

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 16일 (16.05.2019) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2019/093779 A2

(51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) C01G 49/02 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) C01B 25/45 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/013517

(22) 국제출원일: 2018년 11월 8일 (08.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0147929 2017년 11월 8일 (08.11.2017) KR
10-2017-0147932 2017년 11월 8일 (08.11.2017) KR
10-2017-0147933 2017년 11월 8일 (08.11.2017) KR
10-2017-0147936 2017년 11월 8일 (08.11.2017) KR

(71) 출원인: 한국기초과학지원연구원 (KOREA BASIC SCIENCE INSTITUTE) [KR/KR]; 34133 대전시 유성구 과학로 169-148 (어은동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김종국 (KIM, Jong Guk); 34138 대전시 유성구 농대로17번길 17, 103호 (궁동), Daejeon (KR). 김해

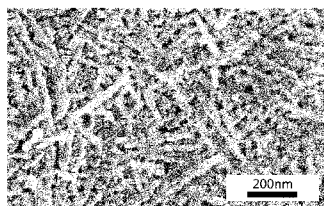
진 (KIM, Hae Jin); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 130동 1001호 (어은동), Daejeon (KR). 홍원기 (HONG, Won Gi); 34010 대전시 유성구 송강로 15, 101동 1201호 (송강동), Daejeon (KR). 이진배 (LEE, Jin Bae); 34198 대전시 유성구 상대로 17, 303동 701호 (상대동), Daejeon (KR). 송민영 (SONG, Min Young); 35314 대전시 서구 갈마로 262, 111동 301호 (내동), Daejeon (KR). 고유나 (KO, You Na); 34116 대전시 유성구 신성남로 77-24, 202호 (신성동), Daejeon (KR). 김연호 (KIM, Yeon Ho); 34184 대전시 유성구 문화원로 133, 905호 (봉명동), Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김종선 (KIM, Jong Sun); 06242 서울시 강남구 역삼로3길 11, 12층 (역삼동, 광성빌딩), Seoul (KR).

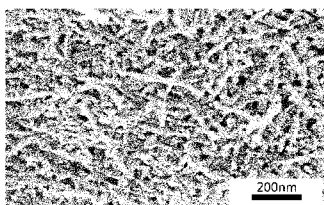
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL OR CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND MANUFACTURING METHOD OF ANODE ACTIVE MATERIAL COMPOSITE MATERIAL, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING ANODE ACTIVE MATERIAL, COMPOSITE MATERIAL OR CATHODE ACTIVE MATERIAL

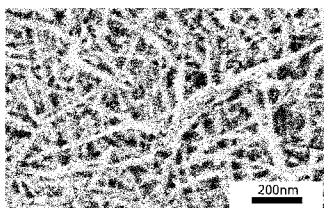
(54) 발명의 명칭: 리튬이차전지용 양극활물질 또는 음극활물질 및 그들의 제조방법, 상기 양극활물질 복합소재의 제조방법, 및 상기 양극활물질, 상기 복합소재 또는 상기 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지



(a)



(b)



(c)

(57) Abstract: The present invention discloses an anode active material for a lithium secondary battery represented by the following chemical formula 1 or chemical formula 2, and a manufacturing method thereof, a cathode active material composite material for a lithium secondary battery comprising a graphene-lithium metal phosphate represented by the following chemical formula 3, and a manufacturing method thereof, a cathode active material comprising porous iron oxide nanoparticles and a manufacturing method thereof, and a lithium secondary battery comprising the anode active material, the anode active material composite material, and/or the cathode active material. [chemical formula 1] $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ [chemical formula 2] $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ [chemical formula 3] $\text{LiMPO}_4\text{-rGO}$

(57) 요약서: 본 발명은, 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 리튬이차전지용 양극활물질 및 그의 제조방법, 하기 화학식 3으로 표시되는 그래핀-리튬금속인산염을 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질 복합소재 및 그의 제조방법, 다공성 산화철 나노입자를 포함하는 음극활물질 및 그의 제조방법, 및 상기 양극활물질, 상기 양극활물질 복합소재 및/또는 상기 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 개시한다. [화학식 1] $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ [화학식 2] $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ [화학식 3] $\text{LiMPO}_4\text{-rGO}$



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 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

명세서

발명의 명칭: 리튬이차전지용 양극활물질 또는 음극활물질 및 그들의 제조방법, 상기 양극활물질 복합소재의 제조방법, 및 상기 양극활물질, 상기 복합소재 또는 상기 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이차전지용 양극활물질 또는 음극활물질 및 그들의 제조방법, 상기 양극활물질 복합소재의 제조방법, 및 상기 양극활물질, 상기 복합소재 또는 상기 음극활물질을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 나노막대 형태의 리튬이차전지용 양극활물질, 그의 제조방법 및 상기 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지; 메조다공성인 구형의 나노 입자 형태의 나노막대 형태의 리튬이차전지용 양극활물질, 그의 제조방법 및 상기 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지; 분무 열분해 공정에 의한 양극활물질 복합소재의 제조방법 및 그로부터 제조된 양극활물질 복합소재; 및 다공성 나노입자가 포함된 음극활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이하 제 1 발명의 배경기술을 기술한다.
- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로 이차전지의 수요가 증가 하고 있으며, 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [4] 종래의 리튬이차전지는 양극활물질의 주성분으로 리튬코발트 복합금속 산화물(LiCoO_2)이 주로 사용되었는데, 상기 리튬코발트 복합금속 산화물은 안정성이 낮고 고가이기 때문에, 리튬이차전지를 대량 생산하기 어려운 단점이 있었다. 이에 리튬코발트 복합금속 산화물을 대체하기 위한 재료로서, 리튬망간 복합금속 산화물, 리튬니켈 복합금속 산화물 등의 사용이 고려되어 왔다.
- [5] 이중에서도, 리튬니켈 복합금속 산화물은 상기 리튬코발트 복합금속 산화물에 비해 비용이 저렴하면서도 4.25V로 충전되었을 때, 가역용량이 200mAh/g에 근접하므로, 가역용량이 137mAh/g에 지나지 않는 리튬코발트 복합금속 산화물에 비하여 대용량의 전지를 구현하기 용이하다.
- [6] 하지만, LiNiO_2 의 실제용량이 LiCoO_2 의 실제용량보다 큼에도 불구하고 양극활물질로 상용화되지 않는 이유는 비화학양론적 $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ 에서 리튬이온 층에 위치하고 있는 일부 Ni이온에 의해서 리튬이온의 확산이 방해를 받아 용량이 저하되고, 충전에 의해 리튬의 양이 감소하면, 구조적인 불안정성으로

산화물이 분해되면서 산소 분압이 증가하여 유기전해액과 화학반응으로 전지의 위험성이 높아지기 때문이다.

- [7] 따라서, 많은 종래 기술들에서는 LiNiO_2 계 양극활물질의 구조적인 특성을 개선하기 위해 니켈의 일부를 Co, Mn 등의 다른 전이금속으로 치환하여 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 혹은 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{O}_2$ 형태인 리튬니켈 복합금속 산화물이 제안되고 있다. 산화수가 안정한 다른 M^{3+} 이온을 첨가하면, 전하중성을 유지하기 위해 Ni^{2+} 가 리튬이온 자리를 치환하기가 어려워지기 때문에 결정구조를 안정하게 한다.
- [8] 리튬이차전지용 양극활물질 개발 동향 세라미스트 제 13권 제 5호, 2010. 10, 32-38에는 대체물질로서 니켈의 일부를 망간, 코발트 등의 다른 전이금속으로 치환한 형태의 리튬 전이금속 산화물이 개시되어있다.
- [9] 그러나, 상기 선행기술문헌에서는 금속 치환된 리튬니켈산화물은 상대적으로 사이클 특성 및 용량 특성이 우수하다는 장점이 있지만, 이 경우에도 장기간 사용시에는 사이클 특성이 급격히 저하되고, 전지에서 가스 발생에 의한 스웰링, 낮은 화학적 안정성에 따른 열적 안전성의 저하 등의 문제점은 충분히 해결되지 못하고 있다.
- [10] 이하 제 2 발명의 배경기술을 기술한다.
- [11] 또한, 최근 전자기기의 소형화는 휴대전화, 노트북(PC) 등으로 점점 다양해지고 있으며, 적용분야가 확대되면서 저장기술에 대한 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다 또한, 고용량, 고출력뿐만 아니라 안정성 또한 큰 과제로 남아있어, 이러한 측면에서 충·방전이 가능한 리튬이차전지의 개발에 대한 관심이 고조되고 있다.
- [12] 리튬이차전지는 양극, 음극 및 전해액 등으로 구성되어 있는데, 그 중 양극의 비율이 가장 높고 중요하다. 양극 구성 재료로써, 양극활물질은 충·방전시 높은 에너지밀도를 가지는 동시에, 가역리튬이온의 중간 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 한다. 또한, 높은 전기전도도를 가지며, 전해질로 사용되는 유기용매에 대한 화학적 안정성도 높아야 한다.
- [13] 이러한 리튬이차전지의 양극활물질로서는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.
- [14] 리튬이차 전지용 양극활물질 중에서 가장 널리 사용되는 것은 LiCoO_2 화합물이다. 그러나 이 재료는 고가이고 안정성 측면에서 불리한 점을 갖고 있기 때문에 최근에는 다른 활물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.
- [15] 그 중에서도 리튬 망간 복합산화물로 스피넬 구조를 갖는 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 화합물은 가격이 싸고 사용상의 안정성이 우수하고, 재료의 환경 친화적 성질 때문에 가장 활발하게 연구되고 있는 재료 중의 하나이다. 그러나, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.12$)는 충·방전에 따라 LiMn_2O_4 결정구조로부터 망간 이온이 전해액으로 용출되는 문제점이 있다.
- [16] 전해액에 용출된 망간이온은 음극 표면에 석출되어, 리튬이온이 음극 물질에

삽입되거나 음극 물질로부터 탈리 되는 것을 방해하며 내부 저항의 증가를 초래한다. 그 결과, 충·방전을 반복 실시하면 방전용량의 저하를 일으키게 된다. 또한, 양극을 구성하는 LiMn_2O_4 결정으로부터 전해액으로 망간이온이 용출되면 양극 및 전해액을 변질 및 악화시킨다. 이와 같은 전지를 구성하는 각 물질의 변질 및 악화는 사이클 특성을 저하시키는 원인이 된다.

- [17] 망간계 리튬이차전지의 성능저하를 방지하는 방법 중 하나로서, Mn 원자의 일부를 Co, Ni, Cr, Fe 등의 원소로 치환하여 리튬 망간 복합산화물의 결정구조를 안정화 시키는 방법 등이 제안된 바 있다. 이들 방법은 Mn의 일부를 Co, Ni, Cr, Fe 등으로 치환하여 LiMn_2O_4 의 격자상수를 작게 함으로써 LiMn_2O_4 의 결정구조를 보다 강고하게 하여 결정구조의 파괴에 의한 방전용량의 저하를 막는 것이다.
- [18] 일반적으로 리튬 이차전지의 양극활물질은 700°C 이상의 고온에서 고상반응법(solid state reaction)에 의해 제조된다. 그러나, 상기 고상반응법에 의해 양극활물질을 제조하는 경우, 물리적인 혼합 및 분쇄를 거치므로 혼합상태가 불균일하여 여러차례의 혼합 및 분쇄 과정을 거쳐야 하며, 이에 따라 제조에 필요한 시간이 크게 늘어 나고 제조 단가가 상승하게 된다. 이에 따라, 졸-겔법(sol-gel process) 및 공침법(co-precipitation)으로 대표되는 습식 제조법이 개발되었다.
- [19] 공침법에 의한 양극활물질의 제조는 공침액의 pH, 온도, 교반 조건의 제어가 필요하다. 종래의 공침 기술 구현은 연속 반응기(continuous stirred-tank reactor, CSTR)에 의하여 주로 실시되고 있다. 그러나, 이들 방식은 최종으로 얻어지는 모든 금속 수산화물이 일정한 공침 반응시간을 거쳐 최적의 구형화도, 치밀화도 등을 가지지 못하는 문제점이 있다.
- [20] 또한, 리튬이차전지의 안전성을 향상시키기 위해서는 전기화학 반응성이 뛰어난 3 μm 미만의 입자 분포를 제어하는 것이 필요하나, 종래의 연속 반응기에 의한 금속 수산화물 제조 방법은 공침반응을 통해 전체 입자 규모에서 높은 구형도와 치밀도를 확보한 입자 분포를 구현하기 어렵다.
- [21] 이에 따라 리튬 전이금속 산화물 내 조성의 변화 또는 결정 구조의 제어를 통해 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 양극활물질의 제조방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.
- [22] 이하 제 3 발명의 배경기술을 기술한다.
- [23] 또한, 리튬이차전지란 리튬이온을 이용한 전지로서 가역적이고 반복적인 충방전이 가능한 전지를 의미한다. 리튬이차전지의 경우, 통상적으로 방전 시 음극에서 양극으로 리튬이온의 삽입(Intercalation)이 일어나고 충전 시에는 반대로 양극에서 리튬이온이 탈리(Deintercalation)되어 음극에 삽입된다. 전극 내로 삽입되는 리튬이온은 집전체를 통하여 전극으로 들어온 전자와 전하중성(Charge Neutrality)을 이루며 전극 내에서 전기에너지를 저장하는 매개체가 된다.

- [24] 리튬이차전지용 양극활물질은 리튬이차전지의 양극을 구성하는 물질로서 일반적으로 격자구조를 가진다. 양극활물질에 포함된 리튬이 충전과정에서 탈리되며 외부도선으로 전자를 방출하게 된다. 양극활물질에 포함된 전이금속은 충전과정에서 산화된다. 반대로 방전과정에서는 리튬이온이 양극활물질의 격자구조에 삽입되며 외부도선을 통해 전달된 전자와 전하중성을 이루게 된다. 방전 시 전이금속은 환원된다. 리튬의 삽입, 탈리 반응이 가역성을 갖추기 위해서는 양극활물질을 이루는 격자 구조에 리튬이 삽입, 탈리되더라도 그 구조가 크게 변형되지 않을 것이 요구된다.
- [25] 리튬이차전지용 양극활물질로 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$, LiNiO_2 , LiFePO_4 등이 대표적이다. 양극활합물의 격자구조는 크게 층상구조(LiCO_2 등이 포함된다.), 스피넬(Spinel) 구조(LiMn_2O_4 이 포함된다.), 역스피넬(Inverse spinel) 구조(LiNiVO_4 이 포함된다.) 올리빈(Olivine) 구조(LiFePO_4 이 포함된다.)로 분류될 수 있다. 그 중 올리빈 구조는 매우 안정한 구조로서 화학적 안정성 또한 매우 높다. 특히 올리빈 구조를 가지는 LiFePO_4 는 구조적으로 안정할 뿐만 아니라 열적으로도 안정하여 하이브리드 전기자동차, 전동공구용 전지 등과 같이 부피와 용량이 크고 외력에 노출될 가능성이 상당하며 운용시간이 긴 제품의 전원으로써 응용될 여지가 크다.
- [26] 올리빈 구조는 결정학적으로 상이한 두 개의 팔면체 자리를 포함한다. 또한 두 팔면체는 크기는 서로 다르다. 다만 올리빈 구조에서 두 팔면체는 서로 규칙적인 구조를 형성하며, 리튬이온은 일반적으로 1차원적인 경로를 통하여 이동할 수 있다. 1차원적인 경로를 통하여 리튬이온이 확산되므로 LiFePO_4 와 같은 양극활물질은 결함에 매우 취약하다는 본질적인 문제점을 가진다.
- [27] 게다가, LiFePO_4 의 경우 다중산 음이온(Polyanion)을 포함함으로써 전기전도도가 상당히 낮다는 특징을 보인다. 이와 같은 특징은 충,방전 시 심각한 분극 현상으로 이어질 수도 있다. 때문에 LiFePO_4 를 양극활물질로 활용하기 위해서는 전도도의 향상을 위하여 도전재를 첨가하는 것이 필수적이다. 다만, 도전재를 첨가하더라도 도전재가 균일하게 분포하지 않는다면 저장용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다.
- [28] 이하 제 4 발명의 배경기술을 기술한다.
- [29] 또한, 휴대전화, 랩탑 컴퓨터, 디지털카메라 등의 휴대용 전자기기나 전기자동차, 전기자전거 등의 전원으로써 충전과 방전을 거듭하여 사용할 수 있는 이차전지의 수요가 급증하고 있다. 특히 전기자동차의 제품성능이 지속적으로 발현될 수 있는지 여부는 에너지 공급원인 이차전지에 의해 좌우되므로 고성능 이차전지의 개발이 필수적이다.
- [30] 이러한 이차전지로는, 예를 들어 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지, 리튬 이차전지 등이 있다. 특히, 높은 전압 및 에너지 밀도를 가지고 있는 리튬 이차 전지가 가장 주목 받고 있다. 리튬 이차전지의 경우, 가역적인 리튬 이온의 삽입(Intercalation) 및 탈리(Deintercalation)에 의하여 방전 및 재충전이

가능하고 작동 전압 및 단위 중량 당 에너지 밀도가 높아 소형 및 대용량화 또한 용이하다.

- [31] 양극, 음극, 전해질이 리튬이차전지에 포함되는 단위 셀(Cell)의 핵심 구성 요소이다. 양극은 방전과정에서 리튬이온이 삽입되는 전극으로서, 리튬이온은 양극에 삽입되며 외부 도선을 통해 전달된 전하와 전하중성을 이루게 된다. 반대로 음극은 방전과정에서 리튬이온이 탈리되는 전극이며, 방전과정 시에 리튬원자가 산화되는 전극이다. 전해질은 리튬이온의 삽입과 탈리를 돕는 물질이다. 리튬이차전지는 단위 셀(Cell) 외에도 분리막(separator), 외장재 등을 더 포함할 수 있다.
- [32] 구체적으로는, 양극은 집전체에 양극활물질, 도전재와 바인더(binder) 등의 혼합물이 결합되어 구성된다. 양극활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiMnO_2 등의 리튬 전이금속 산화물이 주로 사용되며, 상기 양극활물질들의 결정구조 내로 리튬이온이 삽입 및 탈리되면서 전류가 발생하게 된다. 일반적으로 양극활물질은 환원전위가 높다는 특성을 보인다.
- [33] 반면, 음극활물질로는 리튬금속, 탄소 또는 흑연, 실리콘 등이 주로 사용되며 양극활물질과 반대로 환원전위가 낮다. 종래에는 리튬이차 전지의 음극활물질로 에너지 밀도가 매우 높은 리튬금속을 사용하는 경우가 빈번하였다.
- [34] 그러나, 리튬금속을 직접 사용하는 방식은 충전 시 음극에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어, 내부 단락을 일으킬 가능성이 상존한다. 또한 리튬 전극의 표면에서 리튬금속과 전해액이 반응하여 전도성이 결여된 고분자 막이 형성될 가능성 또한 문제였다. 경우에 따라서는 덴드라이트 및 고분자 막의 형성으로 인하여 전지 저항이 급속히 증가하거나 전자전도의 네트워크로부터 고립된 입자가 존재할 수도 있다. 결과적으로는 상술한 문제점들에 의하여 리튬금속을 음극으로 사용하는 리튬이차전지는 충·방전 특성이 뛰어나지 못한 경우가 빈번했다.
- [35] 리튬금속을 음극활물질로 직접 사용하였을 때의 문제점을 해결하기 위하여 음극활물질로서 리튬금속을 대신하여 흑연재료를 사용하는 방법이 제안되었다. 리튬 이온은 흑연 층의 사이 공간으로 삽입되므로, 일반적으로 흑연으로 이루어진 음극활물질은 금속 리튬이 석출되지 않는다는 장점이 있다. 금속 리튬이 석출되지 않기에 덴드라이트에 의한 내부 단락 발생 또한 미연에 차단되며, 그 외 덴드라이트의 형성에 의하여 초래되는 부가적인 단점까지 일거에 해결할 수 있었다. 그러나 흑연의 경우, 리튬금속을 음극활물질로 사용할 때 예상되는 흡장 능력의 10%에 불과한 작은 흡장 용량을 가진다는 단점이 있다.
- [36] 따라서, 음극의 표면에서 덴드라이트 및 고분자 막의 형성이 제한되면서도 리튬 흡장 능력은 상당하여, 흑연을 대체할 수 있는 고성능 음극활물질의 개발을 목적으로 한 연구가 계속하여 진행되고 있다.
- [37] 다만, 금속 산화물을 사용할 시에는 금속 산화물의 입자 크기가 음극활물질의

성능발현으로 이어지므로 금속 산화물의 합성 시 주의를 요한다. 가령 금속 산화물의 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 이상으로 큰 경우에는 충/방전 과정에서 용량 감소 및 사이클 효율이 감소하는 단점이 있다. 때문에 다양한 화학 합성 방법을 활용하여 금속 산화물 입자를 나노미터 크기로 만들려는 연구가 계속되고 있다.

- [38] 금속 산화물, 그 중에서 특히 산화철(III)이 높은 이론 용량을 갖는다는 장점 때문에 고성능 음극활물질로서 흑연전극을 대체할 수 있으리라 기대 되고 있다. 산화철(III)의 리튬 흡장 능력은 이론적으로 1007mAh/g 에 달하여, 흑연전극이 약 세 배 이상의 값을 나타낸다.
- [39] 산화철 나노입자의 대표적인 합성방법으로는 수산화제이철($\text{Fe}(\text{OH})_2$) 수용액에 초음파를 조사하는 방법 등이 알려져 있다. 통상적으로 수산화제이철 수용액은 염화제이철염(FeCl_2) 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 준비한다.
- [40] 하지만, 상술한 산화철 나노입자의 합성방법은 비활성분위기를 유지해야 하여 공정이 까다롭고, 고가인 고순도 원료물질을 사용해야 한다는 단점이 있었다. 더하여, 전체 공정에 상당한 시간이 요구되어 음극활물질의 대량생산이 용이하지 않다는 문제점이 있었다.
- [41] 심지어, 종래 방법에 의해 제조된 산화철(III) 나노입자는 미세하고 균일한 입자 크기로 제조되기 어렵기 때문에, 충·방전 과정에서 전극의 부피 팽창 및 수축 반응에 의해 전극 내부에서 균열이 발생되어, 용량 손실이 크고, 사이클 효율이 급격히 감소한다는 치명적인 단점이 있었다.
- [42] 한국 공개특허 10-2014-0095869는 대류식 전기 오븐을 통해 열처리하여 산화철을 만드는 방법이 개시한다. 그러나, 상기 선행기술문헌의 산화철 제조방법은 산화철의 합성을 위하여 상당한 압력 하에서 오랜 시간 반응을 진행하여 음극활물질의 대량 생산이 용이하지 않다는 단점이 여전히 남아 있다. 또한, 최종적으로 얻어진 상기 산화철은 다공성이 아니므로, 리튬의 삽입과 탈리 시 부피 변화가 상당하여 연속적인 충방전에 따른 용량감소가 현저하다는 문제점이 남아있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [43] 이하 본 발명의 제 1 발명 내지 제 4 발명 각각의 기술적 과제를 기술한다.
- [44] 제 1 발명
- [45] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 구조적 안정성이 향상된 리튬이차전지 양극활물질을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [46] 본 발명의 다른 목적은 망간, 마그네슘 및 그의 혼합금속들이 도핑된 리튬니켈산화물의 금속 조성 및 입자 형태를 조절하여 구조적 안정성이 높은 리튬이차전지 양극활물질을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.
- [47] 본 발명의 또 다른 목적은 용량이 향상되고, 전지의 수명이 향상된 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

[48] 제 2 발명

[49] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 초음파를 이용하여 빠르고 손쉽게 제조할 수 있는 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[50] 본 발명의 다른 목적은 메조다공성인 구형의 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질 금속의 조성 및 입자형상을 조절하여 고 결정성과 극대화된 유효반응면적을 갖는 리튬이차전지용 양극활물질을 제공하는 것이다.

[51] 제 3 발명

[52] 본 발명은 상술한 문제점들을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명은 분무열분해 공정을 활용한 양극활물질 복합소재의 제조방법과 그 제조방법에 의하여 합성된 올리빈 구조의 이차전지용 양극활물질 복합소재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 더 바람직하게는 크기와 형태 및 도전체의 분포가 균일한 양극활물질 복합소재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[53] 제 4 발명

[54] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명은 수명 특성 및 용량 특성이 개선된 이차전지용 음극활물질을 제공하는데 그 목적이 있다.

[55] 본 발명의 다른 목적은 친환경적이며 간단한 공정에 의해 대량 생산이 가능한 산화철 나노입자를 포함하는 이차전지용 음극활물질 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[56] 이하 본 발명의 제 1 발명 내지 제 4 발명 각각의 기술적 과제의 해결방법을 기술한다.

[57] 제 1 발명

[58] 상기 제 1 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬이차전지 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되며 나노막대 형태이다.

[59] [화학식 1]

[60] $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$

[61] 상기 식에서, M는 Co, Mg, Al 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이고, $0.5 < x < 0.9$ 인 수, $0 \leq y \leq 0.1$ 인 수이다.

[62] 상기 나노막대의 중형비가 5 ~ 15 범위 인 것이 바람직하다.

[63] 본 발명의 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법은 니켈 금속 산화물, 금속 산화물 및 용매를 혼합하여 제 1 금속 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 제 1 금속 혼합 용액으로 제 1 나노입자를 형성하는 단계, 및 상기 형성된 제 1 나노입자, 리튬 금속 산화물 및 용매를 혼합하여 제 2 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 및 상기 제 2 금속 혼합용액을 열처리하여 제 2 나노입자를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제 1 나노입자를 형성하는 단계는

수열합성법에 의하여 수행될 수 있다.

[64] 상기 열처리하는 단계는 400 ~ 800°C 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.

[65] 상기 제 1 금속혼합용액에 pH 조절제를 첨가하는 단계를 더 포함 할 수 있다.

[66] 상기 pH 조절제는 시트르산 수용액, 아크릴산 수용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 수용액을 포함 할 수 있다.

[67] 본 발명의 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지는 상기 양극활물질, 음극활물질 및 전해질을 포함할 수 있다.

[68] 제 2 발명

[69] 상기 제 2 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법은 금속 산화물 및 용매를 혼합하여 제 1 용액을 제조하는 단계, 상기 제 1 용액에 산 용액을 첨가하여 초음파를 인가하여 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 금속 혼합용액을 원심 분리하는 단계, 상기 원심 분리된 금속 혼합용액의 상층액, 환원제 및 용매를 혼합하고 초음파를 인가하여 제 2 용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 여과한 후, 건조하여 분말을 수득하는 단계, 상기 분말과 금속, 리튬 전구체 및 용매를 혼합하여 초음파를 인가하고 건조하여 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계 및 상기 구형의 나노입자를 열처리 하는 단계를 포함한다.

[70] 상기 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 제조하는 단계, 및 상기 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계,는 모두 주파수가 5 ~ 50 kHz 범위 내인 초음파를 1 ~ 60 분 동안 인가하는 것이 바람직하다.

[71] 상기 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 제조하는 단계, 및 상기 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계는 모두 10 ~ 40°C 온도 범위 내에서 수행되는 것이 바람직하다.

[72] 상기 열처리하는 단계의 온도는 600 ~ 900 °C 범위 인 것이 바람직하다.

[73] 상기 산 용액은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4), 초산(CH_3COOH), 질산(HNO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산을 포함할 수 있다.

[74] 상기 금속 산화물은 Li, B, C, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, Hf, 및 La 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 기반으로 하는 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[75] 상기 용매는 에탄올, 무수 에탄올, 이소프로필 알코올 및 이들의 조합물 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매를 포함할 수 있다.

[76] 상기 환원제는 황산망간($MnSO_4$) 또는 염화망간($MnCl_2$)을 사용할 수 있다.

[77] 본 발명의 리튬이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 2에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있고, 메조다공성인 구형의 나노입자 형태이다.

[78] [화학식 2]

[79] $Li_{1+x}Mn_{2-y}M_yO_4$

- [80] 상기 식에서,
- [81] M은 Ni, Co, Mn, Al, V, Fe, P 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이고, $0 \leq x \leq 0.1$ 이고, y는 $0.3 \leq y \leq 0.7$ 이다.
- [82] 본 발명의 리튬이차전지는 상기 리튬이차전지용 양극활물질, 음극활물질, 및 전해질을 포함한다.
- [83] 제 3 발명
- [84] 본 명세서는 상기 제 3 발명의 목적을 달성하기 위하여 리튬금속인산염 전구체 및 용매를 혼합하여 제 1 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 제 1 전구체 용액 및 그래핀 산화물을 혼합하여 제 2 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 제 2 전구체 용액으로부터 액적을 생성하는 단계; 상기 생성된 액적을 파우더로 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 파우더를 형성하는 단계는 분무열분해 공정에 의하여 수행되는 리튬이차전지용 양극활물질 복합소재의 제조방법을 개시한다.
- [85] 상기 리튬이차전지용 양극활물질 복합소재의 제조방법은 상기 액적을 생성하는 단계에 앞서서 상기 제 2 전구체 용액에 산을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 또한 상기 제 1 전구체는 금속이온을 함유하며, 바람직하게는 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 수산화물(hydroxide), 탄산염(carbonate) 및 산화물(oxide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 일 수 있다.
- [86] 본 명세서는 또한 하기 화학식 3으로 표시된 그래핀-리튬금속인산염을 포함하는 양극활물질 복합소재를 개시하며, 바람직하게는 상기 그래핀-리튬금속인산염은 구형입자 형태이다. 더 바람직하게는 상기 구형입자의 크기는 서브 마이크론 이하이다.
- [87] [화학식 3]
- [88] $\text{LiMPO}_4\text{-rGO}$
- [89] 상기 식에서, M은 Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속이다.
- [90] 추가로 본 명세서는 구형입자 형태의 그래핀-리튬금속인산염이 포함된 양극활물질 복합소재;와 음극활물질;및 전해질을 포함하는 리튬이차전지 또한 개시하고 있다.
- [91] 제 4 발명
- [92] 상기 제 4 발명의 첫번째 목적을 달성하기 위한 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 비표면적이 $1 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 다공성 산화철 나노입자를 포함한다.
- [93] 상기 이차전지용 음극활물질은 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [94] 상기 도전제는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [95] 상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴, 6,6-나일론, 폴리우레탄, 폴리벤즈이미다졸, 폴라카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴리라세틱 에시드, 폴리에틸렌-코-비닐아세테이트, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아닐린,

폴리에틸렌 옥사이드, 콜라겐, 폴리스티렌, 폴리비닐카르바졸, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리비닐페놀, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴아미드, 폴리카프로락톤, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스테르 아미드, 폴라에틸렌 글리콜, 폴리피롤, 카르복시메틸 셀룰로스 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.

- [96] 상기 제 4 발명의 두번째 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질의 제조방법은 철 화합물, 금속염, 및 용매를 혼합하여 철 혼합용액을 제조하는 단계, 및 상기 철 혼합용액을 마이크로파를 조사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [97] 상기 철 혼합용액의 농도가 0.01 ~ 0.05 M인 것이 바람직하다.
- [98] 상기 철 화합물은 질산철(II), 질산철(III), 황산철(II), 황산철(III), 아이언(II) 아세틸아세토네이트, 아이언(III) 아세틸아세토네이트, 아이언(II) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 아이언(III) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 아이언(II) 아세테이트, 아이언(III) 아세테이트, 염화철(II), 염화철(III), 브롬화철(II), 브롬화철(III), 요오드화철(II), 요오드화철(III), 과염소산철, 아이언 설파메이트, 스테아르산철(II), 스테아르산철(III), 올레산철(II), 올레산철(III), 라우르산철(II), 라우르산철(III), 펜타카르보닐철, 헥사카르보닐철, 디소듐 테트라카르보닐철, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [99] 상기 금속염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들이 수화물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [100] 상기 용매는 물, 에탄올, 이소프로필알콜, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [101] 상기 마이크로파를 조사하는 단계는 100 ~ 600 W 출력 범위 내에서 출력되는 것이 바람직하다.
- [102] 본 발명의 리튬이차전지는 다공성 산화철 나노입자가 포함된 음극활물질을 포함하는 음극, 양극활물질을 포함하는 양극, 분리막 및 전해질을 포함할 수 있다.
- [103] 상기 양극활물질은 리튬, 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [104] 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [105] 상기 전해질은 비수계 전해질 또는 고체 전해질인 것 바람직하다.

발명의 효과

- [106] 이하 본 발명의 제 1 발명 내지 제 4 발명 각각에 따른 효과를 기술한다.
- [107] 제 1 발명
- [108] 본 발명에 의한 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질은 표면 대 부피비가 상대적으로 크기 때문에 연속적인 충·방전에 의한 구조변화에서 야기되는 변형을 억제하여 수명 안정성을 극대화 시킬 수 있는 효과가 있다.
- [109] 본 발명에 의한 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법에 따라 제조된 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질은 망간, 마그네슘 등의 금속을 도핑하여 리튬니켈산화물의 조성 및 형태를 조절함으로써 나노입자나 벌크형 재료와 비교하여 전해질과의 접촉면적이 넓어 리튬이온의 이동거리가 짧기 때문에 높은 충·방전용량의 효과가 있다.
- [110] 본 발명에 의한 리튬이차전지는 넓은 표면적과 높은 결정성으로 안정성이 향상되고 충·방전 속도 및 횟수에 따른 용량 유지율이 향상되는 효과가 있다.
- [111] 제 2 발명
- [112] 본 발명에 의한 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법은 초음파를 이용한 단순한 공정으로 리튬이차전지용 양극활물질을 손쉽게 제조할 수 있어 대량생산이 가능하다.
- [113] 본 발명에 의한 메조다공성인 구형의 나노입자를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질은 금속의 조성 및 입자형태를 조절함으로써 격자상수를 낮추어 Mn^{3+} 의 용출 문제를 완화시켜 구조적 안정성을 가지고, 고 결정성과 극대화된 반응면적에 의한 고용량 및 안정적인 사이클 특성을 가지는 효과가 있다.
- [114] 제 3 발명
- [115] 본 발명에 따르는 열분해분무 공정을 활용한 양극활물질 복합소재의 제조방법은 크기 및 형태가 균일하고 격자구조의 결함이 적으며 도전재의 분포가 균일한 양극활물질 복합소재를 제공하는 효과가 있다.
- [116] 상기 제조방법에 의하여 얻어진 양극활물질 복합소재, 바람직하게는 LiMPO_4 -rGO, 더 바람직하게는 LiFePO_4 -rGO는 충, 방전을 반복하여도 저장용량이 일정하게 유지되는 효과를 가진다.
- [117] 제 4 발명
- [118] 본 발명에 의한 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질은 연속적인 충·방전과정에도 리튬의 삽입과 탈리에 의한 산화철의 부피변화가 최소화되어, 상기 음극활물질을 도입한 이차전지의 용량 특성 및 수명특성을 개선할 수 있다.
- [119] 본 발명에 의한 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질 제조방법은 친환경적이고 간단한 방법으로 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질을 제조할 수 있고, 공정이 간단하여 대량생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [120] 도 1의 (a)는 실시예 1로 제조된 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [121] 도 1의 (b)는 비교예 1로 제조된 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [122] 도 1의 (c)는 비교예 2로 제조된 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [123] 도 2의 (a)는 열처리 전의 x선 회절 그래프이다.
- [124] 도 2의 (b)는 열처리 후의 x선 회절 그래프이다.
- [125] 도 3은 전지의 충·방전에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.
- [126] 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질의 EDS 이미지이다.
- [127] 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질의 TEM 이미지이다.
- [128] 도 6의 (a)는 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 전지의 충·방전에 따른 용량을 나타낸다.
- [129] 도 6의 (b)는 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 전지의 충·방전에 따른 용량을 나타낸다.
- [130] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 제조방법에 의하여 얻어진 양극활물질 복합소재를 SEM과 TEM을 사용하여 관측한 것이다.
- [131] 도 8a 내지 도 8e는 상기 양극활물질 복합소재에 포함된 금속 및 탄소이온의 분포를 EDS를 사용하여 도시한 것이다.
- [132] 도 9a 및 도 9b는 후열처리 전의 양극활물질 복합소재와 후열처리 후에 얻어진 양극활물질 복합소재의 XRD 결과를 비교한 것이다.
- [133] 도 10a 및 도 10b는 본 발명의 전지의 충·방전 양상을 도시한 것이다.
- [134] 도 11a 내지 도 11c는 SEM을 활용하여 금속염과 그래핀 산화물의 농도를 달리하여 실시하였을 때의 차이를 도시한 것이다.
- [135] 도 12는 별도로 후열처리를 거친 양극활물질 복합소재를 SEM을 사용하여 촬영한 것이다.
- [136] 도 13의 (a) 및 도 (b)는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이차전지용 음극활물질의 전자현미경 사진이다.
- [137] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이차전지용 음극활물질의 BET 비표면적 그래프이다.
- [138] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전지의 전압에 따른 용량을 보여주는 충·방전 곡선이다.
- [139] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전지의 충·방전 횟수에 따른 용량을 보여주는 수명특성 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [140] 이하, 본 발명의 제 1 발명 내지 제 4 발명 각각에 대하여 본 발명에 따른 실시예

및 도면을 참조하여 더욱 상술한다. 다만 본 명세서의 실시예 및 도면은 당해 기술분야의 통상의 기술자가 발명을 올바르게 이해하기 위한 지침으로서 제공되는 것이지, 본 명세서의 기술적 사상을 제한하는 것은 아니다. 따라서, 실시예 및 도면은 실제에 비하여 과장되거나 축소될 수 있다.

[141] 제 1 발명

[142] 본 발명의 리튬이차전지 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되며 나노막대 형태이다.

[143] [화학식 1]

[144] $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$

[145] 상기 식에서, M은 Co, Mg, Al 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이고, $0.5 < x < 0.9$ 인 수, $0 \leq y \leq 0.1$ 인 수이다.

[146] 상기 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질은 기존의 구형태의 나노입자 또는 벌크형태의 입자보다 전해질과의 접촉면적이 넓어 리튬이온의 이동거리가 짧고, 확산속도가 빠르기 때문에 충·방전 용량이 크고, 고속의 충·방전 특성이 우수한 장점이 있다.

[147] 또한 상기 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질은 표면적 대 부피비율이 상대적으로 크기 때문에 연속적인 충·방전에 의해 야기되는 양극활물질의 구조적 변형을 억제하는 데 유리한 점을 가지고 있어, 충·방전 사이클 횟수가 증가되어도 높은 용량 안정성을 갖는다는 장점이 있다.

[148] 상기 화학식 1에서 리튬과 반응하지 않는 전이금속 양의 증가는 양극활물질의 용량을 감소시킬 수 있다. 또한 전이금속의 이온반경이 리튬이온의 반경과 유사할 경우, 리튬의 자리에 다른 전이금속이 위치하여 리튬의 확산을 저해할 수 있는 문제점이 있다.

[149] 상기 나노막대의 종횡비가 5 ~ 15 범위인 것이 바람직하다.

[150] 상기 나노막대의 종횡비가 5 미만일 경우, 전극의 활물질간 접촉저항 증가로 인해 전기전도도가 낮아지는 문제점이 있고, 충·방전 동안 발생하는 구조적 변화를 억제하는데 불리하다. 상기 나노막대의 종횡비가 15 초과일 경우, 리튬이온의 확산 거리가 늘어남에 따라 용량 특성 및 고속 충·방전 특성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[151] 또한, 상기 나노막대의 평균두께가 15 ~ 30 nm 범위이며, 상기 나노막대의 평균길이가 120 ~ 300 nm 범위 인 것이 바람직하다.

[152] 본 발명의 실시예에 따른 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법은 니켈금속산화물, 금속산화물 및 용매를 혼합하여 제 1 금속혼합용액을 제조하는 단계, 상기 제 1 금속혼합용액으로 제 1 나노입자를 형성하는 단계, 및 상기 형성된 제 1 나노입자, 리튬금속산화물 및 용매를 혼합하여 제 2 금속혼합용액을 제조하는 단계, 및 상기 제 2 금속혼합용액을 열처리하여 제 2 나노입자를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제 1 나노입자를 형성하는 단계는 수열합성법에 의하여 수행될 수 있다.

- [153] 상기 열처리하는 단계는 400 ~ 800°C 범위에서 이루어지는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 550°C 에서 이루어 질 수 있다.
- [154] 상기 열처리 단계에서 800°C를 초과할 경우, 과잉의 열에너지에 의한 응집현상으로 인하여 나노막대가 나노입자화 되는 문제점이 발생할 수있고, 상기 열처리 단계에서 400°C 미만일 경우 결정성이 낮은 나노막대 형태의 양극활물질이 생성되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [155] 또한, 상기 열처리는 산소분위기 하에서 1 ~12시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 상기 열처리하는 단계에서 상기 금속혼합용액 내의 금속 입자간의 확산 반응이 충분히 이루어질 수 있고, 특히 공기 중 이산화탄소에 의한 Ni^{3+} 의 Ni^{2+} 로의 환원을 억제할 수 있다.
- [156] 상기 제 1 금속혼합용액에 pH 조절제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [157] 상기 pH조절제는 침전제의 역할을 하며, 상기 제 1 금속혼합용액에서 일차원 형태의 공침이 일어나기에 적합한 pH를 유지하는 작용을 할 수 있다.
- [158] 또한, 상기 pH조절제는 상기 제 1 금속혼합용액의 피공침 원소간의 반응 물수를 조절하여, 나노판, 나노선, 나노벨트 등의 입자 형상과 생성된 각각의 입자 크기에 변화를 줄 수 있다.
- [159] 상기 pH조절제는 시트르산 수용액, 아크릴산 수용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수용액을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 수산화나트륨을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [160] 본 발명의 리튬이차전지는 상기 양극활물질, 음극활물질, 및 전해질을 포함한다.
- [161] 구체적으로, 상기 리튬이차전지는 양극활물질과 집전체로 구성된 양극, 음극활물질과 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 리튬이온의 전도를 위한 전해질을 포함할 수 있다.
- [162] 상기 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질 탄소 등의 탄소질 재료, 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 납(Pb), 아연(Zn), 비스무스(Bi), 인듐(In), 망간(Mn), 갈륨(Ga), 카드뮴(Cd), 실리콘 합금, 주석 합금, 알루미늄 합금 등과 리튬과 같은 합금화가 가능한 금속질 화합물 및 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [163] 상기 전해질은 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [164] 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [165] 상기 유기 용매로는 N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라 히드록시

프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하 이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상의 유기용매를 포함 할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [166] 상기 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트 (LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트 (LiBF_4), 리튬헥사플루오르안티모네이트 (LiSbF_6), 리튬헥사플루오르아세네이트 (LiAsF_6), 리튬디플루오르메탄설포네이트 ($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), 과염소산리튬 (LiClO_4), 리튬알루미늄네이트 (LiAlO_2), 리튬테트라클로로알루미늄네이트 (LiAlCl_4), 염화리튬 (LiCl), 요오드화리튬 (LiI), 리튬 비스옥살레이트 보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 및 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI)로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상을 포함 할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[167] 제 2 발명

- [168] 본 발명의 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법은 금속 산화물 및 용매를 혼합하여 제 1 용액을 제조하는 단계, 상기 제 1 용액에 산 용액을 첨가하여 초음파를 인가하여 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 금속 혼합용액을 원심 분리하는 단계, 상기 원심 분리된 금속 혼합용액의 상층액, 환원제 및 용매를 혼합하고 초음파를 인가하여 제 2 용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 여과한 후, 건조하여 분말을 수득하는 단계, 상기 분말과 금속, 리튬 전구체 및 용매를 혼합하여 초음파를 인가하고 건조하여 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계 및 상기 구형의 나노입자를 열처리 하는 단계를 포함한다.

- [169] 상기 금속 혼합용액을 제조하는 단계에서는 제 1 용액을 항온반응기 하에서 산 용액을 첨가하면서 초음파를 인가하여 금속 혼합용액을 제조한다.

- [170] 항온반응기는 합성반응 중 반응용액을 일정한 온도로 유지시켜주는 반응기이며, 상기 양극활물질 제조 단계에서 초음파 인가 시간 동안 반응용액의 온도를 일정하게 유지시켜주는 역할을 한다.

- [171] 상기 제 1 용액에 산 용액을 첨가함으로써, 일차원 형태의 공침이 일어나기에 적합한 pH를 유지하고, 상기 원심 분리하는 단계를 수행하여 양극활물질을 제조하는 합성반응에서 생성되는 부산물을 손쉽게 제거 할 수 있다. 상기 원심 분리하는 단계는 4000rpm 정도로 1 ~ 5분동안 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 단계에서 원심분리 시간이 1분 미만일 경우, 금속 혼합용액의 원심분리가 잘 일어나지 않을 수 있고, 5분을 초과할 경우, 제조 공정시간만 길어질 수 있다.

- [172] 상기의 방법으로 제조된 리튬이차전지용 양극활물질은 단결정들이 물리적 적층구조에 의해 생성된 메조다공성인 물질로서, 3차원 입체적인 나노구조체 형태로 인하여 리튬이온 및 전해질 등의 전지반응물질과의 반응면적, 즉

유효반응면적이 극대화된다. 또한, 물리적 적층 구조로 생성된 메조다공성인 표면 특성으로 구조적 안정성을 가진다.

- [173] 상기 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 제조하는 단계, 및 상기 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계는 모두 주파수가 5 ~ 50 kHz 범위 내인 초음파를 1 ~ 60 분 동안 인가 하는 것이 바람직하며, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 금속 혼합용액, 제 2 용액의 농도와 제조조건에 따라 초음파의 주파수 및 인가시간이 달라 질 수 있다.
- [174] 상기 초음파의 주파수가 5kHz, 인가시간이 1분 미만일 경우, 리튬이차전지용 양극활물질 입자의 전체적인 크기는 커지나 결정성과 회수율이 저하될 수 있고, 상기 초음파의 주파수가 50 kHz, 인가시간이 60 분 초과할 경우, 리튬이차전지용 양극활물질 입자 결정성과 회수율은 향상될 수 있으나, 오히려 양극활물질 입자의 크기가 작게 만들어지거나 형성된 리튬이차전지용 양극활물질 입자가 분쇄되어 활성면적이 급격하게 저하될 수 있다.
- [175] 상기 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 제조하는 단계, 및 상기 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계는 모두 10 ~ 40°C 온도 범위 내에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [176] 상기 온도 범위는 초음파를 인가하는 동안, 반응상의 온도를 말하는 것이며, 초음파에너지로 인하여 반응상의 온도상승을 방지하기 위하여 초음파 펄스를 약 1분간격으로 조절 할 수 있다.
- [177] 상기 온도가 10 °C 미만으로 유지될 경우, 미 반응물질의 양이 증가 할 수 있고, 상기 온도가 40 °C초과일 경우, 급속한 반응으로 구형의 나노입자 형상을 가지지 못하고 불 균일한 형태의 양극활물질이 생성될 수 있다.
- [178] 본 발명의 열처리하는 단계는 상기 제조과정 중에 형성된 메조다공성인 구형의 나노입자가 상 변화를 통해 높은 결정성 가지는 나노입자를 형성하기 위한 단계이며, 상기 열처리하는 단계의 온도는 600 ~ 900 °C 범위 인 것이 바람직하다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 1 ~ 3시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [179] 상기 열처리하는 단계의 온도가 600°C 미만일 경우, 충분한 상변화가 일어나지 못하고, 900°C 초과일 경우, 나노입자들 간의 응집현상이 일어날 수 있다. 또한, 상기 열처리 하는 시간이 1시간 미만일 경우, 균일한 결정성을 얻을 수 없고, 3시간 초과일 경우 상기 나노입자의 상분리가 일어날 수 있다.
- [180] 본 발명에서 상기 산 용액은 반응 중에 생성되는 부산물을 제거하기 위한 것으로, 상기 산 용액은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4), 초산(CH_3COOH), 질산(HNO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 황산을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [181] 상기 금속 산화물은 상기 양극활물질을 구성하는 금속을 포함하는 전구체이며, 상기 금속산화물은 Li, B, C, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,

Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, Hf, 및 La 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 기반으로 하는 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[182] 본 발명에서 사용 가능한 용매는 전술한 금속 산화물을 쉽게 용해시킬 수 있는 용매라면 특별한 제한이 없으며, 상기 용매는 에탄올, 무수 에탄올, 이소프로필 알코올 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매를 포함할 수 있다.

[183] 본 발명의 환원제는 상기 제조과정에서 생성되는 산화망간을 강제로 환원시켜 산화망간 재질의 단결정이 형성되며, 상기 환원제는 황산망간(MnSO_4) 또는 MnCl_2 (염화망간)를 사용할 수 있다. 바람직하게는 MnSO_4 을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[184] 본 발명의 리튬이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 2에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있고, 메조다공성인 구형의 나노입자 형태이다.

[185] 상기 리튬이차전지용 양극활물질의 메조다공성인 구형의 나노입자형태는 리튬이온 및 전해질 등의 전지반응물질들과의 유효반응면적이 극대화되고, 물리적 적층 구조로 생성된 메조다공성인 표면 특성으로 상기 리튬이차전지용 양극활물질을 도입한 이차전지는 충·방전시 높은 에너지밀도를 가지는 동시에, 가역리튬이온의 층간 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않고 높은 구조적 안정성을 가진다.

[186] [화학식 2]

[187] $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$

[188] 상기 식에서,

[189] M은 Ni, Co, Mn, Al, V, Fe, P 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이고, $0 \leq x \leq 0.1$ 이고, y는 $0.3 \leq y \leq 0.7$ 이다.

[190] 상기 리튬이차전지용 양극활물질에 이중 금속을 도핑함으로써 기존의 리튬망간 복합금속 화합물이 가지는 구조적인 단점을 보완하여 결정구조로부터 Mn^{3+} 의 용출되는 문제를 완화시켜 구조적 안정성을 증가시키고, 충·방전 사이클 특성 및 수명이 증대되는 장점이 있다.

[191] 상기 메조다공성인 구형의 나노입자 평균 입경이 150 ~ 400nm 인 것이 바람직하다.

[192] 상기 메조다공성인 구형의 나노입자를 구성하는 막대입자 단결정의 크기는 10 ~ 50nm 사이에 분포하며, 상기 단결정이 물리적 적층 구조로 형성되어 메조다공성인 표면특성을 가진 구형의 나노입자를 형성한다.

[193] 상기 메조다공성인 구형의 나노입자 평균 입경이 150 nm 미만일 경우, 양극활물질간 응집으로 인한 활물질층 내 양극활물질의 분산성 저하 및 전극 내 저항 증가의 우려가 있고, 평균 직경이 400 nm 초과일 경우, 양극활물질 자체의 분산성 저하 및 용량 저하의 우려가 있다.

[194] 상기 단결정이 적층되어 형성되는 구형의 나노입자가 적층되어 메조다공성인 구형의 클러스터를 형성한다. 상기 클러스터의 평균 입경은 1 μm 내지 3 μm

사이에서 분포된다.

- [195] 본 발명의 리튬이차전지는 상기 리튬이차전지용 양극활물질, 음극활물질, 및 전해질을 포함한다.
- [196] 구체적으로, 상기 리튬이차전지는 양극활물질과 집전체로 구성된 양극, 음극활물질과 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 리튬이온의 전도를 위한 전해질이 포함될 수 있다.
- [197] 본 발명의 음극활물질은 리튬의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 화합물이면 특별한 제한이 없으며, 상기 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질 탄소 등의 탄소질 재료, 리튬과 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 납(Pb), 아연(Zn), 비스무스(Bi), 인듐(In), 망간(Mg), 갈륨(Ga), 카드뮴(Cd), 실리콘 합금, 주석 합금, 알루미늄 합금 등과 같은 합금화가 가능한 금속질 화합물 및 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등으로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [198] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [199] 상기 전해질은 바인더, 리튬염 및 유기용매를 포함할 수 있다.
- [200] 상기 바인더는 폴리비닐디플루오라이드(Poly vinyl difluoride), 폴레에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [201] 상기 유기 용매로는 전지의 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라 히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디 옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하 이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등으로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상의 포함 할 수 있다.
- [202] 상기 리튬염은 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 및 LiTFSI로 이루어진 군으로 선택되는 1종 이상을 포함 할 수 있다.
- [203] 제 3 발명
- [204] 본 발명은 리튬이차전지용 양극활물질, 바람직하게는 올리빈 구조를 가지는

양극활물질, 더 바람직하게는 화학식 LiFePO_4 의 양극활물질의 형태 및 크기 분포를 균일하게 합성하는 방법을 제공하고자 한다. 또한 나아가 상기 LiFePO_4 에 도전재를 균일하게 첨가하여 전기 전도도가 향상된 양극활물질 복합소재로서 화학식 $\text{LiFePO}_4\text{-rGO}$ 의 복합소재를 합성하는 방법을 제공하고자 한다.

- [205] 상기와 같은 제조방법 및 전지를 제공하기 위하여 본 발명은 분무열분해법(spray pyrolysis, 또는 분무열분해공정)를 활용한다. 분무열분해법이란 전구체 용액을 액적(droplet)화 하고 용매를 증발시킨 후 전구체를 분해하여 입자 등을 만드는 공정이다. 분무열분해 공정의 핵심적인 단계는 크게 1) 용액 및 전구체를 제조하는 단계, 2) 액적을 생성하는 단계 및 3) 파우더 형성 단계로 세분화된다. 이하에서는 각 단계를 더욱 구체적으로 설명한다.
- [206] 1) 용액 및 전구체를 제조하는 단계
- [207] 용액 및 전구체를 준비하는 단계는 용매에 금속염을 첨가하여 액적화에 사용될 용액 내지 전구체를 준비하는 단계를 의미한다. 본 발명의 경우, 구체적으로는 리튬금속인산염 전구체 및 용매를 혼합하여 제 1 전구체 용액을 제조하는 단계와 상기 제 1 전구체 용액 및 그래핀 산화물을 혼합하여 제 2 전구체 용액을 제조하는 단계가 선행된다.
- [208] 보다 구체적으로는, 상기 용매로 증류수, 알코올과 같은 유기용매, 이온성 액체(Ionic Liquids, ILs)를 사용할 수 있다. 또한 상기 금속염은 쉽게 용해 가능한 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 염화물(chloride), 수산화물(hydroxide), 수화물(hydrate), 탄산염(carbonate), 황산염(sulfate) 및 산화물(oxide)의 형태일 수 있다.
- [209] 여기서, 상기 금속염을 액적화하여 준비하고자 하는 활물질이 양극활물질인 경우, 상기 금속염은 Fe, Mn, Co, Ni, Mn, Al, V, 및 Cr로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속염을 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 금속염은 Fe, Mn, Co, Ni로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속염이다.
- [210] 본 발명에서 사용 가능한 용매는 전술한 금속염을 쉽게 용해시킬 수 있으며, 분무열분해 공정과 같이 기상공정에 적용될 수 있는 용매라면 특별한 제한이 없다. 가령, 증류수 및 알코올을 혼합하여 용매로 사용할 수 있다.
- [211] 또한 상기 제 2전구체를 준비하는 단계에서 산을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 산은 킬레이트제(chelating agent)로서 그래핀이 제 2 전구체 용액에 균일하게 분포하는 것을 돕고, 열 처리에 의하여 제거될 수 있으면 충분하다. 가령 포름산(Formic Acid), 시트르산(Citric Acid), 말산(Malic Acid), 푸마르산(Fumaric Acid), 말레산(Maleic Acid)과 같은 유기산을 사용할 수 있다.
- [212] 본 발명의 전도재로는 탄소계 화합물이 포함되면 충분하며, 그 예시로는 탄소나노튜브(CNT), 흑연(Graphite), 슈퍼 P(super P), 그래핀(Graphene)등과

이들의 산화물 및 각각을 혼합하여 전도재로서 포함할 수 있다. 산화물 형태의 탄소계 화합물은 가열을 거치며 환원된다. 바람직하게는 그래핀 산화물을 사용하면 균일하게 전도재가 포함된 양극활물질 복합소재 $\text{LiFePO}_4\text{-rGO}$ 를 합성할 수 있다.

[213] 2) 액적을 생성하는 단계

[214] 액적을 생성하는 단계는 분무열분해 공정의 생산성 및 입자의 크기 분포를 결정하는 중요한 단계이다. 액적을 만드는 방법으로는 다양한 방법이 사용될 수 있다. 구체적으로는 노즐을 사용하여 기체와 액체를 동시에 분무하는 방식, 분무 노즐에 전압을 걸어주어 액적을 분무하는 방식, 초음파를 이용하여 액적을 만드는 방식이 있다.

[215] 단순히 노즐을 사용하여 기체와 액체를 동시에 분무하는 방식은 액적의 크기 분포가 다른 방식에 비하여 크므로 입자의 형성 및 크기 분포의 조절 또한 쉽지 않다는 단점이 있다. 한편 노즐에 전압을 걸어주어 분무하는 정전분무법은 마이크로 이하의 작은 입자를 형성할 수 있으나, 생산성 및 실용성이 낮은 편이다. 반면, 초음파를 이용하는 방법은 수 마이크로 크기의 액적을 제조할 수 있으며 비교적 크기 분포가 좁고, 대량 생산에도 적응이 가능하다는 장점이 있다.

[216] 따라서, 특히 본 발명은 초음파를 이용하여 액적을 만드는 방식을 사용하고 있으나, 본 발명에서 액적을 준비하는 방식이 상기 초음파를 활용하는 방법에 제한되는 것은 아니며, 그 목적에 따라 상술한 여러 방식을 선택하거나 상술한 방식을 혼용하여 몇 단계에 걸쳐 액적을 준비하는 것 또한 가능하다. 더하여, 액체의 표면장력을 극복할 수 있는 관성력(inertia force)을 액체에 공급하여 액적을 형성하는 방식이라면 상술한 방식 이외의 방식 또한 채용이 가능하다.

[217] 3) 파우더 형성 단계

[218] 입자, 예를 들자면 양극활물질을 액적으로부터 얻기 위해서는 용매를 증발시키고 전구체를 분해할 필요가 있다. 해당 과정은 주로 반응기에서 진행되며, 상기 액적이 반응기로 이동하기 위하여 기체를 사용하며, 기체에는 특별한 제한이 없다. 가령, 공기, 수소, 질소 등을 운반 기체로 사용할 수 있다.

[219] 용매를 증발시키고 전구체를 분해하기 위하여 필요한 에너지가 상기 반응기에 공급된다. 에너지를 공급하는 방식으로서는 전기로를 사용하여 가열하는 방법, 레이저, 불꽃, 플라즈마 등을 활용하여 가열하는 방법 등이 사용될 수 있으며, 상술한 방법에 의하여 본 발명이 개시하는 내용이 제한되지 않는다.

[220] 액적을 가열하는 단계 또한 입자의 형태 및 크기 분포에 영향을 미치게 된다. 가령 일반적인 분무열분해 공정을 통하여 얻어지게 되는 입자들은 구형이다. 가령 본 발명에서 개시하고 있는 그래핀-리튬금속인산염을 포함하는 양극활물질 복합소재는 구형입자 형태인 것이 바람직하다. 상기 양극활물질 복합소재의 형태가 깨어진 경우에는 전극 형성 시 충진이 어려우며, 리튬이온의 이동이 금속이온에 의하여 제한될 수 있다.

- [221] 나아가, 상기 액적을 가열하여 얻어지는 입자는 다공성(porous)이거나 중공(中空)을 가진 형태인 경우가 많다. 일반적으로 용매의 휘발과정에서 액적 내부에 용질의 농도구배가 생기면서 발생하는 문제이다. 과포화된 용질이 선택적으로 석출되는 것을 방지하기 위하여 액적 내에서 용질이 확산할 시간을 충분히 제공하는 것이 중요하다.
- [222] 반응기의 온도는 100 이상 내지 800 이하인 것이 바람직하다. 이는 100 이하인 경우 가장 흔히 사용되는 용매인 물의 증발이 일어나지 않으며, 800 이상인 경우에는 반응기의 작동에 문제가 생기기 때문이다.
- [223] 상술한 바를 종합하였을 때, 본 발명에서는 단순히 금속염과 도전재의 비율을 달리 하는 것뿐만 아니라, 액적을 발생시키는 방식, 운반 기체의 온도, 운반기체의 유량, 노즐의 압력, 반응기의 온도, 액적을 정지(靜止)시키는 시간과 같은 다양한 변수를 조정함으로써 양극활물질 복합소재의 형태 및 크기를 다양화할 수 있다.
- [224] 본 발명은 상술한 요소들을 종합하여 그 직경이 수십 nm 이상 내지 수십 μm 이하인 양극활물질 복합소재를 준비할 수 있다. 바람직하게는 양극활물질 복합소재의 직경의 크기가 400 nm 이상 내지 10 μm 이하인 것을 특징으로 한다.
- [225] 또한, 본 발명의 제조방법은 파우더를 형성하는 단계에서 열에너지를 공급해주되, 별도로 후열처리를 진행하지는 않는다. 후열처리는 일반적으로 생성물을 균일하게 만들어주기 위하여 추가로 파우더를 가열해주는 단계이다. 다만, 통상의 분무공정에 의하여 입자를 합성할 때에는 중공을 가진 입자들을 얻을 수 있으며, 상기 중공을 가진 입자들은 후열처리 과정에서 결정의 성장을 경험하여 구형을 상실하고 불규칙한 외형을 가지게 되는 문제점을 갖는다. 중공을 가지는 입자는 경우에 따라서 후열과정을 거치며 그 외면의 일부가 파괴될 수도 있다.
- [226] 특히 FePO_4 와 같이 Fe 분포의 균일함이 양극활물질로서 기능의 발현에 있어서 중요한 역할을 하는 경우에는 상술한 바와 같이 중공을 가진 입자가 형성되거나, 나아가 중공을 가진 입자가 후열처리 과정에서 구형을 상실한다는 점은 기능 상실을 초래할 수 있는 결정적인 요인이다. 따라서 별도의 소성 공정을 거치지 않아도 일정한 기능 발현이 가능한 양극활물질 복합소재를 얻을 수 있다는 점은 본 발명의 일 장점이라고 할 수 있다.
- [227] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 더 자세히 설명한다. 다만 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위는 이하 설명하는 도면과 실시형태로 한정되는 것은 아니며 오로지 청구범위에 기재된 바에 의하여 결정된다.
- [228] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 제조방법에 의하여 얻어진 양극활물질 복합소재를 SEM과 TEM을 사용하여 관측한 것이다. 도 7a 및 도 7b에 나타난 양극활물질 복합소재는 화학식 $\text{LiFePO}_4\text{-rGO}$ 의 화합물이다. SEM과 TEM을 촬영하기 전, 통상적인 경우와 달리 양극활물질 복합소재에 별도의 후열처리를 행하지

아니하였다는 점이 중요하다.

- [229] 도 7a에서 표시된 바와 같이 상기 양극활물질 복합소재의 직경은 대략 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 비교적 균일한 직경 분포를 가진 것을 확인할 수 있다. 다만 반응 조건을 달리하여 $1\mu\text{m}$ 이상의 직경을 갖는 양극활물질 복합소재 입자를 합성할 수도 있음은 이미 상술한 바이다. 또한 후열처리를 거치지 않았음에도 그 외형이 다공성이 아니며, 대부분의 양극활물질 복합소재 입자가 결함 없이 구형 형태를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [230] 도 7b는 여러 양극활물질 복합소재 입자 중에서도 직경이 $1\mu\text{m}$ 정도인 양극활물질 복합소재 입자를 확대하여 TEM 촬영한 것이다. 검은색으로 표시된 것이 양극활물질 복합소재 입자이며, 양극활물질 복합소재 입자의 표면부에서 반투명한 회색인 부분이 도전재를 나타낸다. 도 7b를 참조하면 양극활물질의 입자 표면 전체에 걸쳐서 도전재가 분포하여 있는 것을 확인할 수 있다.
- [231] 도 8a 내지 도 8e는 상기 양극활물질 복합소재에 포함된 금속 및 탄소이온의 분포를 EDS를 사용하여 도식한 것이다. EDS는 에너지 분산 분광기(Energy Dispersive Spectrometer)를 의미하며, 시료에 포함된 원자의 분포를 직접 관찰할 수 있는 장비이다. 도 8a 내지 도 8e는 EDS를 활용하여 양극활물질 복합소재를 구성하는 원소인 Fe, P, O, C가 얼마나 균일하게 양극활물질 복합소재 입자에 분포하여 있는지 나타낸 것이다.
- [232] 도 8a는 EDS 분석의 기준이 되는 양극활물질 복합소재 입자의 TEM 촬영결과이다. 흰색으로 표시된 부분이 양극활물질 복합소재의 입자를 나타낸다. 도 8b는 양극활물질 복합소재의 표면에 위치한 Fe의 분포를, 도 8c는 양극활물질 복합소재의 표면에 위치한 P의 분포를, 도 8d는 양극활물질 복합소재의 표면에 위치한 O의 분포를, 도 8e는 양극활물질 복합소재의 표면에 위치한 C의 분포를 나타낸 것이다.
- [233] 도 8b의 균일한 분포는 본 발명의 제조방법에 의하여 얻어진 $\text{LiFePO}_4\text{-rGO}$ 가 양극활물질에 대한 후열처리 없이도 올리빈 구조를 잘 형성, 유지하고 있다는 것을 의미한다. 또한, 양극활물질 복합소재에 포함된 탄소는 대부분 도전재에서 유래한 것이므로 도 8e에서 나타나는 분포는 양극활물질 복합소재에 포함된 도전재의 분포에 가깝다고 판단할 수 있다. 상기 양극활물질 복합소재에 포함된 LiFePO_4 가 격자구조를 갖추고 있으며, 도전재의 분포도 균일하므로 본 발명이 목적인 바와 같이 전기전도도가 뛰어나며, 충,방전을 반복하여도 저장용량이 일정하게 유지되는 양극활물질 복합소재를 합성한 것이라고 추측할 수 있다.
- [234] 도 9a 및 도 9b는 후열처리 전의 양극활물질 복합소재와 후열처리 후에 얻어진 양극활물질 복합소재의 XRD 결과를 비교한 것이다. 도 9a는 본 발명의 제조방법에 의하여 얻어진 양극활물질 복합소재의 XRD 결과를 도식한 것이다. 도 9b는 본 발명의 제조방법에 의하여 얻어진 양극활물질 복합소재에 추가적으로 후열처리를 한 뒤, XRD 결과를 도식한 것이다.
- [235] 도 9a 및 도 9b의 그래프의 피크(peak)들이 유사하게 나타나는 점은 후열처리

결과 입자의 결정 구조가 변화하지 않았음을 의미한다. 나아가, 본 발명의 제조방법은 후열처리를 수반하지 않고도 원하는 기능을 발휘할 수 있는 양극활물질 복합소재를 합성하였다고 볼 수 있다.

- [236] 도 10a 및 도 10b는 본 발명의 전지의 충,방전 양상을 도시한 것이다. 도 10a는 본 발명의 제조방법에 의하여 얻어진 양극활물질 복합소재를 후열처리하여 리튬이차전지에 포함하였으며, 상기 리튬이차전지의 첫 번째 충,방전 시 전위변화를 도시한 것이다. 도 10b는 상기 리튬이차전지가 충,방전을 반복하였을 때 나타나는 충전용량의 변화를 도시한 것이다. 전극은 활물질과 도전재(super P) 및 바인더를 각각 70wt% 대 15wt% 대 15wt%로 혼합하여 얻은 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하여 만들었으며, 2032type의 코인셀을 제작하여 도 10a 및 10b의 데이터를 얻었다. 전압은 2.4V 이상 내지 4.2 V 이하였으며, 전류속도는 1C(170mA/g)로 일정하였다.
- [237] 도 10a는 매끄러운 전개를 보이며, 크게 급격히 전압이 변화하는 양상과 전압이 일정하게 유지되는 양상을 가지고 있다. 전압이 급격히 변화하는 부분은 리튬이온의 확산에 의하여 FePO_4 에 삽입, 탈리되는 점을 추측하게 하며, 전압이 균일하게 유지되는 부분은 FePO_4 의 계면 상에서 상전이가 이루어져 상 경계(Phase boundary)가 이동하고 있다는 점을 추론하게 한다. 상술한 두 양상은 통상적인 올리빈 구조에서 예측되는 리튬이온의 두 가지 전달방식에 잘 부응한다. 따라서, 양극활물질인 LiFePO_4 가 이론적으로 예측한 바와 같이 규칙적인 올리빈 구조를 갖추고 있음을 추론할 수 있다.
- [238] 도 10b는 충방전을 반복하였을 때, 상기 이차전지가 가지는 충전용량의 변화를 도시한 것이다. 실선은 충전용량을 점선은 방전용량을 나타낸다. 사이클 횟수를 반복할수록 충,방전 용량이 일정한 값으로 평탄하게 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 수명특성이 우수한 LiFePO_4 의 특징을 잘 보여주는 충, 방전 그래프라고 할 수 있다. 환언하자면, 도 10a와 10b 또한 양극활물질의 올리빈 구조가 잘 형성되었음을 보여주는 지표이다.
- [239] 도 11a 내지 도 11c는 SEM을 활용하여 금속염과 그래핀 산화물의 농도를 달리하여 실시하였을 때의 차이를 도시한 것이다. 그래핀 산화물의 농도는 각각 동일하다. 도 11a의 LiFePO_4 의 농도는 0.05M이었다. 도 11b의 LiFePO_4 의 농도는 0.15M이었다. 도 11c의 LiFePO_4 의 농도는 0.45M이었다. 통상적으로 농도의 영향 없이 구형의 입자 생성이 더 용이하다는 점을 고려하였을 때, 도 11a는 그래핀 산화물의 농도가 상대적으로 너무 진하여 구형의 양극활물질 복합소재를 얻지 못한 것이라고 추측할 수 있다. 반면 도 11b와 도 11c에서는 균일한 구형의 양극활물질 복합소재가 얻어진 것을 확인할 수 있다. 특히 LiFePO_4 의 농도가 증가할수록 양극활물질 복합소재의 직경 크기의 평균이 증가하는 경향성을 확인할 수 있다.
- [240] 제 4 발명
- [241] 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 비표면적이 1 ~ 80 m^2/g 인 다공성 산화철

나노입자를 포함한다.

- [242] 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 경우에는 활물질의 표면적이 좁아 리튬이온의 삽입과 탈리가 지연되며, 이는 전류속도의 하락으로 이어지게 된다. 반면 비표면적이 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 경우에는, 활물질의 결정 구조 내로 일시에 과량의 리튬이온이 삽입 또는 탈리될 수 있으며, 그 결과 활물질의 결정 구조가 비가역적으로 변형될 위험이 있다. 활물질의 결정구조가 변형될 경우에는 상기 활물질이 포함된 이차전지의 수명특성이 저하된다. 따라서, 일정 수준이상의 전류속도 등 전지로서의 특성을 확보하면서 상기 음극활물질의 안정성을 확보하기 위해서는 상기 음극활물질의 비표면적이 $1 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 사이인 것이 바람직하다.
- [243] 한편, 상기 비표면적은 음극활물질인 산화철 나노입자의 다공성 구조에 기인한 것으로서, 다공성이 아닌 산화철 나노입자에 비하여 리튬이온의 삽입 및 탈리 시에 리튬이온의 반응 활성사이트가 더 많이 존재하게 된다. 반응 활성사이트의 수가 증가할수록 출력특성 등이 증가하게 되므로, 다공성 구조인 산화철 나노입자는 비표면적이 동일한 다른 구조의 산화철 나노입자에 비하여 전류속도 등의 측면에서 뛰어나다.
- [244] 비단 리튬이온 자체뿐만 아니라, 반응 활성사이트가 증가할수록 전해질 또한 기공 내부로 유입하는 것이 용이해진다. 전해질의 유입이 용이해질수록 리튬이온의 이동 시 발생하는 저항이 감소하게 되며, 결과적으로 리튬이온의 삽입 및 탈리가 극대화되어 출력 특성이 향상되는 장점이 있다.
- [245] 상기 다공성 산화철 나노입자는 음극활물질 전체 중량을 기준으로 $60 \sim 90$ 중량% 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [246] 상기 이차전지용 음극활물질은 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [247] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [248] 상기 도전재는 활물질 입자간의 전자전도도를 향상을 목적으로 소량 첨가하여 사용할 수 있으며, 화학변화를 야기하지 않는 전자 전도성 재료이면 특별히 제한되지 않는다.
- [249] 상기 도전재는 음극활물질 전체 중량을 기준으로 $5 \sim 15$ 중량% 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [250] 상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴, 6,6-나일론, 폴리우레탄, 폴리벤즈이미다졸, 폴라카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴라세틱 에시드, 폴리에틸렌-코-비닐아세테이트, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아닐린, 폴리에틸렌 옥사이드, 콜라겐, 폴리스티렌, 폴리비닐카르바졸, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리비닐페놀, 폴리비닐클로라이드, 폴라아크릴아미드, 폴리카프로락톤, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에스테르 아미드, 폴라에틸렌 글리콜, 폴리피롤, 카르복시메틸 셀룰로스 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터

- 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [251] 상기 바인더는 상기 음극활물질이 충·방전 사이클 하에서도 결착을 잘 유지할 수 있도록 하여야 하며, 상기 음극활물질이 집전체에 잘 접촉됨으로써 전지의 안정성을 기여할 수 있는 재료이면 특별히 제한되지 않는다.
- [252] 상기 바인더는 음극활물질 전체 중량을 기준으로 5 ~ 15 중량 %를 포함하는 것이 바람직하다.
- [253] 본 발명의 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질의 제조방법은 철 화합물, 금속염, 및 용매를 혼합하여 철 혼합용액을 제조하는 단계, 및 상기 철 혼합용액을 마이크로파로 조사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [254] 상기 철 혼합용액을 마이크로파로 조사하는 단계는 상기 철 혼합용액의 온도가 100 ~ 300°C 범위 내에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [255] 또한, 상기 철 혼합용액의 산화반응을 통해 산화철을 수득할 수 있으며, 추가적인 pH를 조절하는 단계가 필요하지 않다.
- [256] 상기 마이크로파를 조사하는 단계는 10 ~ 30분 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [257] 상기 다공성 산화철 나노입자가 포함된 음극활물질의 제조방법은 무독성인 금속염을 원료물질로 사용하여 수백나노미터의 균일한 크기를 가진 나노입자를 대량으로 얻을 수 있다.
- [258] 또한, 상기 마이크로파를 조사하는 단계를 통하여 다공성 산화철 나노입자를 제조함으로써, 종래의 제조방법에서 사용되는 계면활성제, 환원제, 산화제, 공침제 등을 사용하지 않아 반응 후에도 불순물이 남지 않고 친환경적으로 다공성 산화철 나노입자를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [259] 상기 철 혼합용액의 농도가 0.01 ~ 0.05 M인 것이 바람직하다.
- [260] 상기 철 혼합용액의 농도가 0.01 M 미만이거나 0.05 M 초과할 경우, 다공성 산화철 나노입자가 포함된 음극활물질이 균일한 입자 크기로 제조되기 어렵기 때문에 충·방전 과정에서 전극의 부피 팽창 및 수축 반응에 전극 내부에서 균일이 발생되어, 용량 손실이 크고, 사이클 효율이 급격히 감소하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [261] 특히, 음극활물질의 입자 크기가 증가할수록 부피 변화에 따른 입자 자체 내의 스트레스를 더 많이 받게 된다.
- [262] 상기 다공성 산화철 나노입자가 포함된 음극활물질의 평균 입경은 400 ~ 800 nm 이고, 스핀들 형태인 것이 바람직하다.
- [263] 상기 철 화합물은 질산철(II), 질산철(III), 황산철(II), 황산철(III), 아이언(II) 아세틸아세토네이트, 아이언(III) 아세틸아세토네이트, 아이언(II) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 아이언(III) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 아이언(II) 아세테이트, 아이언(III) 아세테이트, 염화철(II), 염화철(III), 브롬화철(II), 브롬화철(III), 요오드화철(II), 요오드화철(III), 과염소산철, 아이언 설��파메이트, 스테아르산철(II),

스테아르산철(III), 올레산철(II), 올레산철(III), 라우르산철(II), 라우르산철 (III), 펜타카르보닐철, 엔니카르보닐철, 디소듐 테트라카르보닐철, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는 염화철(II)를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [264] 상기 금속염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들이 수화물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는 인산염을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [265] 상기 인산염은 모노나트륨인산염인 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [266] 상기 용매는 물, 에탄올, 이소프로필알콜, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [267] 상기 마이크로파를 조사하는 단계는 100 ~ 600 W 출력 범위 내에서 출력되는 것이 바람직하다.
- [268] 상기 마이크로파를 조사하는 단계에서의 출력이 100W 미만일 경우, 상기 다공성 산화철 나노입자가 포함된 음극활물질을 제조하는데 있어서 충분한 반응이 일어나지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 마이크로파를 조사하는 단계에서의 출력이 600W 초과할 경우, 과 출력에 의한 반응용매의 온도 상승으로 인해 상기 다공성 산화철 나노입자의 물성이 변화하는 문제가 발생할 수 있다.
- [269] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 간단한 제조 공정만으로 입자 크기와 입자 형태가 제어된 다공성의 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질을 제조할 수 있고, 이를 이용해 수차례 충·방전 과정에서 용량 손실이 적은 이차전지를 제조할 수 있다.
- [270] 본 발명의 리튬이차전지는 상기 다공성 산화철 나노입자가 포함된 음극활물질을 포함하는 음극, 양극활물질을 포함하는 양극, 분리막, 및 전해질을 포함할 수 있다.
- [271] 상기 양극활물질은 리튬을 가역적으로 삽입/탈리 할 수 있는 화합물로 리튬, 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 , V_2O_5 , TiN , MoS_2 등을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [272] 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [273] 상기 전해질은 비수계 전해질 또는 고체 전해질인 것이 바람직하다.
- [274] 상기 비수계 전해질로는 프로필렌 카보네이트(이하, PC), 에틸렌

카보네이트(이하 EC), 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸 테트라히드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸 카보네이트(이하, DMC), 에틸메틸 카보네이트(이하, EMC), 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸이소프로필 카보네이트, 에틸부틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디이소프로필카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 등의 비프로톤성 용매, 또는 이들 용매 중 2종 이상을 혼합한 혼합 용매에, LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 등의 리튬염으로 이루어진 전해질 1종 또는 2종 이상을 혼합시킨 것을 용해한 것을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[275] 또한, 상기 고체 전해질로는 리튬이온에 대한 이온전도성이 높은 고분자를 사용하는 것이 바람직하며, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌이민 등을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[276] 이하에서는 보다 세부적인 일 실시예를 토대로 설명한다.

발명의 실시를 위한 형태

[277] 이하 본 발명의 제 1 발명 내지 제 4 발명 각각의 실시예 및 비교예를 기술한다.

[278] 제 1 발명

[279] 실시예 1

[280] $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 2.06g), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 0.12g) 및 MgSO_4 (Aldrich, 0.12g)을 40ml 증류수에 용해시키고, NaOH (Aldrich, 0.02g)을 첨가하여 수열합성방법을 이용하여 120°C 에서 24시간 반응을 수행하여, 나노입자를 형성하고, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여 550°C 에서 12시간 동안 산소분위기 하에 열처리하여 나노막대 형태의 리튬이차전지 양극활물질을 제조하였다.

[281] 상기 리튬이차전지 양극활물질은 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이 종횡비가 대략 6 인 나노막대 형태를 가짐을 알 수 있다.

[282] 비교예 1

[283] MgSO_4 (Aldrich, 0.12g)을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 양극활물질을 제조하였다.

[284] 상기 리튬이차전지 양극활물질은 도 1의 (b)에 도시된 바와 같이 종횡비가 대략 4 인 나노막대 형태를 가짐을 알 수 있다.

[285] 비교예 2

[286] $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 0.12g), MgSO_4 (Aldrich, 0.12g) 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 활물질을 제조하였다.

[287] 상기 리튬이차전지 양극활물질은 도 1의 (c)에 도시된 바와 같이 종횡비가 대략 17 인 나노막대 형태를 가짐을 알 수 있다.

[288] {코인셀 제작}

[289] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 이차전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 하기의 방법으로 전지를 제작하였다.

[290] 양극활물질 70wt%, 도전성 카본블랙(carbon black) 20wt%, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluororide)바인더 10wt%를 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[291] 상기 양극, 리튬금속 및 분리막을 사용하여 코인셀을 제작하였다.

[292] 이때, 전해질로는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 부피비가 1:1인 혼합용액에 1.0M 농도의 LiPF_6 이 용해된 것을 사용하였다.

[293] {평가 결과}

[294] 1. X선 회절(XRD) 특성 측정

[295] 본 발명의 리튬이차전지 양극활물질에 대한 구조적인 특성을 알아보기 위하여 열처리 전 후의 X선 회절 특성을 관측하여 도 2에 나타내었다.

[296] 도 2의 (a)의 회절패턴 (10), 회절패턴 (20) 및 회절패턴 (30)은 각각 망간 및 마그네슘이 도핑된 니켈 수화물, 망간 도핑된 니켈수화물, 니켈수화물 나노선 전구체의 x선 회절 그래프이다. 도 2의 (b)의 회절패턴 (40)은 상기 실시예 1에 따라 제조된 망간 및 마그네슘이 도핑된 리튬니켈산화물 양극활물질의 x선 회절 그래프이고, 도 2의 (b)의 회절패턴 (50)은 상기 비교예 1에 따라 제조된 망간 도핑된 리튬니켈산화물 양극활물질의 x선 회절 그래프이며, 도 2의 (b)의 회절패턴 (60)은 상기 비교예 2에 따라 제조된 리튬니켈산화물 양극활물질의 x선 회절 그래프를 나타낸다.

[297] 도 2의 (a)의 전구체 나노선 회절패턴 (10), 회절패턴 (20) 및 회절패턴 (30)은 도핑에 따라 회절선이 저각으로 이동하는 것을 보여주는데, 이는 도핑에 따라 격자상수가 증가함을 보여준다. 도 2의 (b)의 고온 고상반응 후 회절패턴 (40), 회절패턴 (50) 및 회절패턴 (60)은 다른 불순물이 존재하지 않고 결정성이 우수함을 보여주며, 특히 망간 및 마그네슘이 도핑된 리튬니켈산화물 회절패턴 (40)의 회절선 (70)이 가장 뚜렷한 상을 가지며, 결정성이 증가됨을 알 수 있다.

[298] 2. 전지의 특성

[299] 본 발명에 따른 리튬이차전지 양극활물질을 포함한 전지의 용량을 평가하기 위하여, 상기 코인셀을 제작방법에 따라 제조된 전지의 충·방전 특성을 도 3에 나타내었다.

[300] 도 3의 (a)의 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 전지의 경우, 초기 방전용량은 90.0 mAh/g 이고, 15회 충·방전 이후 방전용량이 초기 방전용량의 69% 이상이다.

[301] 도 3의 (b)의 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 전지의 경우, 초기 방전용량은 84.6 mAh/g 이고, 15회 충·방전 이후 방전용량이 초기 방전용량의

62% 미만이다.

[302] 도 3의 (c)의 비교예 2에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 전지의 경우, 초기 방전용량은 68.2 mAh/g 이고, 15회 충·방전 이후 방전용량이 초기 방전용량의 75% 미만이다.

[303] 망간 및 마그네슘이 도핑된 리튬니켈산화물 양극활물질의 경우, 초기의 안정성이 소량 감소하지만 충·방전 용량이 증가함을 보여준다. 종합하자면, 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 전지는 초기방전 용량이 가장 높으면서도 방전용량의 유지율이 상당하여 15회의 충 방전 이후에도 여전히 가장 높은 방전 용량을 유지하는 것으로 나타났다.

[304] 제 2 발명

[305] 실시예 1

[306] 0.1M 망간산바륨 (BaMnO_4)와 100ml 증류수를 혼합하여 제 1 용액을 제조한다. 제 1 용액에 2.8ml의 4M 황산(H_2SO_4)를 천천히 넣어 750w power 50% 진폭, 20kHz의 주파수로 5분간 초음파를 인가하고, 제조된 금속 혼합용액을 원심 분리한다. 원심 분리된 금속 혼합용액의 상층액, 400ml 증류수 및 황산망간 (MnSO_4)를 혼합하여 750w power 50% 진폭, 20kHz의 주파수로 온도 상승을 방지하기 위해 1분 간격으로 정지상태를 유지하고, 30분간 초음파를 인가하고, 3시간 실온에서 교반 하였다.

[307] 이후, 증류수와 에탄올을 이용하여 여과한 후, 반복적으로 세척하고, 100°C 오븐에서 12시간 건조하여 이산화망간(MnO_2) 분말을 수득하였다.

[308] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiOH, 및 이산화망간(MnO_2)을 5:10.4:15 몰비로 10ml 에탄올과 혼합하여 5분간 초음파를 인가한 후, 건조하여 리튬이차전지용 양극활물질을 제조하였다.

[309] 제조한 리튬이차전지용 양극활물질은 공기상태의 분위기에서 800°C에서 10시간 동안 열처리 한다.

[310] 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 양극활물질에 포함된 금속의 분포를 EDS를 사용하여 나타낸 것이다. EDS는 에너지 분산 분광기를 의미하며, 시료에 포함된 원자의 분포를 직접 관찰할 수 있는 장비이다.

[311] 도 4는 EDS 분석의 기준이 되는 양극활물질의 구성 원소 분포를 나타내며, 제조된 리튬이차전지용 양극활 물질이 니켈, 망간, 산소로 고르게 분포되어 있음을 확인 할 수 있다

[312] 비교예 1

[313] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 LiOH를 제외하고 LiOH 대신 LiI을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지용 양극활물질을 제조하였다.

[314] {코인셀 제작}

[315] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 이차전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 하기의 방법으로 전지를 제작하였다.

[316] 양극활물질 70wt%, 도전성활성탄 15wt% 폴리비닐 디 플루오라이드 바인더

15wt%를 NMP(N-메틸-2-피롤리딘)에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다. 상기 양극, 리튬전 및 분리막을 사용하여 코인 셀을 제작하였다. 이때, 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 혼합 부피비가 1:1인 혼합용액에 1.0M 농도의 LiPF_6 이 용해된 것을 사용하였다.

[317] {평가결과}

[318] 1. 전자현미경 이미지

[319] 본 발명의 실시예 1에서 제조된 리튬이차전지용 양극활물질의 형태를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[320] 도 5는 실시예 1에서 제조된 리튬이차전지용 양극활물질은 형상이 결정성 막대 입자들이 적층되어, 구형의 모양을 형성하며, 메조다공성인 표면을 가지는 것을 알 수 있다.

[321] 2. 전지 특성

[322] 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 전지의 전지 특성을 분석하기 위하여 초기 충, 방전 특성은 3.0V-4.3V의 충, 방전 전위에서 0.1C의 전류밀도로 충·방전을 실시하여 평가하였으며, 그 결과를 각각 도 6의 (a) 및 도 6의 (b)에 나타내었다.

[323] 충·방전 곡선에서 실시예 1에서 제조한 양극활물질을 포함하는 전지 도 6의 (a)의 전압이 비교예 1에서 제조한 양극활물질을 포함하는 도 6의 (b)의 전압 보다 높게 나타났다. 또한, 사이클 100회 진행 후의 전지의 방전 용량을 비교해보면 도 6의 (a)는 전지는 (140mAh/g) 이상이며, 도 6의 (b) 전지로 (110mAh/g) 초반으로 나타났다.

[324] 이는, 메조다공성인 구조로 인해 반응면적이 극대화 됨으로써 리튬 이온의 이동이 용이할 뿐만 아니라, 고 결정성을 가지는 안정적인 구조로 인해 결정구조로부터 Mn^{3+} 의 용출이 억제되어 상기의 양극활물질을 이차전지에 적용시 사이클 특성 및 수명 특성이 향상되는 것이다.

[325] 제 3 발명

[326] 실시예 1: LiFePO_4 의 농도가 0.15M이며 후열처리를 하지 않은 양극활물질 복합소재

[327] 1) 전구체 용액의 제조

[328] 리튬 질산염(Lithium nitrate), 철 질산염(iron nitrate), 인산이수소암모늄(Ammonium dihydrogen phosphate)을 증류수에 녹인다. 이 때 금속의 총 농도는 0.15M이 되도록 적절한 화학량론적 양을 첨가하여 제 1전구체 용액을 준비한다.

[329] 상기 제 1전구체 용액에 그래핀 산화물이 분산된 용액 20ml을 섞어 제 2전구체 용액(분무 용액)을 제조한다. 그래핀 산화물은 14 μm 크기의 그라파이트(graphite)를 modified Hummers 방식으로 산화시켜 제조하였으며, 상기 용액에 상기 그래핀 산화물은 총 0.4g이 포함되었다.

[330] 2) 분무열분해 공정

[331] 초음파 가습기를 이용하여 상기 분무 용액을 액적화 하였다. 5% $H_2/Ar(g)$ 를 1.5L/min의 속도로 흘려 액적을 반응기로 운반하였다. 또한, 반응기의 온도는 700°C로 일정하게 유지하였다.

[332] 비교예 1: $LiFePO_4$ 의 농도가 0.15M이며 후열처리를 거친 양극활물질 복합소재

[333] 상기 실시예 1의 방식과 동일하게 준비하되, 분무열분해 공정의 결과 얻어진 양극활물질 복합소재에 별도로 후열처리를 하였다. 후열처리는 N_2 분위기 및 750에서 3시간 진행하였다.

[334] {평가}

[335] 도 12는 별도로 후열처리를 거친 양극활물질 복합소재를 SEM을 사용하여 촬영한 것이다. 도 6을 참조하면, 후열처리 과정에서 양극활물질 복합소재 입자의 형태가 크게 후열처리 전과 비교하였을 때 크게 변형되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에서 개시하고 있는 제조방법이 후열처리를 수반하지 않음에도 구형의 균일한 양극활물질 복합소재 입자를 확보할 수 있는 방안이라는 점을 의미한다.

[336] 제 4 발명

[337] 1. 이차전지용 음극활물질의 제조

[338] 실시예 1

[339] 0.04 M의 염화철(II)과 0.45 mM의 모노나트륨인산염을 40 ml의 증류수에 혼합하여 10분간 교반 한 후, 220°C에서 20분간 마이크로파를 조사하여 음극활물질을 제조하였다.

[340] 도 13의 (a)에서 나타낸 바와 같이, 상기 음극활물질은 입자의 직경이 600 nm의 크기를 가지는 것을 알 수 있다.

[341] 또한, 도 13의 (b)에서 나타낸 바와 같이 상기 음극활물질은 입자의 직경이 약 50 nm의 스피들 형태의 산화철 입자가 자가조립되어 다공성을 구조로 형성된 것을 알 수 있다.

[342] 상기 음극활물질을 BET 비표면분석장치를 통하여 비표면적을 측정하여 도 14에 나타내었으며, 실시예 1에 따라 제조된 음극활물질의 경우 비표면적이 70 m^2/g 인 것을 알 수 있다.

[343] 비교예 1

[344] 0.04 M의 염화철(II)과 0.45mM의 모노나트륨인산염을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질을 제조하였다.

[345] 상기 비교예 1에 따라 제조된 음극활물질은 입자의 직경이 400 nm 이하로 미세화된 나노입자가 형성되었다.

[346] 2. 전지의 제조

[347] 실시예 2

[348] 상기 실시예 1에서 제조된 음극활물질 70 중량%, 도전재(카본블랙) 15 중량%, 및 바인더(CMC) 15 중량%를 혼합하여 슬러리를 제조하였으며, 이 슬러리를

구리 집전체에 코팅한 후, 100°C의 진공오븐에서 12시간 이상 건조시켰다. 반대전극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, 전해질로는 1.0M LiPF₆ /에틸렌카보네이트 (EC): 디에틸카보네이트 (DEC) (부피비 1:1), 분리막으로는 폴리에틸렌을 사용하여 코인셀(coin-type half-cell)을 제조하였다.

[349] 비교예 2

[350] 상기 실시예 2에서 제조된 음극활물질을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[351] 상기 비교예 2에서 제조된 전지의 경우, 상기 실시예 2에서 제조된 미세화된 입자를 가지는 음극활물질을 전지에 사용함으로써, 충·방전 에서 입자의 부피변화가 일어나 용량 보존율 및 사이클 효율이 급격하게 감소하는 문제가 발생하였다.

[352] {평가결과}

[353] 1. 전지 성능

[354] 상기 실시예 1에 따라 제조된 이차전지용 음극활물질을 포함하는 이차전지의 성능을 평가를 하였다. 상기 이차전지는 3.0 내지 0.005 V(vs. Li/Li⁺)의 충·방전 영역에서 충·방전을 실험을 하였고, 도 15 및 도 16에 결과를 나타내었다.

[355] 도 15 및 도 16에서 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1에 따라 제조된 음극활물질을 포함하는 전지의 경우, 초기 충·방전 효율은 95.9 %이며, 방전용량은 1166.9 mAh/g이고, 충전용량은 1118.7 mAh/g 로 측정되었으며, 충·방전 과정에서 리튬이온의 삽입 및 탈리에 의한 용량 변화가 크지 않은 것으로 나타났다.

[356] 또한, 충·방전 사이클 횟수에 따른 용량이 100 회의 반복적인 충·방전 이후에도 1100 ~ 1200 mAh/g 범위에서 일정하게 유지되어 수명특성이 향상된 것을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬이차전지 양극활물질로서, 나노막대 형태인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질:
[화학식 1]
$$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$$

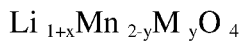
상기 식에서,
M는 Co, Mg, Al 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이고, $0.5 < x < 0.9$ 인 수, $0 \leq y \leq 0.1$ 인 수이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 나노막대의 중횡비가 5 ~ 15 범위 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질.
- [청구항 3] 니켈금속산화물, 금속산화물 및 용매를 혼합하여 제 1 금속혼합용액을 제조하는 단계;
상기 제 1 금속혼합용액으로 제 1 나노입자를 형성하는 단계;
상기 형성된 제 1 나노입자, 리튬금속산화물 및 용매를 혼합하여 제 2 금속혼합용액을 제조하는 단계; 및
상기 제 2 금속혼합용액을 열처리하여 제 2 나노입자를 형성하는 단계; 를 포함하며, 상기 제 1 나노입자를 형성하는 단계는 수열합성법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서,
상기 제 1 금속혼합용액에 pH 조절제를 첨가하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 pH 조절제는 시트르산 수용액, 아크릴산 수용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항의 양극활물질;
음극활물질; 및
전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 8] 금속 산화물 및 용매를 혼합하여 제 1 용액을 제조하는 단계;
상기 제 1 용액에 산 용액을 첨가하여 초음파를 인가하여 금속 혼합용액을 제조하는 단계;
상기 금속 혼합용액을 원심 분리하는 단계;

상기 원심 분리된 금속 혼합용액의 상층액, 환원제 및 용매를 혼합하고 초음파를 인가하여 제 2 용액을 제조하는 단계;
 상기 제 2 용액을 여과한 후, 건조하여 분말을 수득하는 단계;
 상기 분말과 금속, 리튬 전구체 및 용매를 혼합하여 초음파를 인가하고 건조하여 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계; 및
 상기 구형의 나노입자를 열처리 하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
 상기 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 제조하는 단계, 및 상기 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계;는 모두 주파수가 5 ~ 50 kHz 범위 내인 초음파를 1 ~ 60 분 동안 인가하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제 8 항에 있어서,
 상기 금속 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 제 2 용액을 제조하는 단계, 및 상기 메조다공성인 구형의 나노입자를 형성하는 단계;는 모두 10 ~ 40°C 온도 범위 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제 8 항에 있어서,
 상기 열처리하는 단계의 온도는 600 ~ 900 °C 범위 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 12] 제 8 항에 있어서,
 상기 산 용액은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4), 초산(CH_3COOH), 질산(HNO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 13] 제 8 항에 있어서,
 상기 금속 산화물은 Li, B, C, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, Hf, 및 La 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 기반으로 하는 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 14] 제 8 항에 있어서,
 상기 용매는 에탄올, 무수 에탄올, 이소프로필 알코올 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제 8 항에 있어서,
 상기 환원제는 황산망간($MnSO_4$) 또는 염화망간($MnCl_2$)을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 하기 화학식 2에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하고,

메조다공성인 구형의 나노입자 형태인 것을 특징으로 하는
리튬이차전지용 양극활물질:

[화학식 2]



상기 식에서,

M은 Ni, Co, Mn, Al, V, Fe, P 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는
1종 이상의 금속이고, $0 \leq x \leq 0.1$ 이고, y 는 $0.3 \leq y \leq 0.7$ 이다.

[청구항 17] 제 16 항의 양극활물질;

음극활물질; 및

전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

[청구항 18] 리튬금속인산염 전구체 및 용매를 혼합하여 제 1 전구체 용액을 제조하는
단계;

상기 제 1 전구체 용액 및 그래핀 산화물을 혼합하여 제 2 전구체 용액을
제조하는 단계;

상기 제 2 전구체 용액으로부터 액적을 생성하는 단계; 및

상기 생성된 액적을 파우더로 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 파우더를 형성하는 단계는 분무열분해 공정에 의하여 수행되는

것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질 복합소재의 제조방법.

[청구항 19] 제 18 항에 있어서,

상기 제 2 전구체 용액 제조 단계 후, 액적을 생성하는 단계 전에,

상기 제 2 전구체 용액에 산을 첨가하는 단계;를 더 포함하는 리튬

이차전지용 양극활물질 복합소재의 제조방법.

[청구항 20] 제 18 항에 있어서,

상기 전구체는 금속을 함유하는 초산염(acetate), 질산염(nitrate), 염화물
(chloride), 수화물(hydroxide), 탄산염(carbonate) 및 산화물(oxide)로
이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는
리튬이차전지용 양극활물질 복합소재의 제조방법.

[청구항 21] 하기 화학식 3으로 표시되는 그래핀-리튬금속인산염을 포함하며,
구형입자 형태인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질
복합소재:

[화학식 3]



상기 식에서,

M은 Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의
금속이다.

[청구항 22] 하기 화학식 3으로 표시되는 그래핀-리튬금속인산염을 포함하며,
구형입자 형태인 리튬이차전지용 양극활물질 복합소재는 직경이 서브
마이크론 크기인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질

복합소재.

[화학식 3]

$\text{LiMPO}_{4-r}\text{GO}$

상기 식에서,

M은 Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속이다.

- [청구항 23] 하기 화학식 3으로 표시되는 그래핀-리튬금속인산염을 포함하며, 구형입자 형태인 양극활물질 복합소재; 음극활물질; 및 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

[화학식 3]

$\text{LiMPO}_{4-r}\text{GO}$

상기 식에서,

M은 Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속이다.

- [청구항 24] 비표면적이 $1 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 다공성 산화철 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질.

- [청구항 25] 제 24 항에 있어서, 상기 이차전지용 음극활물질은 도전제 및 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질.

- [청구항 26] 제 24 항에 있어서, 상기 도전제는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질.

- [청구항 27] 제 24 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴, 6,6-나일론, 폴리우레탄, 폴리벤즈이미다졸, 폴라카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴라세틱 에시드, 폴리에틸렌-코-비닐아세테이트, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아닐린, 폴리에틸렌 옥사이드, 콜라겐, 폴리스티렌, 폴리비닐카르바졸, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리비닐페놀, 폴리비닐클로라이드, 폴라아크릴아미드, 폴리카프로락톤, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스테르 아미드, 폴라에틸렌 글리콜, 폴리피롤, 카르복시메틸 셀룰로스 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로 선택되는 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질.

- [청구항 28] 철 화합물, 금속염, 및 용매를 혼합하여 철 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 철 혼합용액을 마이크로파를 조사하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질

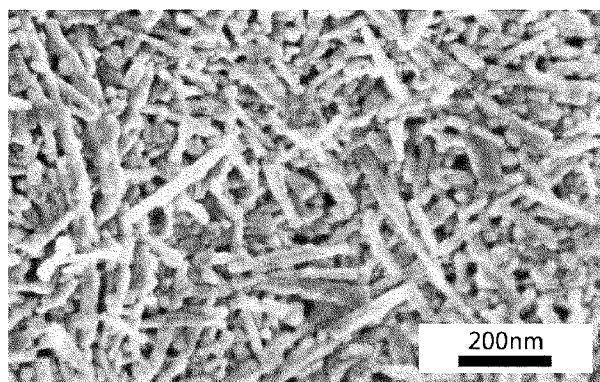
- 제조방법.
- [청구항 29] 제 26 항에 있어서,
상기 철 혼합용액의 농도가 0.01 ~ 0.05 M인 것을 특징으로 하는 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질 제조방법.
- [청구항 30] 제 26 항에 있어서,
상기 철 화합물은 질산철(II), 질산철(III), 황산철(II), 황산철(III), 아이언(II) 아세틸아세토네이트, 아이언(III) 아세틸아세토네이트, 아이언(II) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 아이언(III) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 아이언(II) 아세테이트, 아이언(III) 아세테이트, 염화철(II), 염화철(III)(FeCl₃), 브롬화철(II), 브롬화철(III), 요오드화철(II), 요오드화철(III), 과염소산철, 아이언 설페이트, 스테아르산철(II), 스테아르산철(III), 올레산철(II), 올레산철(III), 라우르산철(II), 라우르산철(III), 펜타카르보닐철, 엔니카르보닐철, 디소듐 테트라카르보닐철, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질 제조방법.
- [청구항 31] 제 26 항에 있어서,
상기 금속염은 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 미리스틴산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들이 수화물, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질 제조방법.
- [청구항 32] 제 26 항에 있어서,
상기 용매는 물, 에탄올, 이소프로필알콜, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질 제조방법.
- [청구항 33] 제 26 항에 있어서,
상기 마이크로파를 조사하는 단계는 100 ~ 600 W 출력 범위 내에서 출력되는 것을 특징으로 하는 다공성 산화철 나노입자가 포함된 이차전지용 음극활물질 제조방법.
- [청구항 34] 다공성 산화철 나노입자가 포함된 음극활물질을 포함하는 음극;
양극활물질을 포함하는 양극;
분리막; 및
전해질; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 35] 제 34 항에 있어서,
상기 양극활물질은 리튬, 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합물로

이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

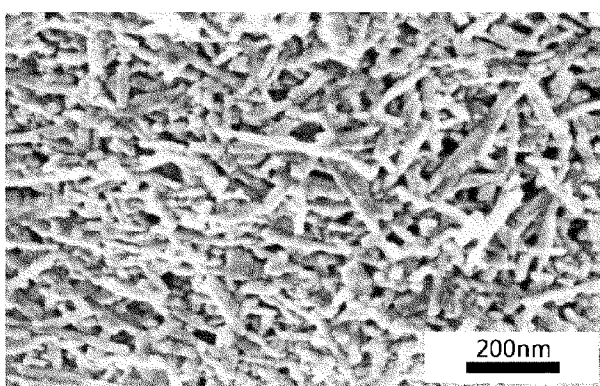
[청구항 36] 제 34 항에 있어서,
상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

[청구항 37] 제 34 항에 있어서,
상기 전해질은 비수계 전해질 또는 고체 전해질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

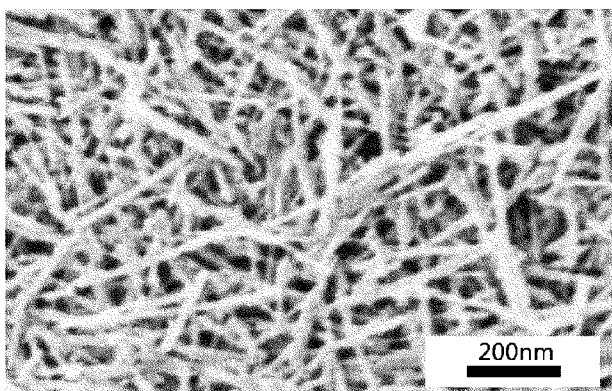
[도1]



(a)

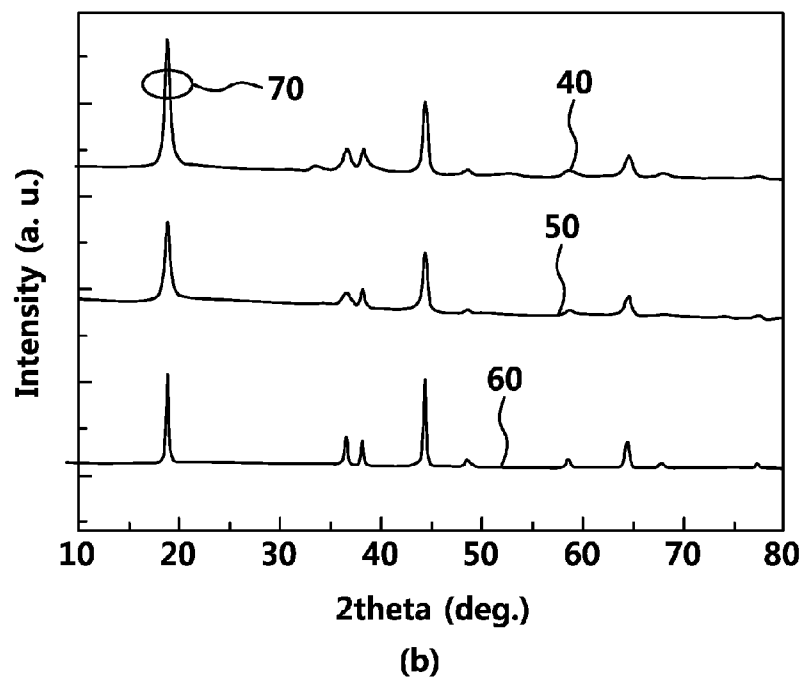
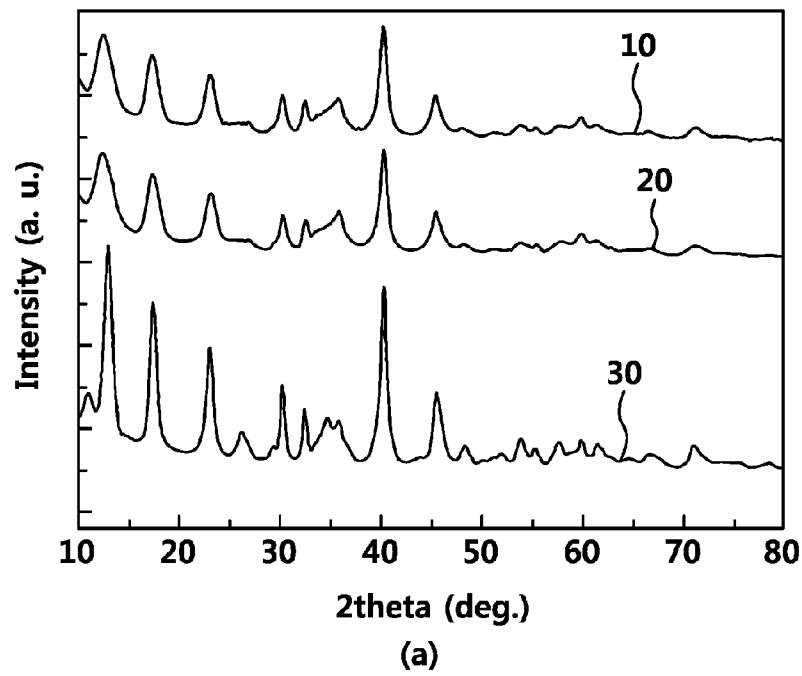


(b)

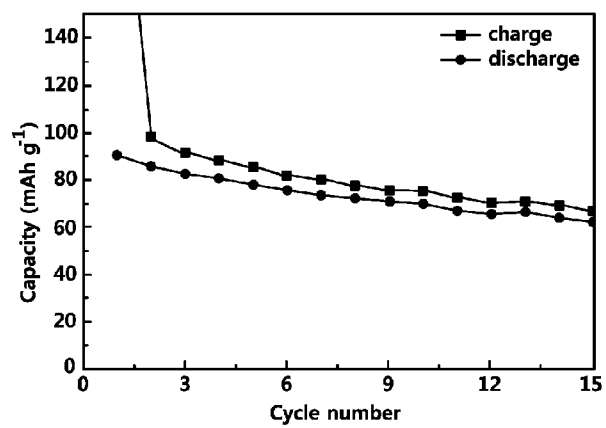


(c)

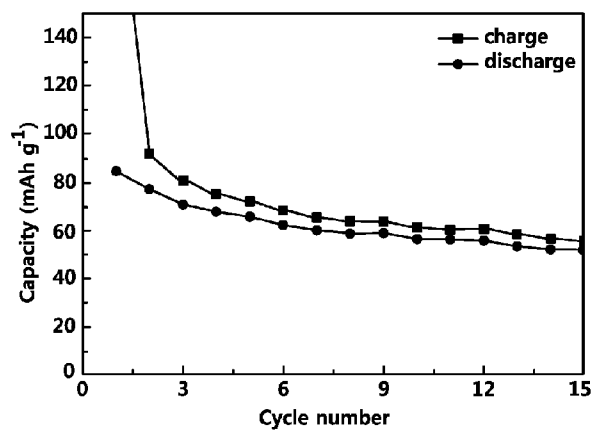
[도2]



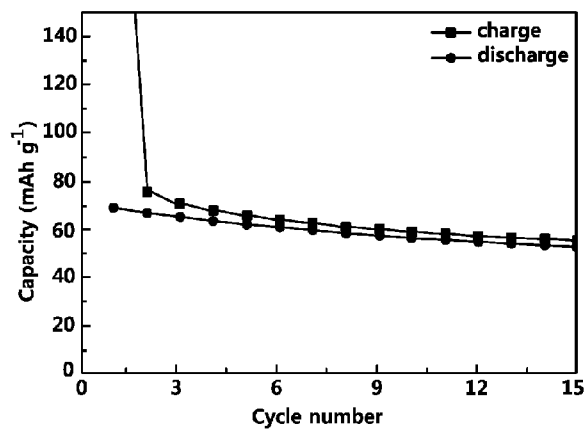
[도3]



(a)

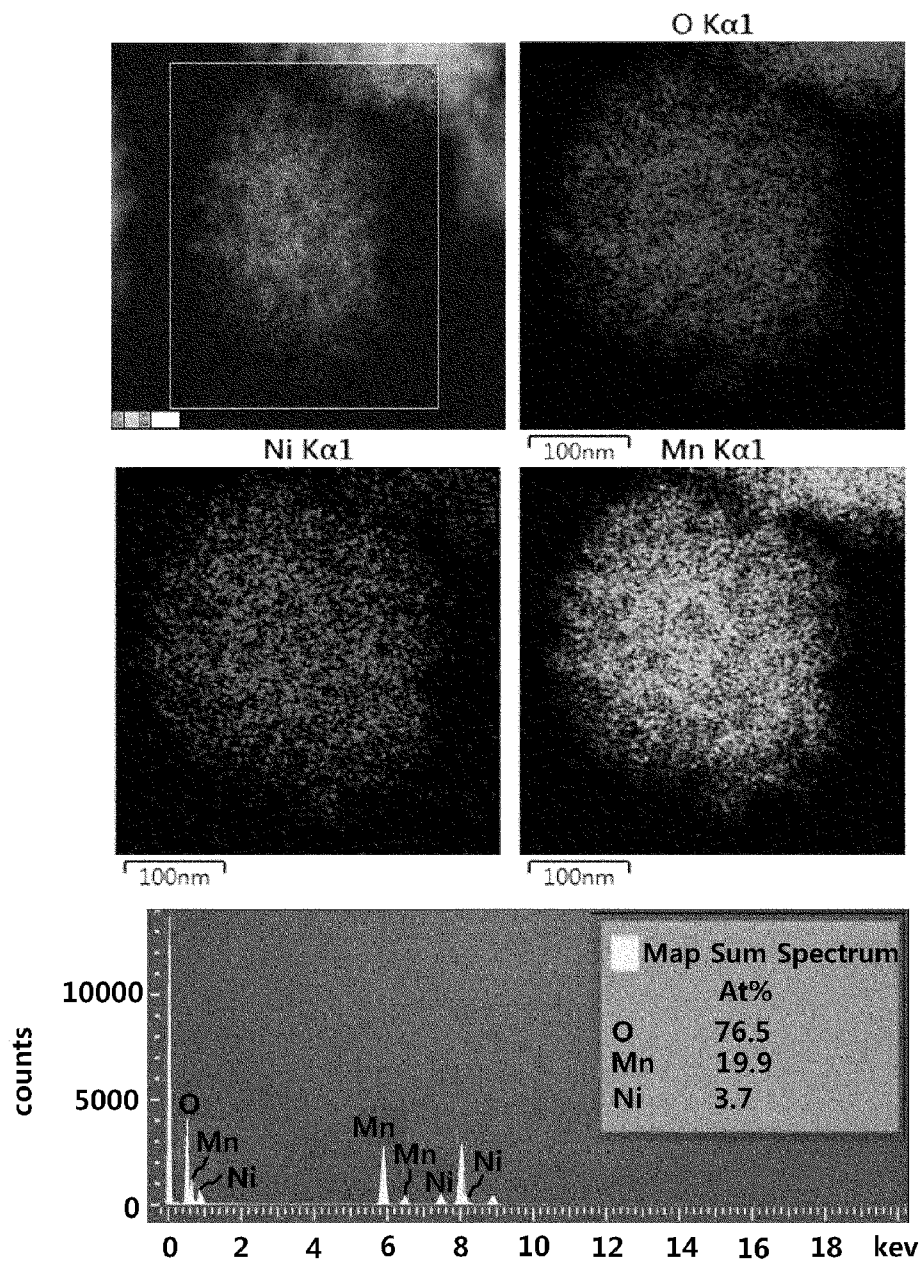


(b)

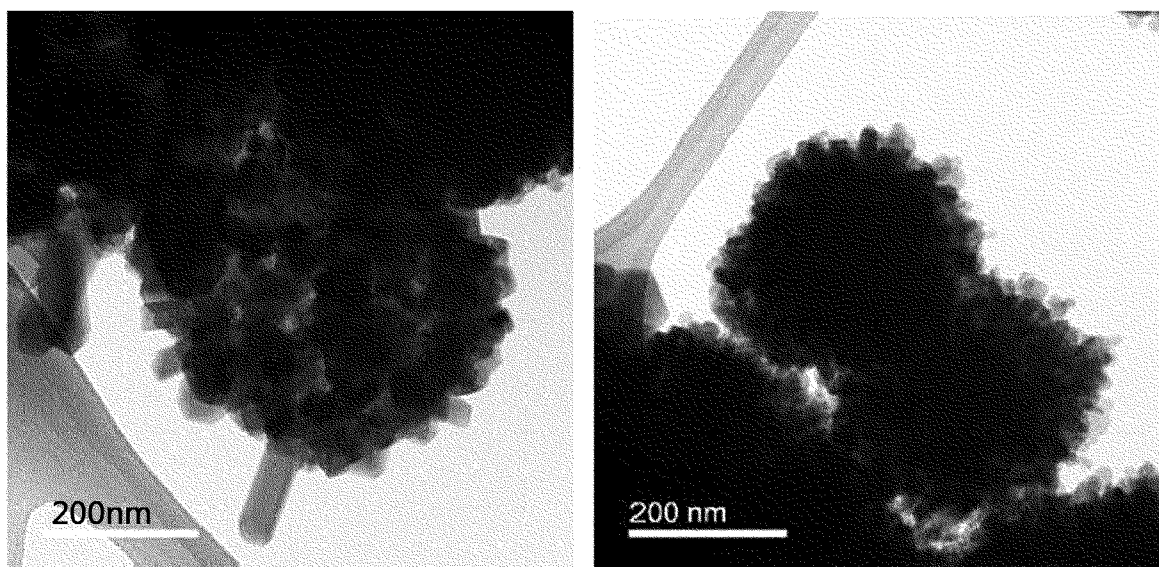


(c)

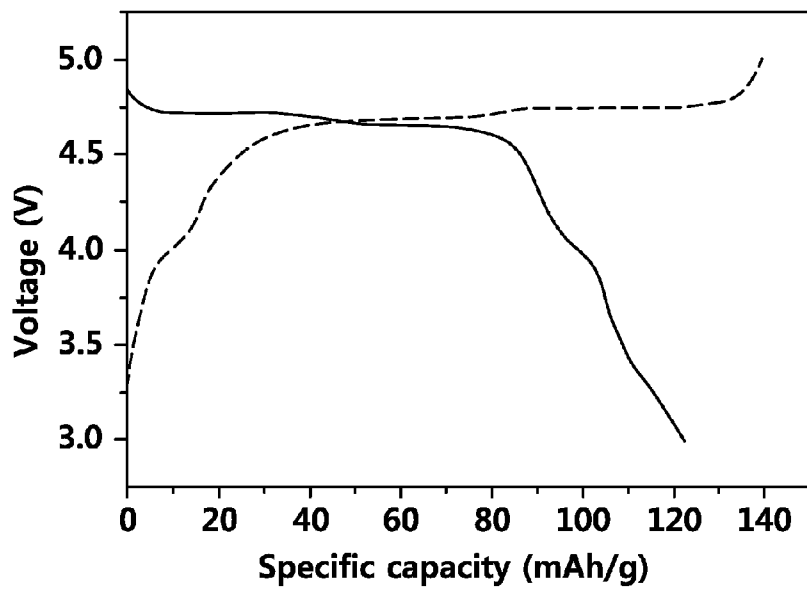
[도4]



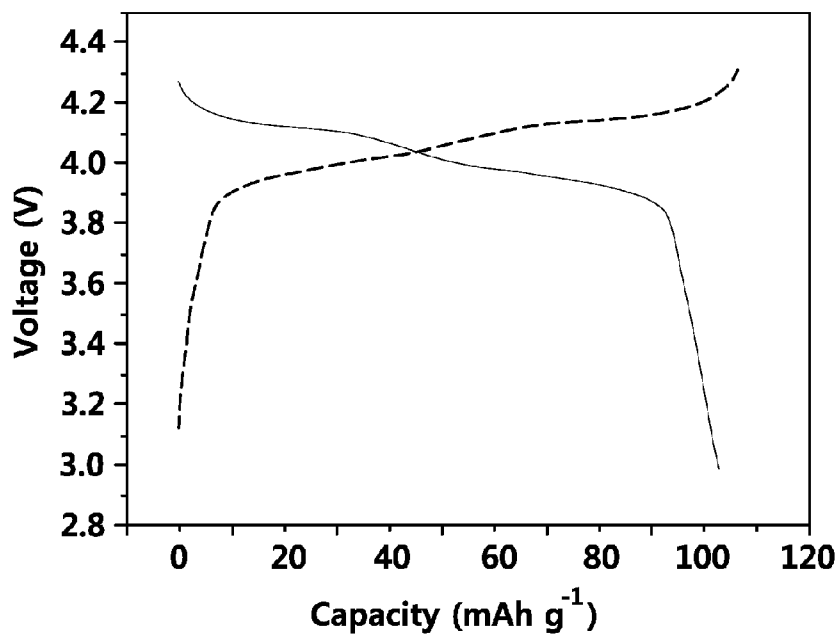
[도5]



[도6]

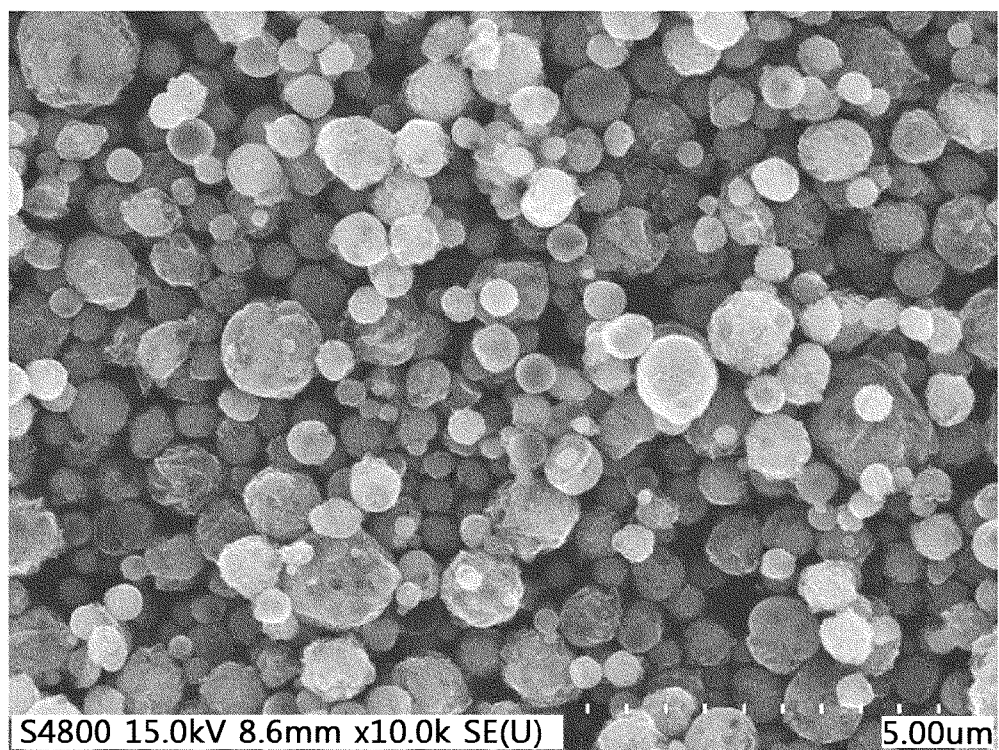


(a)

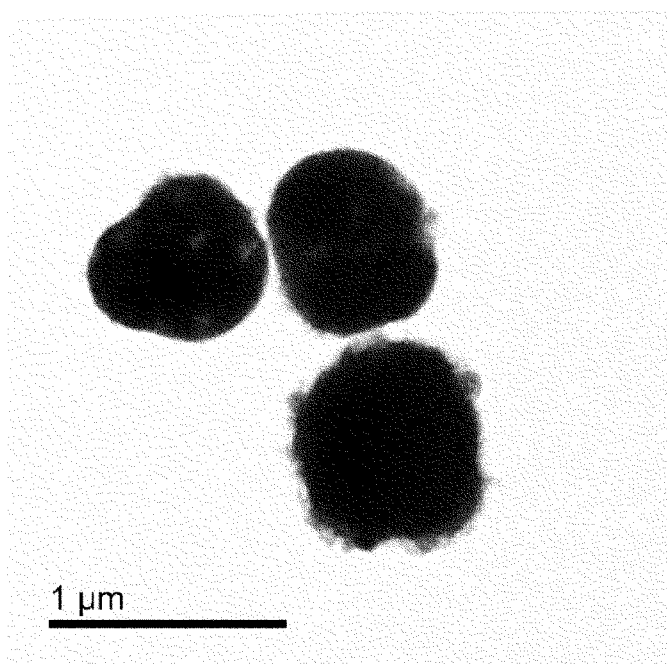


(b)

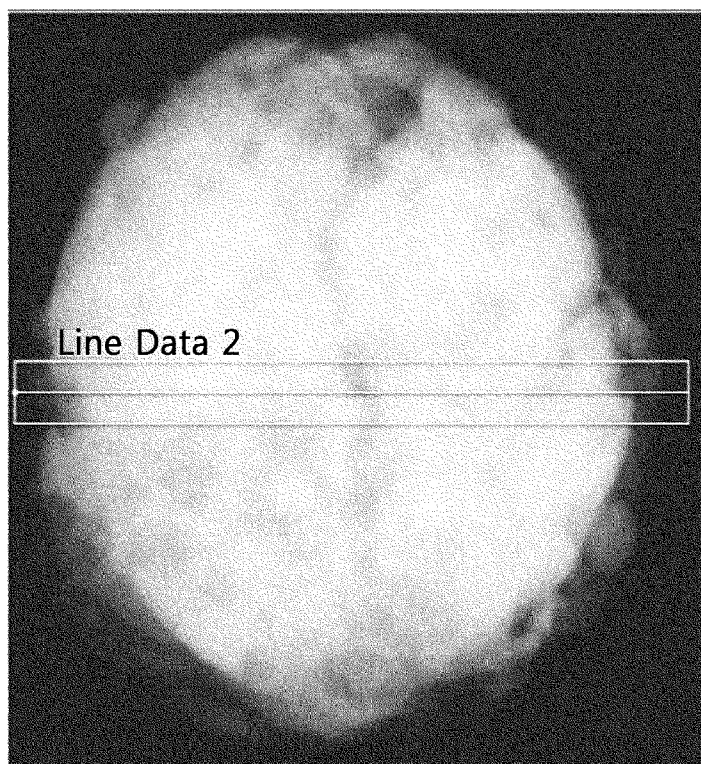
[도7a]



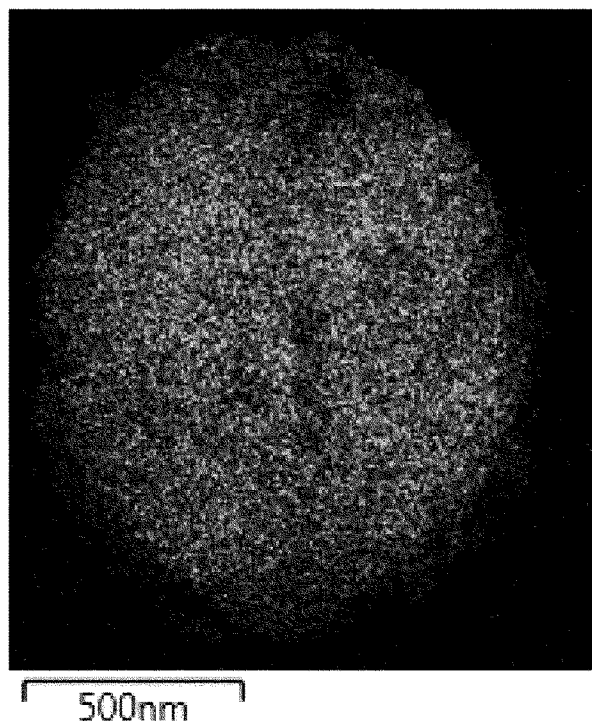
[도7b]



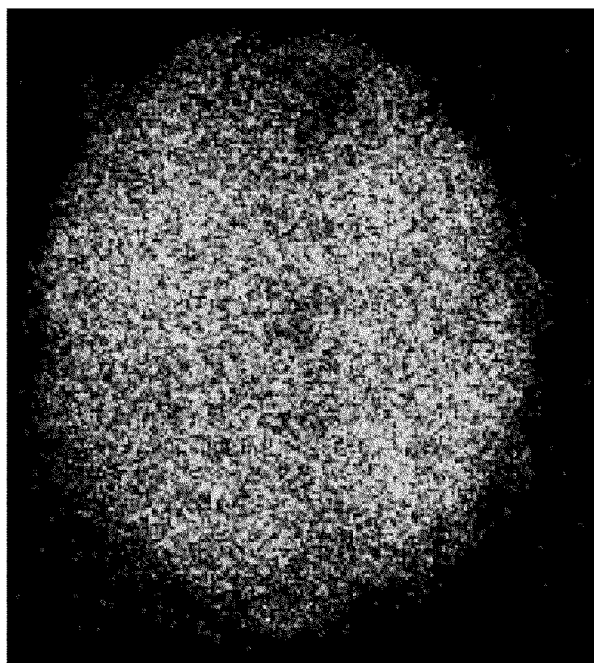
[도8a]



[도8b]

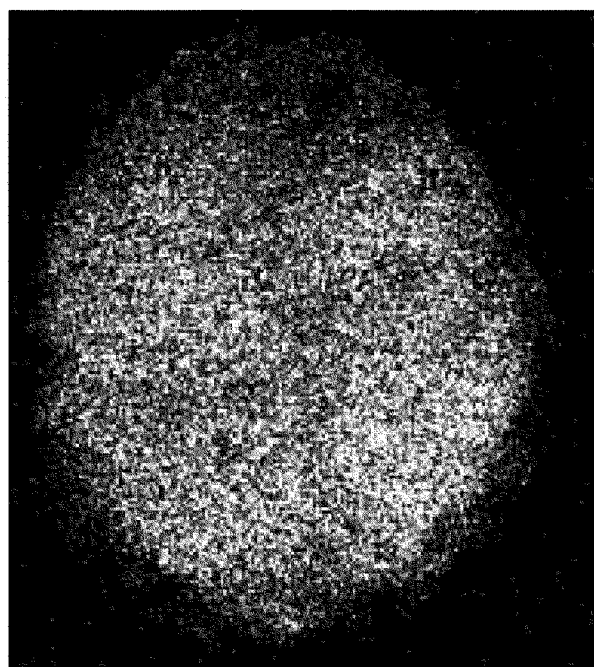
Fe K α 1

[도8c]

P K α 1

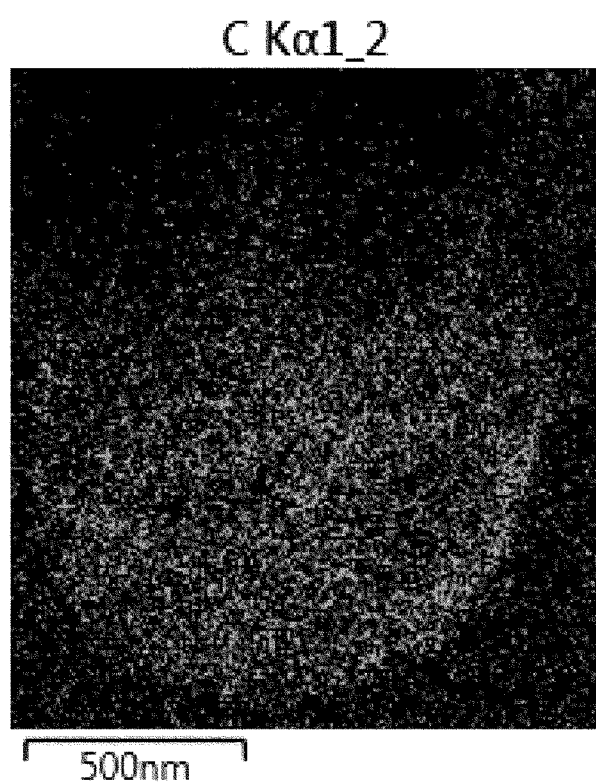
500nm

[도8d]

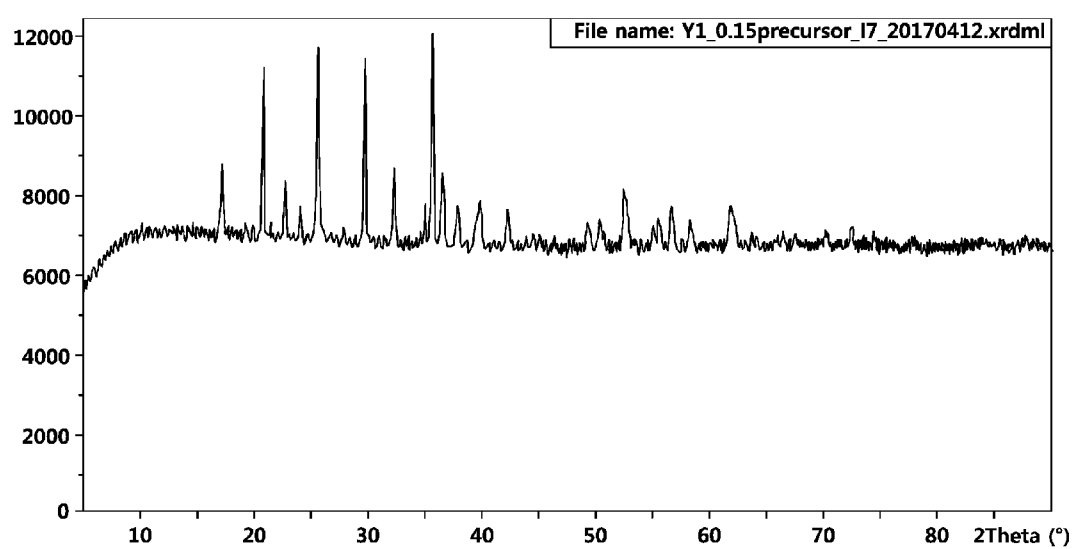
O K α 1

500nm

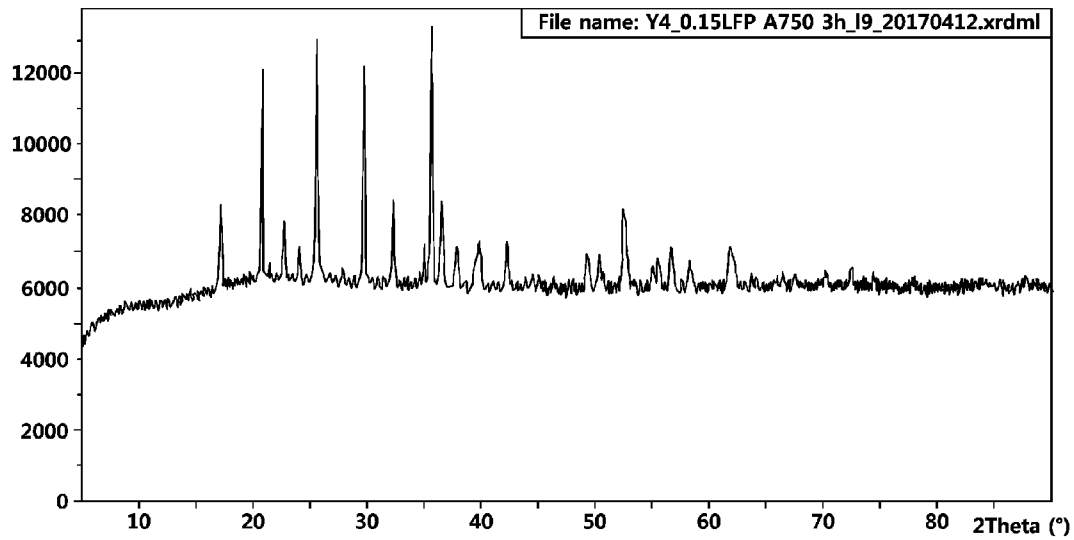
[도8e]



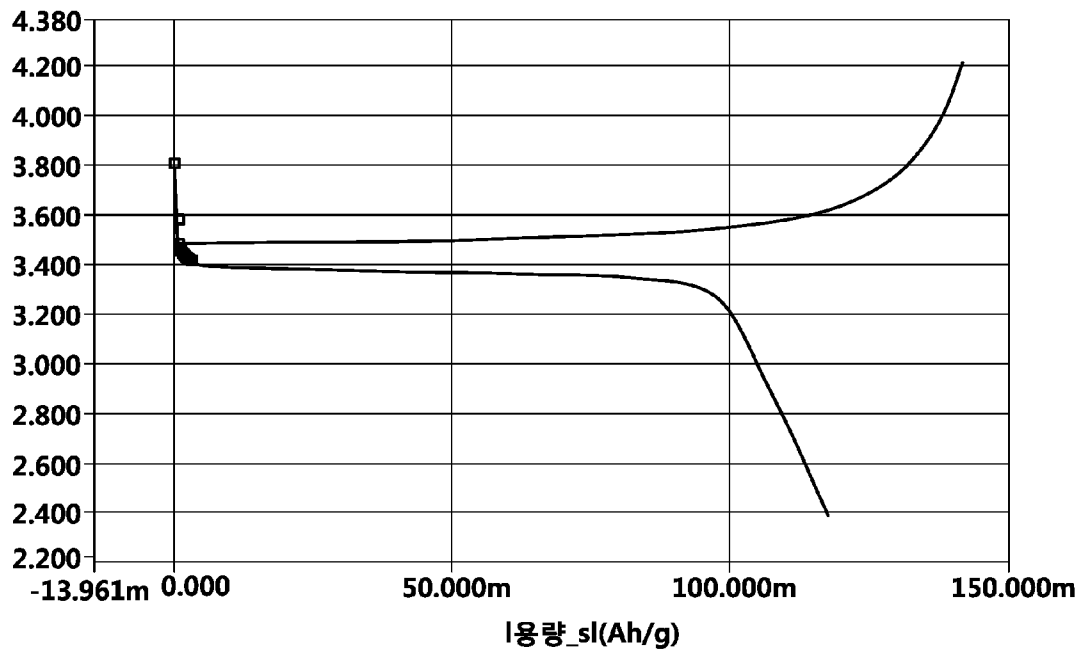
[도9a]



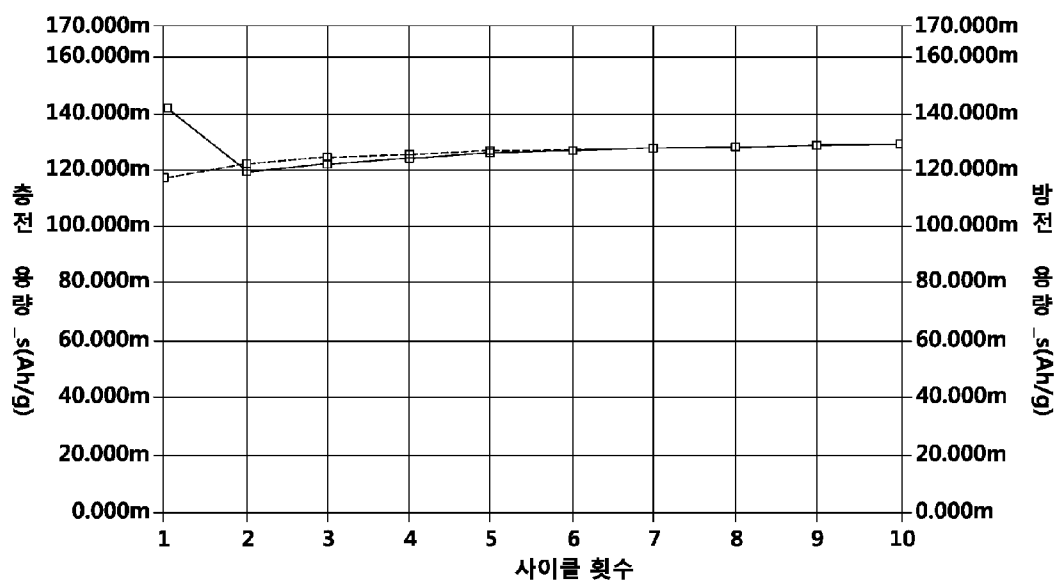
[도9b]



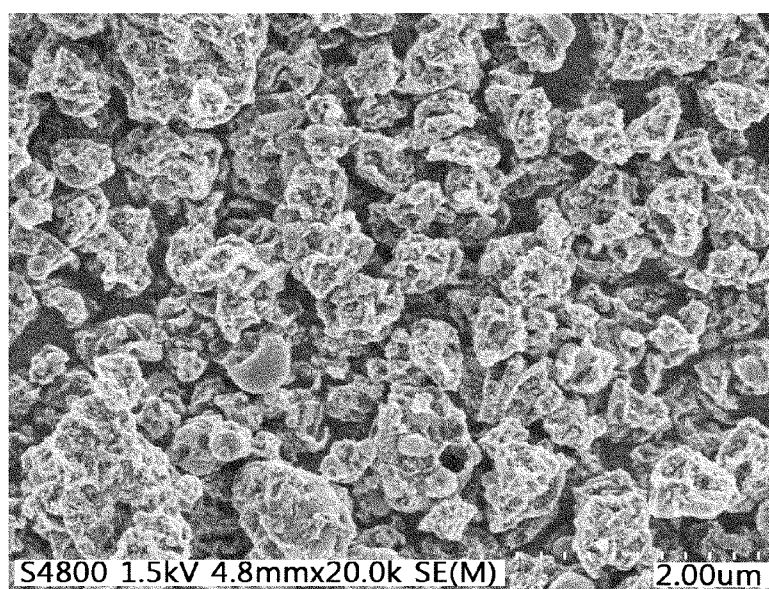
[도10a]



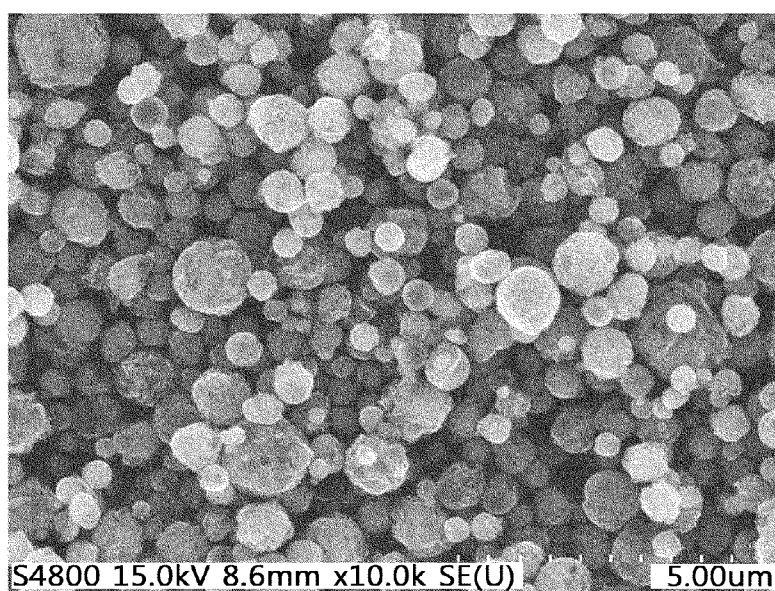
[도10b]



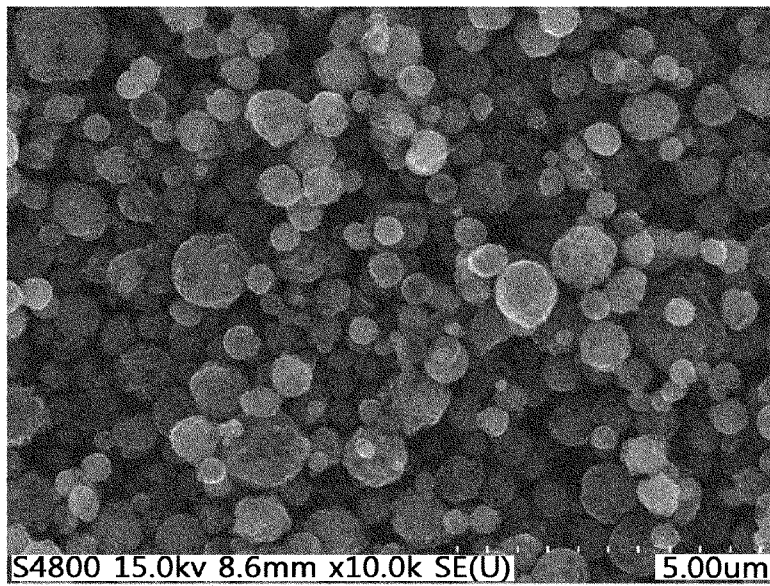
[도11a]



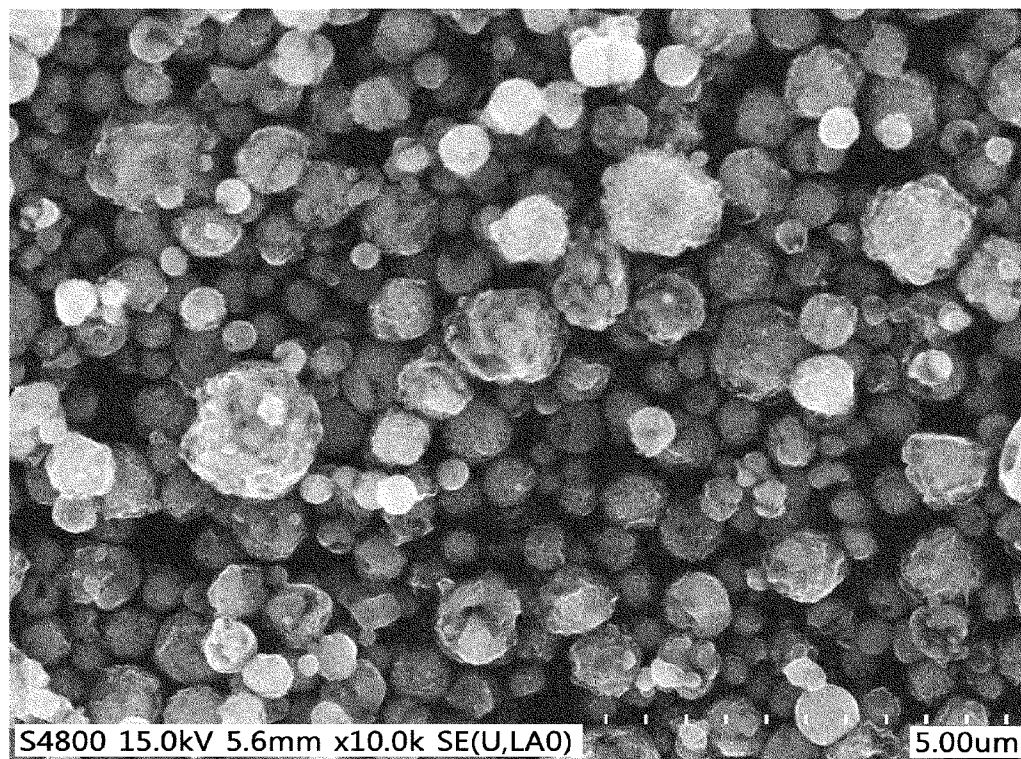
[도11b]



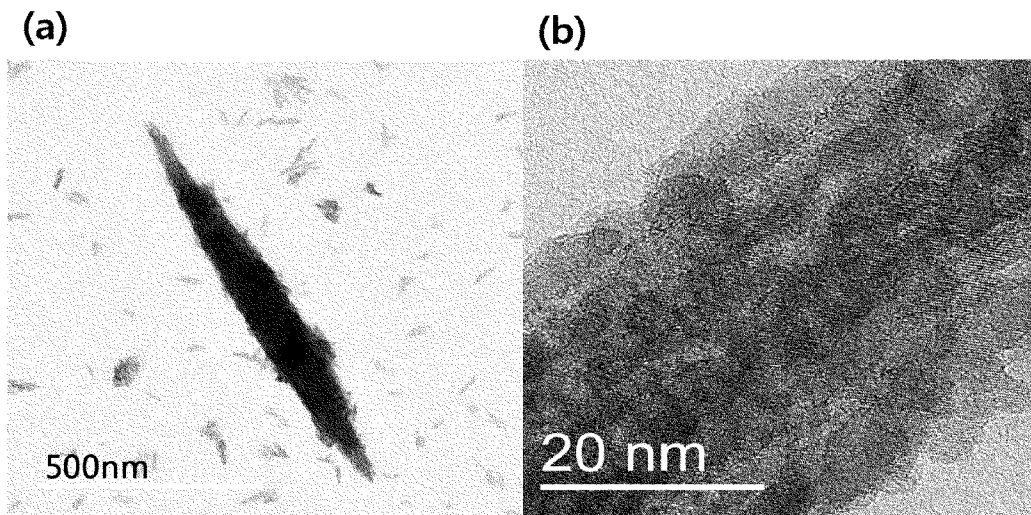
[도11c]



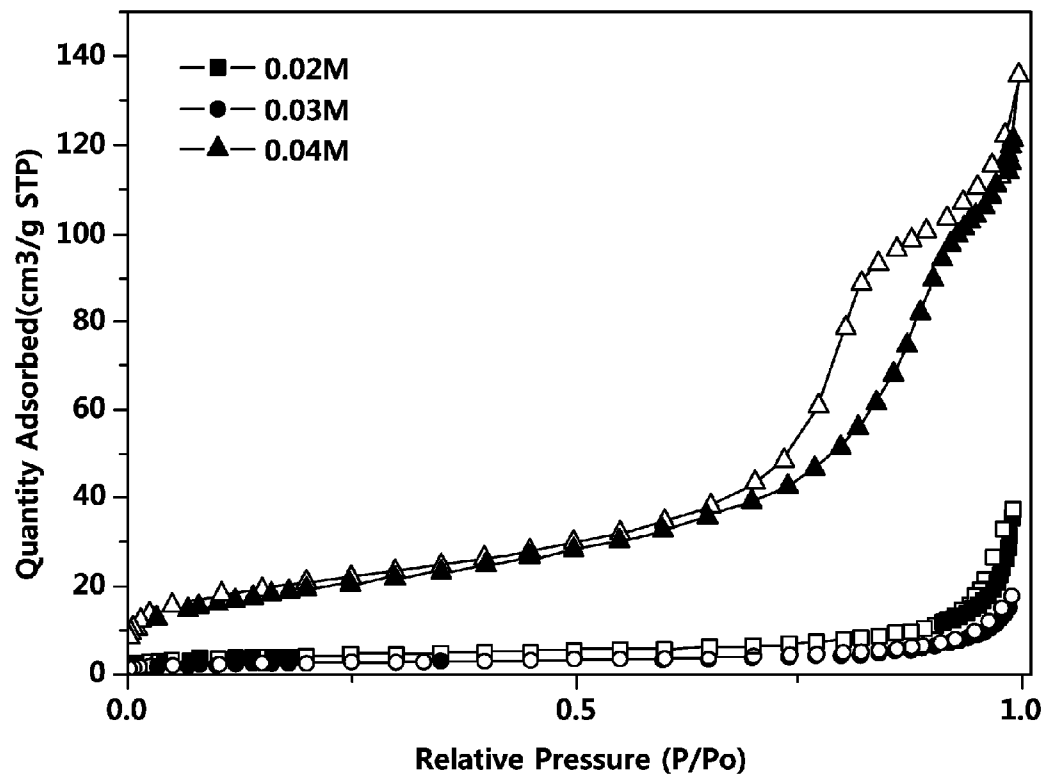
[도12]



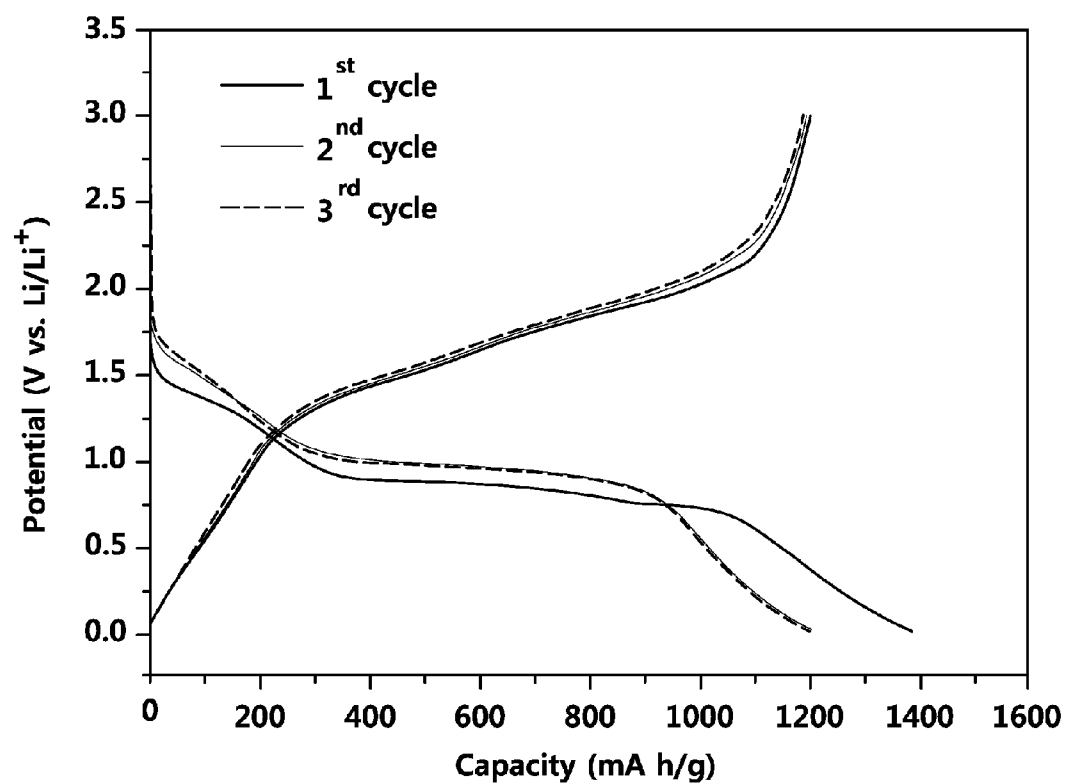
[도13]



[도14]



[도15]



[도16]

