



(51) 국제특허분류:

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2012/002593

(22) 국제출원일:

2012년 4월 5일 (05.04.2012)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2011-0031406 2011년 4월 5일 (05.04.2011) KR

(71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 전남대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 광주광역시 북구 용봉동 300번지, 500-757 Gwangju (KR).

(72) 발명자: 겸

(75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 김재국 (KIM, Jae Kook) [KR/KR]; 광주광역시 북구 용봉동 999 쌍용에가아파트 101-901, 500-715 Gwangju (KR). 임진섭 (LIM, Jin Sub) [KR/KR]; 광주광역시 남구 신장동 471, 503-211 Gwangju (KR). 김동한 (KIM, Dong Han) [KR/KR]; 광주광역시 북구 용봉동 전남대학교 교직원 아파트 4303A, 500-757 Gwangju (KR). 강정원 (KANG,

Jung Won) [KR/KR]; 광주광역시 남구 주월 1동 무등파크아파트 101동 703호, 503-310 Gwangju (KR). 우철홍 (WOO, Chul Hong) [KR/KR]; 전라남도 강진군 강진읍 남성리 5-6, 527-802 Jeollanam-do (KR). 김지현 (GIM, Ji Hyeon) [KR/KR]; 광주광역시 북구 문흥 2동 우산주공아파트 213-203, 500-781 Gwangju (KR). 최철훈 (CHOI, Cheol Hoon) [KR/KR]; 광주광역시 북구 용봉동 전남대학교 생활관 6동 107호, 500-757 Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아이엠 (IAM PATENT FIRM); 서울특별시 강남구 봉은사로 224, 502호 (역삼동, 혜전빌딩), 135-080 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

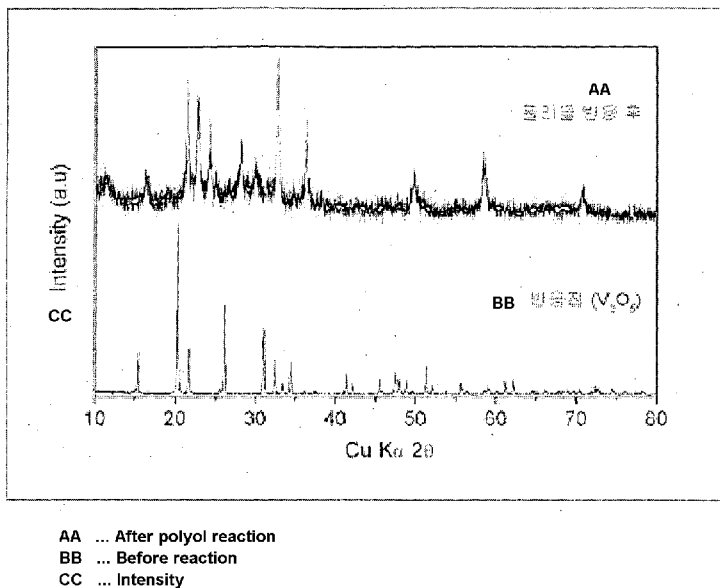
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LITHIATED ELECTRODE MATERIAL USING POLYOL PROCESS, LITHIATED ELECTRODE MATERIAL PREPARED THEREBY, AND SECONDARY BATTERY INCLUDING ELECTRODE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a lithiated electrode material using a polyol solvent and a preparation method thereof, and more specifically to: a method for preparing a lithiated electrode material using a specific polyol solvent, a transition metal compound, and a lithium-based compound at very low temperature without the preparation of a precursor solution unlike a conventional method which prepares a lithiated electrode material by first preparing the precursor solution in consideration of a predetermined stoichiometric ratio of the transition metal compound and the lithium-based compound which are reactants; the lithiated electrode material prepared by the method; and a secondary battery including the electrode material.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리올용매를 이용한 리튬화된 전극재료 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 반응물인 전이금속화합물 및 리튬계화합물을 일정 화학양론비를 고려한 전구체 용액을 먼저 제조한 후 폴리올 용매에 첨가하여 리튬화된 전극재료를 제조하던 종래 방법과는 달리 전구체용액을 제조하지 않고도 상당히 저온에서 특정한 폴리올용매, 전이금속화합물, 리튬계화합물을 이용하여

제조할 수 있는 리튬화된 전극재료 제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 그 전극재료를 포함하는 2차전지에 관한 것이다.



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】**【발명의 명칭】**

폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지

【기술분야】

<1> 본 발명은 폴리올용매를 이용한 리튬화된 전극재료 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 반응물인 전이금속화합물 및 리튬계화합물을 일정 화학양론비를 고려한 전구체 용액으로 먼저 제조한 후 폴리올용매에 첨가하여 리튬화된 전극재료를 제조하던 종래 방법과는 달리 전구체용액을 제조하지 않고도 비교적 저온에서 특정한 폴리올용매, 리튬계화합물, 전이금속화합물을 이용하여 제조할 수 있는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지에 관한 것이다.

<2>

【배경기술】

<3> 전력 생산과 주파수 변동이 불규칙한 신재생에너지의 저장 및 전력의 품질 개선을 위해 이차전지의 중요성이 더욱 부각되고 있으며, 특히 최근 들어 세계적으로 석유 시장에 대한 불안감이 커지고 국제사회의 온실가스 배출 저감 노력이 증대되면서 차세대 이차전지에 모든 산업계가 주목하고 있다. 차세대자동차 기술로서는 특히, 환경 친화적이어야 함이 필요충분조건으로 대두되고 있는데, 이는 화석연료 고갈의 심각성 외에 대기오염 문제, 지구 온난화 현상의 주범으로서 자동차 배기가스에 의한 오염이 지목됨으로써 친환경차량이 가장 중요한 기술개발대상이 되고 있는 상황이다. 대표적인 전동차량이 전력에 의한 모터 구동과 엔진을 병용하는 하이브리드자동차(HV : Hybrid Vehicle)와 가까운 장래 하이브리드차보다 전기 주행거리가 긴 플러그 인 하이브리드자동차(PHEV : Plug in Hybrid Electric Vehicle), 그리고 전기자동차(EV : Electric Vehicle)가 있다. 이러한 전기자동차에는 무엇보다 배터리의 성능이 중요한데 이차전지의 시장 경쟁은 부품소재의 원천기술, 특히 에너지 밀도가 높고 안전성이 뛰어난 새로운 소재 개발에 달려 있다고 해도 과언이 아니다. High Energy & High Power 배터리에서 중량이나 가격에 있어서 가장 많은 부분을 차지하고 있는 부분이 전극소재(특히 양극소재)이기 때문에 전기자동차용 배터리의 상용화를 위해서는 고용량, 고에너지 전극소재의 개발과 제조비용 단가를 낮추는 합성공정을 개발하는 것은 필수라고 볼 수 있다.

<4> 또한 리튬이온이차전지는 주로 휴대용 전자기기의 전원으로 사용되고 있는데 현재 판매되고 있는 소형 리튬이온전지에 사용되는 리튬산화코발트(LiCoO_2)는 산화코발트나 수산화코발트 등의 코발트염과 탄화리튬 등의 리튬염과를 고온에서 소성해 합성해 성능 면에서는 우수하지만 비용과 자원 량에서 한계가 있어 보다 값싼 양극재료의 개발이 요망되고 있다.

<5> 그리고 휴대용전자기기에 채용되는 기존 리튬이온전지는 소형화, 경량화, 고용량화 등의 요구에는 적절히 부응할 수 있으나, 순수 전기자동차용 전지는 상대적으로 고출력/대용량 전지로서의 특성을 요구하므로 이를 만족시키기 위해서는 고용량, 장수명, 안전성 확보가 필수적인 상황이다.

<6> LiCoO_2 외에 리튬 이온전지의 전극재료로서 사용되고 있는 물질들로서 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{NiMn}$ 또는 NiMnCo) 및 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$, Mn , Co 등) 등과 같은 전이금속산화물들이 많은 주목을 받아오고 있다. 일반적으로 리튬 전이금속 산화물들을 합성하는 방법들에는 고상고온합성법, 수열합성법, 졸겔법, 공침법등이 사용되고 있는데 일반적으로 약 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 공기 또는 산소 그리고 비활성 기체(Ar , N_2)의 흐름 하에, 미리 혼합된 리튬 산화물과 전이금속 산화물의 혼합물을 고체상태 또는 용액상태로 반응시켜서 제조한다.

<7> 하지만, 고상고온반응법에 의한 리튬 전이금속 산화물들의 합성방법의 경우 비교적 합성 공정이 복잡하고, 고온에서 반응이 이루어져 열처리로 인한 비용이 많이 들며 입자 성장으로 인해 고율전극이 가져야 할 나노입자의 제어(크기 및 모양)의 어렵고, 수열합성법은 나노입자화의 용이성은 있으나 대량생산에 있어서의 어려움과 고가의 공정이며, 그리고 졸겔법은 후공정으로 고온에서 열처리가 필수적임과 동시에 합성방법의 복잡성 및 공정단가에 있어서의 가격상승 등의 문제점들이 있다.

<8>

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<9> 본 발명자들은 상기와 같은 종래 기술의 제반 단점과 문제점을 해결하기 위해 연구 노력한 결과 폴리올프로세스를 이용하여 전이금속화합물에 리튬을 삽입시킬 수 있는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

<10> 따라서, 본 발명의 목적은 반응물인 전이금속화합물 및 리튬계화합물을 일정 화학양론비를 고려한 전구체 용액을 먼저 제조한 후 폴리올용매에 첨가하여 리튬화

된 전극재료를 제조하던 종래 방법과는 달리 전구체용액을 제조하지 않고도 폴리올 프로세스를 이용하여 비교적 저온에서 전이금속 화합물에 인위적인 리튬 삽입이 가능한 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지를 제공하는 것이다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 폴리올프로세스 전에 수 마이크로 이상 크기를 가진 입자들로 구성된 전이금속화합물이 폴리올프로세스에 의해 분쇄되어 500nm이하의 크기를 가는 균일한 입자들로 구성된 리튬화된 전이금속화합물을 제조할 수 있는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지를 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 또 다른 목적은 자연적으로 존재하는 전이금속화합물 뿐만 아니라 인위적으로 특정 화학양론비를 고려하여 공침법으로 제조된 전이금속화합물 및 리튬을 포함하는 전이금속화합물을 대상으로 폴리올프로세스를 통해 리튬을 보다 다량으로 포함시킬 수 있는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지를 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 또 다른 목적은 전기화학적으로도 안정할 뿐만 아니라 우수한 물질적 특성을 갖는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지를 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

<15>

【기술적 해결방법】

<16> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 폴리올용매에 리튬계화합물을 용해시킨 후 전이금속화합물을 첨가하여 폴리올반응조성물을 제조하는 단계; 상기 제조된 폴리올반응조성물을 240℃ 내지 260℃ 범위의 일정온도까지 승온시키는 단계; 및 상기 일정온도까지 승온된 상태에서 10 분 이하로 유지한 다음 냉각시켜 리튬화 전이금속화합물을 생성하는 단계를 포함하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법을 제공한다.

<17> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폴리올반응조성물을 상기 일정온도까지 승온시키는 승온시간 및 승온된 상태에서 유지하는 시간을 합산한 열처리시간은 25분

내지 40분이다.

- <18> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폴리올반응조성물에 포함된 리튬계화합물 및 전이금속화합물의 몰(mol) 비는 1:1~10:1 범위이다.
- <19> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 폴리올반응조성물에 포함된 폴리올용매와 리튬계화합물의 양적관계는 0.1 내지 5 몰랄농도(M)이다.
- <20> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 리튬계화합물은 CH_3COOLi , LiOH , LiNO_3 , Li_2SO_4 , Li_3PO_4 및 LiF 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.
- <21> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전이금속화합물은 피로인산(Pyrophosphate)계 전이금속화합물, 인산염(Phosphate)계 전이금속화합물, 규산염(Silicate)계 전이금속화합물, 황산염(Sulfate)계 전이금속화합물, 붕산염(Borate)계 전이금속화합물, 산화물(Oxides)계 전이금속화합물, NASICON 구조를 갖는 전이금속화합물, Spinel 구조를 갖는 전이금속화합물, Layered 구조를 갖는 전이금속화합물, Olivine 구조를 갖는 전이금속화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.
- <22> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 피로인산(Pyrophosphate)계 전이금속화합물은 MP_2O_7 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Sn, Ti, Mn 중 어느 하나이다.
- <23> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 인산염(Phosphate)계 전이금속화합물은 MPO_4 또는 MPO_4F 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.
- <24> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 규산염(Silicate)계 전이금속화합물은 MSiO_4 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.
- <25> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 황산염(Sulfate)계 전이금속화합물은 MSO_4 또는 MSO_4F 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.
- <26> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 붕산염(Borate)계 전이금속화합물은 MBO_4 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.
- <27> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화물(Oxides)계 전이금속화합물은 망간계 산화물, 바나듐계산화물, 코발트계산화물, 철계산화물, 몰리브덴계산화물, 니켈계 산화물 중 어느 하나이다.
- <28> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 NASICON 구조를 갖는 화합물은 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Ti, V, Nb, Zr 중 어느 하나이고, X는

P 또는 S이다.

- <29> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Spinel 구조를 갖는 화합물은 LiMn_2O_4 또는 $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Mn 또는 Ti이다.
- <30> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Layered 구조를 갖는 화합물은 LiMO_2 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Mn, Co, Ni, Fe 중 어느 하나이다.
- <31> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Olivine 구조를 갖는 화합물은 LiMPO_4 , LiMSO_4 , LiMSiO_4 , LiMPO_4F , LiMSO_4F , LiMBO_4 중 어느 하나의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.
- <32> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전이금속화합물은 종류수에 Fe계 화합물, Sn계 화합물, Mn계 화합물, Co계 화합물, Ni계 화합물, Cu계 화합물, Ti계 화합물 및 V계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전이금속화합물 및 다중산 음이온계 화합물을 용해시켜 혼합 수용액을 생성한 후, 상기 혼합 수용액에 알콜을 첨가하여 생성되는 침전물로부터 얻어진다.
- <33> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Fe계 화합물은 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FeC_2O_2 , FeSO_4 , FeCl_2 , FeI_2 및 FeF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, Sn계 화합물은 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2 , F_2Sn , SnI_2 , SnC_2O_4 , SnSO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 Mn계 화합물은 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnC_2O_2 , MnSO_4 , MnCl_2 , MnI_2 및 MnF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Co계 화합물은 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoC_2O_2 , CoSO_4 , CoCl_2 , CoI_2 및 CoF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Ni계 화합물은 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiC_2O_2 , NiSO_4 , NiCl_2 , NiI_2 및 NiF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 Cu계 화합물은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CuF_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuI , CuS 및 CuSO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Ti계 화합물은 TiH_2 또는 TTIP이며, 상기 V계 화합물은 $\text{V}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{V}(\text{NO}_3)_2$, VC_2O_2 , VSO_4 , VCl_2 , VI_2 및 VF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.
- <34> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 다중산 음이온계 화합물은 인산 이온계 화합물 또는 황산 이온계 화합물을 이용하는데, 상기 인산 이온계 화합물은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,

H_3PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$ 및 $(NH_4)_3PO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 황산 이온계 화합물은 H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 , $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, VSO_4 , 및 $TiSO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

<35> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 생성된 리튬화 전이금속화합물은 $Li_xMP_2O_7$ ($M=Sn, Ti, Mn$), $Li_xM_2(PO_4)_3$ ($M=Ti, Mn$), Li_xMPO_4 ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), Li_xMSO_4 ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), Li_xMPO_4F ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), Li_xMSO_4F ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), $Li_{1+x}Mn_2O_4$, Li_xMO_2 ($M=Mn, Co, Ni, Fe$), $Li_{4+x}Ti_5O_4$ 를 포함한다.

<36> 본 발명은 또한 상술된 어느 한 항의 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬화된 전극재료를 제공한다.

<37> 바람직한 실시예에 있어서, 상기 리튬화된 전극재료는 수마이크로미터 이상의 입자크기를 가진 전이금속화합물이 폴리올프로세스에 의해 분쇄되어 형성된 500nm 이하의 균일한 입자들이 응집된 구조를 갖는다.

<38> 본 발명은 또한 리튬화된 전극재료를 전극으로 포함하는 2차 전지를 제공한다.

<39>

【유리한 효과】

<40> 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과가 있다.

<41> 먼저, 본 발명에 의하면 반응물인 전이금속화합물 및 리튬계화합물을 일정 화학양론비를 고려한 전구체 용액을 먼저 제조한 후 폴리올용매에 첨가하여 리튬화된 전극재료를 제조하던 종래 방법과는 달리 전구체용액을 제조하지 않고도 폴리올 프로세스를 이용하여 비교적 저온에서 전이금속 화합물에 인위적인 리튬 삽입이 가능하다.

<42> 또한, 본 발명에 의하면 폴리올프로세스 전에 수 마이크로 이상 크기를 가진 입자들로 구성된 전이금속화합물이 폴리올프로세스에 의해 분쇄되어 500nm이하의 크기를 가는 균일한 입자들로 구성된 리튬화된 전이금속화합물을 제조할 수 있다.

<43> 또한, 본 발명에 의하면 자연적으로 존재하는 전이금속화합물 뿐만 아니라 인위적으로 특정 화학양론비를 고려하여 공침법으로 제조된 전이금속화합물 및 리튬을 포함하는 전이금속화합물을 대상으로 폴리올프로세스를 통해 리튬을 보다 다량으로 포함시킬 수 있다.

<44> 또한, 본 발명에 의하면 전기화학적으로도 안정할 뿐만 아니라 우수한 물질적 특성을 갖는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법, 그 방법으로 제조된 리튬화된 전극재료 및 상기 전극재료를 포함하는 2차전지를 제공할 수 있다.

<45>

【도면의 간단한 설명】

<46> 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법에서, 폴리올 프로세스 반응 전 전이금속화합물로 사용된 V_2O_5 와 반응 후 얻어진 리튬화된 바나듐계 전극재료의 X-ray diffraction pattern에 대한 그래프이다.

<47> 도 2a는 본 발명의 제1실시예에 따라 제조된 리튬화된 바나듐계 전극재료의 충·방전 곡선을 나타내는 그래프이고, 도 2b는 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

<48> 도 3a는 본 발명의 제1실시예에 따른 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법에 사용된 폴리올 반응 전 V_2O_5 의 FESEM 사진이고, 도 3b는 본 발명의 제1실시예에 따라 제조된 리튬화된 바나듐계 전극재료(Li_3VO_4)의 FESEM 사진이다.

<49> 도 4는 본 발명의 제2실시예에 따른 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법에서, 폴리올 프로세스 반응 전 전이금속화합물로 사용된 $LiMn_2O_4$ 와 반응 후 얻어진 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료의 X-ray diffraction pattern에 대한 그래프이다.

<50> 도 5a는 본 발명의 제2실시예에 따라 제조된 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료의 충·방전 곡선을 나타내는 그래프이고, 도 5b는 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

<51> 도 6a는 본 발명의 제2실시예에 따른 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료제조방법에 사용된 폴리올 반응 전 $LiMn_2O_4$ 의 FESEM 사진이고, 도 6b는 본 발명의 제2실시예에 따라 제조된 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료($(xLiMn_2O_4 \cdot (1-x)Li_{1.5}Mn_{0.97}O_2)$)의 FESEM 사진이며, 도 6c는 도 6b의 확대된 사진이다.

<52> 도 7은 본 발명의 제3실시예에 따라 제조된 리튬화된 철계 전극재료의 충·방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

<53> 도 8은 본 발명의 제3실시예에 따라 제조된 리튬화된 철계 전극재료

(LiFePO_4)의 FESEM 사진이다.

<54>

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<55>

본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.

<56>

이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시 예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

<57>

그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

<58>

먼저, 본 발명은 전구체용액을 제조하지 않고도 폴리올 프로세스를 이용하여 전이금속 화합물에 인위적인 리튬 삽입이 가능한 동시에 얻어지는 리튬화된 전극재료가 폴리올프로세스를 통해 반응물인 전이금속화합물을 구성하는 입자크기에 비례하는 분쇄효과에 의해 분쇄되어 500nm이하의 크기를 가는 균일한 입자들로 구성된 것에 그 기술적 특징이 있다. 즉 종래의 폴리올프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법이 반응물을 전구체용액으로 제조함으로써 나노사이즈로 만든 후 점착 입자의 크기를 성장시켜 리튬화된 전극재료를 제조한 것에 대해, 본원 발명의 폴리올프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료의 제조방법은 전이금속화합물에 폴리올프로세스를 이용하여 리튬을 삽입할 수 있고, 상기 전이금속화합물을 구성하는 입자가 수 마이크로 이상의 크기를 가지더라도 폴리올프로세스에 의해 리튬이 삽입되면서 일어나는 분쇄반응을 이용하여 최종적으로 얻어지는 전극재료는 수백 나노사이즈, 바람직하게는 수십 나노사이즈 이하의 균일한 입자로 구성된 것을 얻을 수 있기 때문이다.

<59>

따라서, 본 발명의 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법은 폴리올용매에 리튬계화합물을 용해시킨 후 전이금속화합물을 첨가하여 폴리올반응조성물을 제조하는 단계; 상기 제조된 폴리올반응조성물을 240℃ 내지 260℃ 범위의 일정온도까지 승온시키는 단계; 및 상기 일정온도까지 승온된 상태에서 10 분 이하로 유지한 다음 냉각시켜 리튬화 전이금속화합물을 생성하는 단계를 포함한다.

<60>

여기서, 폴리올반응조성물을 240℃ 미만으로 승온시키거나 260℃ 이상으로 승온시켜서 승온된 상태의 온도를 유지하게 되면 리튬이 전이금속화합물에 삽입되

지 않았고, 240℃ 내지 260℃ 온도 범위로 승온시켜서 유지하게 되면 전이금속화합물에 리튬이 삽입되는 현상을 관찰할 수 있었다.

<61> 즉, 240℃ 내지 260℃ 온도 범위에서는 폴리올반응조성물에 포함된 폴리올 용매가 폴리올 프로세스에 의해 폴리올 용매가 용매와 환원제 역할을 동시에 수행하게 되므로 전이금속화합물에 전자를 제공하여 전이금속화합물의 산화수가 변경되고 또한 조성물에 포함된 리튬이온이 전하중성조건을 맞추기 위해 전이금속화합물에 용이하게 삽입되었지만, 승온된 상태의 유지시간이 10분을 초과하게 되면 오히려 삽입되었던 리튬이 전이금속에서 떨어져 나오는 현상이 발생되었기 때문이다.

<62> 또한, 폴리올반응조성물을 일정온도까지 승온시키는 승온시간 및 승온된 상태에서 유지하는 시간을 합산한 열처리시간은 25분 내지 40분인 것이 바람직한데, 그 하한 또는 상한에서는 리튬이 전이금속화합물에 삽입되지 않거나 삽입되더라도 쉽게 전이금속화합물로부터 빠져나오는 현상이 관찰되었다.

<63> 다음으로, 폴리올반응조성물에 포함된 리튬계화합물 및 전이금속화합물의 몰(mol) 비는 1:1~10:1 범위일 수 있는데, 전이금속화합물에 리튬이 삽입되기 용이하도록 전이금속화합물보다 리튬계화합물의 함량을 전이금속화합물과 동등하거나 더 많게 하는 것이 바람직하기 때문이다. 보다 바람직하게는 5:1일 수 있다.

<64> 본 발명에서 사용되는 폴리올 용매는 분자 중에 OH기를 두 개 이상 가지고 있는 물질(폴리올)이지만 하한 제한되지 않으나, 디에틸렌글리콜(DEG), 트리에틸렌글리콜(TEG), 테트라에틸렌글리콜(TTEG)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것이 바람직한데, 폴리올반응조성물에 포함된 폴리올용매와 리튬계화합물의 양적관계는 0.1 내지 5 몰랄농도(M)인 것이 바람직하다. 이 때 몰랄농도(M)가 5보다 크게 되면 폴리올 용매의 양에 비해 리튬계화합물의 양이 너무 많아서 반응이 잘 일어나지 않게 되므로 그 이하로 사용되어야 하고, 리튬계화합물의 양은 전이금속화합물과 동량이거나 더 다량이므로 폴리올용매의 양은 리튬계화합물과의 관계에서 조절되면 전이금속화합물화합물이 반응하기에는 충분한 양이 된다.

<65> 또한, 본 발명에서 사용되는 리튬계화합물은 CH_3COOLi , LiOH , LiNO_3 , Li_2SO_4 , Li_3PO_4 및 LiF 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직하고, 전이금속화합물은 피로인산(Pyrophosphate)계 전이금속화합물, 인산염(Phosphate)계 전이금속화합물, 규산염(Silicate)계 전이금속화합물, 황산염(Sulfate)계 전이금속화합물, 붕산염(Borate)계 전이금속화합물, 산화물(Oxides)계 전이금속화합물, NASICON 구조를 갖는 전이금속화합물, Spinel 구조를 갖는 전이금속화합물, Layered 구조를 갖는 전이금속화합물, Olivine 구조를 갖는 전이금속화합물로 이루어진 군에서 선

택된 어느 하나인 것이 바람직하다.

<66> 이 때, 피로인산(Pyrophosphate)계 전이금속화합물은 MP_2O_7 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Sn, Ti, Mn 중 어느 하나이다.

<67> 인산염(Phosphate)계 전이금속화합물은 MPO_4 또는 MPO_4F 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.

<68> 규산염(Silicate)계 전이금속화합물은 $MSiO_4$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.

<69> 황산염(Sulfate)계 전이금속화합물은 MSO_4 또는 MSO_4F 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.

<70> 붕산염(Borate)계 전이금속화합물은 MBO_4 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.

<71> 산화물(Oxides)계 전이금속화합물은 망간계산화물, 바나듐계산화물, 코발트계산화물, 철계산화물, 몰리브덴계산화물, 니켈계산화물 중 어느 하나이다.

<72> NASICON 구조를 갖는 화합물은 $Li_3M_2(XO_4)_3$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Ti, V, Nb, Zr 중 어느 하나이고, X는 P 또는 S이다.

<73> Spinel 구조를 갖는 화합물은 $LiMn_2O_4$ 또는 $Li_4M_5O_{12}$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Mn 또는 Ti이다.

<74> Layered 구조를 갖는 화합물은 $LiMO_2$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Mn, Co, Ni, Fe 중 어느 하나이다.

<75> Olivine 구조를 갖는 화합물은 $LiMPO_4$, $LiMSO_4$, $LiMSiO_4$, $LiMPO_4F$, $LiMSO_4F$, $LiMBO_4$ 중 어느 하나의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나이다.

<76> 한편, 본 발명에 사용되는 전이금속화합물은 증류수에 Fe계 화합물, Sn계 화합물, Mn계 화합물, Co계 화합물, Ni계 화합물, Cu계 화합물, Ti계 화합물 및 V계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전이금속화합물 및 다중산 음이온계 화합물을 용해시켜 혼합 수용액을 생성한 후, 상기 혼합 수용액에 알코올을 첨가하여 생성되는 침전물로부터 얻어질 수도 있다.

<77> 이 때, Fe계 화합물은 $Fe(CH_3COO)_2$, $Fe(NO_3)_2$, FeC_2O_2 , $FeSO_4$, $FeCl_2$, FeI_2 및 FeF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, Sn계 화합물은 $Sn(CH_3COO)_2$, $SnCl_2$,

F_2Sn , SnI_2 , SnC_2O_4 , $SnSO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 Mn계 화합물은 $Mn(CH_3COO)_2$, $Mn(NO_3)_2$, MnC_2O_4 , $MnSO_4$, $MnCl_2$, MnI_2 및 MnF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Co계 화합물은 $Co(CH_3COO)_2$, $Co(NO_3)_2$, CoC_2O_4 , $CoSO_4$, $CoCl_2$, CoI_2 및 CoF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Ni계 화합물은 $Ni(CH_3COO)_2$, $Ni(NO_3)_2$, NiC_2O_4 , $NiSO_4$, $NiCl_2$, NiI_2 및 NiF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 Cu계 화합물은 $Cu(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$, CuF_2 , $Cu(NO_3)_2$, CuI , CuS 및 $CuSO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Ti계 화합물은 TiH_2 또는 TTIP이며, 상기 V계 화합물은 $V(CH_3COO)_2$, $V(NO_3)_2$, VC_2O_4 , VS_4 , VCl_2 , VI_2 및 VF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다. 또한, 다중산 음이온계 화합물은 인산 이온계 화합물 또는 황산 이온계 화합물을 이용하는데, 상기 인산 이온계 화합물은 $NH_4H_2PO_4$, H_3PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$ 및 $(NH_4)_3PO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 황산 이온계 화합물은 H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 , $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, VS_4 , 및 $TiSO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

<78>

상술된 본 발명의 폴리올프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법에서 생성된 리튬화 전이금속화합물은 폴리올반응조성물에 사용되는 전이금속 화합물에 폴리올 반응 시 제공된 전자로 인한 전이금속화합물의 산화수 변화에 따라 리튬이 삽입되면서 최종적으로 얻어지는 리튬화 전이금속화합물은 단일 상 또는 여러 개의 상으로 나타날 수 있어 모든 결과물의 화합물 조성을 예측할 수는 없지만, $Li_xMP_2O_7$ ($M=Sn, Ti, Mn$), $Li_xM_2(PO_4)_3$ ($M=Ti, Mn$), Li_xMPO_4 ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), Li_xMSO_4 ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), Li_xMPO_4F ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), Li_xMSO_4F ($M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V$), $Li_{1+x}Mn_2O_4$, Li_xMO_2 ($M=Mn, Co, Ni, Fe$), $Li_{4+x}Ti_5O_{14}$ 를 포함한다.

<79>

이와 같이 본 발명의 폴리올프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬화된 전극재료는 수마이크로미터 이상의 입자크기를 가진 전이금속화합물이 폴리올프로세스에 의해 분쇄되어 형성된 500nm 이하의 균일한 입자들이 응집된 구조를 갖게 된다.

<80>

【발명의 실시를 위한 형태】

<81> 실시예 1

<82> 폴리에올 용매 TTEG(Tetraethylene Glycol) 150ml 용액에 리튬계 화합물인 CH_3COOLi 를 넣고 녹인 후, 시그마 알드리치로부터 구입한 V_2O_5 시약 0.01 mol을 넣고 충분히 교반시켜 폴리에올반응조성물을 제조하였다. 이때 V_2O_5 와 리튬계 화합물인 CH_3COOLi 의 몰비는 1:5이다. 폴리에올반응조성물을 260°C 까지 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온시킨 후 260°C 에서 1초 이내로 유지한 후 바로 냉각시켰다. 그 후 얻어진 생성물을 아세톤과 메탄올을 이용하여 필터링한 후 다시 120°C 진공 오븐에서 12시간 정도 건조시켜 리튬화 바나듐계 화합물인 최종 결과물 (Li-V-O)을 수득하였다.

<83>

<84> 실시예 2

<85> 실시예1에서 얻어진 리튬화 바나듐계 화합물(7mg)을 카본블랙(3mg)과 TAB 바인더(5mg)와 혼합시키고, 상기 혼합물을 스테인레스 스틸 메스로 압축하였다. 다음으로 압축된 상기 혼합물을 진공상태에서 120°C 로 5시간 동안 건조시켜 2차 전지용 전극을 제조하였다. 이때, 건조된 혼합물을 캐소드로 이용하고 리튬 메탈을 애노드로 이용하며, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate)와 LiPF_6 1M을 함유한 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate; DMC)를 1:1로 혼합한 혼합물을 전해질로 이용하여 2차 전지를 제조하였다.

<86>

<87> 실험예 1

<88> 실시예1에서 폴리에올 프로세스 반응 전 전이금속화합물로 사용된 V_2O_5 와 반응 후 얻어진 리튬화된 바나듐계 전극재료의 구조적인 특성을 X-ray diffraction pattern을 통해 관찰하고 그 결과 그래프를 도 1에 나타내었다.

<89> 도 1로부터 반응 전에는 V_2O_5 Orthorhombic(사방정계) 결정구조를 갖고 있지만 폴리에올 반응 후에는 리튬이 삽입된 리튬화 바나듐계 산화물 Li_3VO_4 의 구조를 보여주고 있음을 알 수 있다.

<90>

<91> 실험예 2

<92> 실시예 2에서 제조된 2차 전지를 이용하여 실시예 1에서 얻어진 리튬화 바나듐계 전극재료의 전기화학적 특성 중 정전류 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 전압범위 $2.5\sim 4.0\text{V}$ 의 조건으로 충·방전 용량에 관한 특성검사를 수행하고, 그 결과를 도2a 및 도2b에 나

타내었다.

<93> 도 2a 및 도2b를 통해 실시예 2에서 제조된 2차 전지가 초기 충전 시 132 mAh/g 용량을 보여주고 있으며, 이를 통해 상기 폴리올 반응을 통해 리튬이 삽입된 전극물질이 합성될 수 있다는 것을 알 수 있으며, 7사이클 이후부터 20 사이클 정도까지 꾸준히 100 mAh/g 정도의 일정한 방전용량을 보여주고 있음을 관찰할 수 있다.

<94>

<95> 실험예 3

<96> 실시예1에서 폴리올 프로세스 반응 전 전이금속화합물로 사용된 V_2O_5 와 반응 후 얻어진 리튬화된 바나듐계 전극재료(Li_3VO_4)를 FESEM으로 관찰하고 그 결과 사진을 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

<97> 도 3a로부터 폴리올 프로세스 반응 전 전이금속화합물 V_2O_5 가 수마이크로 이상의 입자크기를 가진 것을 알 수 있고, 도 3b로부터 실시예1에서 제조된 리튬화된 바나듐계 전극재료(Li_3VO_4)가 작은 나노입자들이 서로 응집된 형태로서 평균 0.5~1.0 μm 입자 분포를 보여주고 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 또한 반응 전과 후의 입자 크기를 비교해 볼 때 폴리올 프로세스에 의해 마이크로 크기의 입자들이 나노사이즈로 분쇄되는 것을 알 수 있다.

<98>

<99> 실시예 3

<100> 폴리올 용매 TTEG(Tetraethylene Glycol) 150ml 용액에 리튬계 화합물인 CH_3COOLi 를 녹인 후, $LiMn_2O_4$ 0.01 mol을 넣고 충분히 교반시켜 폴리올반응조성물을 제조하였다. 이때 $LiMn_2O_4$ 와 리튬계 화합물인 CH_3COOLi 의 몰비는 1:5이다. 폴리올반응조성물을 250℃ 까지 7℃/min 속도로 승온시킨 후 250℃에서 1초 이내로 유지한 후 바로 냉각시켰다. 그 후 얻어진 생성물을 아세톤과 메탄올을 이용하여 필터링한 후 다시 120℃ 진공 오븐에서 12시간 정도 건조시켜 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료($xLiMn_2O_4 \cdot (1-x)Li_{1.5}Mn_{0.97}O_2$)화합물인 최종 결과물을 수득하였다.

<101>

<102> 실시예 4

<103> 실시예3에서 얻어진 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료($xLiMn_2O_4 \cdot (1-x)Li_{1.5}Mn_{0.97}O_2$)화합물(7mg)을 카본블랙(3mg)과 TAB 바인더(5mg)와 혼합시키고, 상기

혼합물을 스테인레스 스틸 메스로 압축하였다. 다음으로 압축된 상기 혼합물을 진공상태에서 120℃로 5시간 동안 건조시켜 2차 전지용 전극을 제조하였다. 이때, 건조된 혼합물을 캐소드로 이용하고 리튬 메탈을 애노드로 이용하며, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate)와 LiPF_6 1M을 함유한 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate; DMC)를 1:1로 혼합한 혼합물을 전해질로 이용하여 2차 전지를 제조하였다.

<104>

<105>

실험예 4

<106>

실시예3에서 폴리올 프로세스 반응 전 전이금속화합물로 사용된 LiMn_2O_4 와 반응 후 얻어진 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$)의 구조적인 특성을 X-ray diffraction pattern을 통해 관찰하고 그 결과 그래프를 도 4에 나타내었다.

<107>

도 4로부터 반응 전에는 단일상의 LiMn_2O_4 Cubic 결정구조를 갖고 있지만, 폴리올 반응 후에는 전이금속의 산화수 변화로 인한 리튬의 삽입으로 두 가지 상이 혼재된 $x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$ 나노 복합체 구조를 보여주고 있음을 알 수 있다.

<108>

<109>

실험예 5

<110>

실시예 4에서 제조된 2차 전지를 이용하여 실시예 3에서 얻어진 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$)의 전기화학적 특성 중 정전류 0.1 mA/cm², 전압범위 2.5~4.0V 의 조건으로 충·방전 용량에 관한 특성검사를 수행하고, 그 결과를 도5a 및 도5b에 나타내었다.

<111>

도 5a 및 도 5b를 통해 반응 전인 LiMn_2O_4 와 리튬화된 나노복합체 전극재료($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$)의 충방전 특성을 비교해 볼 때, 폴리올 반응 후 리튬이 삽입된 나노복합체의 경우 초기 충전 시 230 mAh/g 정도의 용량을 보여주고 있는데 이는 반응 전 LiMn_2O_4 가 구현하는 120 mAh/g 정도보다 훨씬 높은 용량임을 알 수 있다. 사이클 특성 또한 30 사이클 이상 200 mAh/g를 상회하는 용량을 꾸준히 유지하고 있으며, 이를 통해 본 발명의 제조방법에서 리튬이 함유된 전이금속화합물을 전이금속화합물로 사용하게 되면 폴리올 프로세스를 통해 리튬이 보다 많이 삽입된 전극물질이 합성될 수 있다는 것을 알 수 있다.

<112>

<113>

실험예 6

<114>

실시예3에서 폴리올 프로세스 반응 전 전이금속화합물로 사용된 LiMn_2O_4 와 반응 후 얻어진 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x) \text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$)를 FESEM으로 관찰하고 그 결과 사진을 도 6a 내지 도 6c에 나타내었다.

<115>

도 6a로부터 폴리올 프로세스 반응 전 전이금속화합물 LiMn_2O_4 가 수마이크로 이상의 입자크기를 가진 것을 알 수 있고, 도 6b 및 6c로부터 실시예3에서 제조된 리튬화된 망간계 나노복합체 전극재료($x\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot (1-x) \text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$)가 작은 나노입자들이 서로 응집된 형태로서 500nm 이하의 입자 분포를 보여주고 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 또한 반응 전과 후의 입자 크기를 비교해 볼 때 폴리올 프로세스에 의해 마이크로 크기의 입자들이 나노사이즈로 분쇄되는 것을 알 수 있다.

<116>

<117>

실시예 5

<118>

증류수 20ml에 다중산 음이온계 화합물로 H_3PO_4 0.01mol을 넣고, 충분히 교반시켜 용해시킨 후, Fe계 전이금속 화합물로 FeSO_4 를 0.01mol을 넣는다. 균일하게 용해된 혼합용액에 메탄올 40ml을 서서히 첨가하고 2시간 정도 교반시키면 푸른색의 침전물(FePO_4)을 생성한다. 이후, 상기 침전물을 증류수와 메탄올을 이용하여 필터링한 후 120°C 진공 오븐에서 12시간 정도 건조시키고, 건조된 상기 침전물과 리튬계 화합물인 CH_3COOLi 를 1:5의 물비로 폴리올 용매인 TTEG(Tetraethylene Glycol) 150ml용액에 혼합한 후, 260°C 까지 승온시킨 후 260°C 에서 10분 동안 반응시키고, 별도의 열처리 공정 없이 상기 반응물을 아세톤과 메탄올을 이용하여 필터링한 후 다시 건조시켜 리튬화 철계 화합물인 최종 결과물(LiFePO_4)을 수득하였다.

<119>

만약, 폴리올과 반응시키기 전부터 전이금속 화합물, 리튬계 화합물 등 전극 재료 제작에 사용되는 전구체들을 일정 화학양론비로 모두 혼합시켜서 리튬화 전극 재료를 제조하면 상기 전구체들 간의 핵 생성 또는 결정성장 등의 반응으로 상 분리가 발생하여 수득하고자 하는 전극재료뿐만 아니라 상기 전극재료는 다양한 상으로 이루어질 수 있다.

<120>

예를 들어, 전극재료 제조를 위한 전구체들(FeSO_4 , H_3PO_4 , 메탄올, 폴리올 용매, CH_3COOLi)을 상술한 바와 같이 한번에 모두 혼합하여 반응시킨 리튬화 철계 전

극재료에는 원하는 최종 수득물인 LiFePO_4 뿐만 아니라 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, Li_3PO_4 등과 같은 원하지 않는 상들도 함께 존재하는 전극재료가 만들어지며, 이러한 상들은 상기 전극재료를 이용한 2차 전지제작시 전기화학적 특성을 비롯한 상기 2차 전지에 있어서 악영향을 미칠 수 있다.

<121> 그러나, 본 발명에 따른 실시예 5와 같이 전이금속 화합물(FeSO_4) 및 다중산 음이온계 화합물(H_3PO_4) 혼합하고, 메탄올 이용하여 침전물(FePO_4)을 생성하고, 그 다음에 비로써 리튬계 화합물(CH_3COOLi) 및 폴리올(TTEG) 용매와 반응시킨 경우에는 상술한 바와 같은 상 분리가 일어나지 않고 단일상인 LiFePO_4 로만 이루어진 2차 전지용 전극재료를 제조할 수 있다.

<122>

<123> 실시예 6

<124> 실시예 5에서 얻어진 리튬화 철계 전이금속화합물(5mg)을 카본블랙(4mg)과 TAB 바인더(4mg)와 혼합시키고, 상기 혼합물을 스테인레스 스틸 메스로 압축하였다. 다음으로 압축된 상기 혼합물을 진공상태에서 120°C 로 5시간 동안 건조시켜 2차 전지용 전극을 제조하였다. 이때, 상기 건조된 혼합물을 캐소드로 이용하고 리튬 메탈을 애노드로 이용하며, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate)와 LiPF_6 1M 을 함유한 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate; DMC)를 1:1로 혼합한 혼합물을 전해질로 이용하여 2차 전지를 제조하였다.

<125>

<126> 실험예 7

<127> 실시예 6에서 제조된 2차 전지를 이용하여 실시예 5에서 얻어진 리튬화된 철계 전극재료(LiFePO_4)의 전기화학적 특성 중 정전류 0.1 mA/cm^2 , 전압범위 $1.0 \sim 5.0 \text{ V}$ 의 조건으로 충·방전 용량에 관한 특성검사를 수행하고, 그 결과를 도7에 나타내었다.

<128> 도 7을 참조하면, 2차 전지는 초기 충전 시 용량이 500 mAh/g 가 넘는 고용량임을 확인할 수 있으며, 이를 통해 상기 폴리올 반응을 통해 리튬이 삽입된 전극물질이 합성될 수 있다는 것을 알 수 있으며, 5 사이클 이상 500 mAh/g 정도의 일정한 방전용량을 보여주고 있다.

<129>

<130> 실험예 8

<131> 실시예5에서 폴리올 프로세스 반응 후 얻어진 리튬화된 철계 전극재료 (LiFePO_4)를 FESEM으로 관찰하고 그 결과 사진을 도 8에 나타내었다.

<132> 도 8로부터 실시예5에서 제조된 리튬화된 철계 전극재료(LiFePO_4)가 작은 나노입자들이 서로 응집된 형태로서 20nm로 균일한 입자 분포를 가는 나노 결정구조임을 알 수 있다.

<133> 그리고, 아래 [표 1]은 폴리올 반응을 통해 리튬을 삽입하기 전과 후 ICP 비교 결과를 보여주는 표이다.

<134> 【표 1】

Sample	Molar Ratio (Li : Fe : P)
Pristine iron phosphate	0.0892 : 1 : 1.0814
Lithiated iron phosphate	1.3586 : 1 : 1.0460

<135> 상기 [표 1]로부터 리튬화 시키지 않은 전이금속 화합물에는 리튬이 거의 존재하지 않으나, 폴리올 반응을 통해 리튬을 삽입시킨 상기 리튬화된 철계 전극재료에는 상당량의 리튬의 포함됨을 알 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따른 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법은 비교적 저온에서 특성이 우수한 리튬화된 전극재료를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

<136>

<137> 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능하다고 할 것이다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

폴리올용매에 리튬계화합물을 용해시킨 후 전이금속화합물을 첨가하여 폴리올반응조성물을 제조하는 단계;

상기 제조된 폴리올반응조성물을 240℃ 내지 260℃ 범위의 일정온도까지 승온시키는 단계; 및

상기 일정온도까지 승온된 상태에서 10 분 이하로 유지한 다음 냉각시켜 리튬화 전이금속화합물을 생성하는 단계를 포함하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올반응조성물을 상기 일정온도까지 승온시키는 승온시간 및 승온된 상태에서 유지하는 시간을 합산한 열처리시간은 25분 내지 40분인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올반응조성물에 포함된 리튬계화합물 및 전이금속화합물의 몰(mol) 비는 1:1~10:1 범위인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올반응조성물에 포함된 폴리올용매와 리튬계화합물의 양적관계는 0.1 내지 5 몰랄농도(M)인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 리튬계화합물은 CH_3COOLi , LiOH , LiNO_3 , Li_2SO_4 , Li_3PO_4 및 LiF 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속화합물은 피로인산(Pyrophosphate)계 전이금속화합물, 인산염(Phosphate)계 전이금속화합물, 규산염(Silicate)계 전이금속화합물, 황산염(Sulfate)계 전이금속화합물, 붕산염(Borate)계 전이금속화합물, 산화물(Oxides)계 전이금속화합물, NASICON 구조를 갖는 전이금속화합물, Spinel 구조를 갖는 전이금속화합물, Layered 구조를 갖는 전이금속화합물, Olivine 구조를 갖는 전이금속화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 피로인산(Pyrophosphate)계 전이금속화합물은 MP_2O_7 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Sn, Ti, Mn 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서,

상기 인산염(Phosphate)계 전이금속화합물은 MPO_4 또는 MPO_4F 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서,

상기 규산염(Silicate)계 전이금속화합물은 $MSiO_4$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 10】

제 6 항에 있어서,

상기 황산염(Sulfate)계 전이금속화합물은 MSO_4 또는 MSO_4F 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 11】

제 6 항에 있어서,

상기 붕산염(Borate)계 전이금속화합물은 MBO_4 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 12】

제 6 항에 있어서,

상기 산화물(Oxides)계 전이금속화합물은 망간계산화물, 바나듐계산화물, 코발트계산화물, 철계산화물, 몰리브덴계산화물, 니켈계산화물 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 13】

제 6 항에 있어서,

상기 NASICON 구조를 갖는 화합물은 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Ti, V, Nb, Zr 중 어느 하나이고, X는 P 또는 S인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 14】

제 6 항에 있어서,

상기 Spinel 구조를 갖는 화합물은 LiMn_2O_4 또는 $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Mn 또는 Ti인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 15】

제 6 항에 있어서,

상기 Layered 구조를 갖는 화합물은 LiMO_2 의 화학식을 갖는 화합물로서, M은

Mn, Co, Ni, Fe 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 16】

제 6 항에 있어서,

상기 Olivine 구조를 갖는 화합물은 LiMPO_4 , LiMSO_4 , LiMSiO_4 , LiMPO_4F , LiMSO_4F , LiMBO_4 중 어느 하나의 화학식을 갖는 화합물로서, M은 Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 17】

제 6 항에 있어서,

상기 전이금속화합물은 종류수에 Fe계 화합물, Sn계 화합물, Mn계 화합물, Co계 화합물, Ni계 화합물, Cu계 화합물, Ti계 화합물 및 V계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전이금속화합물 및 다중산 음이온계 화합물을 용해시켜 혼합 수용액을 생성한 후, 상기 혼합 수용액에 알콜을 첨가하여 생성되는 침전물로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리올 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서,

상기 Fe계 화합물은 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FeC_2O_2 , FeSO_4 , FeCl_2 , FeI_2 및 FeF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, Sn계 화합물은 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2 , F_2Sn , SnI_2 , SnC_2O_4 , SnSO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 Mn계 화합물은 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnC_2O_2 , MnSO_4 , MnCl_2 , MnI_2 및 MnF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Co계 화합물은 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoC_2O_2 , CoSO_4 , CoCl_2 , CoI_2 및 CoF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Ni계 화합물은 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiC_2O_2 , NiSO_4 , NiCl_2 , NiI_2 및 NiF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 Cu계 화합물은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CuF_2 ,

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuI , CuS 및 CuSO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Ti계 화합물은 TiH_2 또는 TTIP이며, 상기 V계 화합물은 $\text{V}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{V}(\text{NO}_3)_2$, VC_2O_2 , VSO_4 , VCl_2 , VI_2 및 VF_2 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리를 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 19】

제 17 항에 있어서,

상기 다중산 음이온계 화합물은 인산 이온계 화합물 또는 황산 이온계 화합물을 이용하는데, 상기 인산 이온계 화합물은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 황산 이온계 화합물은 H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , FeSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , VSO_4 , 및 TiSO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 폴리를 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 20】

제 1 항에 있어서,

상기 생성된 리튬화 전이금속화합물은 $\text{Li}_x\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Sn}$, Ti , Mn), $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ti}$, Mn), Li_xMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$, Mn , Co , Ni , Cu , V), Li_xMSO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$, Mn , Co , Ni , Cu , V), $\text{Li}_x\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Mn , Co , Ni , Cu , V), $\text{Li}_x\text{MSO}_4\text{F}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Mn , Co , Ni , Cu , V), $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xMO_2 ($\text{M}=\text{Mn}$, Co , Ni , Fe), $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_4$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리를 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법.

【청구항 21】

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항의 폴리를 프로세스를 이용한 리튬화된 전극재료 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬화된 전극재료.

【청구항 22】

제 21 항에 있어서,

상기 리튬화된 전극재료는 수마이크로미터 이상의 입자크기를 가진 전이금속 화합물이 폴리를 프로세스에 의해 분쇄되어 형성된 500nm 이하의 균일한 입자들이

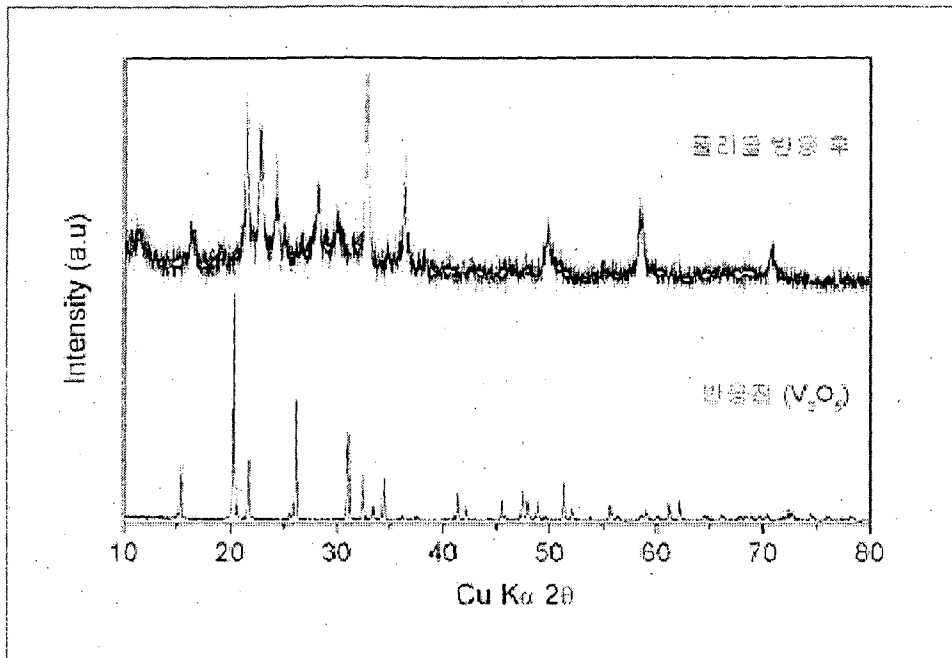
응집된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬화된 전극재료.

【청구항 23】

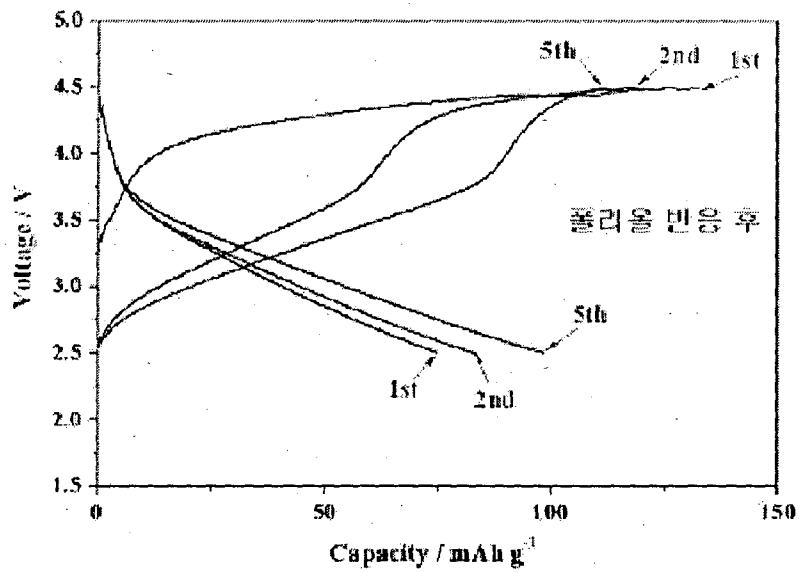
제 21 항의 리튬화된 전극재료를 전극으로 포함하는 2차 전지.

【도면】

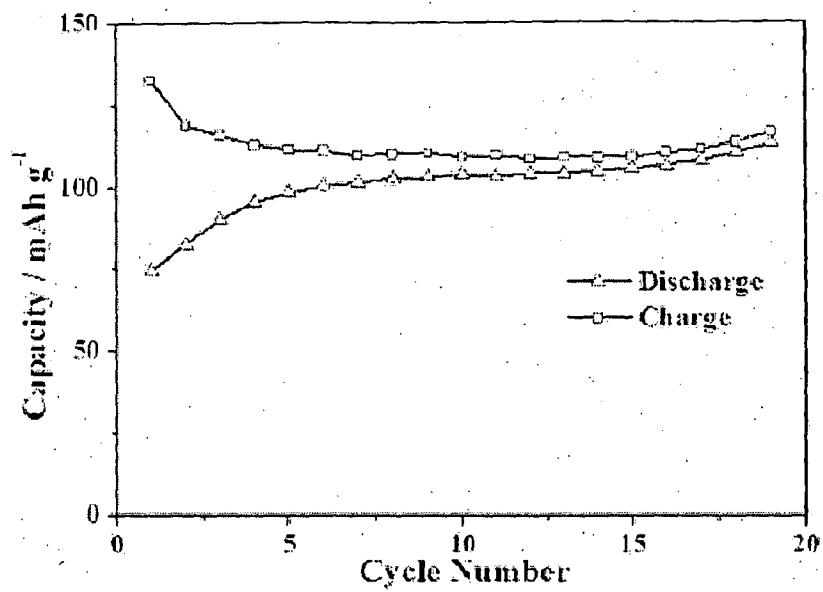
【도 1】



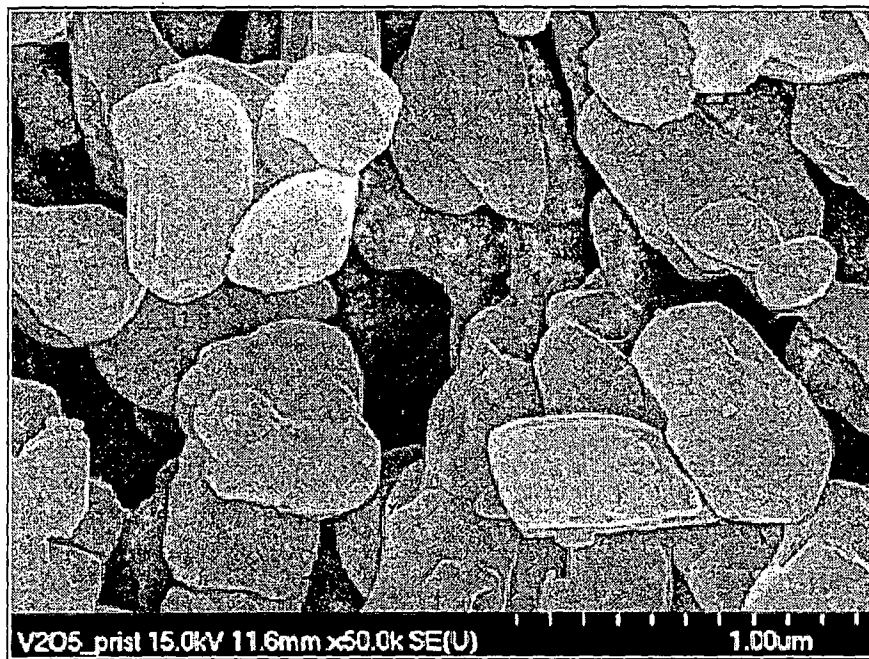
【도 2a】



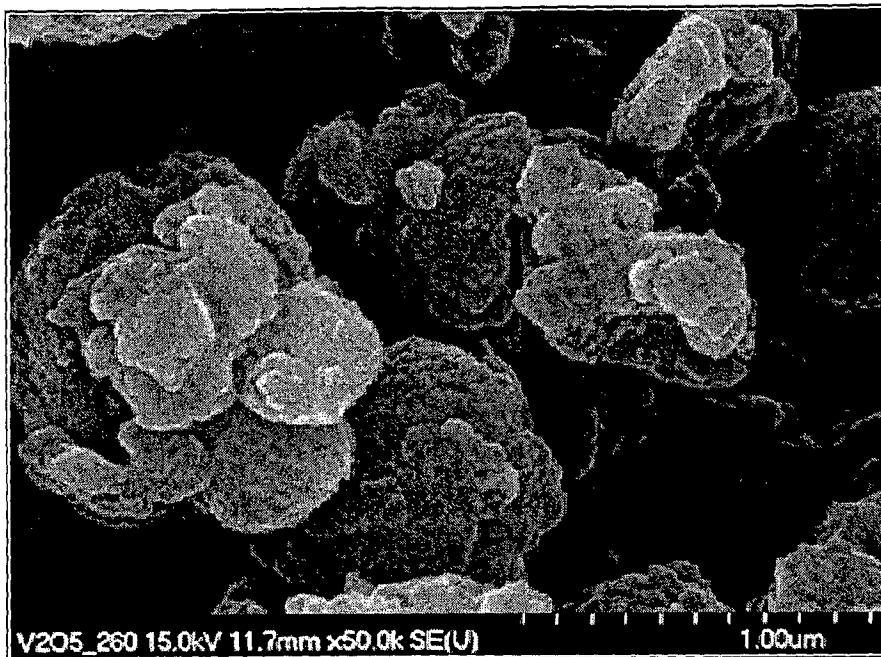
【도 2b】



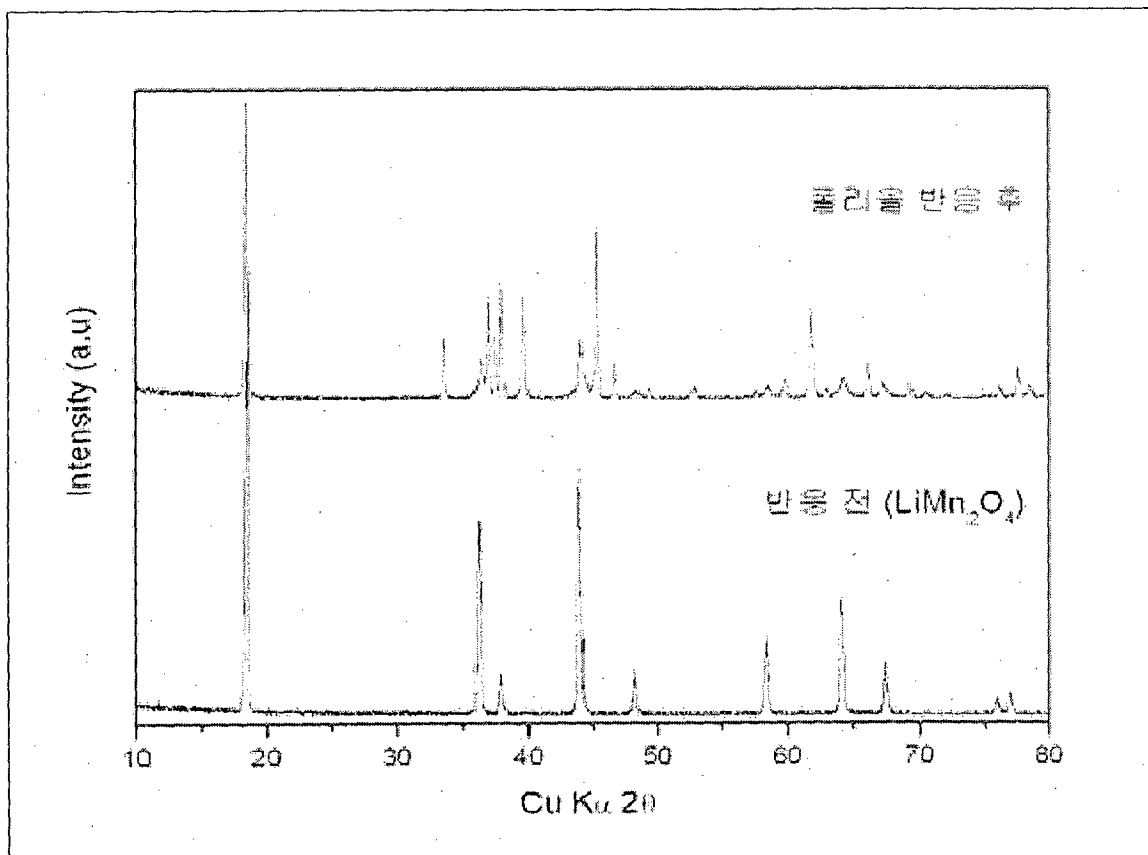
【도 3a】



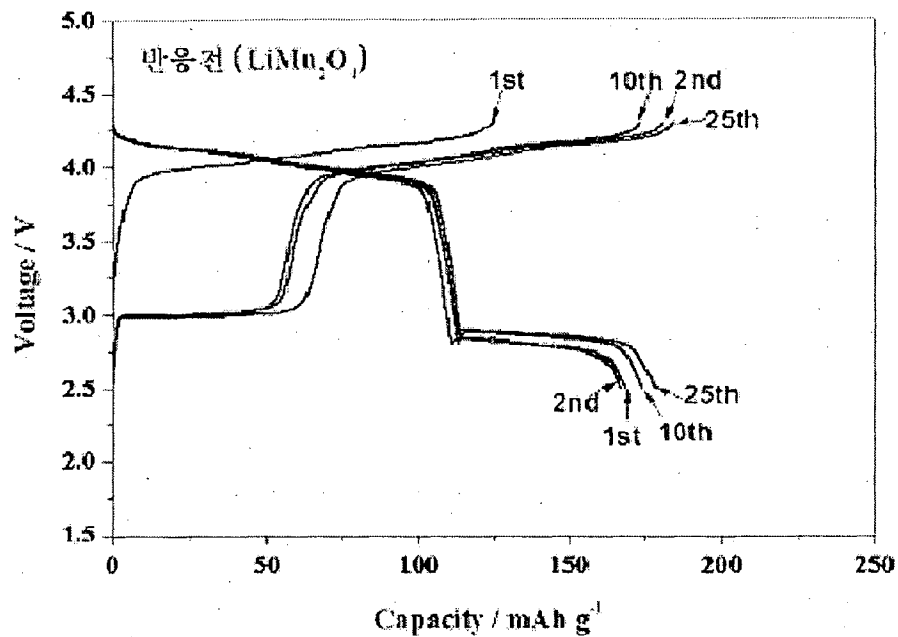
【도 3b】



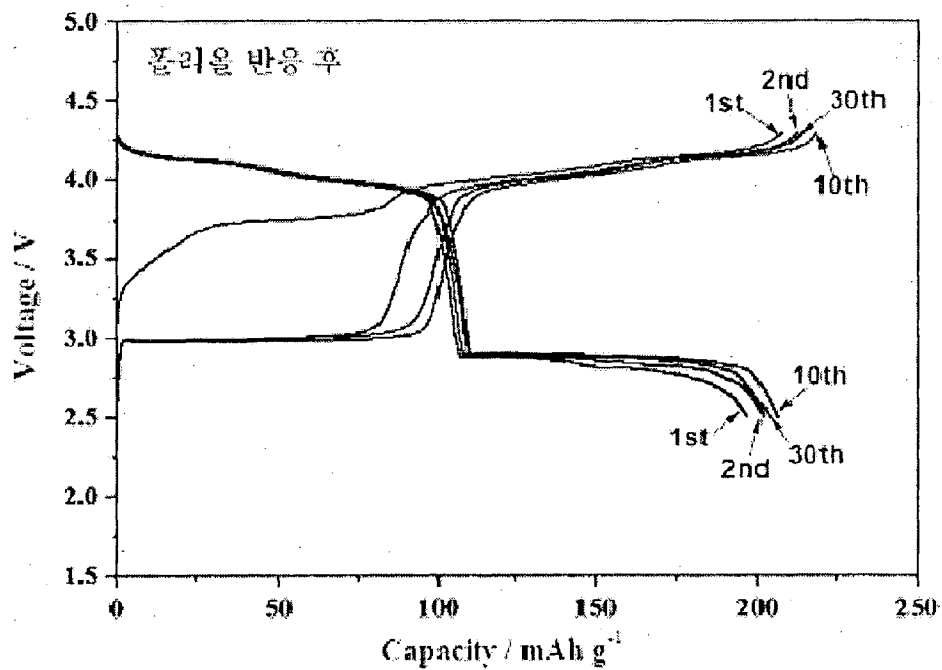
【도 4】



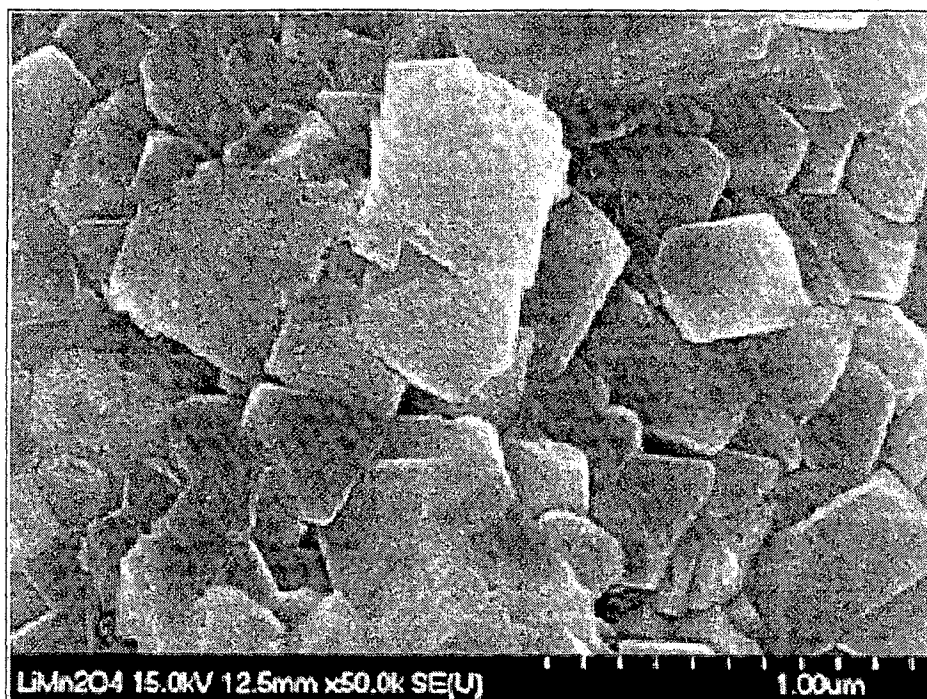
【도 5a】



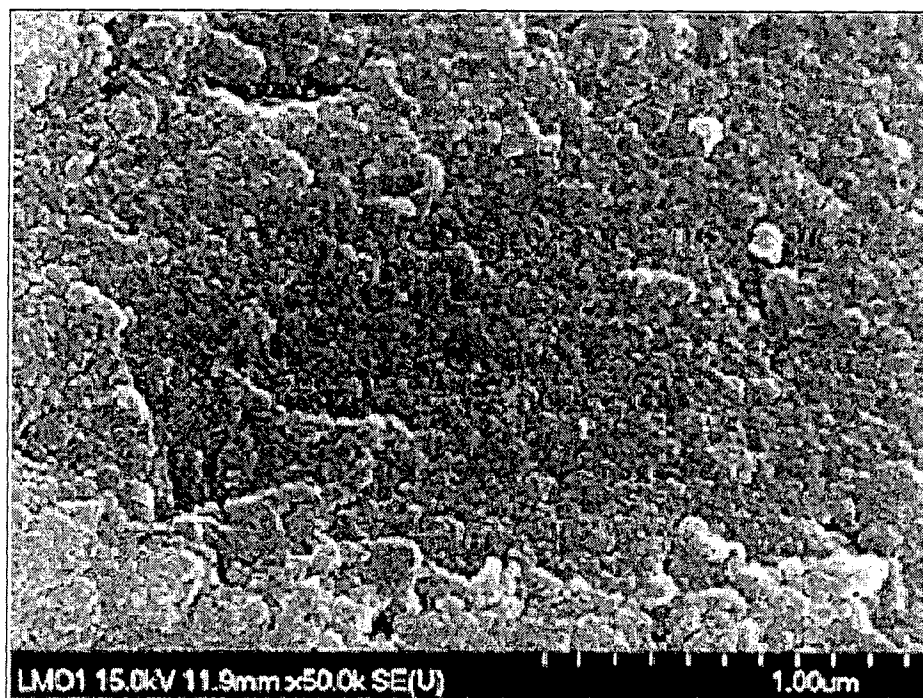
【도 5b】



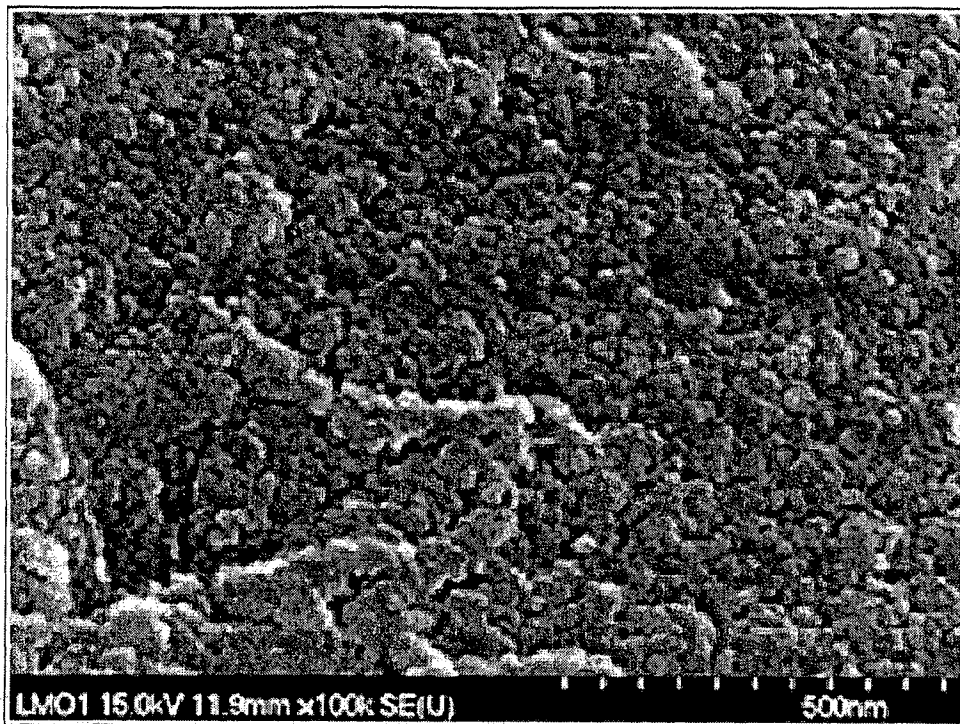
【도 6a】



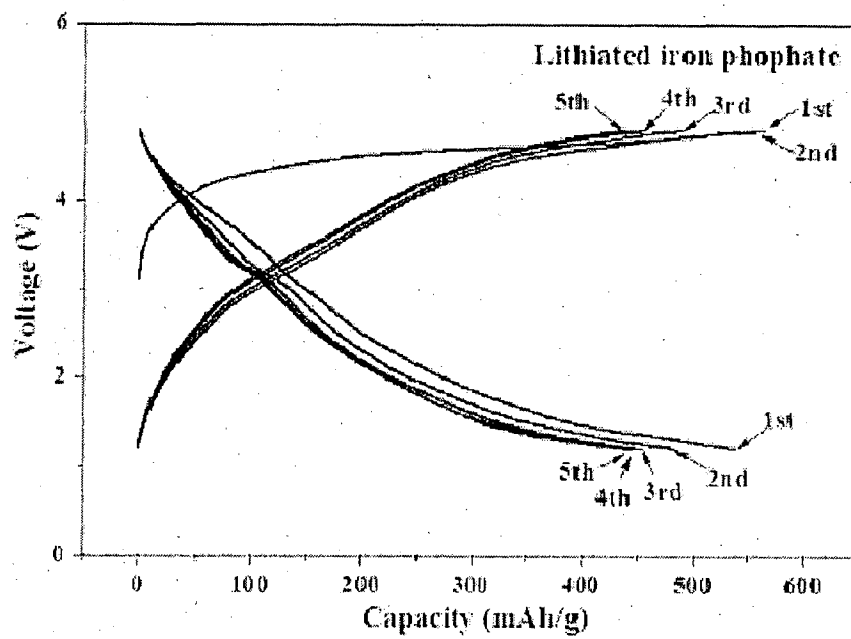
【도 6b】



【도 6c】



【도 7】



【도 8】

