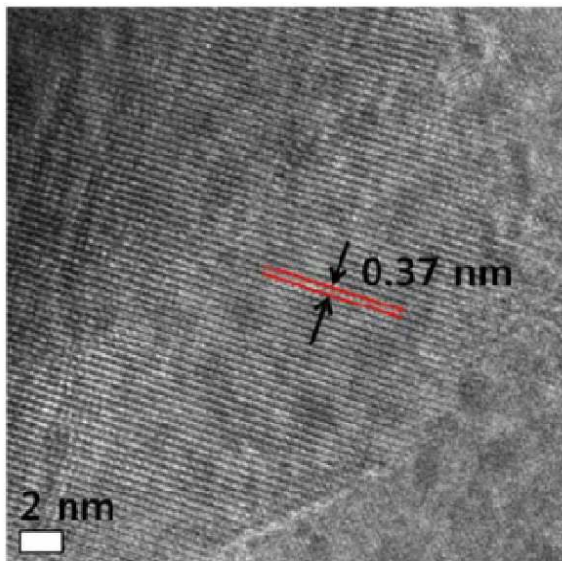
도면1b



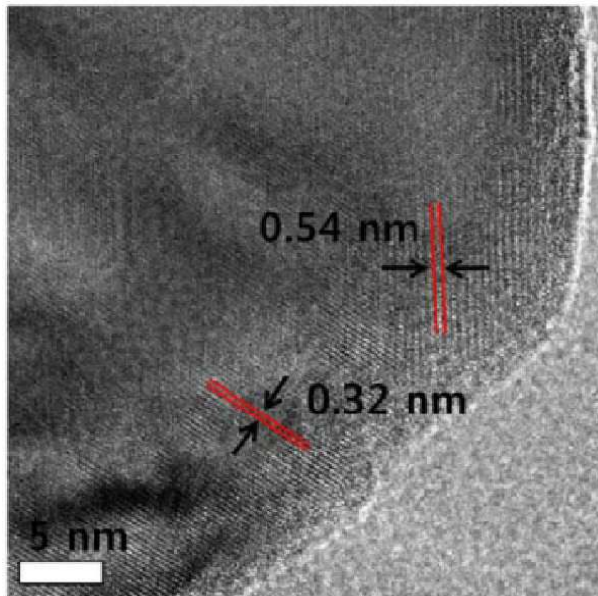
도면1c



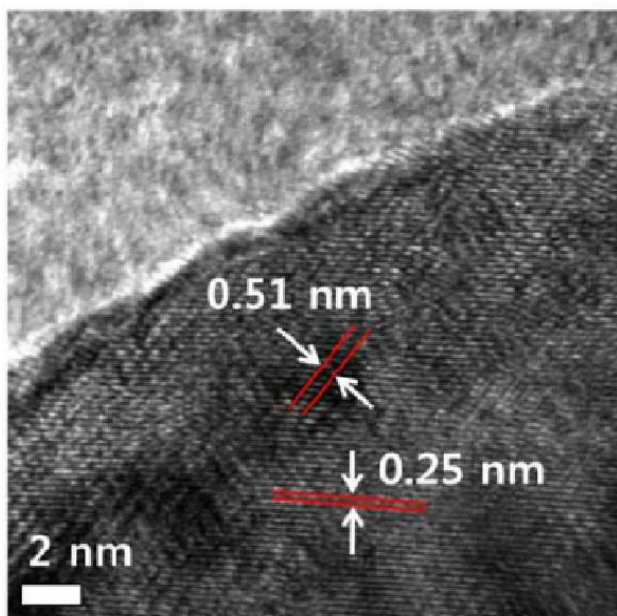
도면2a



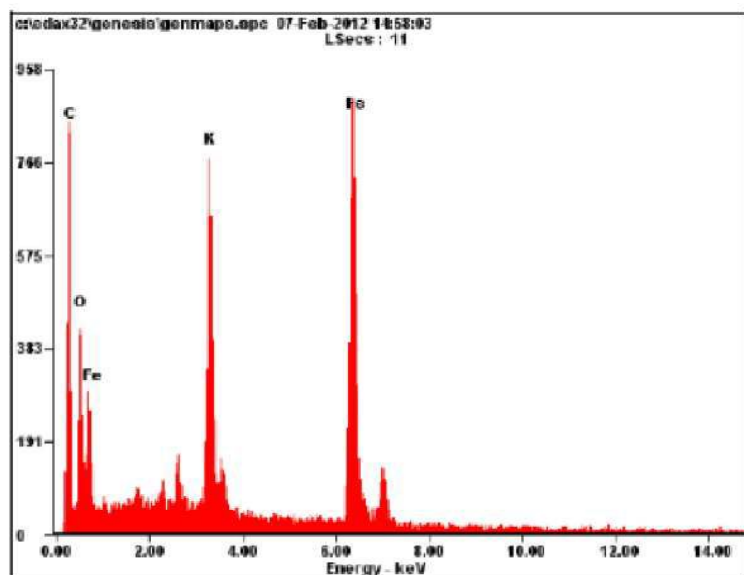
도면2b



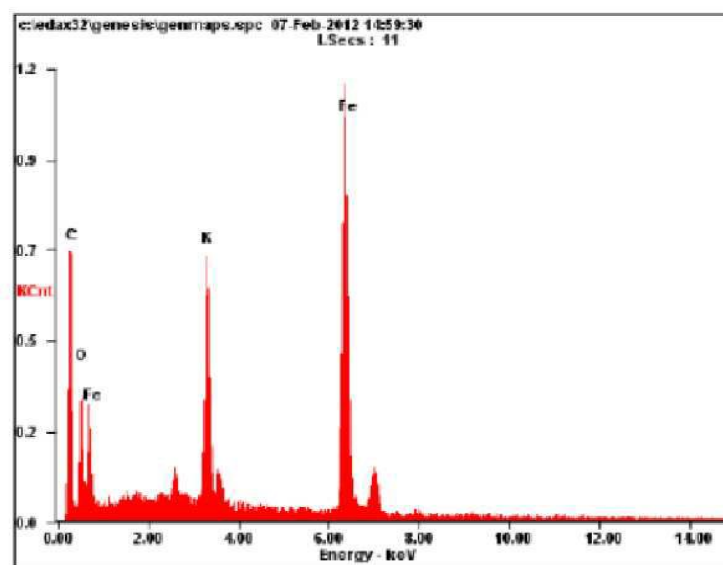
도면2c



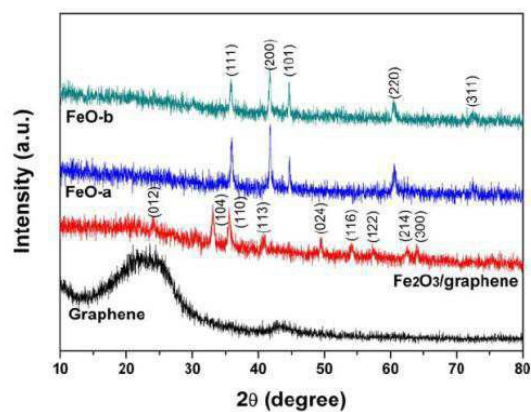
도면3a



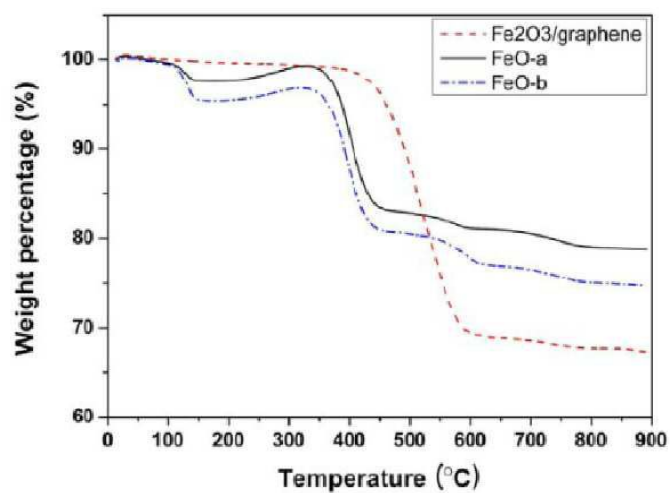
도면3b



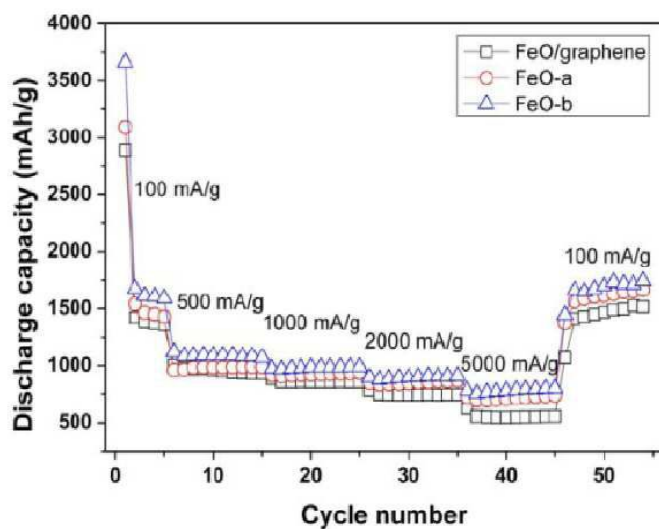
도면4



도면5



도면6



도면7

