



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0113801
(43) 공개일자 2013년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-0036291

(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

김종선

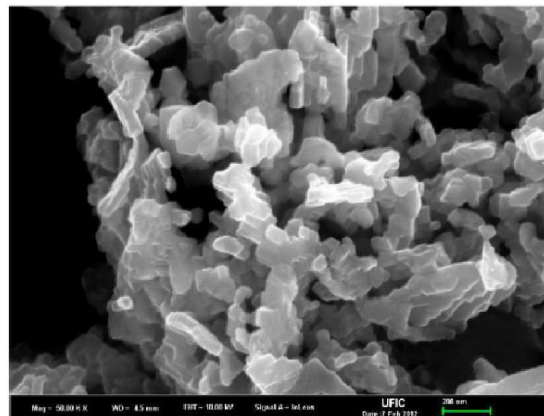
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극활물질로서 칼륨-철산화물 나노입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 칼륨-철산화물 나노입자에 관한 것으로서, 기본 사방정계(primitive Orthorhombic) 층상구조를 갖고, 결정 면간거리(d-spacing)가 넓어 고용량이고 리튬이온의 삽입/탈리가 용이하다. 따라서 리튬이온의 전지의 급속 충/방전이 가능하고, 용량 증가를 이룰 수 있으며, 우수한 사이클 안정성을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(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

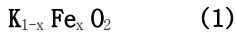
주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.30 ~ 2012.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

하기 조성식 1의 칼륨-철산화물 나노입자인, 이차전지용 음극활물질:



상기 식에서, x는 0.4 내지 0.8 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

기본 사방정계(primitive Orthorhombic) 층상구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조성식 1에서 x는 0.5 내지 0.7인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 칼륨-철산화물 나노입자는 17 nm 내지 37 nm의 입자크기를 갖는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 칼륨-철산화물 나노입자의 X선 회절법에 의해 측정된 결정 면간거리(d-spacing)가 0.28 내지 0.46 nm 인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

다수의 칼륨-철산화물 나노입자들의 응집체인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

단위중량당 0 내지 15 (중량%)의 탄소를 더욱 포함하는 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

- 1) 헤마타이트형(hematite)인 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체를 얻는 단계;
- 2) 상기 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체를 열처리하여 Fe_2O_3 나노입자를 얻는 단계; 및
- 3) 상기 Fe_2O_3 나노입자에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 칼륨-철산화물 나노입자를 제조하는 단계;

를 포함하는 제1항에 따른 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계1)에서 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체는 초음파 분산처리한 그래핀과 철 전구체 화합물을 pH 9~11, 100~195℃에서 반응시켜 얻는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 단계2)에서 열처리는 산소 또는 공기분위기에서 400 내지 600℃로 1 내지 4시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 단계2)에서 열처리에 의해 그래핀이 90% 이상 산화되어 분해하는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 단계3)에서 수산화칼륨을 첨가한 후 초음파 분산처리 하고, 건조 및 열처리하는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 열처리는 불활성 분위기에서 500 내지 700℃로 4 내지 7시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극.

청구항 16

제15항에 있어서,

음극활물질 20 내지 50 wt%, 도전재 65 내지 25 wt%, 및 바인더 15 내지 25 wt%를 포함하는 슬러리를 전극집전체에 코팅하여 제조된 것을 특징으로 하는, 음극.

청구항 17

제15항에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

0.1C의 전류밀도에서 50 사이클 동안 600 mAh/g 이상의 방전용량을 나타내는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 칼륨-철산화물 나노입자, 상기 칼륨-철산화물 나노입자의 제조방법 및 상기 칼륨-철산화물 나노입자를 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_2 , WS_2 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) 한국특허공개번호 10-2011-0017145

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 고용량이고 우수한 충방전 특성 및 C-rate 특성을 발현하면서도 가격 경쟁력이 있는 음극활물질로서 칼륨-철산화물 나노입자를 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 칼륨-철산화물 나노입자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 칼륨-철산화물 나노입자를 음극활물질로서 이용한 리튬이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 하기 조성식 1의 칼륨-철산화물 나노입자를 제공한다.

[0012] [조성식 1]

[0013] $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

- [0014] (상기 식에서, x는 0.4 내지 0.8, 바람직하게는 0.5 내지 0.7 이다)
- [0015] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 칼륨-철산화물 나노입자는 기본 사방정계(primitive Orthorhombic) 층상구조를 갖는다. 따라서, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능하다.
- [0016] 일 예에 있어서, 상기 칼륨-철산화물 나노입자는 17 내지 37 nm의 입자크기를 갖는다.
- [0017] 일 예에 있어서, 상기 칼륨-철산화물 나노입자의 X선 회절법에 의해 측정된 결정 면간거리(d-spacing)가 0.28 내지 0.46 nm이다.
- [0018] 일 예에 있어서, 상기 다수의 칼륨-철산화물 나노입자들의 응집체의 형태로 음극활물질로서 이용될 수 있으며, 미량의 그래핀을 포함할 수 있다. 바람직하게는 단위중량당 0 내지 15 (중량%)의 그래핀을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 칼륨-철산화물 나노입자는 리튬 이온을 흡장 방출할 수 있는 리튬 이차전지용 음극활물질로 이용될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 측면에 의하면 1) 헤마타이트형(hematite)인 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체를 얻는 단계, 2) 상기 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체를 열처리하여 Fe_2O_3 나노입자를 얻는 단계, 및 3) 상기 Fe_2O_3 나노입자에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 칼륨-철산화물 나노입자를 제조하는 단계를 포함하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 일 예에 있어서, 상기 단계1)의 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체는 초음파 분산처리한 그래핀과 철 전구체 화합물을 pH 9~11, 100~195℃에서 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0022] 일 예에 있어서, 상기 단계2)에서 열처리는 산소 또는 공기분위기에서 400 내지 600℃로 1 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.
- [0023] 일 예에 있어서, 상기 단계3)에서 수산화칼륨을 첨가한 후 초음파 분산처리 하고, 건조 및 열처리할 수 있으며, 여기서 열처리는 불활성 분위기에서 500 내지 700℃로 4 내지 7시간 동안 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면 칼륨-철산화물 나노입자를 음극활물질로서 포함하는 음극을 제공한다.
- [0025] 상기 음극은 예를 들어, 음극활물질 20 내지 50 wt%, 도전재 65 내지 25 wt%, 및 바인더 15 내지 25 wt%를 포함하는 슬러리를 전극집전체에 코팅하여 제조될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0027] 본 발명의 리튬 이차전지는 0.1C의 전류밀도에서 50 사이클 동안 600 mAh/g 이상의 방전용량을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 칼륨-철산화물 나노입자를 전지의 음극활물질로 사용하면 고용량이면서도 우수한 충방전 특성 및 C-rate 특성을 나타내고, 우수한 사이클 안정성을 구현할 수 있다. 또한 산화철은 자원이 풍부하고 독성이 낮으며 저렴한 재료로서 가격경쟁력이 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 실시예 1-3에서 얻은 칼륨-철산화물 나노입자 KFeO_2 에 대한 SEM 사진이다;
- 도 2는 상기 실시예 1-2에서 얻은 Fe_2O_3 나노입자의 TEM 사진이다;
- 도 3은 실시예 1-3에서 얻은 칼륨-철산화물 나노입자 KFeO_2 에 대한 TEM 사진이다;
- 도 4는 실험예 2에 따른 X-선 회절 측정결과이다;
- 도 5는 실험예 3에 따른 EDS 분석결과이다;
- 도 6은 실험예4에 따른 열중량분석(TGA) 결과이다;
- 도 7a 내지 7c는 실험예 5에 따른 C-rate에 의한 용량특성 평가 결과이다(도 7a는 본 발명의 칼륨-철 산화물 음극활물질, 도 7b는 super P 음극활물질, 7c는 그래파이트 음극 활물질임);
- 도 8은 실험예 5에서 다양한 전류밀도에 따른 사이클 특성 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 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 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.
- [0031] 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.
- [0032] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0033] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0034] 칼륨-철산화물 나노입자
- [0035] 본 발명은 이차전지용 음극활물질로서 칼륨-철 산화물의 나노입자를 제공한다. 철 산화물은 자원이 풍부하고 독성이 낮으며 저렴한 재료로서 최근 철 산화물을 나노사이즈화 함으로써 충방전이 가능하다고 알려졌다. 종래 철 산화물은 내재적으로 낮은 전기전도도를 가지며, 사이클이 반복되는 동안 응집으로 인하여 급속한 용량 감소를 나타낸다는 한계를 나타낸다고 알려져 있다.
- [0036] 본 발명에서는 Fe_2O_3 나노입자에 칼륨을 첨가하여 층 간격(d-spacing)이 증가한 칼륨-철 산화물 나노입자를 제조하였다. 본 발명의 칼륨-철 산화물 나노입자는 염염(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 FeO 의 부피 팽창이 감소될 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 리튬의 삽입과 탈리를 용이하게 하여 고용량이고, 특히 고율에서 사이클 안정성이 우수한 장점이 있다.
- [0037] 본 발명의 칼륨-철 산화물은 하기 조성식 1의 조성을 가지며, 기본 사방정계(primitive Orthorhombic) 층상구조를 갖는다.
- [0038] $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (1)
- [0039] 상기 식에서, x는 0.4 내지 0.8, 바람직하게는 0.5 내지 0.7 이다.
- [0040] 상기 칼륨의 함량이 상기 범위를 벗어나면 결정구조의 붕괴 또는 상변태를 초래할 수 있으므로 문제가 있다.
- [0041] 본 발명의 칼륨-철 산화물 나노입자는 입자상과 입경이 균일하고 결정성이 우수한 것이 바람직하며, 전지 특성은 입경과 상관이 있고 크기가 미세할수록 향상된다. 칼륨-철 산화물 나노입자의 입경이 너무 크면 전지특성이 저하되고 방전용량이 낮아지는 문제가 있고, 반대로 입자크기가 너무 작으면 SEI 생성 증가에 의한 비가역적 용량손실이 문제가 된다. 이에, 입자크기가 바람직하게는 5 nm 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 17 nm 내지 37 nm 일 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 칼륨-철산화물 나노입자는 층상구조로서 층간거리가 그래파이트의 층간거리(약 3.354 Å)보다 큰 결정면간거리를 갖는다. X선 회절법에 의해 측정된 결정 면간거리(d-spacing)가 바람직하게는 0.20 내지 0.50 nm, 더욱 바람직하게는 0.28 내지 0.46 nm이다. 따라서, 그래파이트 보다 많은 수의 리튬이온을 수용할 수 있고, 리튬이온의 삽입/탈리가 더 용이해 짐으로써 리튬이온의 이동속도를 높일 수 있어서 고율특성이 우수하다.
- [0043] 본 발명의 음극활물질은 다수의 칼륨-철산화물 나노입자들의 응집체 형태일 수 있다. 이 때 응집체는 크기가 클수록 고온 특성 등 구조적 안정성이 우수하지만 전지 내에서 전해액과 반응하는 표면적이 감소함으로써 레이트 특성이 나빠질 수 있다. 이에 응집체의 크기는 바람직하게는 100 nm 내지 10 μm 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0044] 상기 응집체에는 경우에 따라 제조과정에서 분해되지 않고 잔류하는 미량의 그래핀 또는 그로부터 유래한 탄소

불순물이 포함될 수 있다. 이 때, 탄소 성분은 원자 또는 이온 형태일 수 있으며, 복합체 내에 불순물의 형태로 포함될 수도 있다. 이 때, 탄소 성분은 본 발명의 칼륨-철 산화물 나노입자를 분산 및 지지하는 지지체를 할 수 있다. 또한, 우수한 전기전도도를 나타내므로 도전체의 역할을 할 수도 있다. 다만, 탄소 성분의 함량이 너무 많으면 전극밀도 또는 도포성을 저하시키는 원인이 되므로, 단위중량당 0 내지 15 (중량%)로 포함될 수 있다.

[0045] 본 발명에 따른 칼륨-철산화물 나노입자는 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있어서 리튬이차전지용 음극활물질로 바람직하게 사용할 수 있다.

[0046] 칼륨-철산화물 나노입자의 제조방법

[0047] 또한, 본 발명은 하기 단계들을 포함하는 상기 조성식 1의 칼륨-철산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0048] 1) 헤마타이트형(hematite)인 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체를 얻는 단계;

[0049] 2) 상기 Fe_2O_3 나노입자-그래핀 복합체를 열처리하여 Fe_2O_3 나노입자를 얻는 단계; 및

[0050] 3) 상기 Fe_2O_3 나노입자에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 칼륨-철산화물 나노입자를 제조하는 단계;

[0051] 상기 단계1)에서 Fe_2O_3 (hematite, 헤마타이트)-그래핀 복합체는 철 전구체 화합물과 그래핀 분산액을 알칼리 용액 중에서 반응시킨 후 열처리하여 제조될 수 있다. 구체적으로, 초음파 분산처리한 그래핀과 철 전구체 화합물을 pH 9~11, 100~195℃에서 반응시켜 얻을 수 있다.

[0052] 상기 철을 함유하는 철 전구체 화합물은 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 철 산화물 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.

[0053] 상기 단계2)에서 열처리를 통해 그래핀을 분해시켜 Fe_2O_3 나노입자를 얻는다. 열처리는 산소 또는 공기 분위기에서 수행되는 것이 바람직하며 온도는 400 내지 600℃일 수 있고, 상기 범위를 벗어나면 균일한 Fe_2O_3 가 생성되지 않고, 그래핀이 완전히 분해되지 못하고 잔류하게 되는 문제가 있다. 바람직하게는 상기 단계2)에서 열처리에 의해 그래핀이 90% 이상 산화되어 분해될 수 있다.

[0054] 상기 단계3)에서는 수산화칼륨 처리를 통해 헤마타이트형의 산화철을 본 발명의 칼륨-철산화물로 환원시킨다. 이 때, 상기 수산화칼륨(KOH)은 결정 구조를 유지할 수 있을 정도로 포함되면 족하다. 구체적인 예에서 Fe_2O_3 나노입자에 수산화칼륨(KOH)을 넣고 초음파분산처리한 후 건조 및 열처리를 함으로써 칼륨-철 산화물 나노입자를 얻을 수 있다. 상기 열처리는 불활성 분위기에서 수행되는 것이 바람직하며 온도는 500 내지 700℃의 온도에서 4 내지 7시간 동안 수행될 수 있고, 상기 범위를 벗어나는 경우 Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4 가 생성되는 문제가 있다.

[0055] 음극 및 리튬 이차전지

[0056] 본 발명은 또한 상술한 칼륨-철산화물 나노입자를 음극활물질로서 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명의 이차전지는 상기 칼륨-철산화물 나노입자를 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.

[0057] 상기 칼륨-철산화물 나노입자를 음극활물질로 하는 음극은 공지의 전극 제조방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 전극활물질을 바인더와 용매, 필요에 따라 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 음극 및 양극을 제조할 수 있다. 바람직한 예에서, 상기 슬러리는 음극활물질 20 내지 50 wt%, 도전제 65 내지 25 wt%, 및 바인더 15 내지 25 wt%를 포함할 수 있다.

- [0058] 사용 가능한 바인더의 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 등이 있다.
- [0059] 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.
- [0060] 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.
- [0061] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 전극활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 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.
- [0062] 경우에 따라 공지의 음극 활물질과 본 발명에 따른 칼륨이 함유된 FeO 나노입자-그래핀 복합체를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0063] 공지의 음극 활물질로는 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_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; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0064] 한편, 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), LiNi_{1-y}Co_yO₂, LiCo_{1-y}Mn_yO₂, LiNi_{1-y}Mn_yO₂ ($0 \leq y < 1$), Li(Ni_aCo_bMn_c)O₄ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), LiMn_{2-z}Ni_zO₄, LiMn_{2-z}Co_zO₄ ($0 < z < 2$), LiCoP₂O₄ 및 LiFeP₂O₄로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [0065] 전해액은 비수 용매와 전해질 염을 포함할 수 있다.
- [0066] 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.
- [0067] 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.
- [0068] 전해질 염은 통상 비수 전해액용 전해질 염으로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않는다. 전해질 염의 비제한적인 예는 A+B-와 같은 구조의 염으로서, A+는 Li+, Na+, K+와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B-는 PF₆-, BF₄-, Cl-, Br-, I-, ClO₄-, AsF₆-, CH₃CO₂-, CF₃SO₃-, N(CF₃SO₂)₂-, C(CF₂SO₂)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.
- [0069] 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.
- [0070] 본 발명의 이차전지는 외형에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형

등이 될 수 있다.

[0071] 본 발명의 이차전지는 0.1C의 전류밀도에서 50 사이클 동안 600 mAh/g 이상의 방전용량을 나타내는바 고용량이고 고율 싸이클 안정성이 우수하다.

[0072] 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.

[0073] {실시예}

[0074] [실시예 1]

[0075] 1-1. 산화제이철(Fe_2O_3)-그래핀 복합체의 제조

[0076] 그래핀(Angstrom materials, N002-PDR)은 4 M H_2SO_4 와 4 M HNO_3 의 1:1 (vol%) 혼합액에서 4시간 동안 산처리를 한 후, 세척하고 건조하였다. 그리고 0.2 g의 그래핀을 350ml의 에틸렌글리콜에 넣고 초음파 분산처리를 실시하였다. 여기에 금속전구체로 사용된 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (알드리치사) 4.915 g을 녹인 40 ml의 에틸렌글리콜을 추가하였으며 이후, 교반하면서 120°C 까지 승온하였다. 그리고 1몰의 수산화나트륨 용액을 사용하여 산도를 약 10으로 조정하고 120°C 에서 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 합성 후 상기 용액은 물과 에탄올을 사용하여 세척하고 60°C 의 건조로에서 건조하였다.

[0077] 1-2. Fe_2O_3 나노입자의 제조

[0078] 상기 복합체를 공기분위기의 500°C 가열로에서 2시간 동안 열처리를 하여 지지체로 사용된 그래핀은 거의 산화되고 나노크기의 산화제이철(Fe_2O_3)만 남게 된다. (TGA 분석 결과, 약 92 wt% Fe_2O_3)

[0079] 1-3. 칼륨-철산화물 나노입자의 제조

[0080] 상기 Fe_2O_3 나노입자에 Fe: K이 5: 1이 되도록 수산화칼륨(30% KOH)를 넣은 후 10분 동안 초음파 분산 처리를 한 다음 80°C 에서 건조한 후 600°C 의 질소 분위기에서 5 시간 열처리하여 칼륨-철 산화물(이하, 샘플 'KFeO₂'로 약칭함)을 제조하였다.

[0081] [실험예 1]SEM, TEM 사진

[0082] 상기 실시예 1-3에서 얻은 칼륨-철산화물 나노입자 KFeO₂에 대한 SEM 사진(도1 참조)과 TEM 사진(도 3 참조) 및 상기 실시예 1-2에서 얻은 Fe_2O_3 나노입자의 TEM 사진(도 2 참조)을 관찰하였다.

[0083] 이들 도면을 참조하면 다결정의 Fe_2O_3 나노입자가 칼륨에 의해 층상 결정구조를 가지는 KFeO₂로의 상변태되면서 층간거리가 넓어진 것이 관찰된다.

[0084] [실험예 2] X-선 회절 측정

[0085] 상기 실시예 1-1에서 얻은 그래핀-철산화물 복합체와 실시예 1-3에서 최종 제조된 칼륨-철 산화물 음극 활물질을 X-선 회절 장치로 분석하였으며 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0086] 칼륨-철 산화물 합성의 중간 생성물인 실시예 1-1에서 얻은 그래핀-철산화물 복합체에서 철산화물은 hematite (Fe_2O_3)로 확인되었다. 또한, 실시예 1-3에서 최종적으로 생성된 생성물인 칼륨-철 산화물은 KFeO₂로 확인되었다. KFeO₂는 primitive orthorhombic 결정구조와 Pbca 공간군을 가진다. 또한, Fe_2O_3 는 대부분 KFeO₂로 상변태되었고, KFeO₂의 결정 면간거리 (d-spacing)가 Fe_2O_3 보다 더 넓어졌다. 이는 TEM에서 관찰된 것과 일치한다. 넓

은 d-spacing은 리튬이온의 삽입/탈리가 더 용이해 짐을 의미한다.

[실험예 3] EDS 분석

상기 실시예 1에 따라 제조된 칼륨-철 산화물 나노입자를 EDS 분석하였으며 도 5 및 하기 표 1에 나타내었다. 그 결과 각 성분의 at%를 기준으로 봤을 때, 칼륨-철 산화물은 KFeO_2 의 원자조성을 가지는 것이 확인된다. 그리고 약 10 wt%의 탄소는 중간생성물인 철 산화물/그래핀 복합체에서 잔존하는 그래핀으로 판단된다.

표 1

실시예 1의 칼륨-철 산화물 나노입자

Element	wt%	at%
CK	10.78	22.62
OK	29.81	46.98
KK	18.58	11.98
FeK	40.83	18.43

[실험예 4] 칼륨-철 산화물 중량 측정

상기 실시예 1-1에서 얻은 그래핀-철산화물 복합체와 실시예 1-3에서 최종 제조된 칼륨-철 산화물 음극 활물질 각각의 중량은 열중량분석기 (TGA)를 사용하여 측정하였으며 도 6에 나타내었다. 중간 및 최종 생성물의 중량은 수분을 제외한 결과치로 계산하였다.

실시예 1-1에서 얻은 그래핀-철산화물 복합체에서 철산화물은 약 92 wt%이었고, 실시예 1-3의 칼륨-철 산화물은 약 90 wt%로 확인되었다. 하지만 그래핀의 특성때문에 약간의 중량비 차이는 있을 수 있다.

[실험예 5] 리튬이차전지의 성능

실시예 1에서 제조된 칼륨-철 산화물 음극활물질, super P 도전재, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 각각 30 : 50 : 20 중량비로 N-메틸 피롤리돈 용매 중에 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15 μm 두께의 구리 박판에 코팅하고 건조 후 롤프레스하여 음극을 제조하였다.

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 LiPF_6 (파낙스이텍 사)를 사용하였다.

상기 방법으로 제조된 반쪽 전지를 0.1 C로 0.005 V에서 갈바노스택틱하게 방전한 후, 1 V에서 충전하여 2회 동안 충방전을 실시한 후, 0.1 C의 전류밀도로 48회 충방전을 실시하였다. 그리고 각각의 C-rate에 의한 용량특성도 평가하였으며 도 7a에 나타내었다.

도 7a에서 본 발명의 칼륨-철 산화물을 음극활물질로 사용한 전극은 0.1 C의 전류밀도에서 50 사이클 동안 678 mAh/g의 방전용량과 사이클 안정성을 보였다. 그리고 다양한 C-rate에서도 우수한 사이클 특성과 방전용량을 나타내었다.

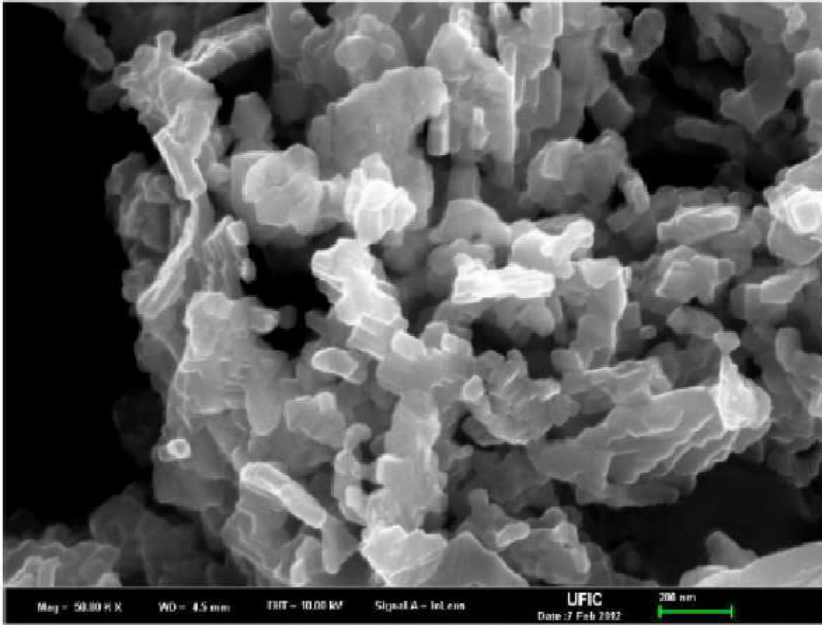
비교예로서 도 7b는 super P 도전재 80 wt%와 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 20 wt%를 사용하여 상기 전극과 동일한 방법으로 제조한 전지의 특성을 나타낸다. 도 7c는 상용 그래파이트 (Sodiff Co.) 85wt%, 도전재 5 wt%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 10 wt%를 사용하여 상기 전극과 동일한 방법으로 제조한 전지의 특성을 나타낸다. 그래파이트의 낮은 이론용량 (372 mAh/g) 때문에 용량증가에 한계가 있어서 칼륨-철 산화물을 음극활물질로 사용한 전극보다 매우 낮은 용량 특성을 나타낸다.

또한, 1C, 5 C, 10C, 15 C, 20 C-rate의 전류밀도에서 장시간 사이클 특성을 평가하였으며 그 결과를 도 8에 나타내었다. 1 내지 15 C-rate에서 약 200 사이클까지 우수한 용량과 사이클 안정성을 보였으며 20 C에서도 급속 충/방전에 의한 전류의 떨림이 관찰되었지만 비교적 양호한 사이클 안정성을 나타냈다.

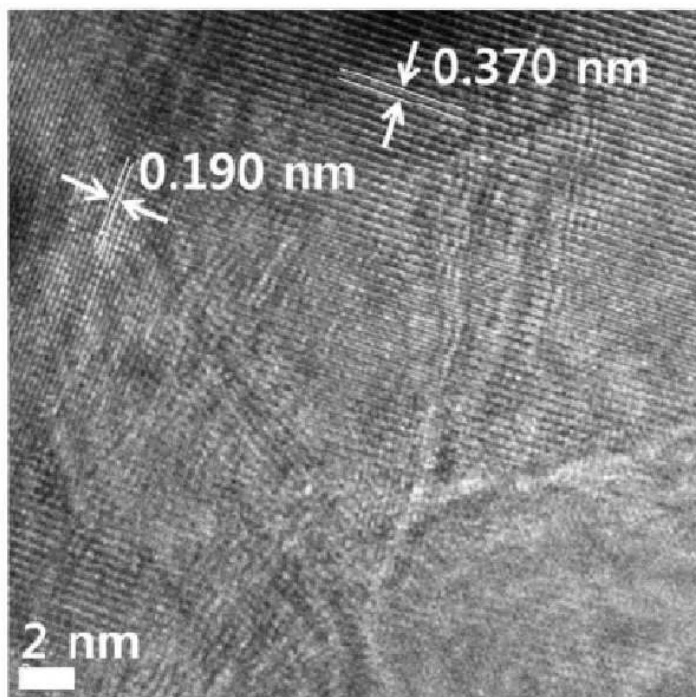
[0100] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

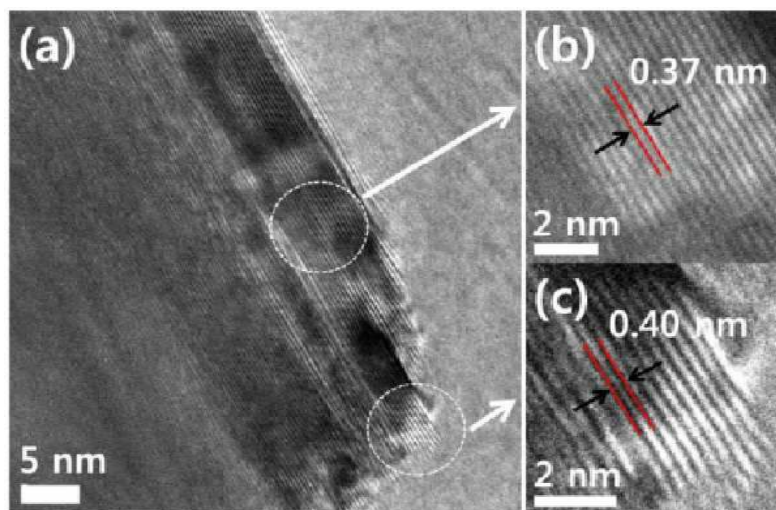
도면1



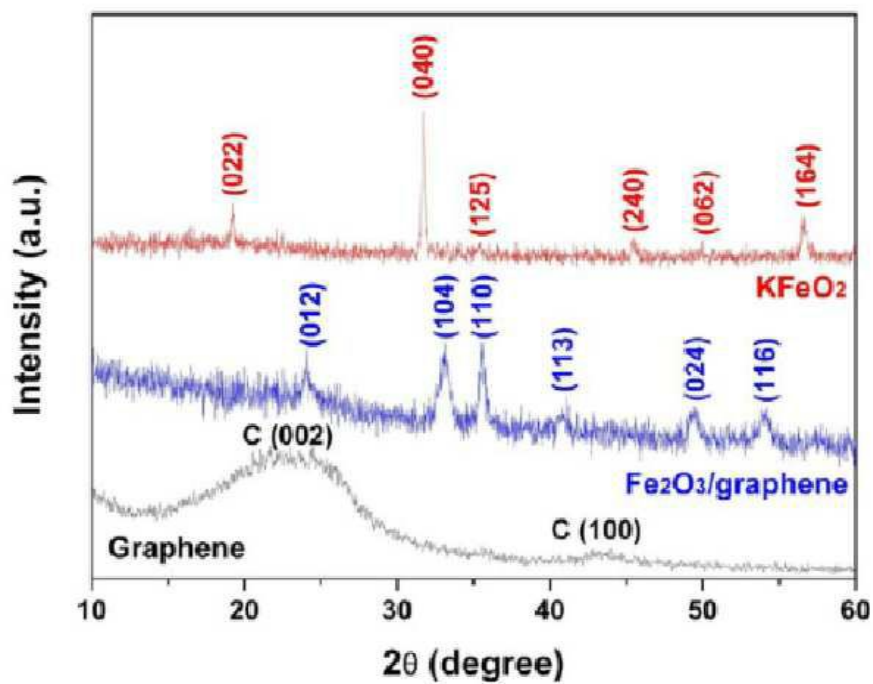
도면2



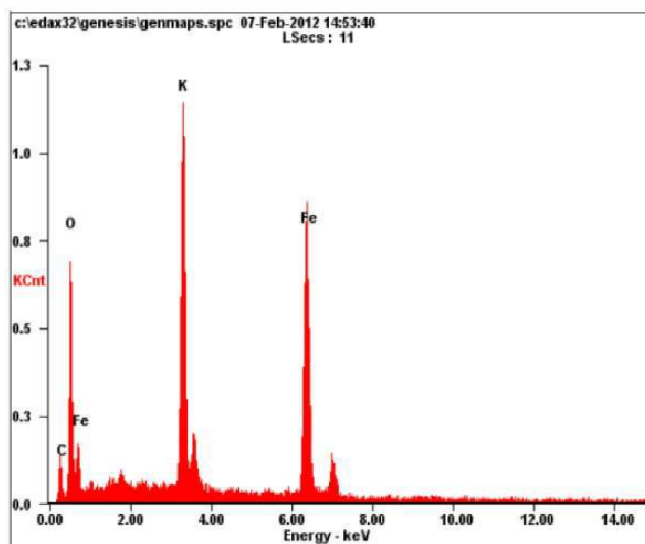
도면3



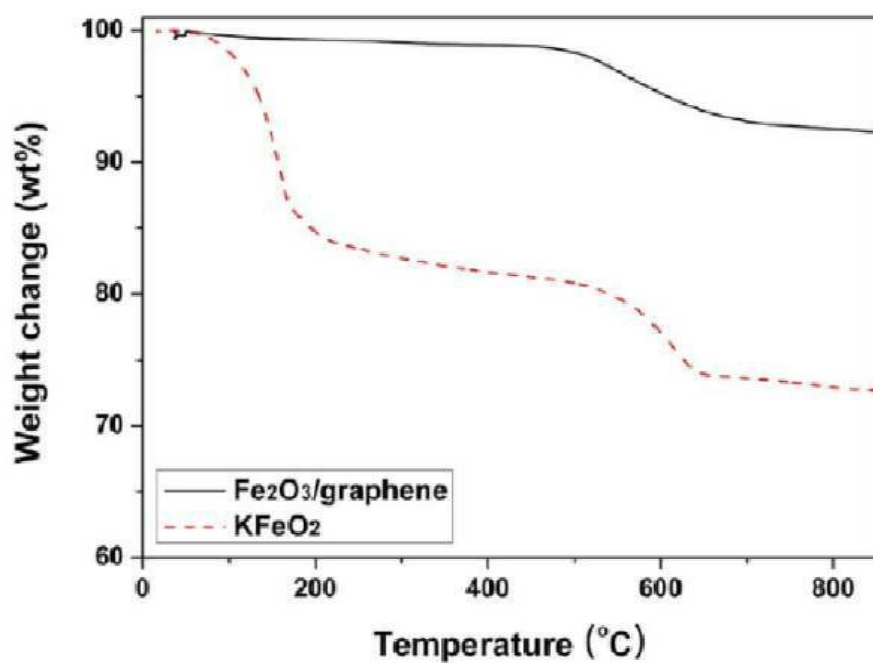
도면4



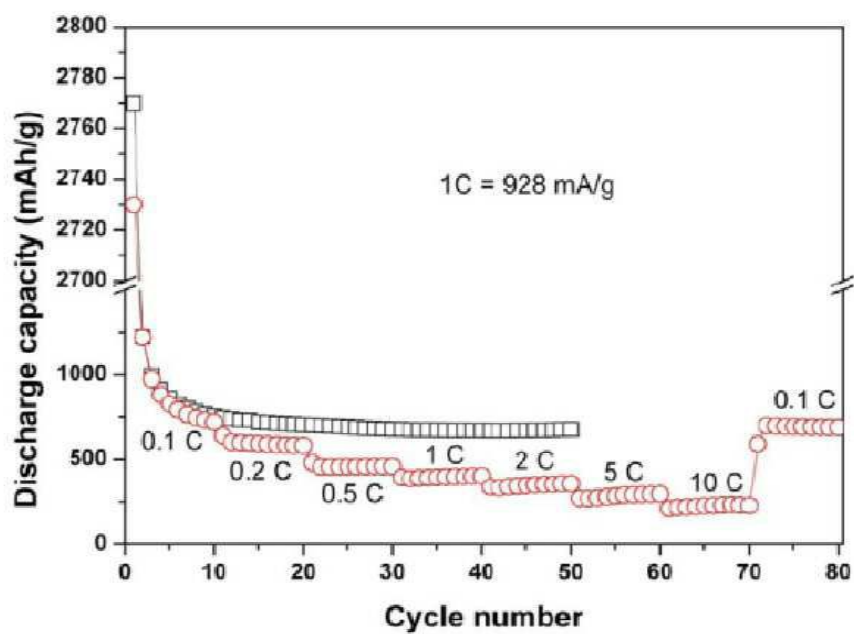
도면5



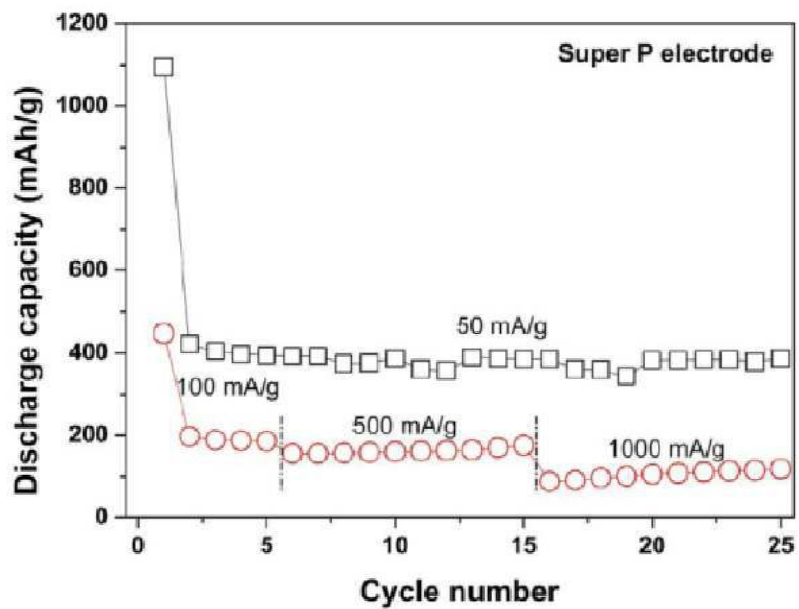
도면6



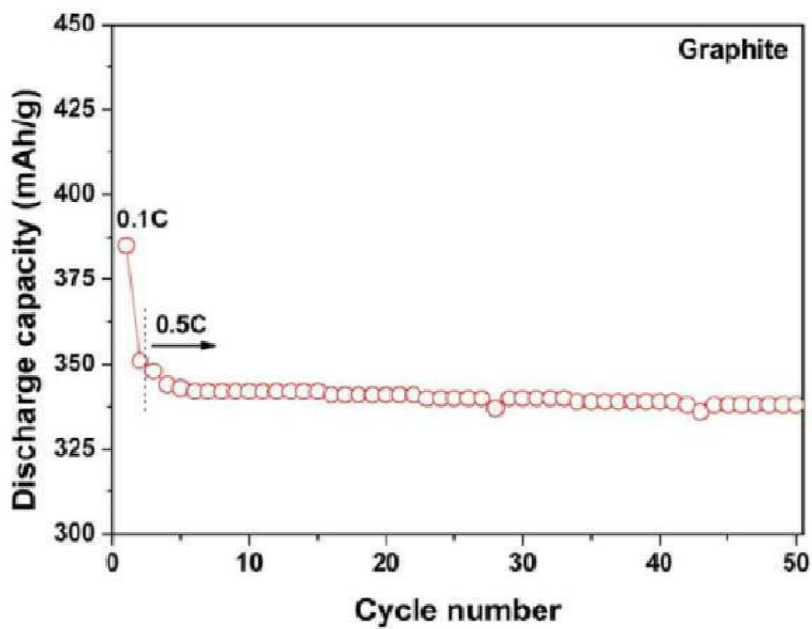
도면7a



도면7b



도면7c



도면8

