



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월11일
(11) 등록번호 10-1847763
(24) 등록일자 2018년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) C01G 3/02 (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01) C01G 53/04 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
C01G 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0001137
(22) 출원일자 2017년01월04일
심사청구일자 2017년01월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR100366226 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이영일
울산광역시 남구 신북로79번길 14, 103동 703호(무거동, 무거동롯데캐슬)
신병철
울산광역시 남구 변영로 238 (삼산동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 노석철

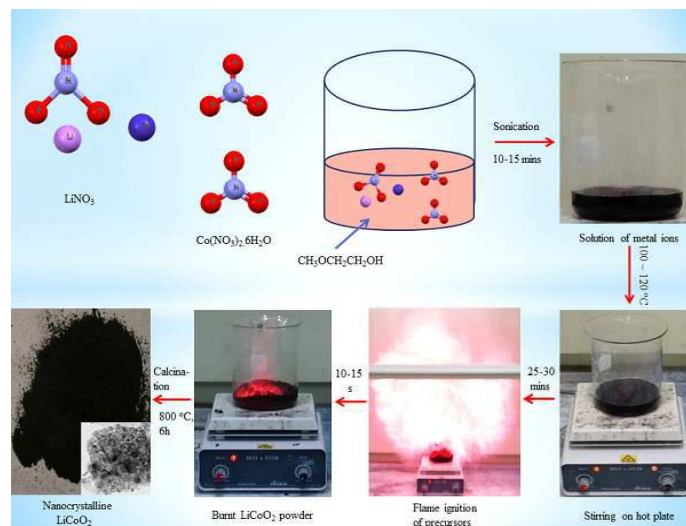
(54) 발명의 명칭 초고속 자동 불꽃 합성법을 이용한 전극 재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 초고속 자동 불꽃 합성법을 이용한 전극 재료의 대량 생산 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은, 특수 장비를 필요로 하지 않고, 원료 물질을 알코올 용매에 용해한 후, 80 내지 150℃에서 짧은 시간 동안 혼합함으로써, 매우 높은 발열 불꽃 반응이 일어나면서 바로 전극 재료를 제조할 수 있다. 이와 같은 과정은 기존의 40 내지 48 시간이 소요되는 고상 제조법이나 30 내지 42 시간이 소요되는 습식 용액법과 비교하여 현저히 짧은 시간인 약 11 내지 60 분이 소요된다.

따라서, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은, 기존의 방법들과 비교하여, 공정 단순화, 높은 효율, 낮은 가격, 에너지 절약, 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 45/02 (2013.01)

C01G 51/04 (2013.01)

C01G 53/04 (2013.01)

H01M 4/04 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

(72) 발명자

이한솔

울산광역시 북구 아진로 75, 211동 601호(상안동,
쌍용아진그린타운)

싱레스만

울산광역시 남구 대학로33번길 6-5, 102호(무거동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345248066

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 리튬이차전지용 올리빈계-단사계 복합 양극물질 합성 및 고체상 NMR 분석

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345248070

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 리튬이차전지용 신규 LiMB03를 기초로한 나노 복합 양극물질에 대한 고체상 NMR 및 전기화

학적 연구

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 알코올 용매에 1 내지 15분 동안 용해하는 단계;

상기 용해하는 단계를 거친 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 100 내지 120℃에서 10 내지 45분 동안 교반하는 단계; 및

상기 용액은 교반하는 단계를 수행 중 자연 발화에 의한 1 내지 30초의 불꽃 반응을 거치는 단계를 포함하며,

상기 알코올 용매는, 1-프로판올, 2-메톡시에탄올, 에틸렌글리콜 및 테트라에틸렌글리콜 중 1 종 이상인 전극 재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

리튬 화합물은, 아세트산리튬 및 질산리튬 중 1 종 이상을 포함하는 전극 재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

전이금속 화합물은, Co, Mn, Ni, Cu, Zn 및 W 중 1 종 이상을 포함하는 전극 재료의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 불꽃 반응을 거치는 단계 이후에, 600 내지 1000℃에서 소결하는 단계를 더 포함하는 전극 재료의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초고속 자동 불꽃 합성법을 이용한 전극 재료의 대량 생산 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자산업, 이동통신을 포함한 각종 정보통신 등 커뮤니케이션 산업의 급속한 발전과 더불어 전자기기의 경

박단소화 요구에 부응하여, 노트북, 넷북, 태블릿 PC, 휴대폰, 스마트폰, PDA, 디지털 카메라, 캠코더 등과 같은 휴대용 전자제품 및 통신 단말기가 널리 보급되고 있으며, 이에 이들 기기의 구동 전원인 전지의 개발에 대해서도 관심이 높아지고 있다.

- [0003] 또한, 수소 전기자동차나 하이브리드 자동차, 연료전지 자동차와 같은 전기자동차의 개발에 따라 고성능, 대용량, 고밀도 및 고출력, 고안정성을 갖는 전지의 개발에 큰 관심이 집중되고 있으며, 빠른 충전전 속도 특성을 갖는 전지의 개발 또한 커다란 이슈로 자리 잡고 있다.
- [0004] 화학에너지를 전기에너지로 바꾸는 장치인 전지는 기본 구성재료의 종류와 특징에 따라 일차전지, 이차전지, 연료전지 그리고 태양전지 등으로 구분된다.
- [0005] 이중 일차전지는 망간 전지, 알칼리 전지, 수은 전지 등과 같이 비가역 반응을 통해 에너지를 생산하므로 용량은 크지만 재활용이 불가능하다는 단점이 있어 에너지 비효율성, 환경오염 등과 같은 각종 문제점을 내재하고 있다.
- [0006] 이차전지에는 납축전지, 니켈-메탈하이드라이드 전지, 니켈-카드뮴 전지, 리튬이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 리튬 금속 전지 등이 있고, 화학에너지와 전기에너지의 가역적 상호변환을 이용하여 충전과 방전을 반복할 수 있는 화학전지로서, 가역반응에 의해 작동하므로 재활용 및 환경친화적인 장점이 있다.
- [0007] 이차전지는 양극(positive electrode)과 음극(negative electrode), 분리막(separator)과 전해질(electrolyte)이라는 네 가지의 기본적인 구성요소를 가진다.
- [0008] 상기 양극과 음극은 산화/환원 등 에너지의 변환과 저장이 일어나는 전극으로서, 각각 양과 음의 전위를 갖게 된다. 분리막은 양극과 음극 사이에 위치하여 전기적인 절연을 유지하며, 전하의 이동통로를 제공한다. 또한, 전해질은 전하 전달의 매개체 역할을 한다.
- [0009] 상기 각 전극은 각 전극 활물질을 포함하고 있으며, 이차전지 중 현재 가장 많은 관심을 받고 있는 리튬 이차전지에 사용되는 각 활물질은 다음과 같다.
- [0010] 양극 활물질로는 리튬이온의 층간 삽입이 가능한 재료가 대부분이며, 리튬코발트산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트산화물($\text{Li}_x(\text{NiCo})\text{O}_2$), 리튬니켈코발트망간산화물($\text{Li}_x(\text{NiCoMn})\text{O}_2$), 스피넬형 리튬망간산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), 이산화망간(MnO_2) 등과 같은 산화물, 또는 리튬철인산염(Li_xFePO_4), 리튬망간인산염(Li_xMnPO_4) 등과 같은 올리빈(olivine)형이나 NASICON형 인산염(phosphates), 규산염(silicates), 황산염(sulfates) 또는 고분자 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0011] 음극 활물질로는 리튬 금속이나 그 합금 또는 리튬이온이 층간 삽입(interpolation)될 수 있는 화합물이 사용될 수 있는데, 고분자 재료나 탄소 재료가 사용될 수 있으며, 인조 또는 천연흑연(graphite) 등의 흑연계, 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbon, hard-carbon), 또는 이흑연화성 탄소(graphiteizable carbon, soft-carbon), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF), 탄소나노월(carbon nanowall, CNW) 등과 같은 탄소계 등이 사용될 수 있다.
- [0012] 전극 활물질을 제조하기 위한 방법으로, 고상 제조법, 습식 용액법, 마이크로파 제조법, 폴리머 열분해법 및 불꽃 스프레이 열분해법 등이 개발되었으나, 단시간에 적은 에너지로 대량 생산이 가능한 경제적인 방법은 개발되지 않았다.
- [0013] 구체적으로, 상기 고상 제조법은 예를 들어, Li_2CO_3 과 Co_3O_4 를 이용해 LiCoO_2 를 제조하는데, 상기 금속 산화물의 혼합물은 아세톤과 에탄올과 같은 용액 매개체를 이용하여 입자의 분쇄 과정을 거쳐야 하기 때문에, 높은 온도에서 오랜 시간 동안 소결 과정이 요구된다. 이로 인해, 경제적으로 균질의 LiCoO_2 를 제조하는데 어려움이 있다.
- [0014] 또한, 습식 용액법은, 졸겔법, 공침법 및 열수법 등이 있고, 이와 같은 방법은 고상 제조법과 비교하여, 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 LiCoO_2 파우더를 제조할 수 있다. 그러나, 습식 용액법은 여러 단계를 거쳐야 하기 때문에 제조 공정이 복잡하고, 각 단계의 습도, 온도 및 pH 등의 공정 조건을 제어하는데 어려움이 있다.
- [0015] 또한, 마이크로파 제조법과 폴리머 열분해법은 여러 단계를 거쳐야 하기 때문에 제조 공정이 복잡하고, 많은 에너지가 요구되는 문제점이 있다.

- [0016] 또한, 불꽃 스프레이 열분해법은 초음파 무화기, 분사식 불꽃 연소기 및 입자 수집기와 같은 특수한 장비가 설치된 특수 설비가 필요하고, 전구체 입자를 제조하기 위해서 제조 과정 중에 연소열, 연소 조건 등의 공정 조건을 정확히 제어해야 하는 문제점이 있다.
- [0017] 따라서, 현재 단순한 제조 공정으로 에너지를 절약하면서, 빠른 시간 안에 전극 재료를 대량으로 생산할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2013-0127054호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 목적은 초고속 자동 불꽃 합성법을 이용하여, 에너지를 절약하면서, 빠른 시간 안에 전극 재료를 대량으로 생산할 수 있는 기술을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0020] 본 발명은 초고속 자동 불꽃 합성법을 이용한 전극 재료의 대량 생산 방법에 관한 것이다. 상기 전극 재료의 제조방법의 하나의 예로서,
- [0021] 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 80 내지 150℃에서 교반하는 단계를 포함하는 전극 재료의 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은, 특수 장비를 필요로 하지 않고, 원료 물질을 알코올 용매에 용해한 후, 80 내지 150℃에서 짧은 시간 동안 혼합함으로써, 매우 높은 발열 불꽃 반응이 일어나면서 바로 전극 재료를 제조할 수 있다. 이와 같은 과정은 기존의 40 내지 48 시간이 소요되는 고상 제조법이나 30 내지 42 시간이 소요되는 습식 용액법과 비교하여 현저히 짧은 시간인 약 11 내지 60 분이 소요된다.
- [0023] 따라서, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은, 기존의 방법들과 비교하여, 공정 단순화, 높은 효율, 낮은 가격, 에너지 절약, 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 전극재료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 전극재료의 SEM, TEM, HRTEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 전극재료를 사용하여 제조한 코인셀의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

- [0026] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 기존의 이차전지 중 현재 가장 많은 관심을 받고 있는 리튬 이차전지에 사용되는 전극 활물질 중 양극 활물질로서, 리튬코발트산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트산화물($\text{Li}_x(\text{NiCo})\text{O}_2$), 리튬니켈코발트망간산화물($\text{Li}_x(\text{NiCoMn})\text{O}_2$), 스피넬형 리튬망간산화물($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$), 이산화망간(MnO_2) 등과 같은 산화물, 또는 리튬철인산염(Li_xFePO_4), 리튬망간인산염(Li_xMnPO_4) 등과 같은 올리빈(olivine)형이나 NASICON형 인산염(phosphates), 규산염(silicates), 황산염(sulfates) 또는 고분자 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 전극 활물질을 제조하기 위한 방법으로, 고상 제조법, 습식 용액법, 마이크로파 제조법, 폴리머 열분해법 및 불꽃 스프레이 열분해법 등이 개발되었으나, 단시간에 적은 에너지로 대량 생산이 가능한 경제적인 방법은 개발되지 않았다.
- [0031] 구체적으로, 상기 고상 제조법은 예를 들어, Li_2CO_3 과 Co_3O_4 를 이용해 LiCoO_2 를 제조하는데, 상기 금속 산화물의 혼합물은 아세톤과 에탄올과 같은 용액 매개체를 이용하여 입자의 분쇄 과정을 거쳐야 하기 때문에, 높은 온도에서 오랜 시간 동안 소결 과정이 요구된다. 이로 인해, 경제적으로 균질의 LiCoO_2 를 제조하는데 어려움이 있다.
- [0032] 또한, 습식 용액법은, 졸겔법, 공침법 및 열수법 등이 있고, 이와 같은 방법은 고상 제조법과 비교하여, 낮은 온도에서 짧은 시간 동안 LiCoO_2 파우더를 제조할 수 있다. 그러나, 습식 용액법은 여러 단계를 거쳐야 하기 때문에 제조 공정이 복잡하고, 각 단계의 습도, 온도 및 pH 등의 공정 조건을 제어하는데 어려움이 있다.
- [0033] 또한, 마이크로파 제조법과 폴리머 열분해법은 여러 단계를 거쳐야 하기 때문에 제조 공정이 복잡하고, 많은 에너지가 요구되는 문제점이 있다.
- [0034] 또한, 불꽃 스프레이 열분해법은 초음파 무화기, 분사식 불꽃 연소기 및 입자 수집기와 같은 특수한 장비가 설치된 특수 설비가 필요하고, 전구체 입자를 제조하기 위해서 제조 과정 중에 연소열, 연소 조건 등의 공정 조건을 정확히 제어해야 하는 문제점이 있다.
- [0035] 따라서, 현재 단순한 제조 공정으로 에너지를 절약하면서, 빠른 시간 안에 전극 재료를 대량으로 생산할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.
- [0036] 이에, 본 발명에서는 특수 장비를 필요로 하지 않고, 원료 물질을 알코올 용매에 용해한 후, 80 내지 150℃에서 짧은 시간 동안 혼합함으로써, 매우 높은 발열 불꽃 반응이 일어나면서 바로 전극 재료를 제조할 수 있는 전극 재료의 제조방법을 제공하고자 한다. 이와 같은 과정은 기존의 40 내지 48 시간이 소요되는 고상 제조법이나 30 내지 42 시간이 소요되는 습식 용액법과 비교하여 현저히 짧은 시간인 약 11 내지 60 분이 소요된다.
- [0037] 따라서, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은, 기존의 방법들과 비교하여, 공정 단순화, 높은 효율, 낮은 가격, 에너지 절약, 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은, 리튬코발트산화물(Li_xCoO_2), 리튬니켈산화물(Li_xNiO_2), 리튬니켈코발트산화물($\text{Li}_x(\text{NiCo})\text{O}_2$), 리튬니켈코발트망간산화물($\text{Li}_x(\text{NiCoMn})\text{O}_2$), 리튬니켈코발트알루미늄산화물($\text{Li}_x(\text{NiCoAl})\text{O}_2$) 등의 전극 재료를 제조하는 방법으로서 유용하게 적용될 수 있다.
- [0039] 이하, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법에 대해서 더욱 상세하게 설명하고자 한다.

- [0040] 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법의 하나의 예로서,
- [0041] 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 80 내지 150℃에서 교반하는 단계를 포함하는 전극 재료의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 알코올 용매에 용해시킨 다음, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 80 내지 150℃ 범위의 비교적 낮은 온도에서 교반하게 되면, 자연 발화하여 매우 높은 발열 불꽃 반응이 일어나게 되면서 약 1 내지 30 초 내에 전극 재료가 생성된다.
- [0043] 상기 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 가열하면서 교반하는 과정에서, 온도는 예를 들어, 80 내지 150℃, 90 내지 150℃, 90 내지 140℃, 90 내지 130℃, 100 내지 130℃ 또는 100 내지 120℃ 범위에서 수행할 수 있다.
- [0044] 본 발명은 상기와 같이, 간단한 공정으로, 특수한 장비가 요구되지 않으며, 비교적 낮은 온도에서 단시간에 전극 재료를 대량 생산할 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 사용된 원료 물질의 종류는 하기와 같다.
- [0046] 먼저, 리튬 화합물은, 예를 들어, 아세트산리튬 및 질산리튬 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0047] 또한, 전이금속 화합물은, 예를 들어, Co, Mn, Ni, Cu, Zn 및 W 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0048] 구체적으로, 상기 전이금속 화합물은 Co, Mn, Ni, Cu, Zn 및 W 중 1 종 이상을 포함하는 염화물, 옥살산염, 아세트산염, 황산염, 질산염, 수산화물, 에틸헥산염, 나프텐산염, 헥소에이트의 염, 시클로펜타디에닐 화합물, 알콕시드, 유기산 금속염(스테아르산, 디메틸디티오카바민산, 아세틸아세토네이트, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산의 염) 및 산화물 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0049] 상기 범위 내의 용해도 파라미터 값을 갖는 알코올 용매를 사용함으로써, 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 균일하게 용해할 수 있다. 이를 통해, 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 가열 교반하여 전극 재료를 제조함으로써, 결정 구조가 균일한 전극 재료를 제조할 수 있다. 또한, 이를 리튬이온전지에 사용할 경우, 우수한 비방전 용량을 구현할 수 있다.
- [0050] 알코올 용매는, 예를 들어, 1-프로판올, 2-메톡시에탄올, 에틸렌글리콜 및 테트라에틸렌글리콜 중 1 종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 알코올 용매는 1가 알코올 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 1가 알코올 용매는 2-메톡시에탄올일 수 있다. 이와 같이, 상기 알코올 용매를 사용함으로써, 별도 첨가제 내지 불꽃 반응을 시키는 과정 없이, 비교적 저온에서 짧은 시간 안에 자동으로 불꽃을 형성시킬 수 있다.
- [0051] 상기 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 80 내지 150℃에서 교반하는 단계는, 10 내지 45 분 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 교반하는 단계는, 10 내지 40 분, 15 내지 35분, 20 내지 35 분 또는 25 내지 30 분 동안 수행될 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법은, 낮은 온도로 짧은 시간 동안 가열 교반하는 간단한 방법으로 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0052] 상기 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 80 내지 150℃에서 교반하는 단계 이전에, 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 알코올 용매에 1 내지 15분 동안 용해하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 리튬 화합물 및 전이금속 화합물을 알코올 용매에 혼합하고, 초음파 처리를 통해, 용액의 균일도를 더 향상시킬 수 있다. 이때, 용해하는 단계는 예를 들어, 3 내지 12분 또는 5 내지 10 분 동안 수행할 수 있다.
- [0054] 결과적으로, 본 발명에 따른 전극 재료의 제조방법으로 용해 및 가열 교반 단계를 거쳐 전극 재료를 제조할 경우, 약 11 내지 60 분, 즉, 1 시간 이하의 시간이 소요된다는 것을 알 수 있다.
- [0055] 상기 리튬 화합물, 전이금속 화합물 및 알코올 용매를 포함하는 용액을 80 내지 150℃에서 교반하는 단계 이후에, 600 내지 1000℃에서 소결하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 소결하는 단계는 700 내지 900℃ 또는 750 내지 850℃에서, 4 내지 8 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0056] 상기 소결 단계를 거침으로써, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 전극 재료의 결정성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0057] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 실시예

[0059] 하기 도 1의 모식도와 같은 공정으로 전극 재료를 제조하였다.

[0060] LiNO_3 (98.0%, Junsei) 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, Junsei)를 비커에 담긴 2-메톡시에탄올에 용해시키고, 약 10 내지 15 분 동안 초음파 처리(Sonication) 하였다. 그런 다음, 상기 제조된 갈색의 균질 용액(Solution of metal ions)이 담긴 비커에 마그네틱 스테러(magnetic stirrer)를 담고, 핫 플레이트(Stirring on hot plate)를 이용하여 100 내지 120℃로 가열하여 용매를 증발시키고, 자연 발화(Flame ignition of precursors)시키기 까지 약 25 내지 30 분 동안 가열 교반하였다. 그런 다음, 발화된 불꽃은 약 10 내지 15 초 내에 꺼지면서 많은 양의 가스를 방출하고, LiCoO_2 파우더(Burnt LiCoO_2 powder)를 제조하였다. 그런 다음, LiCoO_2 파우더를 대기 중에서 냉각하고, 냉각된 LiCoO_2 파우더를 800℃에서 6 시간 동안 소결(Calcination)하여 본 발명에 따른 전극 재료인 LiCoO_2 를 제조하였다.

[0061] 비교예

[0062] Alfa Aesar(CAS No. 12190793)에서 LiCoO_2 를 구입하였다.

[0063] 실험예 1: 구조 확인

[0064] (1) XRD 측정

[0065] 상기 실시예 및 비교예에 따른 LiCoO_2 의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD, Rigaku Ultima IV, Japan)를 측정하였다. 그 결과는 하기 도 2에 나타내었다. 도 2를 보면, (a) 실시예에 따른 LiCoO_2 의 피크 강도가 (b) 비교예의 LiCoO_2 와 비교하여 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 본원에 따른 초고속 자동 불꽃 합성법으로 제조된 LiCoO_2 가 상업적으로 입수 가능한 LiCoO_2 와 비교하여 높은 결정성, 균일성을 가지고 있다는 것을 의미할 수 있다.

[0066] 구체적으로, 실시예 및 비교예에 따른 LiCoO_2 의 (003)과 (104) 피크의 강도비인 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 는 각각 1.69 및 1.40으로, 실시예에 따른 LiCoO_2 의 경우 더 높게 나타난다. 이는, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 LiCoO_2 의 Li/Co의 양이온 조율이 더 잘 된 결정 구조를 갖고, 이를 통해 우수한 전기 화학적 특성을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0067] (2) SEM, TEM 촬영

[0068] 상기 실시예 및 비교예에 따른 LiCoO_2 의 형태를 알아보기 위하여, SEM(scanning electron microscopy, JSM6500F, Jeol, Japan) 및 TEM(transmission electronic microscopy, JEM-2100F, Jeol, Japan)을 촬영하였다. 그 결과는 하기 도 3에 나타내었다.

[0069] 구체적으로, 도 3의 (a)는, 실시예에 따른 LiCoO_2 의 SEM 사진이고, (b)는 비교예에 따른 LiCoO_2 의 SEM 사진이고, (c)는 실시예에 따른 LiCoO_2 의 TEM 사진이며, (d)는 실시예에 따른 LiCoO_2 의 고해상도 TEM 사진이다.

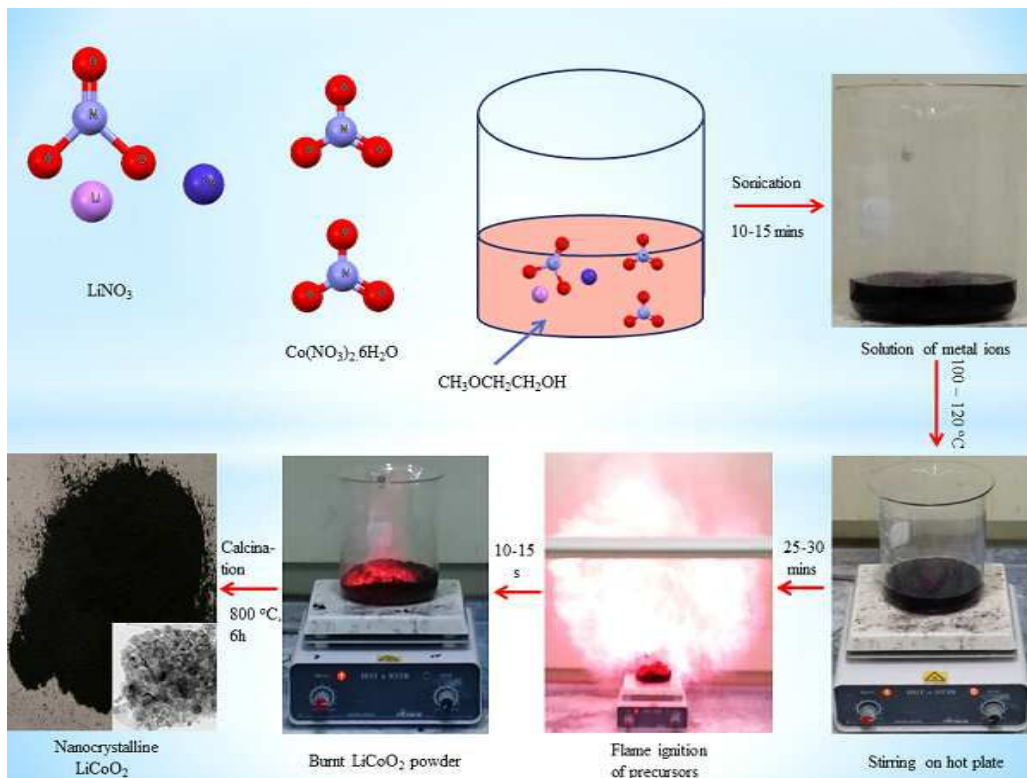
[0070] 도 3의 (a) 및 (b)를 보면, 실시예와 비교예의 LiCoO_2 의 형태가, 판상 형태와, 알갱이 형태의 입자가 가깝게 쌓여있는 것을 확인할 수 있습니다. 또한, 실시예 및 비교예에 따른 LiCoO_2 의 평균 알갱이들의 사이즈는 각각 0.8 내지 3.5 μm , 0.5 내지 3 μm 범위인 것을 알 수 있다.

[0071] 도 3의 (c)를 보면, 실시예에 따른 LiCoO_2 의 입자들이 약 10 내지 40 nm의 평균 크기를 갖는 나노결정인 것을 확인할 수 있다.

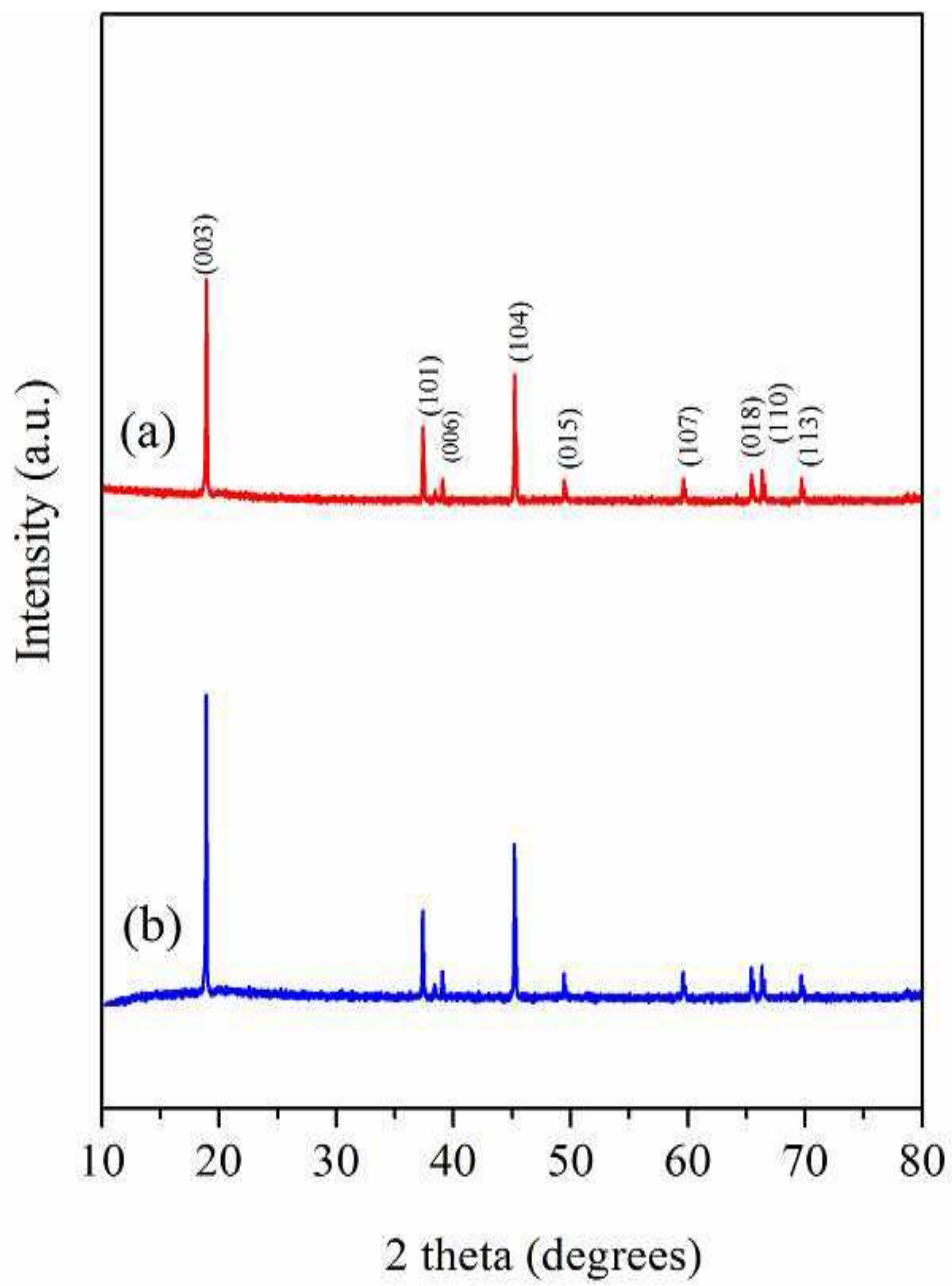
- [0072] 또한, 도 3의 (d)를 보면, 실시예에 따른 LiCoO_2 는 잘짜여진 라텍스 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 전극 재료는 높은 결정성을 갖는다는 것을 알 수 있다.
- [0073] 또한, 결정 라텍스 구조의 결정 면간 거리(d-spacing)는 (104) 면에 해당하는 약 0.205 Å로 확인되었다. 이는 XRD 데이터의 정확성을 뒷받침할 수 있다.
- [0074] **실험예 2: 전기화학적 특성 확인**
- [0075] 상기 실시예 및 비교예에 따른 LiCoO_2 를 이용하여 코인셀(2016 coin cell)을 제작하고, 이들의 전기화학적 특성을 확인하였다. 구체적으로, 상기 각각의 코인셀을 다양한 C rate 전류로, 2 내지 4.5 V의 전압 범위에서 진행하였다. 그 결과는 하기 도 4에 나타내었다.
- [0076] 도 4의 (a)를 보면, 각각의 셀의 충방전 용량을 측정 결과를 확인할 수 있다. 구체적으로, 0.05 C rate 전류로 방전하였을 때, 첫번째 사이클에서 실시예에 따른 LiCoO_2 를 이용하여 제작한 코인셀의 경우 비방전 용량이 $191.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 이고, 비교예의 경우 $188.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 로, 본원에 따른 방법으로 제조된 전극 재료를 포함하는 경우 비방전 용량이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0077] 또한, 도 5의 (b) 및 (c)를 보면, 0.1, 0.2, 0.5, 1 및 2 C rate 전류로 방전하였을 때, 실시예에 따른 LiCoO_2 를 이용하여 제작한 코인셀의 경우 최대 방전 용량이 187, 182, 169, 142, and $106 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 이고, 비교예의 경우 183, 169, 139, 92, and $36 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 로 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0078] 이를 통해, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 전극 재료는 전기화학적 특성이 우수한 것을 알 수 있고, 특히, 높은 전류 조건에서 더욱 우수한 것을 알 수 있다.

도면

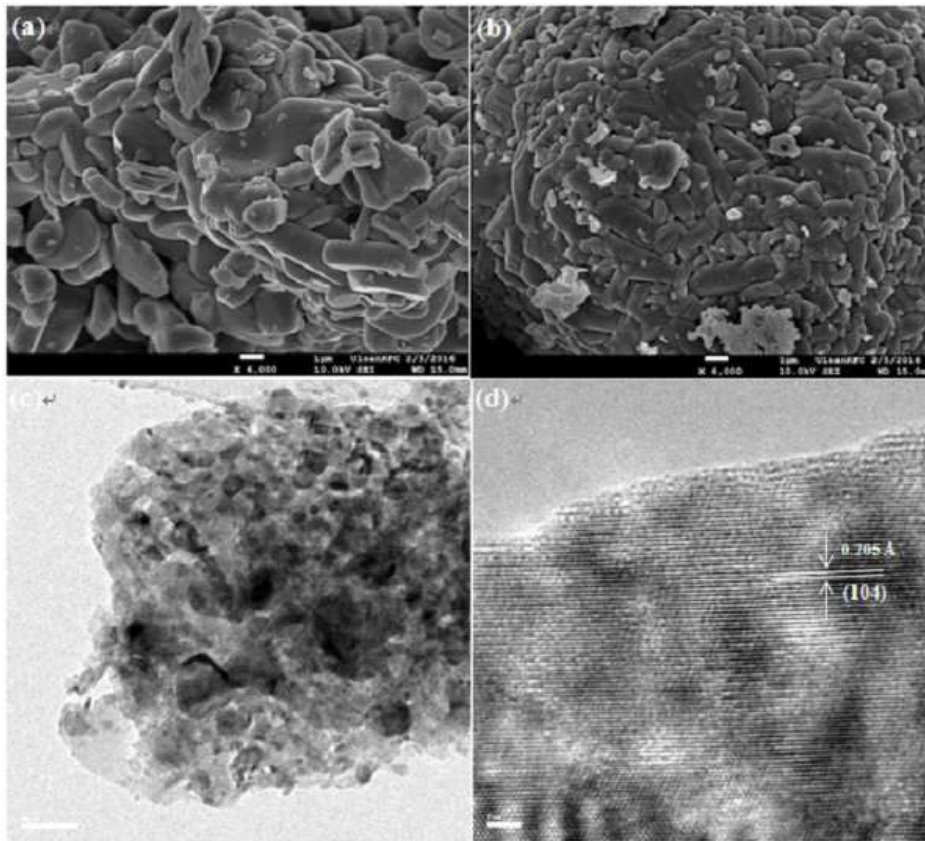
도면1



도면2



도면3



도면4

