



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월03일
(11) 등록번호 10-1599600
(24) 등록일자 2016년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0013670
(22) 출원일자 2014년02월06일
심사청구일자 2014년02월06일
(65) 공개번호 10-2015-0092980
(43) 공개일자 2015년08월17일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130117023 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
손종태
대전 서구 둔산로 201, 305동 507호 (둔산동, 국
화아파트)
김청
충북 충주시 대림8길 34, (문화동)
김보라
충북 충주시 연수로 20, 301동 114호 (연수동, 두
진3차아파트)
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

전체 청구항 수 : 총 7 항

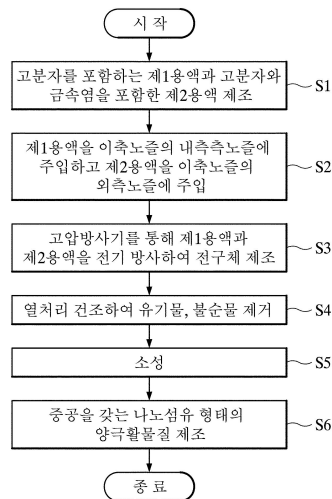
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법 및 그 제조 방법에 의해 제조된 양극활물질 및 그 양극활물질을 포함한 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 다공성 중공구조의 나노 섬유를 가지는 리튬이차전지용 양극활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 있어서, 고분자를 포함하는 제1용액과 금속염과 고분자를 포함하는 제2용액을 제조하는 단계; 이축 노즐의 내측 노즐로 제1용액을 주입하고, 이축 노즐의 외측 노즐로 상기 제2용액을 주입하는 단계; 상기 이축 노즐에 주입된 상기 제1용액과 상기 제2용액을 전기방사하여 전구체를 제조하는 단계; 상기 전구체를 열처리 건조하여 유기물과 불순물을 제거하는 단계; 및 상기 전구체를 소성로에서 불활성 기체 또는 공기 중에서 소성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 있어서,

고분자와 복합용매가 혼합된 점성용액인 제1용액과 금속염과 고분자와 복합용매가 혼합된 점성용액인 제2용액을 제조하는 단계;

이축 노즐의 내측 노즐로 제1용액을 주입하고, 이축 노즐의 외측 노즐로 상기 제2용액을 주입하는 단계;

상기 이축 노즐에 주입된 상기 제1용액과 상기 제2용액을 고압 방사기로 적용전압 10 ~ 30kV와, TCD 5 ~ 20cm로 전기방사하여 전구체를 제조하는 단계;

상기 전구체를 열처리 건조하여 유기물과 불순물을 제거하기 위해 90 ~ 110℃에서, 11 ~ 20시간 동안 상기 전구체를 건조시키는 단계; 및

상기 전구체를 질소, 아르곤 또는 산소가 충전된 소성로에서 600 ~ 800℃에서 4 ~ 6시간 동안 소성시키는 단계를 포함하고,

상기 양극활물질은,

LiMnPO₄로 구성된 전이금속산화물; 및 상기 전이금속산화물의 표면에 탄소 코팅되는 코팅층을 갖고,

100nm ~ 1 μ m의 직경의 나노섬유 형태를 가지며, 상기 코팅층의 두께는 상기 전이금속산화물 직경의 0.1 ~ 0.5배이고, 단축 또는 다축 형태의 중공형상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리3-4에틸렌디옥시티오펜 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속염은 질산리튬, 질산망간 4수화물 및 인산암모늄인 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합용매는 증류수, 질산 및 메탄올인 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

리튬이차전지용 양극활물질에 있어서,

제 1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 16

제 15항에 있어서,

LiMnPO₄로 구성된 전이금속산화물의 표면에 탄소가 코팅된 구성을 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 17

리튬이차전지에 있어서,

음극;

제 15항에 따른 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질; 및

전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질을 갖는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중공 구조의 나노 섬유를 가지는 리튬이차전지용 양극활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이층 구조를 이용하여 노즐의 안쪽부분에는 고분자 용매, 바깥쪽에는 금속염이 포함된 용매를 넣고 고압 방사 장치를 사용하여 섬유를 얻는 단계, 상기 섬유를 열처리하여 내부에 존재하는 고분자 물질을 제거하여 중공 구조의 나노섬유를 얻는 단계를 포함하는 속이 비어있는 중공 구조의 리튬이차전지용 양극활물질의 나노 섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 노트북과 이동통신 단말기, 캠코더, 디지털 카메라 등의 소형 및 휴대용 전자기기에서 HEV, EV, ESS 등의 대형기기까지 전자기기의 종류가 매우 다양해지고 있으며, 이에 따른 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 이와 같이 적용분야가 확대되면서 저장기술에 대한 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 대형기기의 경우, 고출력 및 고에너지밀도를 가지며 안전성까지 겸비한 에너지 저장 장치가 필요하다. 이러한 측면에서 고출력 및 고에너지 밀도를 가지며, 재사용이 가능한 이차전지의 개발에 대한 관심이 고조되고 있다.

[0003] 이차전지는 양극, 음극, 분리막, 전해액 등으로 구성되어 있는데, 여러 소재의 비용 중 양극의 비용 비율이 가장 높다. 그 이유는 현재 상용화된 양극을 제조할 때 사용하는 원천 재료인 코발트의 한정적인 매장량으로 높은 가격을 가지고 있으며, 국내 제조업체의 경우에는 자원의 대부분을 수입에 의존하고 있기 때문이다. 이러한 이유로 제조 단가를 낮추고자 다른 금속염을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 양극재료는 충전과 방전 과정에서 높은 에너지밀도를 가지는 동시에, 가역리튬이온의 층간 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 하며, 전기전도도가 높고, 전해질로 사용되는 유기용매에 대한 화학적 안정성이 높아야 한다. 또한 제조비용이 낮고, 환경오염 문제가 최소가 되는 물질이어야 한다.

[0004] 이러한 리튬이온 이차전지의 양극 활물질로서는 리튬이온을 삽입 및 탈리가 가능한 층상화합물인 $LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ 등이 있다.

[0005] 이중 $LiNiO_2$ 는 전기용량이 높으나 층방전시 사이클특성, 안정성 등에 문제가 있어 실용화 되지 못하고, $LiCoO_2$ 는 용량이 클 뿐만 아니라 Cycle life과 Rate capability특성이 우수하고 합성이 쉽다는 장점을 가지고 있지만, 코발트의 높은 가격과 인체에 유해하며 고온에서 열적 불안정성 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 층상결정구조를 갖는 재료로 니켈-코발트-망간(Nickel-Cobalt-Manganese)의 복합금속산화물이 있다. 층상 결정구조의 원료로 들어가는 코발트(Co)는 앞서 말했듯이 고가이고 인체에 유해하기 때문에 코발트(Co)의 양을 줄이고 망간(Mn)의 양을 늘려 $LiMO_3$, LiM_xO_2 (여기서 M = Ni, Fe, Mn, Cr 등의 금속) 구조를 갖는 물질의 연구가 현재 Thackeray에 의해 발표 되었고, 이에 대한 국내의 연구가 활발히 진행 중이다. 하지만 $LiMO_3$, LiM_xO_2 계열의 양극활물질은 고용량을 가진다는 점 이외의 열적 안정성, 수명특성 등 모든 부분에서 기존 양극활물질에 비해 여러 문제점을 가지고 있다. 이외의 물질로 올리빈 구조를 가지는 $LiMPO_4$ 계열의 물질 또한 후보군으로 검토되고 있다. 해당 물질은 상용화 물질에 비해 비교적 높은 이론 용량(170 mAh/g)과 친환경적 특성 및 저가격, 그리고 매우 높은 안정성으로 HEV 혹은 EV용 소재로서 떠오르고 있다. 하지만 올리빈계열의 물질은 작동 전압이 낮고, 이온 및 이온 전도도가 기존 물질에 비해 매우 느려 나노화가 필수로 여겨진다.

[0006] 복합금속산화물을 제조하기 일반적인 제조 방법으로는 고상법과 공침법이 사용되는데, 고상법은 혼합시 불순물 유입이 많아 균일한 조성을 얻기가 어려우며, 제조시 높은 온도와 제조시간이 긴 단점이 있다.

[0007] 반면, 공침법은 Ni, Co, Mn을 포함하는 수용액과 공침제로 사용하는 수산화나트륨을 사용하고 착염제로는 킬레이트제를 사용하여 동시에 침전시키는 방법으로 얻어진 전구체를 리튬(Li)염과 혼합한 뒤 소성하여 활물질을 얻는 방법이다.

[0008] 그러나 공침법은 물질의 특성적인 면에서 균일한 조성을 얻는다는 점에서 고상법의 단점을 극복하였으나, 활물질의 입자크기가 전구체의 입자크기에 영향을 받으며, 합성 과정의 공정변수가 매우 많고 과정이 복잡하기 때문에 최적화 과정에 많은 노력과 시간이 필요하다는 문제점이 있다.

[0009] 앞선 두 가지 방법과는 달리 전기방사법을 이용한 양극활물질의 합성은 고상법이나 공침법에 비해 매우 쉽게 균일한 나노단위의 물질을 합성하기 용이하며, 무기물에 있어서는 신규한 방법으로 알려져 있다. 다만 이차전지용 양극소재의 합성 용도로 쓰이지 않던 방법으로 최적화된 합성 조건과 합성 후 열처리 뒤에도 균일한 미세구조를 얻는 방법에 대해 자세히 알려져 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1027764호
 (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제0812749호
 (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제2011-0063662호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 일실시예에 따르면, 이축노즐을 이용하여 전기방사를 실시, 이를 통해 100nm ~ 1 μ m 사이의 균일한 직경을 가지며, 표면적이 매우 넓은 다공성 중공구조의 나노섬유 형상을 갖는 LiMnPO₄/C 구성의 리튬이차전지용 양극활물질을 제공하게 된다.

[0012] 본 발명의 그 밖에 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 관련하여 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예로부터 더욱 명확해질 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 제1목적은, 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 있어서, 고분자를 포함하는 제1용액과 금속염과 고분자를 포함하는 제2용액을 제조하는 단계; 이축 노즐의 내측 노즐로 제1용액을 주입하고, 이축 노즐의 외측 노즐로 상기 제2용액을 주입하는 단계; 상기 이축 노즐에 주입된 상기 제1용액과 상기 제2용액을 전기방사하여 전구체를 제조하는 단계; 상기 전구체를 열처리 건조하여 유기물과 불순물을 제거하는 단계; 및 상기 전구체를 소성로에서 불활성 기체 또는 공기 중에서 소성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법으로서 달성될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 제1용액은 고분자와 복합용매가 혼합된 점성용액이며, 상기 제2용액은 고분자와 금속염과 복합용매가 혼합된 점성용액인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 그리고, 상기 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리3-4에틸렌디옥시티오펜 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 금속염은 질산리튬, 질산망간 4수화물 및 인산암모늄인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 그리고, 상기 복합용매는 증류수, 질산 및 메탄올인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 전구체를 제조하는 단계에서, 상기 이축 노즐에 주입된 상기 제1용액과 상기 제2용액을 고압 방사기를 통해 전기방사시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 그리고, 전기방사시, 적용전압은 10 ~ 30kV이고, TCD는 5 ~ 20cm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 불순물을 제거하는 단계는, 90 ~ 110℃에서, 11 ~ 20시간 동안 상기 전구체를 건조시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 그리고, 상기 소성시키는 단계는, 질소, 아르곤 또는 산소가 충전된 소성로 내에서 전구체를 소성시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 또한, 600 ~ 800℃에서 4 ~ 6시간 동안 전구체를 소성시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 본 발명의 제2목적은, 리튬이차전지용 양극활물질에 있어서, LiMnPO₄로 구성된 전이금속산화물; 및 상기 전이금

속산화물의 표면에 코팅되는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질로서 달성될 수 있다.

[0024] 또한, 상기 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질은 100nm ~ 1 μ m의 직경을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 그리고, 상기 코팅층의 두께는 상기 전이금속산화물 직경의 0.1 ~ 0.5배인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질은 단축 또는 다축 형태의 중공형상으로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 본 발명의 제3목적은, 리튬이차전지용 양극활물질에 있어서, 앞서 언급한 제 1목적에 따른 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질로서 달성될 수 있다.

[0028] 그리고, LiMnPO₄로 구성된 전이금속산화물의 표면에 탄소가 코팅된 구성을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0029] 본 발명의 제4목적은, 리튬이차전지에 있어서, 음극; 제 11항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질; 및 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질을 갖는 리튬이차전지로서 달성될 수 있다.

발명의 효과

[0030] 따라서, 설명한 바와 같이 본 발명의 일실시예에 의하면, 이축노즐을 이용하여 전기방사를 실시, 이를 통해 100nm ~ 1 μ m 사이의 균일한 직경을 가지며, 표면적이 매우 넓고 고온에서도 용량과 충전밀도가 높고 수명특성이 우수한 다공성 중공구조의 나노섬유 형상을 갖는 LiMnPO₄/C 구성의 리튬이차전지용 양극활물질을 제공할 수 있는 효과를 갖는다.

[0031] 비록 본 발명이 상기에서 언급한 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어 졌지만, 본 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다른 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 당업자라면 용이하게 인식할 수 있을 것이며, 이러한 변경 및 수정은 모두 첨부된 특허 청구 범위에 속함은 자명하다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조 방법의 흐름도,

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조 방법을 나타낸 모식도,

도 3은 본 발명의 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 X-선 회절 피크 그래프,

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 광학 현미경 사진,

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 전계 방사형 주사현미경(SEM) 사진,

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 투과 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 쉽게 실시할 수 있는 실시예를 상세히 설명한다. 다만, 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0034] 또한, 도면 전체에 걸쳐 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용한다. 명세서 전

체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고, 간접적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 구성요소를 포함한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0035] 이하에서는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 대해 설명하도록 한다. 이하에서 설명되는 제조방법에 의해 제조되는 양극활물질은 표면적이 넓은 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 가지며, LiMnPO_4 로 구성된 전이금속산화물 및 상기 전이금속산화물의 표면에 코팅되는 코팅층을 포함하는 LiMnPO_4/C 의 구성을 갖는다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다. 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법은, 먼저, 고분자를 포함하는 제1용액과 금속염과 고분자를 포함하는 제2용액을 제조하는 제1단계(S1), 이축 노즐의 내측 노즐로 제1용액을 주입하고, 이축 노즐의 외측 노즐로 상기 제2용액을 주입하는 제2 단계(S2), 상기 이축 노즐에 주입된 상기 제1용액과 상기 제2용액을 전기방사하여 전구체를 제조하는 제3단계(S3); 상기 전구체를 열처리 건조하여 유기물과 불순물을 제거하는 제4단계(S4), 및 상기 전구체를 소성로에서 불활성 기체 또는 공기 중에서 소성시키는 제5단계(S5)를 포함하여 다공성 중공구조를 갖는 나노섬유 형태의 양극활물질을 제조(S6)하게 된다.
- [0037] 이하에서는 각 단계의 구체적 실시예에 대해 설명하도록 한다. 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법을 나타낸 모식도를 도시한 것이다.
- [0038] 먼저, 제1용액과 제2용액을 제조하는 제1단계에서, 제1용액은 고분자와 복합용매가 혼합된 점성용액이며, 제2용액은 고분자와 금속염과 복합용매가 혼합된 점성용액에 해당한다. 이러한 점성용액은 정확한 화공양론비로 정량하여 증류수, 질산, 메탄올을 복합용매로 하여 제조되었다.
- [0039] 제1용액과 제2용액에 포함되는 고분자는 구체적 실시예에서는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리3-4에틸렌디옥시티오펜 중 적어도 어느 하나를 사용하였고, 제2용액에 포함되는 상기 금속염은 질산리튬(LiNO_3), 질산망간 4수화물($\text{MnNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 인산암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)으로 구성된다.
- [0040] 그리고, 도 2에 도시된 바와 같이, 이축노즐의 외측노즐에 제2용액을 주입하고, 이축노즐의 내측노즐로 제1용액을 주입하게 됨을 알 수 있다. 그리고, 전구체를 제조하는 제3단계에서는, 이축 노즐에 주입된 제1용액과 제2용액을 고압 방사기를 통해 전기방사시키게 된다.
- [0041] 이때, 전기방사시, 적용전압은 10 ~ 30kV이고, 집전체로서 SUS가 사용되게 된다. 또한, TCD는 5 ~ 20cm로 하여 전기 방사하게 된다.
- [0042] 그리고, 열처리 건조단계를 거쳐 전구체에 함유된 고분자인 유기물과 불순물이 제거되면서 다공성 중공구조를 갖는 표면적이 넓은 나노섬유 형태를 갖게 된다. 열처리 건조과정은 일반 또는 진공오븐에서 90 ~ 110℃에서, 11 ~ 20시간 동안 전구체를 건조시키게 된다.
- [0043] 마지막으로, 소성시키는 단계는, 질소, 아르곤 또는 산소가 충전된 소성로 내에서, 약 600 ~ 800℃에서 4 ~ 6시간 동안 전구체를 소성시켜 다공성 중공구조를 갖는 나노섬유 형태를 갖는 양극활물질을 제조하게 된다.
- [0044] 이러한 본 발명의 일실시예에 따른 제조방법에 의해 제조된 다공성 중공구조를 갖는 나노섬유 형태를 갖는 양극활물질은, LiMnPO_4 로 구성된 전이금속산화물; 및 전이금속산화물의 표면에 코팅되는 코팅층을 포함하여 구성된다.
- [0045] 이러한 본 발명의 일실시예에 따른 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질은 100nm ~ 1 μm 의 직경을 갖게 되고, 코팅층의 두께는 상기 전이금속산화물 직경의 0.1 ~ 0.5배 정도가 된다.
- [0046] 그리고, 본 발명의 일실시예에 따른 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질은 단축 또는 다축 형태의 중공형상으로 구성되게 된다.
- [0047] 이하에서는 앞서 언급한 본 발명의 일실시예에 따른 제조방법에 의해 제조된 다공성 중공구조의 나노섬유 형태

를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 실험예에 대해 설명하도록 한다.

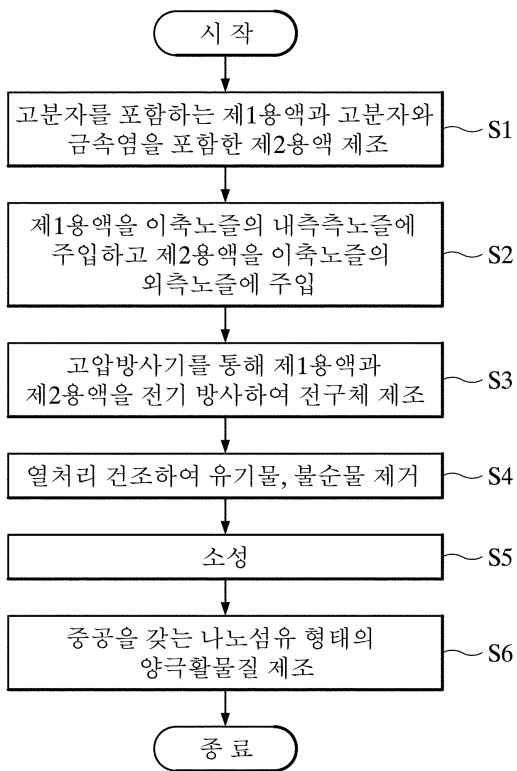
- [0048] <실험예 1 : 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유의 X-선 회절피크를 통한 물리적 특성조사>
- [0049] 도 3은 본 발명의 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 X-선 회절 피크 그래프를 도시한 것이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일실시예에 따른 이축 노즐을 이용한 전기방사법으로 제조된 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유의 구조 특성을 조사하기 위해 X - 선 회절 시험을 실시하여 나타내었다. X - 선 회절 분석기 (D - 5000) Cu - Ka 파장을 이용하여 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 의 범위에서 LiMnPO_4/C 다공성 중공 구조 형태를 가지는 나노 섬유의 X - 선 회절시험결과를 나타내며, 상기 제조된 산화물은 공간군 pnma 혹은 pnmb 의 사방정계(orthorhombic) 구조를 가지게 됨을 알 수 있다.
- [0050] <실험예 2 : 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유의 광학현미경(Videoscope)을 통한 미세구조 조사>
- [0051] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 광학현미경 사진을 나타낸 것이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일실시예에서 이축 노즐을 이용한 전기방사법으로 제조된 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유를 광학현미경(Videoscope)을 이용하여 관찰한 입자 형상의 저배율 및 고배율 사진을 나타내었다.
- [0052] <실험예 3 : 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유의 전계방사형 주사전자현미경(FE - SEM)을 통한 미세구조 조사>
- [0053] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 전계방사형 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일실시예에서 이축 노즐을 이용한 전기방사법으로 제조된 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유를 전계방사형 주사전자현미경(FE SEM)을 이용하여 관찰한 입자 형상의 저배율 및 고배율 사진을 나타내었다. 500배인 저배율로 관찰한 사진 (a)에서 나노 섬유는 균일하고 일정한 섬유상을 보여주며, 25,000배의 고배율로 관찰한 결과 (b)에서 섬유의 뭉침 현상이 없고 다공성 중공 구조 형태를 가지는 나노 섬유를 나타내었다.
- [0054] <실험예 4 : 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유의 투과전자현미경(TEM)을 이용한 미세구조 조사>
- [0055] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질의 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다. 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일실시예의 이축 노즐을 이용한 전기방사법으로 제조된 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 LiMnPO_4/C 나노 섬유를 투과전자현미경을 통해 관찰한 사진을 나타내었다. (a)를 통해 나노 섬유 안쪽이 비어있는 중공 구조임을 나타내었으며, 이의 절단면인 (c)를 통해 그 속이 비어있음을 나타내어, 상기 실시예 1로 제조된 섬유가 표면적이 넓은 다공성 중공 구조의 나노 섬유라는 것을 나타내었다.
- [0056] 이상에서 본 발명은 기재된 실시예를 참조하여 상세히 설명되었으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기에서 설명된 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 부가 및 변형이 가능할 것임은 당연한 것으로, 이와 같은 변형된 실시 형태들 역시 아래에 첨부한 특허청구범위에 의하여 정하여지는 본 발명의 보호 범위에 속하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

부호의 설명

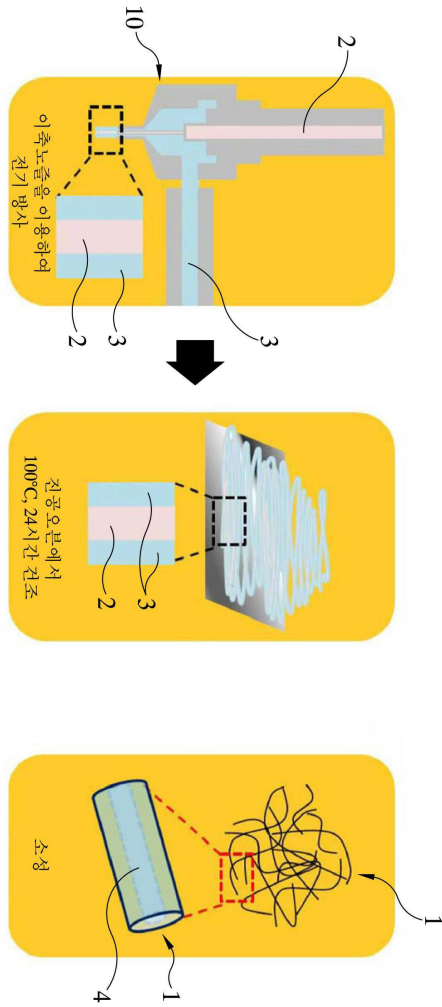
- [0057]
- 1: 다공성 중공구조의 나노섬유 형태를 갖는 리튬이차전지용 양극활물질
 - 2: 제1용액
 - 3: 제2용액
 - 4: 중공
 - 10: 이축노즐
 - 11: 외축노즐
 - 12: 내축노즐

도면

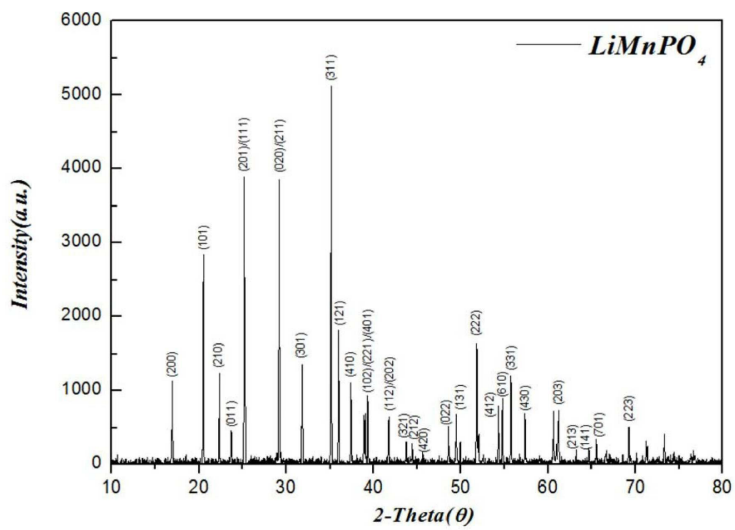
도면1



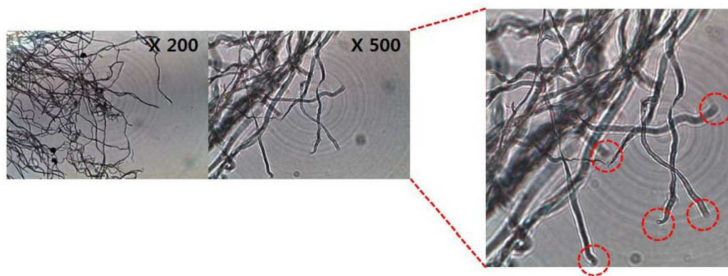
도면2



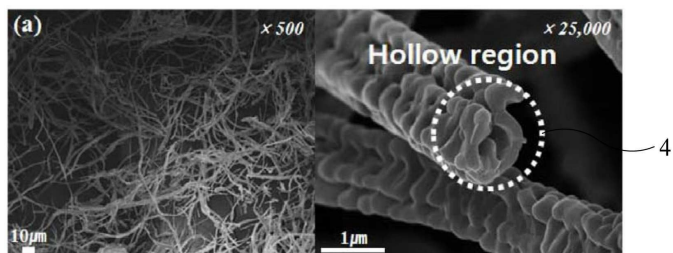
도면3



도면4



도면5



도면6

