



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월17일  
(11) 등록번호 10-1008899  
(24) 등록일자 2011년01월11일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0105015

(22) 출원일자 2008년10월24일

심사청구일자 2008년10월24일

(65) 공개번호 10-2010-0045875

(43) 공개일자 2010년05월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP2000058071 A

JP2001143713 A

JP2002260648 A

KR1020080098261 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

김일두

서울특별시 동작구 대방동 501번지 대림아파트  
107동 1305호

윤두영

경기도 성남시 수정구 창곡동 송파학사 207호

(74) 대리인

박장원

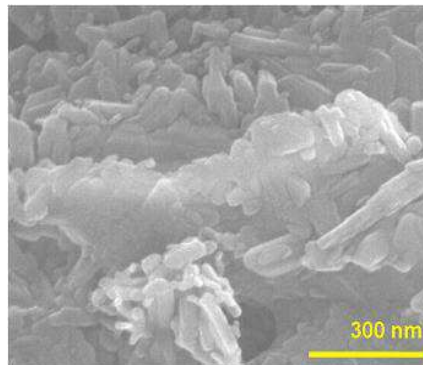
심사관 : 박진

(54) 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 구비한 이차전지용 양극 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 대전류로 충·방전 시에도 고출력 특성을 갖는 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 구비한 이차전지용 양극 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 양극 집전체 위에, 금속산화물 전구체와 고분자를 혼합한 용액을 전기장 하에서 방사하여 상기 금속산화물 전구체와 상기 고분자가 혼합된 복합섬유 웹을 형성하고; 상기 복합섬유 웹을 열 압착 또는 열 가압하며; 상기 열 압착 또는 열 가압된 복합섬유 웹을 열처리하여 상기 복합섬유 웹에서 상기 고분자를 제거함으로써 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도3



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

양극 집전체와;

상기 양극 집전체의 적어도 일면에 전기장이 인가된 상태에서의 방사에 의해 축적된 금속산화물 전구체-고분자의 복합섬유 웹이 열 압착 후 열처리되어 형성된 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공성 양극 활물질층은 상기 금속산화물 나노입자를 포함하는 납작한 벨트 형상의 나노섬유가 서로 뒤엉킨 웹 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자는, 평균 폭이 20~80 nm이고 평균 길이가 100~500 nm인 로드(rod) 형상 및 평균 크기가 2~100 nm인 라운드(round) 형상 중 적어도 한 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자는 전이금속을 포함하는 산화물 나노입자인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자는,

(1)  $V_2O_5$ ,  $CuV_2O_6$ ,  $NaMnO_2$ ,  $NaFeO_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  ( $0 \leq y \leq 0.85$ ),  $LiMn_2O_4$ ,  $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$  및  $LiFePO_4$ 로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합 상으로 이루어진 나노입자이거나, 혹은

(2)  $LiFePO_4$ ,  $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ ,  $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ ,  $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  ( $0 \leq y \leq 0.85$ ) 또는  $LiNi_{1-x}Ti_x/2Mg_x/2O_2$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ )로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 리튬 자리에,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  및  $W^{6+}$  이온으로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나가 1 at% 이하로 도핑된 나노입자이거나, 혹은

(3) 상기 (1)과 (2)가 혼합된 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 양극 집전체는 (1) 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸, 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 티타늄(Ti) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나의 재질이거나, 혹은 (2) ITO(Sn doped  $In_2O_3$ ) 또는 FTO(F doped  $SnO_2$ ) 재질이거나, 혹은 (3) Si 웨이퍼에 형성된 금속 재질인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

### 청구항 7

양극 집전체 위에, 금속산화물 전구체와 고분자를 혼합한 용액을 전기장 하에서 방사하여 상기 금속산화물 전구체와 상기 고분자가 혼합된 복합섬유 웹을 형성하고;

상기 복합섬유 웹을 열 압착 또는 열 가압하며;

상기 열 압착 또는 열 가압된 복합섬유 웹을 열처리하여 상기 복합섬유 웹에서 상기 고분자를 제거함으로써 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 금속산화물 전구체는 전이금속을 포함하는 전구체를 적어도 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 금속산화물 전구체는, Li, Cu, Ni, Mn, Co, Fe, P, Mg, Zr, Na, Ti, Nb, Al 및 W 이온으로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 이온을 함유하는 전구체를 1종 또는 2종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 상기 고분자는 폴리우레탄, 폴리에테르우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리메틸메스아크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리퍼퓨릴알콜(PPFA), 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 및 폴리아마이드로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 상기 방사는 전기방사(electro-spinning), 멜트블로운(melt-blown), 플래쉬방사(flash spinning) 또는 정전멜트블로운(electrostatic melt-blown)법에 의한 방사인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**청구항 12**

제7항에 있어서, 상기 열 압착 공정은, 상기 고분자의 유리전이온도 이상의 온도에서 0.1~10 MPa의 압력을 가하여 상기 복합섬유 웹 중의 고분자를 부분 또는 전체적으로 용융하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**청구항 13**

제7항에 있어서, 상기 열 가압 공정은, 상기 고분자의 유리전이온도 이상의 온도에서 가열하여 상기 고분자의 용융을 유도하거나, 혹은 상기 고분자의 유리전이온도 이상의 온도를 갖는 압축공기를 이용하여 가압하여 상기 고분자의 용융을 유도하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**청구항 14**

제7항에 있어서, 상기 열처리는 상기 금속산화물 전구체의 종류에 따라 400~800 °C의 온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 대전류로 충·방전 시에도 고출력 특성을 갖는 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 구비한 이차전지용 양극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 휴대용 송·수신기, 노트북, 캠코더, 디지털 카메라의 전원 및 각종 가전 제품의 전원 등으로 이차전지의 수요가 지속적으로 커지고 있다. 또한, 자동차 배기가스 배출로 인한 환경오염을 완화하고, 유한한 석유 자원

이용의 한계성을 극복하기 위해 전기자동차(EV; Electric Vehicle) 또는 하이브리드 전기자동차(HEV; Hybrid Electric Vehicle)를 이용하려는 노력도 꾸준히 진행 중인데, 이를 위해서는 대전류로 충전과 방전을 반복하여도 사이클 특성이 우수하고, 출력 밀도가 높은 환경 친화적인 전지가 요구가 된다.

- [0003] 일반적으로, 이차전지는 양극 활물질을 구비하는 양극과, 음극 활물질을 구비하는 음극과, 양극과 음극을 분리하는 분리막과, 두 전극 사이의 이온 전달을 가능하게 하는 전해질을 포함하여 구성된다.
- [0004] 리튬 이온의 반복적인 삽입과 탈리 반응을 이용하는 리튬이온 이차전지에서, 양극 활물질로는  $V_2O_5$ ,  $CuV_2O_6$ ,  $NaMnO_2$ ,  $NaFeO_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ ,  $LiFePO_4$  또는 리튬 자리에  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $W^{6+}$  이온이 1 at% 이하로 도핑된  $LiFePO_4$  등의 전이금속산화물이 이용되고, 고출력/고용량 특성을 개선시키기 위해 위에 열거한 양극 활물질을 복합물 형태로 이용하는 경우도 있다. 음극 활물질로는 Li, Si, Sn과 같은 금속재료,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ 와 같은 금속산화물, 리튬이 삽입된 카본(Lithium intercalating carbon) 등이 사용 가능하나, 일반적으로 카본 계열의 음극 활물질이 주로 사용되고 있다.
- [0005] 특히, EV, HEV용 전지로 사용되기 위해서는, 한번 충전으로 오랫동안 쓸 수 있고, 한번에 많은 전류를 낼 수 있는 고출력의 특성이 필수 불가결하다. 고속 방전효율(rate capability) 특성을 얻기 위해서는 전기전도도 특성이 우수한 양극 활물질 및 음극 활물질이 요구된다.
- [0006] 현재 양극 활물질로 사용되고 있는  $LiCoO_2$ 의 경우 가용 에너지 밀도가 140 mAh/g 정도로 낮은 용량을 보이고 있으며, 출력 또한 높은 전류밀도를 내기에는 다소 부족함이 있다. 이러한 용량의 한계를 극복하기 위해 이론용량 값이 278 mAh/g 정도에 이르는  $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ 가 제안되었다 [T. Ohzuke, Chemistry Letters, 642 (2001)]. 또한,  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ,  $LiNi_{1-x}Ti_x/2Mg_x/2O_2$  등에 대한 물질 연구도 활발히 수행되고 있다. 나아가, 상기 양극 활물질의 전기전도도 특성을 개선시켜 고출 특성을 얻기 위해, 다른 금속 양이온으로 치환하거나, 탄소, 금속, 또는 전도성 금속산화물 등을 상기 양극 활물질에 혼합하여 전도도를 개선시키는 연구들도 진행되고 있다.
- [0007] 이러한 양극 활물질을 제조하기 위해, 각 원소를 포함하는 전구체를 함께 혼합하고 고온 열처리 과정을 거치는 고상반응법, 공침법, 졸겔법, 수열합성법, 연소합성법(Combustion Method) 등이 현재 활발히 시도가 되고, 상용화되어 이용되고 있다.
- [0008] 그러나, 위에서 열거한 기존의 양극 활물질 제조 방법들은 복잡한 첨가 공정을 거쳐야 하고, 집전체와 양극 활물질 간의 접착성이 약하며, 대전류로 충·방전 시 출력 특성이 떨어지는 문제가 있다. 따라서, 박막에서 후막까지 다양한 두께에 걸쳐서 저가격과 대면적 공정을 동시에 달성하기 위해서는 바인더나 첨가제의 사용이 없는 보다 단순한 코팅 기술이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- [0009] 본 발명은 이러한 종래의 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은,
- [0010] (1) 양극 활물질층을 이루는 입자의 크기 조절뿐만 아니라 입자들간의 상호 네트워크가 잘 형성되도록 하여 우수한 전기적 콘택 구조를 가지며, 양극 활물질층의 비표면적 (반응 면적)을 크게 증대시켜 높은 에너지 밀도를 지니고, 대전류하에서의 고속 충·방전이 가능한 이차전지용 양극 및 그 제조 방법을 제공하고,
- [0011] (2) 집전체와 양극 활물질층 간의 접착성을 향상시켜 기계적, 열적, 전기적 안정성이 높은 이차전지용 양극 및 그 제조 방법을 제공하며,
- [0012] (3) 바인더나 첨가제 등의 첨가 없이 박막에서 후막까지 다양한 두께에 걸쳐서 저렴하면서 단순한 방법으로 다양한 면적 (특히, 대면적)의 전극을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다.

**과제 해결수단**

- [0013] 이러한 목적들을 달성하기 위하여,
- [0014] 본 발명은, 양극 집전체와; 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 전기장이 인가된 상태에서의 방사에 의해 축적된 금속산화물 전구체-고분자의 복합섬유 웹이 열 압착 후 열처리되어 형성된 금속산화물 나노입자를 포함하는 다

공성 양극 활물질층을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은, 양극 집전체 위에, 금속산화물 전구체와 고분자를 혼합한 용액을 전기장 하에서 방사하여 상기 금속산화물 전구체 (금속염 형태의 전구체)와 상기 고분자가 혼합된 복합섬유 웹을 형성하고; 상기 복합섬유 웹을 열 압착 또는 열 가압하며; 상기 열 압착 또는 열 가압된 복합섬유 웹을 열처리하여 상기 복합섬유 웹에서 상기 고분자를 제거함으로써 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극의 제조 방법을 제공한다.

**효 과**

[0016] 본 발명에 의해 제조된 양극 활물질층은 미세한 나노입자들간의 상호 네트워크가 잘 형성되어 있고 비표면적이 크게 증대되어 전지의 충·방전 효율이 크게 증대되고, 특히 고속 출력이 가능하도록 율 특성(Rate performance)이 크게 개선되어 고용량/고출력 전지에의 응용에 적합하다.

[0017] 또한, 열 압착 또는 열 가압 과정을 통해 집전체와 양극 활물질층 간의 접착성이 크게 향상되어 기계적, 열적, 전기적 안정성이 높은 이차전지를 구현할 수 있고, 방사 시간을 조절하여 양극 활물질층의 두께를 손쉽게 조절할 수 있다.

[0018] 또한, 금속염을 포함하는 전구체의 종류와 비율을 손쉽게 조절할 수 있어, 전기전도도를 개선시키기 위한 특정 원소의 도핑뿐만 아니라 다성분계의 복잡한 복합 전이금속산화물을 손쉽게 제조할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명에 의해 제조된 양극 활물질층을 구비하는 이차전지는 높은 초기 방전 용량 및 충전 용량을 지니게 되며, 특히 대전류로 충전 및 방전 시에도 고출력 특성을 얻을 수 있다. 이러한 양극 활물질층은 전동 공구 및 전기자동차 등에 탑재되는 중대형용 이차전지에의 적용이 가능하다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0020] 본 발명에 따른 이차전지용 양극은 양극 집전체와, 다공성 양극 활물질층을 포함하여 이루어진다.

[0021] 상기 양극 집전체는 (1) 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸, 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 티타늄(Ti) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나의 재질이거나, 혹은 (2) ITO(Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 FTO(F doped SnO<sub>2</sub>) 재질이거나, 혹은 (3) Si 웨이퍼에 형성된 금속 재질일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 상기 다공성 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 전기장이 인가된 상태에서의 방사에 의해 축적된 금속산화물 전구체-고분자의 복합섬유 웹이 열 압착 후 열처리되어 형성된 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진다.

[0023] 여기서, 상기 다공성 양극 활물질층은 상기 금속산화물 나노입자를 포함하는 납작한 벨트 형상의 나노섬유가 서로 뒤엉킨 웹 구조를 가질 수도 있고, 혹은 열 압착 및 열처리를 통해 나노섬유의 형태가 사라지고 나노입자들간의 상호 네트워크가 잘 형성된 구조를 가질 수도 있다.

[0024] 상기 금속산화물 나노입자는, 평균 폭이 20~80 nm이고 평균 길이가 100~500 nm인 로드(rod) 형상 및/또는 평균 크기가 2~100 nm인 라운드(round) 형상을 가질 수 있다.

[0025] 본 발명에 있어서, 상기 금속산화물 나노입자는 양극 활물질로 사용 가능한 것을 말하며, 전이금속산화물 나노입자, 복합 전이금속산화물 나노입자, 리튬 복합 전이금속산화물 나노입자 등과 같은 전이금속을 포함하는 산화물 나노입자를 예로서 들 수 있다. 이 경우, 상기 복합 전이금속산화물 나노입자에서 "복합 전이금속"이라 함은 전이금속과 전이금속이 복합된 경우뿐만 아니라, 전이금속과 비전이금속이 복합된 경우를 포함한다. 또한, 상기 리튬 복합 전이금속산화물 나노입자에서 "리튬 복합 전이금속"이라 함은 리튬과 전이금속이 복합된 경우를 의미한다.

[0026] 이러한 금속산화물 나노입자는, (1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaMnO<sub>2</sub>, NaFeO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ y ≤ 0.85), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> 및 LiFePO<sub>4</sub>로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합 상으로 이루어진 나노입자이거나, 혹은 (2) LiFePO<sub>4</sub>, Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ y ≤ 0.85) 또는 LiNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x/2</sub>Mg<sub>x/2</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.85)로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 리튬 자리에, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>,

Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup> 및 W<sup>6+</sup> 이온으로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나가 1 at% 이하로 도핑된 나노입자이거나, 혹은 (3) 상기 (1)과 (2)가 혼합된 것일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 양극 활물질 특성 (예컨대, 리튬 이차전지의 경우 Li/Li<sup>+</sup> 값이 2.4 V 이상인 것)을 가지는 금속산화물이면 특정 물질에 제약을 두지는 않는다.

[0027] 한편, 본 발명에 따른 이차전지용 양극의 제조 방법은 크게 (1) 방사 용액의 준비 단계, (2) 방사를 통한 금속산화물 전구체-고분자 복합섬유 웹의 제조 단계, (3) 열 압착 (열 가압을 포함함) 및 열처리를 통한 다공성 양극 활물질층의 제조 단계를 포함하여 이루어진다. 이하, 각 단계별로 상세히 설명하겠다.

[0028] **방사 용액의 준비**

[0029] 먼저, 방사를 위하여 양극 활물질로 사용될 수 있는 금속산화물 전구체와, 적당한 고분자와, 용매를 혼합한다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 금속산화물 전구체는 열처리를 거쳐 금속산화물의 형태를 가질 수 있는 전구체로서 양극 활물질로 사용 가능한 것을 의미한다. 예컨대, 상기 금속산화물 전구체는 전이금속을 포함하는 전구체를 적어도 1종 이상 포함할 수 있다.

[0031] 이러한 금속산화물 전구체로서, Li, Cu, Ni, Mn, Co, Fe, P, Mg, Zr, Na, Ti, Nb, Al, W 등의 이온을 함유하는 전구체들 중에서 선택된 1종의 전구체 또는 2종 이상의 전구체를 혼합하여 사용할 수 있다. 즉, 위에서 열거한 이온을 함유하는 전구체들 중에서 어느 하나를 선택하거나 혹은 2종 이상을 선택하고, 이를 고분자 용액과 혼합 후 방사한 다음, 고온 (예컨대, 400°C 이상) 열처리를 거쳐 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaMnO<sub>2</sub>, NaFeO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ y ≤ 0.85), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> 또는 리튬 자리에 Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>를 1 at% 이하로 도핑한 LiFePO<sub>4</sub>, Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ y ≤ 0.85), LiNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x/2</sub>Mg<sub>x/2</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.8) 등의 양극 활물질을 형성할 수 있는 것이면 특정 전구체에 제약을 두지는 않는다.

[0032] 상기 고분자는 용액의 점도를 증가시켜 방사 시 섬유상을 형성시키며, 또한 금속산화물 전구체와의 상용성에 의해 방사된 섬유의 구조를 제어하는 역할을 한다. 이러한 고분자로는 폴리우레탄, 폴리에테르우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리메틸메사크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리퍼플루오로알콜(PPFA), 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 및 폴리아마이드로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 전기방사법 등에 의해 초극세 섬유로 형성 가능한 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0033] 방사 용액의 제조 과정의 일례를 살펴보면, 먼저 바나듐산화물 전구체와 친화력이 우수한 폴리비닐아세테이트를 디메틸포름아미드, 아세톤, 데트라하이드로퓨란, 톨루엔 또는 이들의 혼합 용매에 용해시키고, 전기장 하에서의 방사에 의한 섬유 형성을 위해 적합한 점도를 형성하는 5~20 중량%의 고분자 용액을 제조한다. 폴리비닐아세테이트는 무게평균분자량이 500,000~1,500,000 g/mol인 고분자를 사용한다. 다음으로, 바나듐산화물 전구체를 폴리비닐아세테이트 고분자 용액에 대하여 1~60 중량%의 양으로 고분자 용액에 첨가하고, 촉매로서 아세트산을 바나듐산화물 전구체에 대하여 0.01~60 중량%의 양으로 첨가한 후, 상온에서 1~10시간 반응시킨 다음, 이를 방사 용액으로 사용한다. 필요 시에는 Cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB)를 넣고 수분간 교반해 준다. 여기서, CTAB는 전이금속산화물 전구체의 전하 특성을 조절해 줌으로써, 방사를 원활하게 해주는 첨가제 역할을 한다.

[0034] **방사를 통한 금속산화물 전구체-고분자 복합섬유 웹의 제조**

[0035] 다음으로, 양극 집전체 위에, 위에서 준비한 방사 용액을 전기장 하에서 방사하여 상기 금속산화물 전구체와 상기 고분자가 혼합된 복합섬유 웹을 형성한다.

[0036] 본 발명의 실시예에서는 상기 복합섬유 웹을 얻기 위한 방법으로 전기방사법을 이용하였으나, 본 발명의 내용은 이에 한정되지 않고, 멜트블로운(melt-blown), 플래쉬방사(flash spinning) 또는 정전멜트블로운

(electrostatic melt-blown)법에 의한 방사를 이용할 수도 있다.

[0037] 전기방사 장치는 방사 용액을 정량적으로 투입할 수 있는 정량펌프에 연결된 방사 노즐, 고전압 발생기, 방사된 복합섬유 웹을 형성시킬 전극 등으로 이루어진다. 접지된 금속판 (즉, 양극 집전체)을 음극으로 사용하고, 시간 당 토출 량이 조절되는 펌프가 부착된 방사 노즐을 양극으로 사용한다. 예컨대, 전압 10~30 kV를 인가하고 용액 토출 속도를 10~50  $\mu\text{l}$ /분으로 조절하여 섬유 두께가 50 nm~1000 nm인 초극세 복합섬유 웹을 제조할 수 있다. 초극세 복합섬유 웹 층이 0.5~100  $\mu\text{m}$ 의 두께로 집전체 위에 형성될 때까지 전기방사를 실시한다.

[0038] **열 압착 및 열처리를 통한 다공성 양극 활물질층의 제조**

[0039] 다음으로, 전기장 하에서의 방사를 통해 얻은 복합섬유 웹이 적층된 집전체를 열 압착한다. 열 압착은 상기 고분자의 유리전이온도 이상 (예컨대, 고분자로 폴리비닐아세테이트를 사용한 경우 60  $^{\circ}\text{C}$  이상)의 온도에서, 예컨대, 0.1~10 MPa의 압력을 가하여 1~10분 동안 실시할 수 있다. 이러한 열 압착의 압력, 온도 및 시간은 사용된 고분자의 종류 및 고분자의 유리전이온도 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 또는, 사용된 고분자의 유리전이온도 이상에서 용융시키는 것이 가능하면, 압착 공정 없이 열을 가하거나, 상기 고분자의 유리전이온도 이상의 뜨거운 압축공기를 이용하여 가압하는 것도 가능하다.

[0040] 이 열 압착 또는 열 가압 과정에서 방사 시 상 분리된 금속산화물 전구체와 고분자 간의 유동이 억제되고, 이후 열처리 과정을 거쳐 미세한 나노입자들의 네트워크로 형성된다. 압착 강도와 압착 시 집전체에 가해지는 온도에 따라서 나노섬유 (이하, '나노선'과 혼용됨)들의 네트워크가 남아 있을 수도 있고, 고분자의 완전한 용융과정을 거쳐서 미세한 나노입자들이 균일하게 분포되어 있는 네트워크의 형태를 가질 수도 있다.

[0041] 이렇게 열 압착 또는 열 가압 공정을 거침으로써, 상기 복합섬유 웹 내에 있는 고분자를 부분 또는 전체적으로 용융(melting)시키고, 집전체와의 접촉성을 향상시켜 주며, 열처리 후에 비표면적 및 단위 부피당 밀도가 크게 향상된 독특한 구조를 지닐 수 있게 되고, 이에 따라 고출력(high C-rate) 밀도를 가진 양극 활물질층을 얻을 수 있다. 열 압착 공정을 거치지 않는 금속산화물 나노입자는 열처리 후에 집전체에서 떨어지게 되어, 전지 특성을 평가하는 것이 불가능하다.

[0042] 이어서, 상기 열 압착 또는 열 가압된 복합섬유 웹을 열처리하여 상기 복합섬유 웹에서 상기 고분자를 제거함으로써 금속산화물 나노입자를 포함하는 다공성 양극 활물질층을 형성한다.

[0043] 예컨대, 상기 열 압착 또는 열 가압 처리 후 공기 중 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열처리하여 고분자를 분해시켜 제거하면, 금속산화물 나노섬유 네트워크 (이하, '웹'과 혼용됨)가 얻어진다. 열 압착 후의 열처리 온도와 시간은 사용된 금속산화물의 결정화 및 소성온도를 고려하여 결정한다. 열처리는 금속산화물 전구체의 종류에 따라 400~800  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 이루어질 수 있다. 또한, 저온 열처리 과정을 통해 비정질 구조를 가진 금속산화물 나노섬유 웹을 얻음으로써 사이클 특성을 개선시킬 수도 있다.

[0044] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.

[0045] [실시예 1] 바나듐산화물 전구체-폴리비닐아세테이트 복합섬유 웹 층의 열 압착 공정 및 후열처리 과정을 통해 바나듐산화물 나노섬유 네트워크 제조

[0046] 폴리비닐아세테이트 (Mw: 500,000) 1.5 g을 디메틸포름아마이드(DMF) 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액에, 바나듐 아세틸아세토네이트(Vanadium Acetylacetonate) 3 g을 넣어 교반하였다. 이때, 원활한 방사를 위해 아세트산 1 ml와 Cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) 0.003 g을 소량 첨가하였다.

[0047] 반응이 이루어진 프리커서를 실린지(Syringe)에 옮겨 담고 전기방사 장비에 장착한 후, 실린지 끝에 달린 팁과 집전체 사이에 전압을 걸어 바나듐산화물 전구체-폴리비닐아세테이트(PVAc) 복합섬유 웹 층을 얻었다. 여기서, 전압은 12 kV, flow rate는 30  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 총 토출 량은 500~10,000  $\mu\text{l}$ , 팁과 집전체 사이의 거리는 10 cm 정도였다. 도 1은 전기방사 후에 집전체 위에 얻어진 바나듐산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹 층의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 100~300 nm 크기의 나노선의 네트워크 구조가 집전체 위에 잘 형성되어 있음을 보여주고

있다.

- [0048] 도 1에서 보여지는 바나듐산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹 층을 400 °C 이상의 고온에서 직접 열처리를 하게 되는 경우, 크랙(crack)이 발생하거나 집전체와의 접착 특성이 나빠, 열처리 후에 기관에서 탈리되는 문제점이 발생하였다. 이는 집전체 기관과의 계면에서 복합섬유 웹 층 중의 일부만이 선 접촉을 하게 되어 열처리 후에 접착 강도가 낮아지기 때문이다. 이를 극복하기 위해서, 사용된 고분자의 유리전이온도 이상에서 도 1에서 보여지는 복합섬유 웹 층을 열 압착하여 부분적으로 또는 전체적으로 용융과정을 거친 후 열처리를 하였다. 도 2는 전기방사에 의해 바나듐산화물 전구체-고분자 복합섬유 웹 층이 적층된 집전체를 60 °C로 가열된 프레스에서 0.1 MPa의 압력으로 60초간 열 압착한 이후에 얻어진 주사전자현미경 사진이다. 이때, 집전체에 가해지는 온도와 압력 정도에 따라 고분자의 표면 구조가 바뀔 수 있었다. 또한, 사용되는 고분자에 따라 다른 열 압착 온도를 정할 수도 있었다. 열 압착 과정에서 일어나는 고분자(PVAc)의 전체적인 용융과정을 통해 바나듐산화물 전구체-PVAc 복합섬유들이 서로 연결된 구조를 도 2에서 볼 수 있다. 이때, 고분자의 용융과정에서 집전체 기관과 선 접촉이 아닌 면 접촉이 이루어지면서 열처리 후에 접착강도가 크게 증가하게 되는 것이다.
- [0049] 도 3은 열 압착 과정을 거쳐 400 °C에서 30분간 열처리를 한 후에 얻어진 바나듐산화물(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 본 실시예에서는 400 °C에서 열처리를 하였으나, 바나듐 산화물의 입자 크기를 조절하기 위해 400~800 °C의 온도 범위에서 열처리하는 것도 가능하다. 도 3에 따르면, 미세한 나노로드 형태의 바나듐산화물이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한, 도 4에서 보여지는 투과전자현미경(TEM)에서 나노로드 형태의 바나듐산화물의 형태를 잘 확인할 수 있다. 나노로드 또한 나노입자의 한 형태로 볼 수 있으며, 전기방사, 열압착, 열처리 후에 얻어진 나노입자에 있어서, 입자의 모양에 특정한 제약을 두지는 않는다. 예컨대, 둥근(round) 형태의 입자 및/또는 한쪽 방향으로 연신되어져 있는 로드 형태를 얻을 수 있다. 도 4의 (a)의 투과전자현미경 사진에서, 바나듐산화물 양극 활물질을 구성하는 입자는 평균 폭이 20~80 nm, 평균 길이가 100~500 nm의 범위인 나노로드 형태인 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (b)는 400 °C에서 열처리된 바나듐산화물 나노로드 네트워크가 부분 결정질과 비정질이 혼재되어 있는 구조를 가지고 있음을 보여준다.
- [0050] [실시예 2] 리튬코발트산화물 전구체-폴리비닐아세테이트 복합섬유 웹 층의 열 압착 공정 및 후열처리 과정을 통해 리튬코발트산화물 나노입자 네트워크 제조
- [0051] 폴리비닐아세테이트 (Mw: 500,000) 1.5 g을 디메틸포름아마이드(DMF) 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액에, 리튬클로라이드(Lithium Chloride) 0.39 g과 코발트아세테이트(Cobalt Acetate) 1.61 g을 함께 넣어 교반하였다. 이때, 원활한 방사를 위해 아세트산 1 ml와 Cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) 0.002~0.004 g을 소량 첨가하였다.
- [0052] 반응이 이루어진 프리커서를 실린지에 옮겨 담고 전기방사 장비에 장착한 후, 실린지 끝에 달린 팁과 집전체 사이에 전압을 걸어 리튬코발트산화물 전구체-폴리비닐아세테이트 복합섬유 웹 층을 얻었다. 여기서, 전압은 12 kV, flow rate는 30 μl/min, 총 토출량은 500~10,000 μl, 팁과 집전체 사이의 거리는 10 cm 정도였다. 도 5는 리튬코발트산화물 전구체-PVAc 복합섬유가 집전체 위에 방사되고 난 후의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 300~700 nm 크기의 나노섬유가 집전체 위에 네트워크 형태로 잘 형성되어 있음을 보여주고 있다.
- [0053] 리튬코발트산화물 전구체-PVAc 복합 섬유를 열 압착 과정 없이 450 °C 이상의 고온에서 열처리를 하게 되는 경우, 크랙(crack)이 발생하거나 집전체와의 접착 특성이 나빠, 열처리 후에 기관에서 탈리되는 문제점이 발생하였다. 이를 극복하기 위해, 사용된 고분자의 유리전이온도 이상에서 열 압착 과정을 거친 후 열처리를 하였다. 도 6은 전기방사에 의해 리튬코발트산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹 층이 적층된 집전체를 60 °C로 가열된 프레스에서 0.1 MPa의 압력으로 60초간 열 압착한 이후의 주사전자현미경 사진을 보여준다. 이때, 집전체에 가해지는 온도와 압력 정도에 따라 고분자의 표면 구조가 바뀔 수 있었다. 또한, 사용되는 고분자에 따라 다른 열 압착 온도를 정할 수도 있었다. 열 압착 과정에서 일어나는 고분자(PVAc)의 전체적인 용융과정을 통해 리튬코발트산화물 전구체-PVAc 복합섬유들이 서로 연결된 구조를 도 6에서 볼 수 있다.
- [0054] 도 7은 열 압착 과정을 거쳐 450 °C에서 30분간 열처리를 한 후에 얻어진 리튬코발트산화물(LiCoO<sub>2</sub>)의 주사전자현미경 사진(x 30,000)을 보여주고 있다. 본 실시예에서는 450 °C에서 열처리를 하였으나, 리튬코발트산화물의 입자 크기를 조절하기 위해 400~800 °C의 온도 범위에서 열처리하는 것도 가능하다. 도 8은 도 7을 확대한 주사전자현미경 사진(x 100,000)으로, 미세한 나노입자 형태의 리튬코발트산화물이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 특히, 열 압착 과정을 60 °C보다 낮은 온도에서 0.1 MPa 이하로 30초 미만으로 하는 경우, 도 5에서 관찰된 나



나노선들의 네트워크가 어느 정도 유지되면서, 각각의 나노선들이 압착 과정에서 눌러 벨트화되고, 각각의 나노벨트들은 미세한 리튬코발트산화물 나노입자들로 구성되어 네트워크를 형성함을 알 수 있다. 따라서, 전이금속과 리튬이 복합된 산화물의 네트워크는 기본적으로는 나노입자들의 네트워크이면서, 나노선들의 네트워크가 될 수도 있다 (이는 전이금속만의 산화물 네트워크, 전이금속과 전이금속이 복합된 산화물의 네트워크, 전이금속과 비전이금속이 복합된 산화물의 네트워크도 마찬가지이다).

[0055]

[실시예 3] LiFePO<sub>4</sub> 전구체-폴리비닐아세테이트 복합섬유 웹 층의 열 압착 공정 및 후열처리 과정을 통해 LiFePO<sub>4</sub> 나노입자 네트워크 제조

[0057] 폴리비닐아세테이트 (Mw: 500,000) 1.5 g을 디메틸포름아마이드(DMF) 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액에, 리튬클로라이드(Lithium Chloride, mw 42.39) 0.28 g과 철(III)클로라이드(iron(III) chloride, mw 162.21) 1.04 g, 그리고 트리페닐포스파인(Triphenylphosphine, mw 262.29) 1.68 g을 함께 넣어 교반하였다. 이때, 원활한 방사를 위해 Cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) 0.002 g을 소량 첨가하였다.

[0058] 반응이 이루어진 프리커서를 실린지에 옮겨 담고 전기방사 장비에 장착한 후, 실린지 끝에 달린 팁과 집전체 사이에 전압을 걸어 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유 웹 층을 얻었다. 여기서, 전압은 12 kV, flow rate는 30  $\mu$ l/min, 총 토출량은 500~10,000  $\mu$ l, 팁과 집전체 사이의 거리는 10 cm 정도였다. 도 9는 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유가 집전체 위에 방사되고 난 후의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 200~600 nm 크기의 복합섬유가 나노선의 네트워크 구조를 이루면서 잘 형성되어 있음을 보여주고 있다.

[0059] 집전체와 복합섬유 웹 층의 접착 강도를 증진시키기 위해 열 압착 과정을 실시하였다. 도 10은 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유가 방사되어 적층된 집전체를 60 °C로 가열된 프레스에서 0.1 MPa의 압력으로 60초간 열 압착한 이후의 주사전자현미경 사진이다. 이때, 집전체에 가해지는 온도와 압력 정도에 따라 고분자의 표면 구조가 바뀔 수 있었다. 또한, 사용되는 고분자에 따라 다른 열 압착 온도를 정할 수도 있었다. 열 압착 과정에서 일어나는 고분자(PVAc)의 전체적인 용융과정을 통해 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유들이 서로 연결된 구조를 도 10에서 볼 수 있다.

[0060] 도 11은 열압착 과정을 거쳐 450 °C에서 30분간 열처리를 한 후에 얻어진 LiFePO<sub>4</sub>의 주사전자현미경 사진(x 80,000)을 보여주고 있다. 450 °C에서 열처리된 경우 충분한 입자 성장이 이루어지지 않아서 15 nm 미만의 초미세한 나노입자들로 구성된 네트워크 형상을 가지게 된다. 이에 비해, 도 12에서는 열 압착 과정을 거쳐 600 °C에서 30분간 열처리된 LiFePO<sub>4</sub>의 주사전자현미경 사진(x 50,000)을 보여주고 있다. 도 12에서는 50 nm 크기의 나노입자들로 구성된 LiFePO<sub>4</sub>의 네트워크가 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 열 압착 및 열처리 조건의 변화에 따라 원하는 형태의 표면 구조를 가지는 양극활물질 네트워크를 제조하는 것이 가능하다.

[0061] [실험결과 1] 바나듐산화물 나노입자 네트워크를 양극 활물질로 이용한 리튬 이차전지의 특성 평가

[0062] 실시예 1에 따라 집전체(스테인리스 스틸) 기관 위에 형성된 바나듐산화물 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 나노입자(나노로드) 네트워크의 양극 활물질 특성을 확인하기 위해, 다음과 같이 코인 셀(CR2032-type coin cell) 구조를 제조하였다. 셀의 구성에 있어서, 전해질로는 1 M의 LiPF<sub>6</sub>가 용해된 EC/DEC (1/1 volume%) 용액을 사용하였다. 그리고, 기준 전극(상대 전극)으로 사용할 음극은 순도 99.99%의 금속 리튬 호일(Foote Mineral Co.)을 사용하고, 작동 전극으로 실시예 1을 통해 얻어진 바나듐산화물 나노로드 네트워크 박층을 사용하였다. 음극과 양극 사이에 전기적인 단락을 막아줄 분리막으로는 폴리프로필렌 필름(Celgard Inc.)을 사용하였으며, 이와 같은 셀의 제작은 VAC사의 글러브 박스 내에서 아르곤(Ar) 분위기를 만든 후 시행하였다.

[0063] 여기서, 사용된 충·방전 실험 장치는 WonATech 사의 WBCS3000 모델로서, 16개의 보드를 첨가하여 16 채널로 측정이 가능하도록 한 MPS (Multi Potentiostat System)로 정전류 하에서 전압의 변화를 살펴보았다. 충·방전 시 사용된 전류밀도의 세기는 각 물질의 이론용량을 계산하여 0.5 C-rate과 2 C rate 기준으로 하였다. 바나듐산화물 나노로드 네트워크 박층의 양극 활물질의 경우 cut off 전압은 2.4 V~3.8 V이었다.

[0064] 도 13은 전기방사 후에 60 °C에서 30초간 0.1 MPa의 압력으로 열 압착을 거쳐 400 °C에서 열처리된 다공성 바나

흡산화물 나노로드 네트워크를 양극 활물질로 이용한 경우의 사이클 수에 대한 방전용량의 변화를 0.5 C에서 측정된 결과를 보여준다. 400 mAh/g 의 높은 용량 값이 50 사이클까지 관찰되는 특성을 보여주고 있다. C-rate은 용량을 1시간 만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의가 된다. 따라서, C-rate이 높을수록 순간적으로 출력할 수 있는 최대 전류의 크기가 높다고 할 수 있다. 이는 순간적으로 고출력이 요구되는 전자 및 기계 장치의 전력 공급으로 아주 중요한 요소가 된다.

[0065] 이러한 바나듐산화물 나노로드 네트워크의 고율 특성을 확인하기 위해 2C rate에서 충방전 특성을 평가하였다. 도 14는 상기 실시예 1을 거쳐 얻어진 다공성 바나듐산화물 나노로드 네트워크를 양극 활물질로 이용하여 2 C에서 측정된 충방전 특성 결과를 보여준다. C-rate이 높아짐에 따라 방전용량이 다소 감소함을 알 수 있다. 그러나, 50 사이클 이후에도 뚜렷한 용량의 감소없이 300 mAh/g 이상의 고용량을 유지하는 특성은 주목할 만하다. 이를 통해서 고용량뿐만 아니라 고출력 이차전지의 양극 활물질로 활용하는 것이 가능하다.

[0066] 이상, 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0067] 도 1은 집전체 위에 전기방사된 바나듐산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.

[0068] 도 2는 집전체 위에 전기방사된 바나듐산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹을 열 압착한 이후의 주사전자현미경 사진이다.

[0069] 도 3은 집전체 위에 전기방사된 바나듐산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹을 열 압착 후 400 °C에서 열처리한 다음 관찰된 주사전자현미경 사진이다.

[0070] 도 4은 집전체 위에 전기방사 후에 열 압착과 열처리를 거쳐 얻어진 바나듐산화물의 투과전자현미경 사진들이다.

[0071] 도 5는 집전체 위에 전기방사된 리튬코발트산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.

[0072] 도 6은 집전체 위에 전기방사된 리튬코발트산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹을 열 압착한 이후의 주사전자현미경 사진이다.

[0073] 도 7은 집전체 위에 전기방사된 리튬코발트산화물 전구체-PVAc 복합섬유 웹을 열 압착 후 450 °C에서 열처리한 다음 관찰된 주사전자현미경 사진이다.

[0074] 도 8은 도 7의 확대된 주사전자현미경 사진이다.

[0075] 도 9는 집전체 위에 전기방사된 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유 웹의 주사전자현미경 사진이다.

[0076] 도 10은 집전체 위에 전기방사된 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유 웹을 열 압착한 이후의 주사전자현미경 사진이다.

[0077] 도 11은 집전체 위에 전기방사된 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유 웹을 열 압착 후 450 °C에서 열처리한 다음 관찰된 주사전자현미경 사진이다.

[0078] 도 12은 집전체 위에 전기방사된 LiFePO<sub>4</sub> 전구체-PVAc 복합섬유 웹을 열 압착 후 600 °C에서 열처리한 다음 관찰된 주사전자현미경 사진이다.

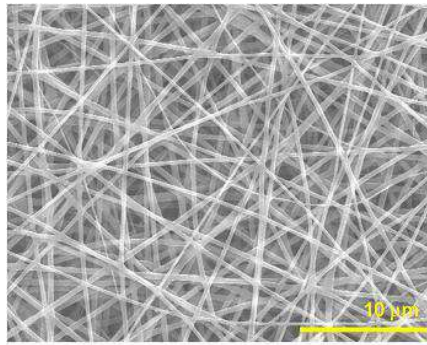
[0079] 도 13은 본 발명의 실시예 1을 거쳐 제조된 바나듐산화물 나노로드 네트워크를 양극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 0.5 C에서 측정된 결과를 보여준다.

[0080] 도 14는 본 발명의 실시예 1을 거쳐 제조된 바나듐산화물 나노로드 네트워크를 양극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 2 C에서 측정된 결과를 보여준다.

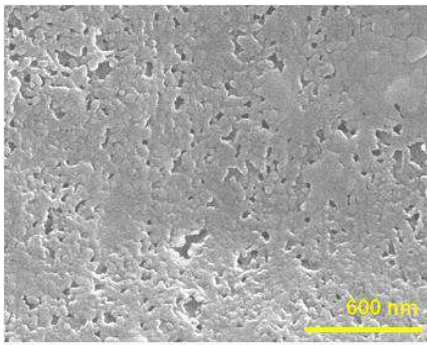
[0081] 도 15는 본 발명의 실시예 1을 거쳐 제조된 바나듐산화물 나노로드 네트워크를 양극 활물질로 이용한 경우의 사이클 수에 따른 방전용량 특성 결과를 보여준다.

도면

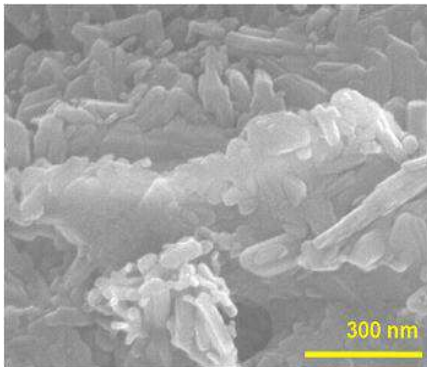
도면1



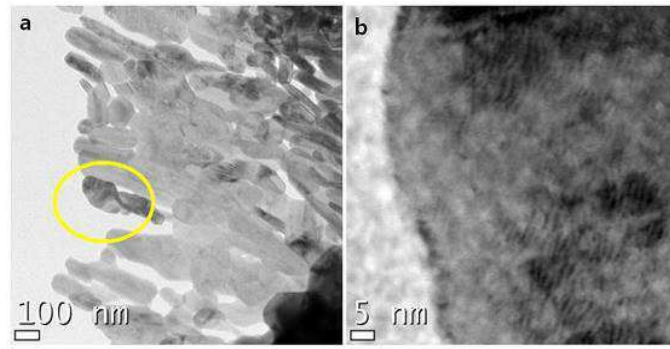
도면2



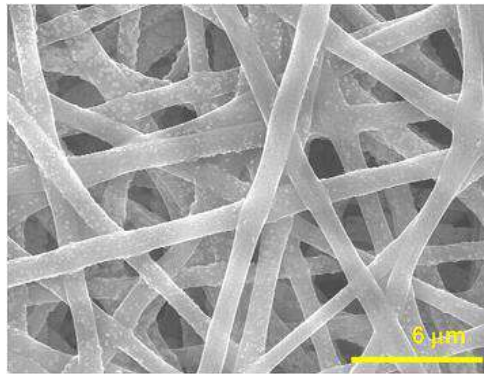
도면3



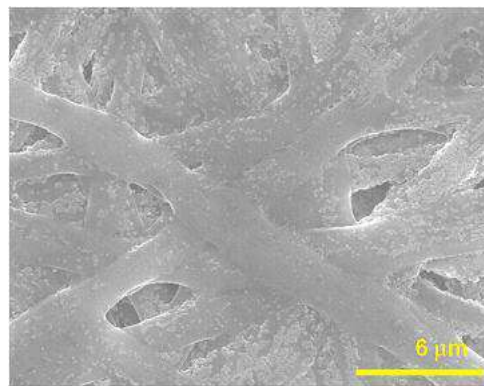
도면4



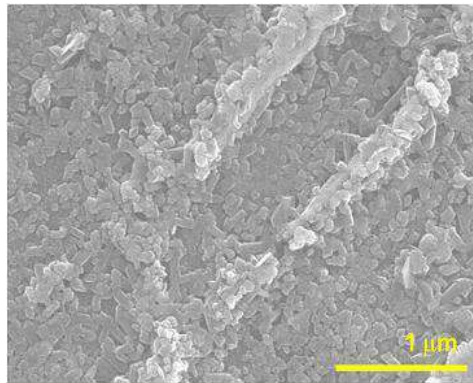
도면5



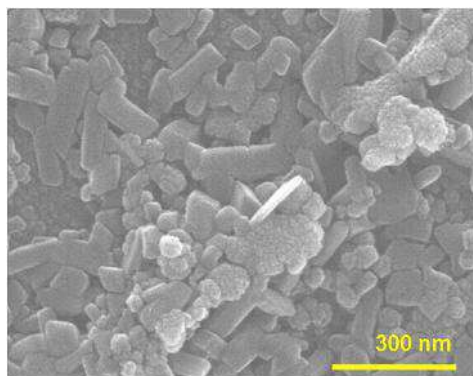
도면6



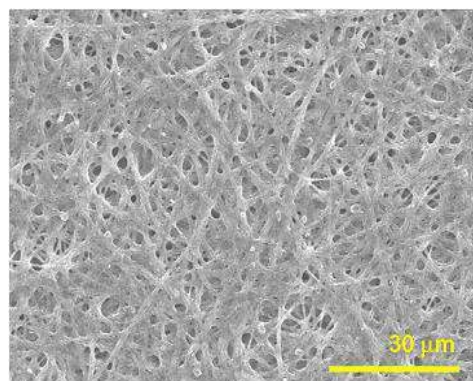
도면7



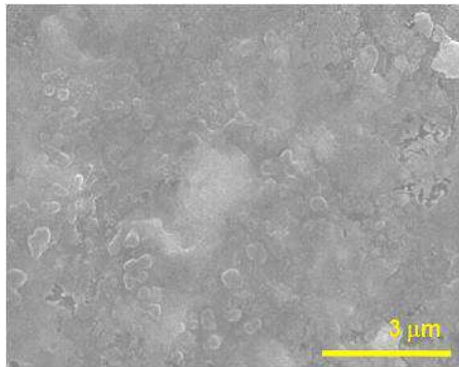
도면8



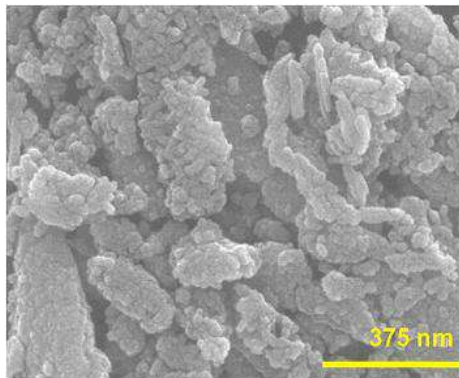
도면9



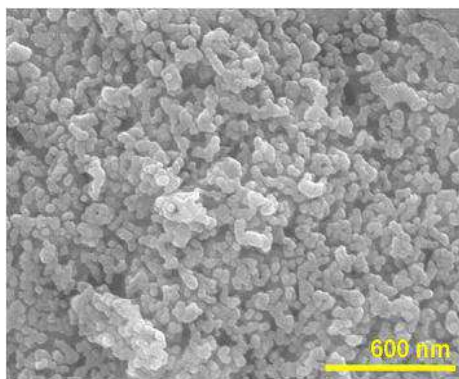
도면10



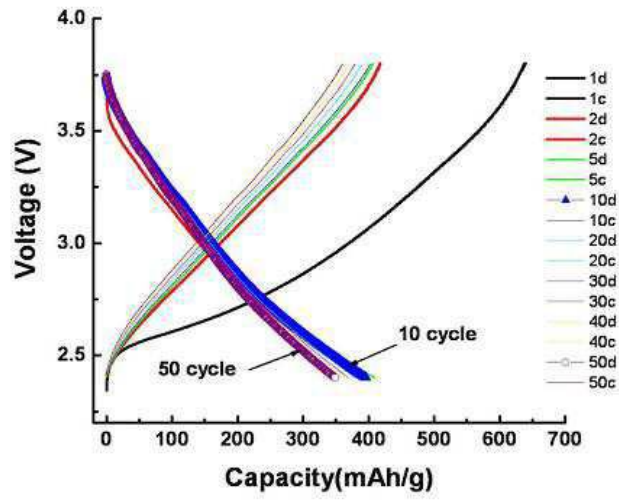
도면11



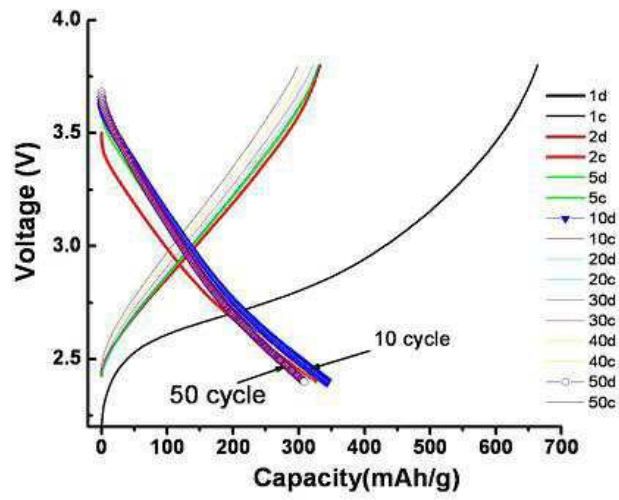
도면12



도면13



도면14



도면15

