



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0096063  
(43) 공개일자 2007년10월02일

<p>(51) Int. Cl. <i>H01M 4/04</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2005-0111121</p> <p>(22) 출원일자 2005년11월21일 심사청구일자 2005년11월21일</p>	<p>(71) 출원인 김재국 광주광역시 서구 풍암동 모아APT 103동 106호</p> <p>(72) 발명자 김재국 광주광역시 서구 풍암동 모아APT 103동 106호 김동한 광주 북구 오치2동 862-10번지 대광아파트 101동 907호 김태량 전남 여수시 돌산읍 평사리 993-3</p> <p>(74) 대리인 특허법인아이엠</p>
--	--

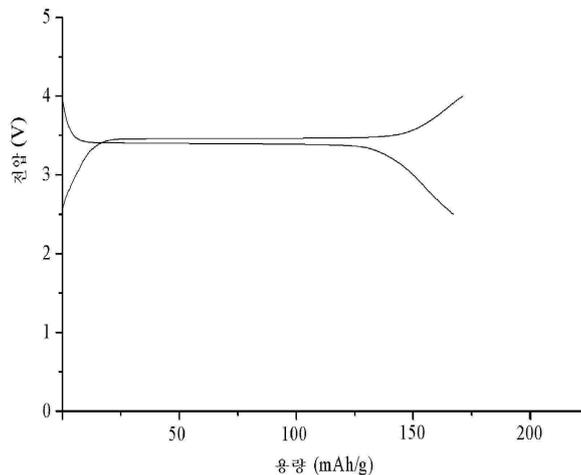
전체 청구항 수 : 총 22 항

**(54) 폴리올 프로세스를 이용한 전극재료 및 그 합성방법**

**(57) 요약**

폴리올 프로세스를 이용한 전극재료 및 그 합성방법을 제공한다. 상기 합성방법은 폴리올(polyols)용매에 전이 금속화합물, 다중산음이온계 화합물 및 리튬계 화합물용액을 혼합한 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액을 리플럭스(reflux)장치에서 반응시켜 결과물을 얻어내는 것을 특징으로 한다. 기존의 합성 방법인 고상고온법, 졸겔법 등은 후공정인 열처리공정을 통하여 합성하지만, 본 발명에 따른 폴리올 프로세스를 이용하면 후공정인 열처리공정 없이 저온에서 올리빈(olivine)구조 또는 내시콘(Nasicon)구조를 갖는 전극재료를 합성할 수 있다는 이점을 제공한다. 또한, 본 발명에 의해 합성된 나노전극재료는 결정성이 우수하고, 입자들이 균일하며, 그 직경이 10 내지 50nm로 나노구조를 갖게 되는 이점이 있다. 또한, 초기 방전용량이 높고, 충방전의 횟수가 많더라도 방전용량이 크게 저하되지 않는 등 전기화학적으로 안정한 특성을 갖는 효과를 제공한다.

**대표도** - 도3



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리올(polyols)용매에 전이금속 화합물, 다중산음이온계 화합물 및 리튬계 화합물용액을 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 리플럭스(reflux)장치에서 반응시켜 결과물을 얻어내는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전극재료의 합성방법은

상기 결과물을 얻어내는 단계; 후에

상기 혼합용액을 아세톤에서 세정하는 단계;를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전극재료의 합성방법은

상기 혼합용액을 세정하는 단계; 후에

상기 결과물을 필터링하는 단계; 및

상기 결과물을 건조시키는 단계;를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올용매는 EG(Ethylene Glycol), DEG(Diethylene Glycol), TEG(Triethylene Glycol) 및 TTEG(Tetraethylene Glycol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 Fe계 화합물, Mn계 화합물, Ni계 화합물, Co계 화합물, Ti계 화합물 및 V계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 Fe계 화합물은  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeI}_2$  및  $\text{FeF}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

### 청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 Mn계 화합물은  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnI}_2$  및  $\text{MnF}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

### 청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 Ni계 화합물은  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiI}_2$  및  $\text{NiF}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 9**

제 5 항에 있어서,

상기 Co계 화합물은  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoI}_2$  및  $\text{CoF}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 10**

제 5 항에 있어서,

상기 Ti계 화합물은  $\text{TiH}_2$  또는  $\text{TTIP}$ 인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 11**

제 5 항에 있어서,

상기 V계 화합물은  $\text{V}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{V}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{VC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{VSO}_4$ ,  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{VI}_2$  및  $\text{VF}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

상기 다중산음이온계 화합물은 인산이온계 화합물 또는 황산이온계 화합물인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

상기 인산이온계 화합물은  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  및  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,

상기 황산이온계 화합물은  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{VSO}_4$ , 및  $\text{TiSO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 15**

제 1 항에 있어서,

상기 리튬계 화합물은  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  및  $\text{LiF}$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 16**

제 1 항에 있어서,

상기 얻어진 결과물은  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiTiPO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_y(\text{PO}_4)_z$ ,  $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_z$ ,  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_y(\text{SO}_4)_z$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_y(\text{SO}_4)_z$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_y(\text{SO}_4)_z$ ,  $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{SO}_4)_z$  및  $\text{Li}_x\text{V}_y(\text{SO}_4)_z$  ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ 는 정수)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 17**

제 1 항에 있어서,

상기 혼합용액을 리플렉스장치에서 반응시켜 결과물을 얻어내는 단계;는

상기 혼합용액을 상기 폴리올용매의 끓는점에서 가열하여 수행하는 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 18**

제 1 항에 있어서,

상기 혼합용액을 리플렉스장치에서 반응시켜 결과물을 얻어내는 단계;는

상기 혼합용액을 300 내지 350℃로 가열하여 수행하는 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 19**

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 혼합용액을 1 내지 72시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 합성된 전극재료의 입자의 직경은 5 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 21**

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 합성된 전극재료는 2차 전지의 캐소드 또는 애노드재료로 이용되는 것을 특징으로 하는 전극재료의 합성방법.

**청구항 22**

제 1 항의 합성방법에 의해 합성되는 전극재료.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <6> 본 발명은 폴리올 프로세스를 이용한 전극재료 및 그 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리올 프로세스를 이용하여 열처리 공정을 수행하지 않고 나노구조의 전극재료를 합성하는 방법 및 상기 방법에 의해 합성된 전극재료에 관한 것이다.
- <7> 최근 전자산업, 이동통신을 포함한 각종 정보통신 등 커뮤니케이션 산업의 급속한 발전과 전자기기의 경박단소화 요구에 부응하여 노트북 PC, 휴대폰, PDA, 디지털카메라, 캠코더 등 모바일 IT 제품이 널리 보급되면서 고성능, 고용량, 고밀도의 소형 리튬 이온전지의 개발이 세계 각국에서 경쟁적으로 진행되고 있다.
- <8> 리튬 이온전지의 전극재료로서 다양한 재료들이 연구되고 있으며, 이중 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> 및 LiMnO<sub>4</sub> 등과 같은 전이금속산화물은 리튬 2차 전지의 캐소드재료로서 많은 주목을 받아오고 있다. 그러나, 상기 리튬 2차 전지의 캐소드재료는 환경적인 문제를 일으키고, 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라 충전상태에서 열적 안정성이 떨어진다는 문제점이 있다.
- <9> 이러한 상기 전이금속산화물과 같은 2차 전지의 캐소드재료들이 가지고 있는 문제점을 해결할 수 있는 대안재료로서 LiFePO<sub>4</sub>에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <10> 상기 LiFePO<sub>4</sub>는 (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>가 강한 공유결합을 하고 있어 열적 안정성이 매우 우수하고, 높은 방전용량을 가질 뿐만

아니라 수 싸이클 동안 충방전이 되어도 방전용량이 크게 저하되지 않는 등 많은 장점을 가지고 있다.

<11> 그러나, 상기 LiFePO<sub>4</sub>는 전기전도도가 낮으며 리튬이온의 확산속도가 낮다는 단점이 있다.

<12> 이를 해결하기 위한 방법으로, 입자의 크기가 작을 뿐만 아니라 입자의 분포를 균일하게 합성하여 리튬이온의 확산속도를 향상시켜 레이트 커패빌리티(rate capability)를 향상시키는 방법을 들 수 있다. 이러한 나노구조의 입자이면서 균일한 입자분포를 갖는 LiFePO<sub>4</sub>를 합성하기 위하여 졸-겔법이나 고상반응법 등 다양한 방법이 연구되고 있다.

<13> 그러나, 종래 상기 졸-겔법이나 고상반응법을 이용하여 고결정성을 갖는 LiFePO<sub>4</sub>를 합성하기 위해서는 고온에서 열처리하는 공정을 수행하여야만 한다. 따라서, 합성 공정이 복잡해지고 비용이 많이 드는 문제점이 있다. 또한, 입자의 성장이 수반되며 전기전도도가 저하되는 문제점이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<14> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리올 프로세스(Polyol Process)를 이용하여 열처리공정을 거치지 않고 저온에서 합성함으로써, 결정성이 우수하고 균일한 입자의 나노 구조를 가질 뿐만 아니라, 전기화학적으로도 안정한 전극재료 및 그의 합성방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**발명의 구성 및 작용**

<15> 상기 기술적 과제들을 이루기 위하여 본 발명은 폴리올 프로세스를 이용한 전극재료 및 그 합성방법을 제공한다. 상기 합성방법은 폴리올(polyols)용매에 전이금속 화합물, 다중산음이온계 화합물 및 리튬계 화합물 용액을 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 리플럭스(reflux)장치에서 반응시켜 결과물을 얻어내는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<16> 상기 전극재료의 합성방법은 또한 상기 결과물을 얻어내는 단계; 후에 상기 혼합용액을 아세톤에서 세정하는 단계;를 더욱 포함할 수 있다. 또한, 상기 혼합용액을 세정하는 단계; 후에 상기 결과물을 필터링하는 단계; 및 상기 결과물을 건조시키는 단계;를 더욱 포함할 수도 있다.

<17> 상기 폴리올용매는 EG(Ethylene Glycol), DEG(Diethylene Glycol), TEG(Triethylene Glycol) 및 TTEG(Tetraethylene Glycol)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

<18> 상기 전이금속 화합물은 Fe계 화합물, Mn계 화합물, Ni계 화합물, Co계 화합물, Ti계 화합물 및 V계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

<19> 상기 Fe계 화합물로서 Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeI<sub>2</sub> 및 FeF<sub>2</sub> 등의 물질을, 상기 Mn계 화합물로서 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MnI<sub>2</sub> 및 MnF<sub>2</sub> 등의 물질을, 상기 Ni계 화합물로서 Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub> 및 NiF<sub>2</sub> 등의 물질을, 상기 Co계 화합물로서 Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CoI<sub>2</sub> 및 CoF<sub>2</sub> 등의 물질을, 상기 Ti계 화합물로서 TiH<sub>2</sub> 또는TTIP 등의 물질을, 상기 V계 화합물로서 V(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, V(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, VC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VSO<sub>4</sub>, VCl<sub>2</sub>, VI<sub>2</sub> 및 VF<sub>2</sub> 등의 물질을 사용할 수 있다.

<20> 상기 다중산음이온계 화합물은 인산이온계 화합물 또는 황산이온계 화합물일 수 있다. 상기 인산이온계 화합물로서 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등의 물질을 사용할 수 있고, 상기 황산이온계 화합물로서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, VSO<sub>4</sub>, 및 TiSO<sub>4</sub> 등의 물질을 사용할 수 있다.

<21> 상기 리튬계 화합물로서 CH<sub>3</sub>COOLi, LiOH, LiNO<sub>3</sub>, LiCO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 및 LiF 등의 물질을 사용할 수 있다.

<22> 상기 전극재료의 합성방법에 의해 얻어진 결과물은 LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>, LiTiPO<sub>4</sub>, Li<sub>x</sub>V<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>, LiVPO<sub>4</sub>F, Li<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>, Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub> 및 Li<sub>x</sub>V<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>(x, y, z는 정수)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

<23> 상기 혼합용액을 리플럭스장치에서 반응시켜 결과물을 얻어내는 단계;는 상기 혼합용액을 상기 폴리올용매의 끓는점에서 가열하여 수행하는 것이 바람직하며, 상기 폴리올용매가 TTEG인 경우에는, 상기 혼합용액을 300 내지

350℃로 가열하여 수행할 수 있다. 또한, 상기 혼합용액을 리플럭스장치에서 1 내지 72시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다.

- <24> 상기 합성된 전극재료의 직경은 5 내지 50nm일 수 있으며, 상기 합성된 전극재료는 2차 전지의 캐소드로 이용된다.
- <25> 이하, 본 발명의 폴리올 프로세스를 이용한 전극재료 및 그 합성방법을 상세히 설명한다.
- <26> 먼저, 폴리올 용매를 준비하고, 상기 폴리올용매에 전이금속화합물, 다중산음이온계 화합물 및 리튬계 화합물용액을 혼합하여 혼합용액을 제조한다. 본 발명에서는 결정성이 우수한 나노구조의 전극재료를 합성하기 위하여 폴리올용매를 사용한 폴리올 프로세스(polyol process)를 이용하였다.
- <27> 상기 폴리올은 분자 중에 OH기를 두 개 이상 가지고 있는 물질을 말한다. 상기 폴리올은 합성 과정에 있어서 용매 및 안정제로서 작용할 뿐만 아니라, 입자 성장을 막아주며, 입자들이 응집되는 것을 막아주는 역할을 한다. 또한, 상기 폴리올용매는 끓는점에서 환원성 분위기를 만들어 주기 때문에 상기 전이금속의 산화수를 유지하는데 중요한 역할을 담당한다.
- <28> 상기 폴리올용매로서 EG(Ethylene Glycol), DEG(Diethylene Glycol), TEG(Triethylene Glycol) 또는 TTEG(Tetraethylene Glycol) 등을 사용할 수 있다.
- <29> 상기 전이금속 화합물로서 Fe계 화합물, Mn계 화합물, Ni계 화합물, Co계 화합물, Ti계 화합물 또는 V계 화합물 등을 사용할 수 있으며, 상기 Fe계 화합물로서  $Fe(CH_3COO)_2$ ,  $Fe(NO_3)_2$ ,  $FeC_2O_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeI_2$  및  $FeF_2$  등의 물질을 사용할 수 있다.
- <30> 상기 다중산음이온계 화합물로서 인산이온계 화합물 또는 황산이온계 화합물을 사용할 수 있다. 상기 인산이온계 화합물로서  $NH_4H_2PO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  및  $(NH_4)_3PO_4$  등의 물질을 사용할 수 있고, 상기 황산이온계 화합물로서  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4HSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $CoSO_4$ ,  $VSO_4$ , 및  $TiSO_4$  등의 물질을 사용할 수 있다.
- <31> 상기 리튬계 화합물로서  $CH_3COOLi$ ,  $LiOH$ ,  $LiNO_3$  및  $LiCO_3$  등의 물질을 사용할 수 있다.
- <32> 이어서, 상기 폴리올(polyols)용매에 전이금속 화합물, 다중산음이온계 화합물 및 리튬계 화합물용액을 혼합한 상기 혼합용액을 리플럭스(reflux)장치에서 반응시켜 결과물을 얻어낸다. 상기 리플럭스장치는 가열부분, 마그네틱 스테러(Magnetic Stirrer), 콘덴서(Condenser)를 통한 용매의 증발 방지 부분 및 라운드 플라스크(Round flask) 등을 구비한다.
- <33> 상기 리플럭스장치의 라운드 플라스크 안에서 상기 폴리올용매의 끓는점까지 상기 혼합용액을 가온시켜서 반응을 시킨다. 그 반응시간은 1 내지 72시간 정도 유지시키는 것이 바람직하다.
- <34> 상기 전극재료의 합성방법에 의해  $LiFePO_4$ ,  $LiMnPO_4$ ,  $LiCoPO_4$ ,  $LiNiPO_4$ ,  $LiTiPO_4$ ,  $LiVPO_4$ ,  $LiVPO_4F$ (내시콘구조),  $LiFeSO_4$ ,  $LiMnSO_4$ ,  $LiCoSO_4$ ,  $LiNiSO_4$ ,  $LiTiSO_4$  또는  $LiVSO_4$  등 다양한 결과물을 얻어낼 수 있다.
- <35> 필요에 따라서, 상기 결과물을 얻어낸 후에 상기 혼합용액을 세정하여 반응하고 남은 폴리올용매 또는 부가적으로 형성될 수 있는 유기화합물을 제거하는 과정을 수행할 수 있다. 상기 세정과정은 아세톤에서 수행할 수 있으며, 남은 폴리올용매 또는 유기화합물이 모두 제거될 때까지 수차례 반복하여 수행하는 것이 바람직하다.
- <36> 또한, 상기 혼합용액으로부터 상기 결과물을 필터링하는 과정을 더욱 수행할 수도 있다. 이어서, 상기 결과물을 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 상기 결과물은 후술하겠지만 수 nm의 나노결정구조를 갖게 됨을 알 수 있다.
- <37> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리올 프로세스를 이용하면 열처리공정을 거치지 않고 저온에서 나노전극재료를 합성할 수 있다. 또한, 상기한 폴리올 프로세스에 의해 합성된 나노전극재료는 입자들이 균일하면서도 그 직경이 5 내지 50nm로 나노구조를 갖게 된다.
- <38> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐 본 발명을 이로써 한정하는 것은 아니다.
- <39> [실시예 1]
- <40> TTEG(Tetraethylene Glycol)용매에 전이금속 화합물로서  $Fe(CH_3COO)_2$ 와 인산이온계 화합물로서  $NH_4H_2PO_4$  및 리튬

계 화합물로서  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 을 첨가한 혼합용액을 제조한다. 이때, 첨가된 상기  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 와  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  및  $\text{LiCH}_3\text{COO}$ 의 몰비는 1:1:1이 되도록 혼합한다. 상기 혼합용액을 리플렉스장치의 라운드 플라스크 안에서 상기 TTEG용매의 끓는점( $335^\circ\text{C}$ )으로 16시간 동안 반응시켜 전극재료인 결과물( $\text{LiFePO}_4$ , 올리빈구조)을 얻어낸다. 상기 폴리올용매는 끓는점에서 환원성 분위기를 만들어 주기 때문에 상기 Fe의 산화수를 +2가로 유지시켜준다. 상기 반응이 진행되는 동안 발생할 수 있는 유기화합물 또는 반응하고 남은 TTEG용매를 제거시키기 위하여, 상기 혼합용액을 아세톤 내에서 수차례 세정시킨다. 이어서, 세라믹 필터를 이용하여 상기 혼합용액으로부터 상기 결과물을 필터링한다. 계속하여, 상기 결과물을 진공상태의 오븐에서  $150^\circ\text{C}$ 로 24시간동안 건조시킨다.

- <41> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전극재료의 합성방법에 의해 합성된 결과물( $\text{LiFePO}_4$ )의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.
- <42> 도 1을 참조하면, XRD패턴들에서 볼 수 있는 모든 피크들은 사방정계의 올리빈(olivine)구조를 가지고 있음을 잘 보여주고 있다. 측정된 유닛 셀(unit cell) 파라미터의 값은  $a=10.350\text{\AA}$ ,  $b=6.005\text{\AA}$ ,  $c=4.696\text{\AA}$ 로서, 상기 값들은 사방정계를 나타내는 보고된 유닛 셀 파라미터와 거의 일치한다. 즉, 폴리올 프로세스를 이용하여 올리빈 구조를 갖는  $\text{LiFePO}_4$ 를 합성할 수 있음을 알 수 있다.
- <43> 한편, 셰리공식(Scherrer formula)을 이용하여 입자들의 직경을 측정할 수 있는바, 그 결과 40nm정도의 직경을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- <44> 상기 XRD패턴에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 폴리올 프로세스를 이용함으로써,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 나 철혼합물과 같은 불순물이 함유되지 않은 단일 상의 순수한  $\text{LiFePO}_4$ (올리빈구조)가 형성됨을 알 수 있다.
- <45> 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 전극재료의 합성방법에 의해 합성된 결과물( $\text{LiFePO}_4$ )의 FETEM 사진이고, 도 2b는 도 2a에 도시된 (1)부분의 확대도이다.
- <46> 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 나노사이즈 갖는 입자들이 형성되어 있으며, 입자들이 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다. 입자들의 형태에 있어서, 대부분 실린더 형태의 모양을 하고 있음을 알 수 있다.
- <47> 도 2b를 살펴보면, 결정성이 매우 우수함을 알 수 있고, 입자들의 평균 직경은 대략 15nm정도 이고, 입자들의 평균 길이는 대략 50nm정도임을 알 수 있다.
- <48> 또한, 면간 거리((211)면 거리)는 대략  $2.95\text{\AA}$ 정도의 거리를 가지고 있으며, [100]방향으로 성장이 되었음을 알 수 있다.
- <49> 상기 FETEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 폴리올 프로세스를 이용함으로써, 결정성이 우수하고 나노 크기의 입자가 균일하게 분포된 올리빈 구조의  $\text{LiFePO}_4$ 가 합성됨을 알 수 있다.
- <50> 또한, ICP-AES원소분석법을 이용한 결과 Li와 Fe 및 PQ가 1:1:1의 몰비를 이루고 있음을 확인하였다.
- <51> 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 결과물( $\text{LiFePO}_4$ )이 적용되어 제조된 2차 전지의 방전용량 특성을 나타낸 그래프로서, 상기 합성된 결과물을 적용한 2차 전지를 2.5 내지 4.0V의 전압범위에서 1사이클 동안  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류농도로 측정된 초기 방전용량의 프로파일이다.
- <52> 본 발명의 실시예에 따라 얻어진  $\text{LiFePO}_4$ 의 전기화학적 특성을 고찰하기 위하여 그 결과물을 적용한 2차 전지를 제조하여 측정하였다. 먼저, 상기  $\text{LiFePO}_4$ 를 카본블랙과 PTFE 바인더와 혼합시킨다. 상기 혼합물을 스테인레스 스틸 메스로 압축시키고 진공상태에서  $180^\circ\text{C}$ 로 5시간 동안 건조시켜 2차 전지용 전극을 제조한다. 상기 건조된 혼합물을 캐소드로 이용하고 리튬메탈을 애노드로 이용하며, Ethylene carbonate)와  $\text{LiPF}_6$  1M을 함유한 DMC(Dimethyl Carbonate)을 1:1로 혼합한 혼합물을 전해질로 이용하여 2차 전지를 제조하였다.
- <53> 도 3을 참조하면, 충전시 용량이  $168\text{mA h/g}$ 정도이고, 방전시 용량이  $166\text{mA h/g}$ 정도임을 확인할 수 있다. 즉, 이론적인 용량인  $170\text{mA h/g}$ 와 거의 비슷한 용량을 가지고 있음을 보여주고 있을 뿐만 아니라, 전압의 평탄성도 매우 우수함을 잘 보여주고 있다. 즉, 전기화학적 특성이 아주 우수함을 보여주고 있다.
- <54> 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 결과물( $\text{LiFePO}_4$ )이 적용되어 제조된 2차 전지의 사이클당 방전용량 특성을 나타낸 그래프로서, 상기 합성된 결과물을 적용한 2차 전지를 2.5 내지 4.0V의 전압범위에서  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류농도

로 50사이클 동안 측정된 방전용량의 특성을 나타낸 것이다.

- <55> 도 4를 참조하면, 50사이클 동안 충방전이 진행될 때까지 방전용량의 특성이 저하되지 않고 거의 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 평균 방전용량은 163mA h/g정도로서 아주 우수함을 알 수 있다.
- <56> 즉, 본 발명의 실시예에 따른 결과물(LiFePO<sub>4</sub>)은 낮은 전기전도도와 리튬이온의 낮은 확산정도를 극복할 수 있는 우수한 결정성을 가진 나노크기의 입자가 균일하게 분포된 재료임을 알 수 있다.
- <57> 또한, 본 발명에 따른 폴리오올 프로세스는 리튬이온이 입자의 중심에서부터 표면으로 격자를 통하여 이동하는 경로를 짧게 하여 줌으로써 전기화학적 특성을 향상시킴을 알 수 있다.

**발명의 효과**

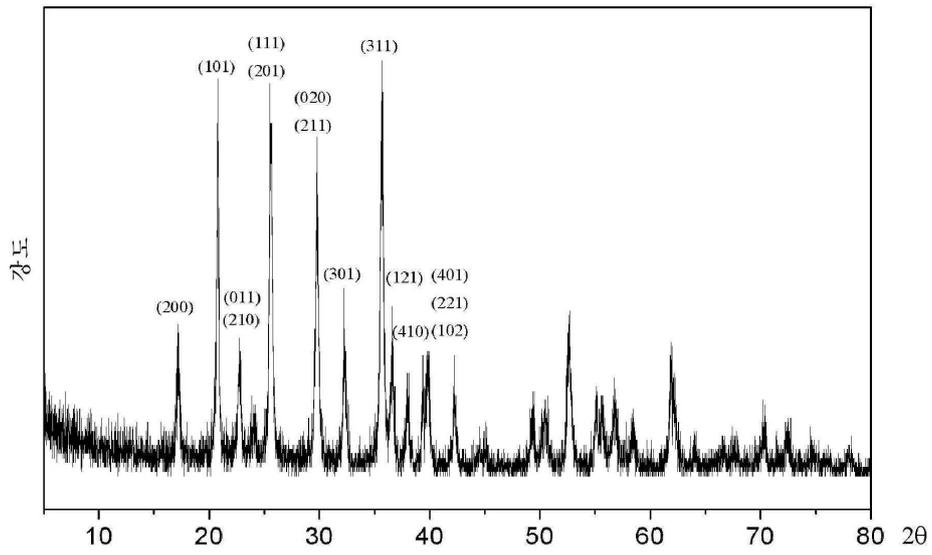
- <58> 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 폴리오올 프로세스를 이용하여 저온에서 열처리공정을 거치지 않고 올리빈(olivine)구조 또는 내시콘((Nasicon)구조를 갖는 전극재료를 합성할 수 있다는 이점을 제공한다. 또한, 열처리 공정을 수행하지 않으므로 공정이 단순해지고 비용이 적게 들뿐만 아니라, 합성과정에서 발생할 수 있는 환경오염을 줄일 수 있는 이점이 있다. 또한, 본 발명에 의해 합성된 나노전극재료는 결정성이 우수하고, 입자들이 균일하며, 그 직경이 10 내지 50nm로 나노구조를 갖게 되는 이점이 있다. 또한, 초기 방전용량이 높고, 충방전의 횟수가 많더라도 방전용량이 크게 저하되지 않는 등 전기화학적으로 안정한 특성을 갖는 효과를 제공한다.
- <59> 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

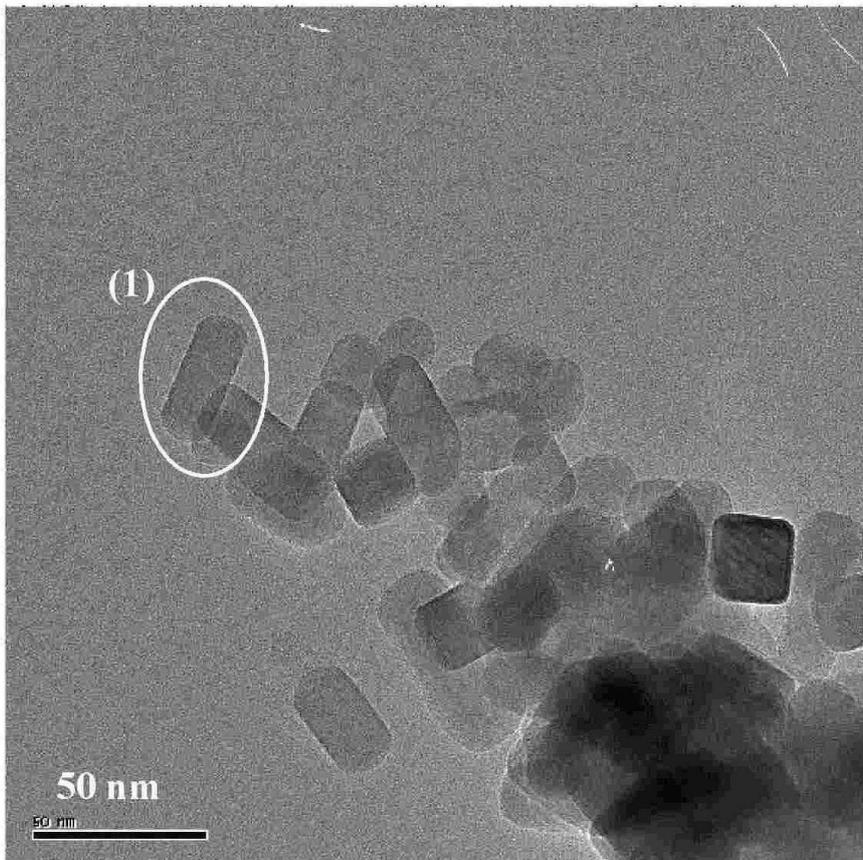
- <1> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전극재료의 합성방법에 의해 합성된 결과물(LiFePO<sub>4</sub>)의 XRD 패턴을 나타낸 그래프,
- <2> 도 2a는 본 발명의 실시예에 따른 전극재료의 합성방법에 의해 합성된 결과물(LiFePO<sub>4</sub>)의 FETEM 사진,
- <3> 도 2b는 도 2a에 도시된 (1)부분의 확대도,
- <4> 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 결과물(LiFePO<sub>4</sub>)이 적용되어 제조된 2차 전지의 초기 방전용량 특성을 나타낸 그래프,
- <5> 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 결과물(LiFePO<sub>4</sub>)이 적용되어 제조된 2차 전지의 사이클당 방전용량 특성을 나타낸 그래프이다.

도면

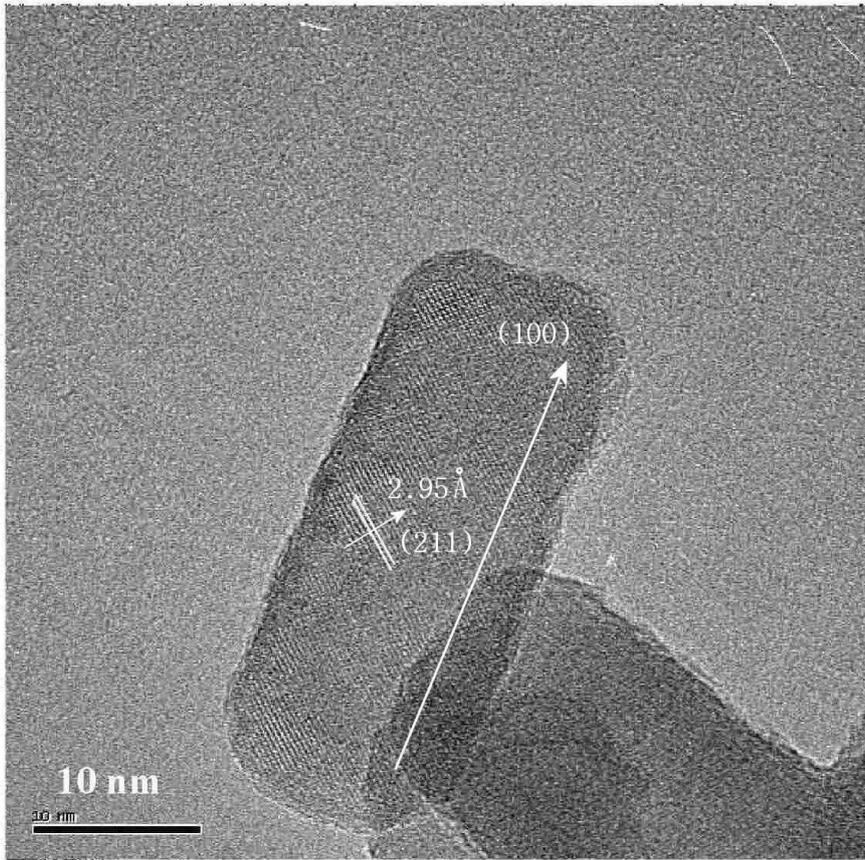
도면1



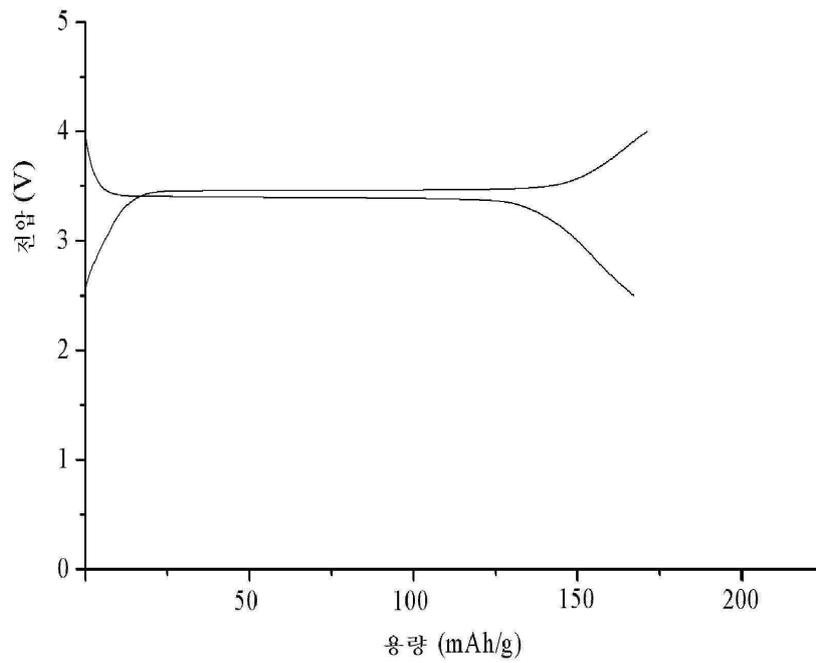
도면2a



도면2b



도면3



도면4

