



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0071284
(43) 공개일자 2011년06월29일

(51) Int. Cl.

C01G 45/00 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2009-0127803

(22) 출원일자 2009년12월21일

심사청구일자 2009년12월21일

(71) 출원인

한국과학기술원

대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자

강기석

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재 공학과 3409호

김중순

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 신소재 공학과 3409호

(74) 대리인

송경근, 박보경

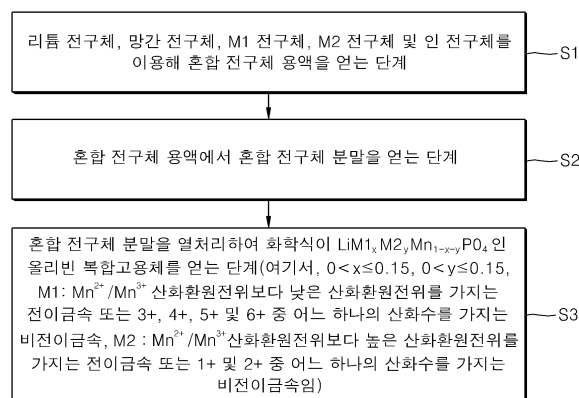
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 망간을 기초로 하는 올리빈 복합고용체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

망간을 기초로 하는 올리빈 복합고용체 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따른 올리빈 복합고용체는 화학식이 $\text{LiM}_{1-x}\text{M}_2\text{yMn}_{1-x-y}\text{PO}_4$ 이며, 여기서, $0 < x \leq 0.15$, $0 < y \leq 0.15$, M1은 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위(redox potential)보다 낮은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 3+, 4+, 5+ 및 6+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속이고, M2는 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위보다 높은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 1+ 및 2+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속이다. 본 발명의 올리빈 복합고용체는 충전 및 방전이 진행될 때 리튬 이온의 탈리와 삽입을 쉽게 해주어 일반적인 충전 및 방전 진행시 이론 용량에 근접한 용량을 보임으로써 차세대 리튬 이차전지 양극재료로 매우 적합하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

화학식 $\text{LiM}_1\text{xM}_2\text{yMn}_{1-\text{x}-\text{y}}\text{PO}_4$ 인 올리빈 복합고용체;

여기서, $0 < \text{x} \leq 0.15$, $0 < \text{y} \leq 0.15$, M_1 은 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위(redox potential)보다 낮은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 3+, 4+, 5+ 및 6+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속이고, M_2 는 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위보다 높은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 1+ 및 2+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속임.

청구항 2

리튬 전구체, 망간 전구체, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위(redox potential)보다 낮은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 3+, 4+, 5+ 및 6+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속인 M_1 전구체, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위보다 높은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 1+ 및 2+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속인 M_2 전구체 및 인 전구체를 혼합하고 열처리하는 단계를 포함하여,

화학식이 $\text{LiM}_1\text{xM}_2\text{yMn}_{1-\text{x}-\text{y}}\text{PO}_4$ 인 올리빈 복합고용체를 얻는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법;

여기서, $0 < \text{x} \leq 0.15$, $0 < \text{y} \leq 0.15$ 임.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 M_1 전구체는 Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_{12}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, FeBr_2 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeF_2 , $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$, FeI_2 , $\text{Fe}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeO , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, FeSO_4 , FeS , $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, FeBr_3 , FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeF_3 , $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, FePO_4 , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 M_2 전구체는 Co , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoBr_2 , $\text{CoBr}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, CoCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3]_2$, $\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3]_3$, $\text{CoCO}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CoF_2 , $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoI_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CoO , $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CoN}_8$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SCN})_2$, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, Co_3O_4 , CoF_3 , Co_2O_3 및 $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{C}_{13}\text{CoN}_8$ 으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 혼합하고 열처리하는 단계는,

상기 리튬 전구체, 망간 전구체, M_1 전구체, M_2 전구체 및 인 전구체를 용매와 혼합하여 혼합 전구체 용액을 얻는 단계;

상기 혼합 전구체 용액으로부터 혼합 전구체 분말을 얻는 단계; 및

상기 혼합 전구체 분말을 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 혼합 전구체 분말을 열처리하는 단계는 공기 또는 불활성 기체의 분위기에서 실행하는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 혼합 전구체 분말을 얻는 단계는,

상기 혼합 전구체 용액에 착화합물제(chelating agent)와 pH 조절제를 첨가하여 솔 겔 합성(Sol-Gel Synthesis) 방법을 수행하는 단계; 및

상기 혼합 전구체 용액에서 액체류를 제거하여 상기 혼합 전구체 분말을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 혼합 전구체 분말을 얻는 단계는,

상기 혼합 전구체 용액을 볼 밀링 방식으로 혼합하는 단계; 및

상기 혼합 전구체 용액에서 액체류를 제거하여 상기 혼합 전구체 분말을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 혼합하고 열처리하는 단계는,

상기 리튬 전구체, 망간 전구체, M1 전구체, M2 전구체 및 인 전구체를 용매와 혼합하여 혼합 전구체 용액을 얻는 단계; 및

상기 혼합 전구체 용액에 환원제와 pH 조절제를 첨가하여 수열합성방법을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체 제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 용매는 탈이온수, 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 벤젠(benzene), 에테르(ether), 디에틸에테르(diethyl ether), 에틸렌(ethylene), 트리니트로톨루엔(trinitrotoluene), 톨루엔(toluene), 에틸글리콜(ethyl glycol), 메틸글리콜(methyl glycol), 디에틸글리콜(diethyl glycol), 테트라에틸글리콜(tetraethyl glycol), 디메틸글리콜(dimethyl glycol), 폴리에틸글리콜(polyethyl glycol), 아세토니트릴(acetonitrile), 부탄올(butanol), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 에틸아세테이트(ethylacetate), 헥산(hexane) 또는 옥탄올(octanol)로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체의 제조 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 올리빈 복합고용체에 탄소를 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 탄소를 코팅하는 단계는 밀폐가 가능한 용기 내부에 상기 올리빈 복합고용체 및 탄소를 일정 비율로 혼합하고 불을 넣어 볼 밀링 방식으로 수행하는 것을 특징으로 하는 올리빈 복합고용체의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 망간을 기초로 하는 올리빈(olivine) 복합고용체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 첨가물을 이용해 이온/전자 전도도를 향상시켜 높은 출력과 에너지를 내도록 하는 망간을 기초로 하는 올리빈 복합고용체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 하이브리드 자동차(HEV : Hybrid Electric Vehicle, PHEV : Plug-in Hybrid Electric Vehicle) 등을 비롯하여 광범위한 분야에서 사용될 수 있으므로, 리튬 이차전지의 안정성 및 가격은 매우 중요하다. 현재 리튬 이차전지의 양극재료로 각광받고 있는 것이 올리빈 구조 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)이다. 이 올리빈 구조 물질은 이론 용량(capacity)이 $\sim 170 \text{ mAh/g}$ 이고, 강한 P-O 공유결합으로 인해 다른 리튬 이차전지 양극재료에 비하여 우수한 안정성을 보이며, 기존에 상용화되어 있는 리튬 코발트계 산화물(LiCoO_2)에 비해 가격적인 측면에서도 매우 저렴하다.

[0003] 망간을 기초로 한 올리빈 구조 LiMnPO_4 는 LiCoO_2 를 대체할 재료로 주목받고 있으나, 일반적인 충방전시 이론 용량에 못 미치는 용량을 나타내는 문제점이 있어 개선이 필요하다.

[0004] LiMnPO_4 는 약 4.1V에서 LiMnPO_4 와 MnPO_4 로의 2 상(相)의 반응을 통해 기존의 리튬 이차전지에 쓰이는 관상형의 산화물과 같은 전압대의 안정적인 전압을 나타낸다. 그리고, LiMnPO_4 는 LiFePO_4 보다 높은 전압을 나타냄은 물론, Mn이 Fe보다 조금 더 가벼워서 이론적인 비용량(specific capacity)도 더 높다.

[0005] 따라서 LiMnPO_4 의 전체 에너지 밀도는 LiFePO_4 보다 상당히 높음을 알 수가 있지만, 지금까지 이 물질이 주목을 받지 못한 이유는 올리빈 구조가 갖는 특성, 즉 낮은 출력 밀도 때문이다. 출력 밀도에 큰 영향을 미치는 전기 전도도에 있어서 LiMnPO_4 가 LiFePO_4 보다 더 낮은 것으로 보고되고 있으며, 따라서 이를 해결하는 것은 더 강도 높은 연구가 필요할 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기존의 불안정한 리튬 코발트계 산화물 전극을 대체하고, 미래의 HEV/PHEV용 전지에 사용될 수 있는 리튬 이차전지의 양극재료로 적합한 망간을 기초로 한 올리빈 복합고용체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 하기 화학식 1의 올리빈 복합고용체 및 이의 제조 방법을 제공한다.

화학식 1

[0008] $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{Mn}_{1-x-y}\text{PO}_4$

[0009] (여기서, $0 < x \leq 0.15$, $0 < y \leq 0.15$, M_1 은 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위(redox potential)보다 낮은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 $3+$, $4+$, $5+$ 및 $6+$ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속이고, M_2 는 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위보다 높은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 $1+$ 및 $2+$ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속임)

[0010] 상기 올리빈 복합고용체의 제조 방법은 리튬 전구체, 망간 전구체, M_1 전구체, M_2 전구체 및 인 전구체를 혼합하고 열처리하는 단계를 포함한다. 구체적으로 솔 겔 합성(sol-gel synthesis) 방법 또는 볼 밀링 방식 또는 수열합성(hydrothermal) 방법이 이용될 수 있다. 솔 겔 합성 방법과 수열합성 방법에 의하는 경우 혼합 전구체 용액으로부터 혼합 전구체 분말을 얻고 열처리하여 올리빈 복합고용체를 얻는다. 수열합성 방법에 의하는 경우 혼합 전구체 용액에 압력과 열을 가하면서 올리빈 복합고용체를 얻는다. 이렇게 하여 분말 형태의 올리빈 복합고용체를 얻을 수 있으며 이후 다양한 성형 방법에 의해 전극 모양으로 만들고 다시 적절한 열처리를 통해 전극으로 이용할 수 있다.

[0011] 상기 혼합 전구체 분말을 열처리하는 단계는 공기 또는 불활성 기체의 분위기에서 실행할 수 있다. 상기 불활성

기체는 헬륨(He), 질소(N₂), 아르곤(Ar), 네온(Ne), 크세논(Xe) 등이 사용될 수 있다.

효 과

- [0012] 본 발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{Mn}_{1-x-y}\text{PO}_4$ 에서는 충전시 M1이 Mn^{2+} 에서 Mn^{3+} 로의 전이를 돕는다. 즉, M1 이온이 먼저 산화하고 이를 통해 입자 전체에서 망간의 산화수가 더 쉽게 2+에서 3+로 될 수 있게 도와주는 핵생성 사이트를 제공하는 역할을 하게 된다. 그러므로, 충전시에는 망간에 비해 낮은 산화환원전위를 가지는 전이금속 이온(예컨대, 철)에 의해 먼저 리튬이 탈리된 상이 망간에 비해서 쉽게 만들어지고 그렇게 만들어진 리튬이 탈리된 상 근처에서는 더욱 쉽게 망간 근처에서 리튬의 탈리가 이루어지거나 또는 3+, 4+, 5+ 혹은 6+의 산화수를 가지는 비전이금속 이온에 의해 먼저 리튬이 탈리된 상이 망간에 비해서 쉽게 만들어지고 그렇게 만들어진 리튬이 탈리된 상 근처에서는 더욱 쉽게 망간 근처에서 리튬의 탈리가 이루어지면서 충전 과정이 진행된다.
- [0013] 본 발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{Mn}_{1-x-y}\text{PO}_4$ 에서는 방전시 M2가 Mn^{3+} 에서 Mn^{2+} 로의 전이를 돕는다. 즉, M2 이온이 먼저 환원되고 이를 통해 입자 전체에서 망간의 산화수가 더 쉽게 3+에서 2+로 될 수 있게 도와주는 핵생성 사이트를 제공하는 역할을 하게 된다. 그러므로, 방전시에는 망간에 비해 높은 산화환원전위를 가지는 이온(예컨대, 코발트)에 의해 먼저 리튬이 삽입된 상이 망간에 비해서 쉽게 만들어지고 이렇게 만들어진 리튬이 삽입된 상 근처에서는 더욱 쉽게 망간 근처에서 리튬의 탈리가 이루어지거나 또는 1+, 2+의 산화수를 가지는 비전이금속 이온에 의해 먼저 리튬이 삽입된 상이 망간에 비해서 쉽게 만들어지고 그렇게 만들어진 리튬이 삽입된 상 근처에서는 더욱 쉽게 망간 근처에서 리튬의 삽입이 이루어지면서 방전 과정이 기존의 LiMnPO_4 에 비해서 쉽게 진행된다.
- [0014] 따라서, 기존의 Mn 기반의 올리빈 구조 물질의 문제점인 낮은 전자 및 이온 전도도를 향상시킬 수 있어 고속 충전에서 유리한 전기화학적 특성을 보이게 되며, 이에 따라 본 발명의 올리빈 복합고용체는 리튬 이차전지의 양극재료로 매우 적합하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0016] 본 발명에서 제조하는 올리빈 복합고용체는 $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{Mn}_{1-x-y}\text{PO}_4$ 이다. 여기서, $0 < x \leq 0.15$, $0 < y \leq 0.15$, M1은 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위보다 낮은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 3+, 4+, 5+ 및 6+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속이고, M2는 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 산화환원전위보다 높은 산화환원전위를 가지는 전이금속 또는 1+ 및 2+ 중 어느 하나의 산화수를 가지는 비전이금속이다.
- [0017] 도 1은 본 발명에 따른 올리빈 복합고용체 제조 방법의 순서도이다.
- [0018] 도 1을 참조하면, 먼저 리튬 전구체, 망간 전구체, M1 전구체, M2 전구체 및 인 전구체로 솔 겔 합성 방법을 통해 혼합 전구체 용액을 얻는다(단계 S1).
- [0019] 리튬 전구체, 망간 전구체, M1 전구체, M2 전구체 및 인 전구체는 리튬, 망간, M1, M2 및 인의 소스가 되면서 솔 겔 합성에 이용될 수 있는 물질이면 크게 제한할 필요가 없다.
- [0020] 리튬 전구체는 $\text{Li}(\text{OH})$, $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , LiBO_2 , $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO})\text{Li}$, LiF , $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{Li}_3\text{N}_7\text{O}_{17}\text{P}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COOP}(\text{O})(\text{OK})(\text{OLi})$, LiI , Li , $\text{C}_4\text{H}_6\text{Li}$, LiCl , LiH_2PO_4 및 Li_3PO_4 로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0021] 망간 전구체는 Mn , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, MnO , MnO_2 , MnCO_3 , $\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 , $\text{Mn}_2(\text{Co})_{10}$, MnCl_2 , $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{ClO}_3)_4$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, MnBr_2 , $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}[\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2]_2$, MnF_2 , MnF_3 , $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2 \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnI_2 , $\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{MnN}_8$, MnS , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0022] M1 전구체의 예로 철 전구체는 Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_{12}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, FeBr_2 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeF_2 , $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$, FeI_2 , $\text{Fe}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeO , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4 , FeS , $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, FeBr_3 , FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeF_3 , $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, FePO_4 , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0023] M2 전구체의 예로 코발트 전구체는 Co , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoBr_2 , $\text{CoBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, CoCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3]_2$, $\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3]_3$, $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CoF_2 , $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoI_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CoO , $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CoN}_8$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SCN})_2$, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , CoF_3 , Co_2O_3 및 $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{C}_{13}\text{CoN}_8$ 으로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0024] 인 전구체는 P_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 및 H_3PO_4 로 구성된 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0025] 이러한 전구체들은 적당한 용매, 예컨대 탈이온수와 같은 용매에 혼합하여 혼합 전구체 용액이 될 수 있다. 혼합 전구체 용액의 솔 겔 반응을 돕기 위해 착화합물제(chelating agent)와 pH 조절제 같은 첨가물이 더 들어갈 수 있다. 상기 pH 조절제로는 각종 유 · 무기산과 염기를 이용할 수 있는데, 예컨대 염산, 황산, 질산(HNO_3), 과염소산(HClO_4) 등과 같은 무기산, 수산화나트륨 용액(NaOH)과 같은 염기, 시트르산과 같은 유기산이 이용될 수 있다.

[0026] 다음에 혼합 전구체 용액으로부터 혼합 전구체 분말을 얻는다(단계 S2). 혼합 전구체 용액에 적당한 열을 가하여 침전물을 생성한다. 필요에 따라 혼합 전구체 용액을 교반(stirring)할 수도 있는데 반응 과정 중 일부 구간(반응 초기)에서만 선택적으로 교반할 수도 있다. 여기서 온도와 반응 시간은 전구체 농도 등에 따라 조절할 수 있다. 이러한 단계에 겔 매트릭스는 결정화가 되고 원하는 조성의 혼합 전구체 분말이 침전된다. 혼합 전구체 분말을 얻기 위해 혼합 전구체 용액의 액체류를 제거한다. 혼합 전구체 분말 표면의 잔류 유기물을 제거하기 위하여 적절한 세척 과정을 수행한 후 여과, 건조를 수행할 수도 있다.

[0027] 다음, 상기 혼합 전구체 분말을 열처리하여 $\text{LiM}_1\text{xM}_2\text{yMn}_{1-\text{x-y}}\text{PO}_4$ 조성의 올리빈 복합고용체를 제조한다(단계 S3). 이 단계는 공기 또는 불활성 기체의 분위기에서 실행할 수 있다. 상기 불활성 기체는 헬륨(He), 질소(N_2), 아르곤(Ar), 네온(Ne), 크세논(Xe) 등이 사용될 수 있다. 이 때의 열처리는 혼합 전구체 분말을 얻기 위한 하소(calcination) 개념의 열처리와, 전극으로 만들기 위해 소정 성형을 행한 후 진행되는 소성(firing) 개념의 열처리도 포함한다. 전극으로 만드는 데에는 전기 전도도 향상을 위해 탄소와 같은 다른 첨가물의 코팅도 수반될 수 있지만, 앞에서 설명한 단계 S1 내지 S3을 진행하여 얻는 올리빈 복합고용체는 $\text{LiM}_1\text{xM}_2\text{yMn}_{1-\text{x-y}}\text{PO}_4$ 조성의 물질들을 기본적으로 포함하게 된다.

[0028] 한편, 위 실시예에서는 솔 겔 합성 방법을 통해 혼합 전구체 용액을 얻는 것을 설명하였으나 고상법을 이용할 수도 있다. 즉, 도 1의 단계 S1에서 상기 리튬 전구체, 망간 전구체, M1 전구체, M2 전구체 및 인 전구체를 용매에 혼합하여 볼 밀링 방법으로 혼합시켜 혼합 전구체 용액을 얻는다. 다음, 단계 S2에서 기타 화학 반응없이 액체류를 제거하여 혼합 전구체 분말을 얻는다.

[0029] 이 때의 용매로는 유기용매, 예컨대 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 벤젠(benzene), 에테르(ether), 디에틸에테르(diethyl ether), 에틸렌(ethylene), 트리니트로톨루엔(trinitrotoluene), 톨루엔(toluene), 에틸글리콜(ethyl glycol), 메틸글리콜(methyl glycol), 디에틸글리콜(diethyl glycol), 테트라에

틸글리콜(tetraethyl glycol), 디메틸글리콜(dimethyl glycol), 폴리에틸글리콜(polyethyl glycol), 아세토니트릴(acetonitrile), 부탄올(butanol), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 에틸아세테이트(ethylacetate), 헥산(hexane) 또는 옥탄올(octanol)과 같은 용매를 사용할 수 있다.

[0030] 혼합 전구체 용액에서 액체류를 제거하여 혼합 전구체 분말을 얻은 후의 열처리 단계 S3은 앞의 솔 젤 방법과 동일하며, 전기 전도도 향상을 위해 탄소와 같은 다른 첨가물의 코팅도 수반될 수 있다.

[0031] 솔 젤 합성, 고상법 이외에 수열합성 방법을 이용할 수도 있다. 즉, 도 1의 단계 S1에서 상기 리튬 전구체, 망간 전구체, M1 전구체, M2 전구체 및 인 전구체를 용매에 혼합한 후 필요에 따라 환원제를 첨가하고 pH 조절제를 첨가하여 pH를 조절하여 혼합 전구체 용액을 얻는다. 각 전구체와 용매의 종류는 앞서 언급한 바와 유사하다.

[0032] 다음, 단계 S2 및 S3를 동시에 진행하는 개념으로, 압력 용기인 오토클레이브(autoclave) 안에 혼합 전구체 용액을 넣어 일정한 온도와 압력을 가하여 물질을 합성한다. 온도 조건은 대략 100 ~ 300℃ 정도로 할 수 있다.

[0033] 솔 젤 합성, 고상법에서는 혼합 전구체 용액으로부터 혼합 전구체 분말을 얻어 이것을 단계 S3에서 열처리하여 원하는 조성의 올리빈 복합고용체를 제조하지만, 수열합성 방법에서는 중간 혼합 전구체 분말을 얻는 단계 없이 오토클레이브 안에서의 가열로 화학 반응이 진행되어 올리빈 복합고용체를 얻게 된다. 따라서, 저온에서도 합성이 가능하며, 다른 고온 합성에 비하여 올리빈 복합고용체 분말의 모폴리지를 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[0034] 다음, 오토클레이브 안의 액체류를 제거한다. 분말 또는 케이크 형태로 얻어진 올리빈 복합고용체는 적절한 처리, 예컨대 세척, 분쇄, 건조 등을 진행하여 분말로 만든 후 전극으로 만들기 위해 소정 성형을 거쳐 열처리 후 전극으로 만들어질 수 있다. 물론 이 경우에도 전기 전도도 향상을 위해 분말 상태에서 탄소와 같은 다른 첨가물의 코팅이 수반될 수 있다.

[0035] <제조예> : 올리빈 복합고용체

[0036] 본 제조예에서는 본 발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{Mn}_{1-x-y}\text{PO}_4$ 를 제조하되, $x = 0.05$, $y = 0.05$, M1은 Fe, M2는 Co인 경우를 예로 든다. 즉, 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 를 제조한 예를 설명한다.

[0037] 먼저, 리튬 전구체로서 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 망간 전구체로서 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Fe 전구체로서 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Co 전구체로서 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 인 전구체로서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 용매인 탈이온수에 용해시킨 후, 글리콜릭 산을 계면활성제 및 착화합물제로서 첨가하고 pH 조절을 위해 HNO_3 를 첨가하여 솔 젤 합성 방법을 통해 균질한 혼합 전구체 용액을 얻었다. $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 화학식의 올리빈 복합 고용체를 얻을 수 있도록, 즉 Li는 1의 중량비, Fe는 0.05의 중량비, Co 또한 0.05의 중량비, Mn는 0.9의 중량비, 그리고 P도 1의 중량비를 차지할 수 있도록 전구체인 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 질량을 고려하여 혼합하였다.

[0038] 이 후, 70℃의 실리콘 오일 배쓰(silicon oil bath)에서 100RPM으로 교반 및 열을 하여 혼합 전구체 용액으로부터 액체류를 증발시켜 균질한 혼합 전구체 분말을 얻었다.

[0039] 상기 혼합 전구체 분말을 Ar의 불활성 분위기에서 350℃에서 3시간 동안 열처리하고, 이 후 얻어진 분말을 다시 분쇄한 후 디스크 펠릿을 제조하여 520℃, Ar의 불활성 분위기에서 3시간 동안 유지하여 본 발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 를 완성하였다.

[0040] 상기 제조예에서 제조한 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 구조를 분석하기 위하여, 올리빈 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 및 LiMnPO_4 와 함께 X선 회절 분석을 하여 도 2에 나타났다. XRD 패턴은 2θ 각도 15 ~ 45° 안의 범위에서 0.01°s^{-1} 의 스캐닝 간격을 가지고 리가쿠(Rigaku) D/MAX-RC 회절분석기(diffractometer)를 이용해 기록하였다.

[0041] 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 올리빈 LiMnPO_4 는 16.955도(020), 20.545도(011), 22.364도(120), 23.682도(101), 25.273도(111), 29.205도(200), 31.841도(031), 33.977도(220), 35.136도(131), 35.955도(211), 37.386도(140), 38.870도(012), 39.045도(221), 39.294도(041)에서 특징적인 피크(peak)가 나타났다. 또한, 본

발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 역시 올리빈 LiMnPO_4 와 같은 2θ 의 각도에서 특징적인 피크가 나타났다.

[0042] 상기 결과로부터, 본 발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 는 올리빈 LiMnPO_4 와 동일한 구조임을 확인할 수 있다.

[0043] 상기 제조예에서 제조한 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 방전 속도에 따른 용량의 변화를 살펴보기 위하여 방전 곡선을 분석하여 도 3에 나타냈다. 대조군으로, 올리빈 LiMnPO_4 와 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 방전 곡선도 도 3에 함께 나타냈다.

[0044] 실시예 상기 제조예에서 제조한 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$, 비교예인 LiMnPO_4 와 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ (이하, 액티브 물질) 분말 각각에 탄소를 코팅하였다. 밀폐가 가능한 용기 내부에 상기 액티브 물질과 20 wt%의 카본 블랙(Super-P)을 혼합하고 깨지지 않는 Si_3N_4 , ZrO_2 , Al, 스테인리스 스틸 재질 등의 볼을 넣어 드라이 볼 밀 방식으로 코팅을 수행하였다. 이렇게 탄소를 코팅한 액티브 물질 80wt%, 11wt%의 카본 블랙 및 9wt%의 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 분산시킨 폴리비닐리덴 플루오라이드를 혼합해 슬러리를 만들어 알루미늄 호일 위에 캐스팅하였다. 70℃에서 12시간 건조시켜 NMP를 증발시켜 연료전지의 양극을 완성하였다. 연료전지는 Ar이 채워진 글로브 박스 안에서 1:1 에틸 카보네이트/디메틸 카보네이트의 혼합물 안에 1M LiPF_6 전해질과 세퍼레이터(Celgard 2400), Li 대응 전극과 함께 CR2016 타입 코인 셀로 제조하였다.

[0045] 충전/방전 실험은 포텐쇼-갈바노스탯(potential-galvanostat, 원아테크)를 이용해 전류 속도(C-rate)를 C/5에서 3C로 변화시키며 2.0V와 4.8V 사이에서 수행하였다. 충전은 C/20에서 4.8V까지 하여 4.8V에서 2 시간 유지하였다.

[0046] 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, (i) 대조군 올리빈 LiMnPO_4 는 방전 속도가 C/5에서 3C로 증가할 때 3C에서 이론용량에 비해 많이 부족한 용량 값을 보여주었으며 C/5에서도 또한 용량이 많이 나오지 못했다. 반면, (iii)본 발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 는 (i) 대조군 올리빈 LiMnPO_4 및 (ii) $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 에 비해서 우수한 용량 특성을 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

[0047] C/5 방전 속도에서 본 발명 제조예에 따른 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 는 비용량이 약 140mAhg^{-1} 인 반면, LiMnPO_4 의 비용량은 100mAhg^{-1} 이고, $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 비용량은 120mAhg^{-1} 보다 작다. 주목할 것은 본 발명 제조예에 따른 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 는 상업적으로 중요한 1C 전류밀도에서 120mAhg^{-1} 이상을 운반할 수 있다는 것이다. 이것은 Mn 기반의 올리빈 구조가 현재 상업적으로 응용되고 있는 분야에 이용될 수 있음을 말해준다.

[0048] 상기 결과로부터, 본 발명의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 는 대조군 LiMnPO_4 및 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 에 비해 충전 시에는 철에 의해 리튬이 탈리된 상이 망간에 비해서 쉽게 만들어지고 그렇게 만들어진 리튬이 탈리된 상 근처에서는 더욱 쉽게 망간 근처에서 리튬의 탈리가 이루어져 충전 과정이 진행되며 방전시에는 코발트에 의해 리튬이 삽입된 상이 망간에 비해서 쉽게 만들어지고 이렇게 만들어진 리튬이 탈리된 상 근처에서는 더욱 쉽게 망간 근처에서 리튬의 삽입이 이루어져 방전 과정이 기존의 LiMnPO_4 에 비해서 쉽게 진행되며 기존의 낮은 전자 및 이온 전도도 향상을 통해 고속 충방전에서 유리한 전기화학적 특성을 보이기에 리튬이차전지의 양극재료로 매우 적합함을 알 수 있다.

[0049] 3.2V and 4.8V 사이에서 0.1mV s^{-1} 의 스캔 속도를 가지고 CV(cyclic voltammetry)도 수행하였다.

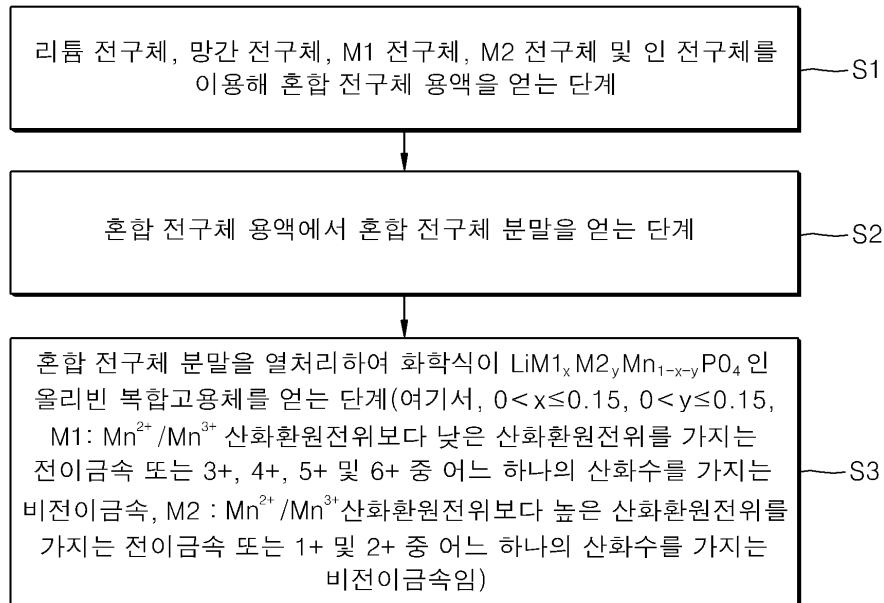
[0050] 도 4를 참조하면, 약 130mAhg^{-1} 의 방전 용량이 초기에 관찰되고 이후 사이클을 진행하여도 약간의 감소만 이루어질 뿐이다. 약간의 감소는 4.8V라는 높은 전위에 노출된 전해질의 안정성에 관계된다. 수 사이클 진행 후에도 모폴러지의 변화는 없었다.

[0051] 실제 사용을 위해서는 출력 밀도와 에너지 밀도의 관계가 가장 중요한데 그것은 성능 비교를 위한 라고네 플롯(Ragone plot)으로 나타낼 수 있다. 도 5를 참조하면 본 발명 제조예에 따른 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ (-▲-)이 모든 방전 속도에서 가장 높은 에너지 저장 용량을 보이고 있다.

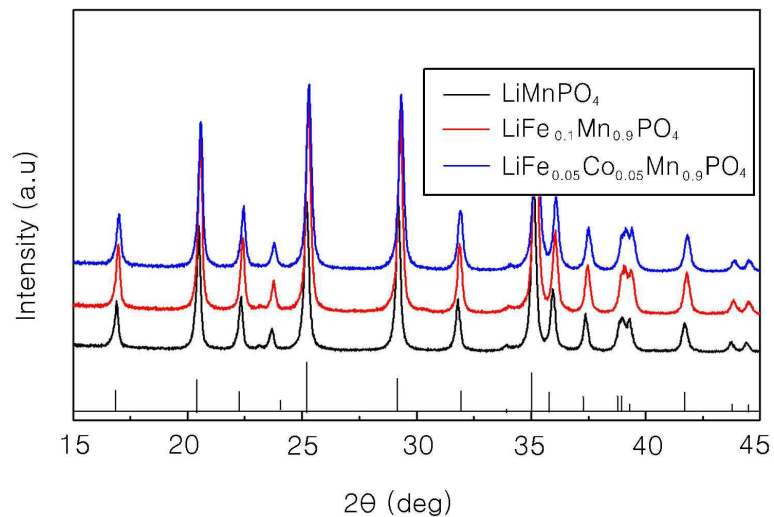
- [0052] 도 6은 본 발명 제조예와 비교예에 따른 분말의 SEM 사진으로서, (a)는 비교예인 LiMnPO_4 , (b)는 비교예인 올리빈 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$, (c)는 제조예에서 제조한 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 입자 상태를 보여준다. 전기화학적 특성에 모폴로지로부터 오는 영향은 미미하다는 것을 뒷받침한다.
- [0053] <비교예> : 충/방전 진행 시 핵생성 모식도
- [0054] 상기 제조예에서 제조한 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 충/방전 특성이 기존의 LiMnPO_4 에 비해서 뛰어난 이유를 도 7에서 설명하였다.
- [0055] 도 7에서 볼 수 있듯이 충전이 진행될 때 먼저 철 근처에서 리튬의 탈리가 진행되고 그 주변에서 연속적으로 리튬의 탈리가 진행됨을 알 수 있다. 그리고 방전이 진행될 때 먼저 코발트 근처에서 리튬의 삽입이 진행되고 그 주변에서 연속적으로 리튬의 삽입이 진행됨을 알 수 있다. 올리빈 구조 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 안에서 금속 2+ 이온의 경우 리튬 이온이 탈리된 상에 비해서 리튬 이온이 삽입된 상이 유리하며 금속 3+ 이온의 경우 리튬 이온이 탈리된 상이 리튬 이온이 삽입된 상보다 유리하다. 이를 통해 충전 시 망간에 비해 쉽게 2+ 이온에서 3+ 이온으로 변하는 철 이온에 의해서 더 쉽게 리튬의 탈리가 이루어지며 방전시 망간에 비해 쉽게 3+ 이온에서 2+ 이온으로 변하는 코발트 이온에 의해서 더 쉽게 리튬의 삽입이 이루어져 기존의 LiMnPO_4 에 비해 우수한 충방전 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0056] Li 이온, 베이컨시, 그리고 전이금속의 상호작용은 Li 이온 풍부 상(Li^+ -rich phase) 및 베이컨시 풍부 상(vacancy-rich phase)의 석출을 방해한다. 뿐만 아니라, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 의 산화 환원 반응은 화합물 안에서의 국부적인 주변 환경에 의해 큰 영향을 받게 된다. 본 발명을 통해 Mn 함량은 극대화하면서 Fe와 Co 같은 전이금속을 코도핑(co-doping)함에 따라 4.0V 전위를 얻을 수 있다. 그리고 매트릭스 안에 이차상의 핵 생성 장벽을 낮추어 줄 것으로 기대되는 고용체 같은 상을 국부적으로 형성하고, 리튬 이온, 베이컨시, 그리고 전이금속의 공존으로 인해 Mn의 산화 환원 반응을 더 쉽게 만들어 주고, 격자 불일치를 줄일 수 있게 안-텔러 왜곡(Jahn-Teller distortion)을 감소시킴으로써 상 계면의 이동성을 향상시키는 것에 의해 전기화학적 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0057] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0058] 도 1은 본 발명에 따른 올리빈 복합고용체 제조 방법의 순서도이다.
- [0059] 도 2는 본 발명 제조예의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 와 비교예의 X선 회전 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0060] 도 3은 본 발명 제조예의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 방전 곡선을 나타낸 것이다.
- [0061] 도 4는 본 발명 제조예의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 CV(cyclic voltammetry) 곡선이다.
- [0062] 도 5는 본 발명 제조예에 따른 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 와 비교예의 라고네 플롯(Ragone plot)이다.
- [0063] 도 6은 본 발명 제조예의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 와 비교예의 SEM 사진이다.
- [0064] 도 7은 본 발명 제조예의 올리빈 복합고용체 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$ 의 충방전 특성을 향상시켜주는 원리를 설명하기 위한 모식도이다.

도면

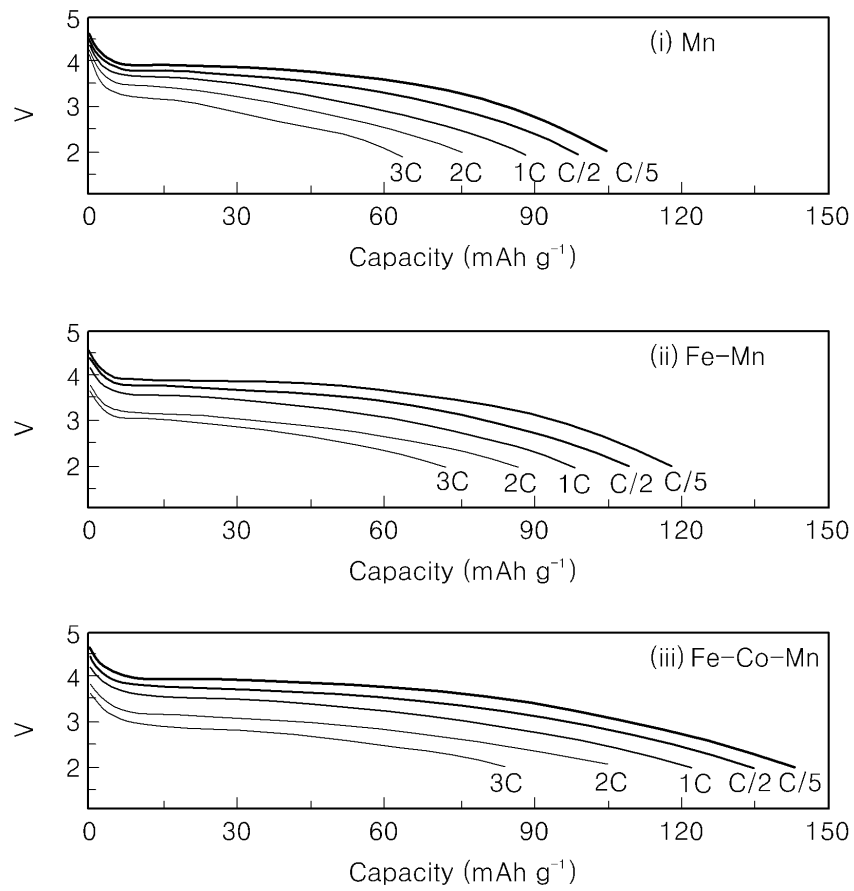
도면1



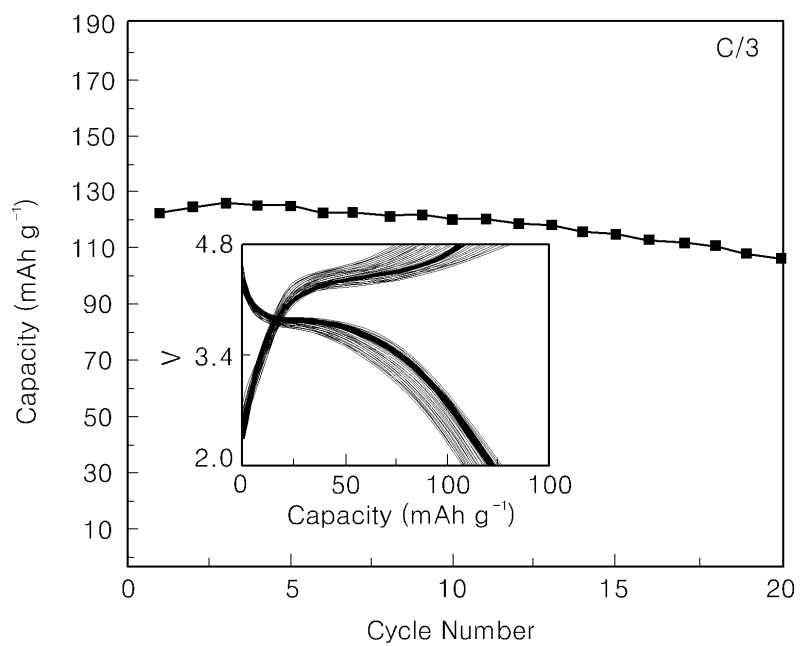
도면2



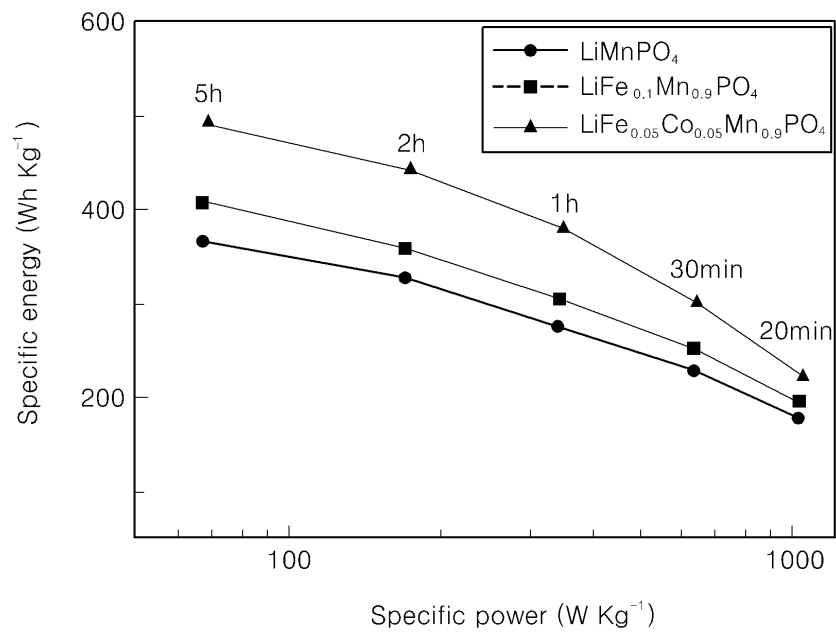
도면3



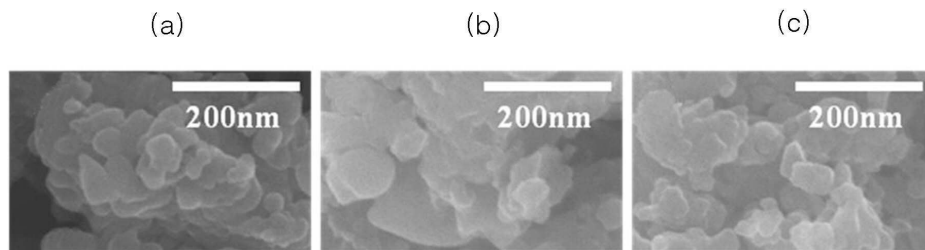
도면4



도면5



도면6



도면7

