(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0136959
(43) 공개일자 2015년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0064750
(22) 출원일자 2014년05월28일
심사청구일자 2014년05월28일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
오은석
울산광역시 남구 대학로 164, 101동 601호 (무거동, 웰츠타워)
정재훈
경상남도 창원시 진해구 풍호로3번길 14, 104동 1101호 (풍호동, 경동윈츠빌아파트)
(74) 대리인
김종선, 이형석

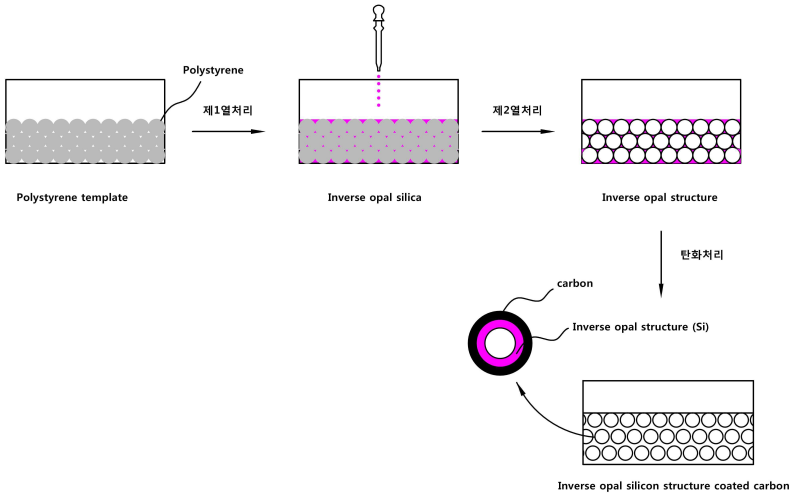
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **역 오팔 구조체의 제조방법, 이를 이용한 음극 활물질, 및 이를 이용한 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 역 오팔 구조체의 제조방법, 이를 이용한 음극 활물질, 및 이를 이용한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 역 오팔 구조체는 금속 파우더를 포함하여 제조하고, 이를 음극 활물질로 사용함으로써, 전지의 성능을 향상시켜 사이클 특성이 우수한 이차전지를 제공한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711002049
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 그린에너지 저장용 리튬이차전지의 친환경 수분산 바인더 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2013.09.30 ~ 2015.09.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

제 1 유기용매에 고분자 나노입자를 분산시킨 후, 상기 제 1 유기용매를 제거하여 주형(template)을 제조하는 단계;

상기 고분자 나노입자로 형성된 주형을 혼합용액으로 도포하고 제 1 열처리하여 역 오팔 구조체의 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 역 오팔 구조체의 전구체를 환원시키는 단계;

를 포함하는 역 오팔 구조체 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 역 오팔 구조체의 전구체를 환원시키는 단계는,

상기 역 오팔 구조체의 전구체에 금속 파우더를 적용하고, 제 2 열처리하는 역 오팔 구조체 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 역 오팔 구조체의 전구체와 금속 파우더는 0.5 : 1.5 내지 1.5 : 0.5 의 부피비로 혼합하는 역 오팔 구조체 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 금속 파우더는 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 세슘(Cs), 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 역 오팔 실리콘 구조체 제조방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 열처리는 450 내지 650℃에서 4 내지 6 시간 동안 수행하고,

상기 제 2 열처리는 600 내지 1500℃에서 10 내지 14 시간 동안 수행하는 역 오팔 구조체 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 혼합용액은 제 2 유기용매, 산 촉매, 및 실리카 전구체를 포함하는 역 오팔 구조체 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 산 촉매는 질산, 황산, 염산, 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 역 오팔 실리콘 구조체 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 유기용매, 및 상기 제 2 유기용매는,

알코올(alcohol)류, 글리콜(glycol)류, 에테르(ether)류, 에스테르(ester)류, 케톤(Ketone)류, 및 포름산(Formic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 역 오팔 실리콘 구조체 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 나노입자는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 및 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 역 오팔 실리콘 구조체 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 역 오팔 구조체의 전구체는 역 오팔 실리카인 역 오팔 구조체 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 역 오팔 구조체는 역 오팔 실리콘 구조체인 역 오팔 구조체 제조방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는 역 오팔 실리콘 구조체.

청구항 13

역 오팔 실리카를 이용하여 역 오팔 실리콘 구조체를 제조하는 단계;

상기 역 오팔 실리콘 구조체를 제 3 유기용매에 분산시키는 단계;

상기 역 오팔 실리콘 구조체가 분산된 제 3 유기 용매에, 유화제를 넣어 교반하는 단계; 및

상기 교반 후 소성하여 탄화시키는 단계;

를 포함하고,

상기 역 오팔 실리콘 구조체는,

상기 역 오팔 실리카에 금속 파우더를 적용하고, 제 2 열처리를 포함하는 음극 활물질 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 역 오팔 실리카는,

제 4 유기용매에 고분자 나노입자를 분산시킨 후, 상기 제 4 유기용매를 제거하여 주형(template)을 제조하는 단계; 및

상기 고분자 나노입자로 형성된 주형을 혼합용액으로 도포하고 제 1 열처리하는 단계;

를 포함하여 제조되는 것인 음극 활물질 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 제 3 유기용매, 및 상기 제 4 유기용매는,

알코올(alcohol)류, 글리콜(glycol)류, 에테르(ether)류, 에스테르(ester)류, 케톤(Ketone)류, 및 포름산

(Formic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 음극 활물질 제조방법.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 의해 제조된 음극 활물질.

청구항 17

제 16 항에 따른 상기 음극 활물질을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 역 오팔 구조체의 제조방법, 이를 이용한 음극 활물질, 및 이를 이용한 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 3차원 광자 결정 구조는 일반적으로 유전 상수 및 굴절률이 규칙적으로 배열되어 있는 형태로, 주기적으로 배열된 공간적 구조의 길이가 대략 가시광선의 파장에 상응할 경우 시야의 각도에 따른 여러가지 색의 구현이 가능해진다. 이러한 현상을 갖는 대표적인 물질로 천연 보석인 오팔이 있다.

[0003] 인공적으로 3차원의 오팔 구조물을 제조하고 그것을 주형으로 역 구조물을 제조하는 방법은 다양하다. 구체적으로, 오팔 주형에 따라서 역 오팔을 제조하는 방법이 정해지는 바, 콜로이드 결정 형태의 주형 위에 얻고자 하는 역 오팔의 전구체를 졸-겔 화학법(sol-gel chemistry), 염 침전법(salt precipitation), 화학적 전환 방법(chemical conversion), CVD(Chemical Vapor deposition), 나노크리스탈 증착법(nanocrystal deposition) 등과 같은 방법으로 반응시킨다.

[0004] 이와 같은 기존에 사용되고 있는 여러 방법 중 특히 액체 상에서 공정이 진행되는 방법에는 몇 가지 단점들이 있다. 합성과 숙성 등의 과정을 포함하여 여러 단계에 걸쳐 이루어지기 때문에 오랜 시간을 소모해야하며, 다량의 오염된 폐수를 부가적으로 발생시킨다.

[0005] 또한, 액상에서 반응이 이루어지므로 건조공정을 거치면서 많은 에너지를 필요로 하며, 여러모로 환경 친화적이지 않은 요소들이 포함되어 있다.

[0006] 더욱이, CVD를 이용하여 역 오팔 실리콘 구조체를 제조할 경우(Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1999-2010) 복잡한 제조 공정을 수행해야하는 등 그 사용에 제한이 따른다.

[0007] 따라서, 제조 공정이 용이하면서 환경 친화적인 역 오팔 구조체 개발에 대한 필요성이 높은 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1999-2010

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로, 역 오팔 구조체의 전구체에 금속 파우더를 적용하여 역 오팔 구조체를 제조하고 이를 음극 활물질로 사용함으로써, 용량과 사이클 특성이 우수한 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 역 오팔 구조체는,

[0011] 제 1 유기용매에 고분자 나노입자를 분산시킨 후, 상기 제 1 유기용매를 제거하여 주형(template)을 제조하는

단계; 상기 고분자 나노입자로 형성된 주형을 혼합용액으로 도포하고 제 1 열처리하여 역 오팔 구조체의 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 역 오팔 구조체의 전구체를 환원시키는 단계;를 포함한다.

[0012] 상기 역 오팔 구조체의 전구체를 환원시키는 단계는, 상기 역 오팔 구조체의 전구체에 금속 파우더를 적용하고, 제 2 열처리하고, 상기 역 오팔 구조체의 전구체와 금속 파우더는 0.5 : 1.5 내지 1.5 : 0.5 의 부피비로 혼합할 수 있다.

[0013] 상기 금속 파우더는 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 세슘(Cs), 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0014] 상기 제 1 열처리는 450 내지 650℃에서 4 내지 6 시간 동안 수행하고, 상기 제 2 열처리는 600 내지 1500℃에서 10 내지 14 시간 동안 수행할 수 있다.

[0015] 상기 혼합용액은 제 2 유기용매, 산 촉매, 및 실리카 전구체를 포함하며, 상기 산 촉매는 질산, 황산, 염산, 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0016] 상기 제 1 유기용매, 및 상기 제 2 유기용매는 알코올(alcohol)류, 글리콜(glycol)류, 에테르(ether)류, 에스테르(ester)류, 케톤(Ketone)류, 및 포름산 (Formic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 고분자 나노입자는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0018] 상기 역 오팔 구조체의 전구체는 역 오팔 실리카일 수 있으며, 상기 역 오팔 구조체는 역 오팔 실리콘 구조체일 수 있다.

[0019] 본 발명의 두 번째 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 음극 활물질 제조방법은,

[0020] 역 오팔 실리카를 이용하여 역 오팔 실리콘 구조체를 제조하는 단계; 상기 역 오팔 실리콘 구조체를 제 3 유기용매에 분산시키는 단계; 상기 역 오팔 실리콘 구조체가 분산된 제 3 유기 용매에, 유화제를 넣어 교반하는 단계; 및 상기 교반 후 소성하여 탄화시키는 단계;를 포함하고, 상기 역 오팔 실리콘 구조체는 상기 역 오팔 실리카에 금속 파우더를 적용하고, 제 2 열처리를 포함하여 제조될 수 있다.

[0021] 상기 역 오팔 실리카는, 제 4 유기용매에 고분자 나노입자를 분산시킨 후, 상기 제 4 유기용매를 제거하여 주형(template)을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 나노입자로 형성된 주형을 혼합용액으로 도포하고 제 1 열처리하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

[0022] 상기 제 3 유기용매, 및 상기 제 4 유기용매는, 알코올(alcohol)류, 글리콜(glycol)류, 에테르(ether)류, 에스테르(ester)류, 케톤(Ketone)류, 및 포름산 (Formic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 음극 활물질을 포함하는 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 나노미터 크기의 중공을 갖는 역 오팔 구조체를 간단한 공정을 이용하여 형성할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따라 제조된 역 오팔 구조체를 탄화시켜 음극 활물질로 사용할 경우, 전하 이동 저항이 감소하여 Li^+ 이온의 삽입 및 탈리가 향상된다. 따라서, 본 발명에 따라 제조되는 탄소로 코팅된 역 오팔 구조체는 우수한 사이클 특성을 가지며, 이에 전지의 성능이 향상될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 공정도이다;

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 역 오팔 실리콘 구조체, 및 비교예 1의 SEM 사진이다;

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 역 오팔 실리콘 구조체의 TEM 사진이다;

도 4는 실험예 1에 따른 전극의 Cyclic Voltammogram 그래프이다;

도 5는 본 발명의 실험예 2에 따른 C-rate에 의한 용량특성도 평가 결과이다;

도 6은 비교예 2에 따른 C-rate에 의한 용량특성도 평가 결과이다; 및

도 7은 본 발명의 실험예 2에 따른 전극의 Nyquist plot이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서는 실시예 등을 참조하여 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0028] 따라서, 본 발명은 역 오팔 구조체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0029] 하나의 바람직한 예에서, 제 1 유기용매에 고분자 나노입자를 분산시킨 후, 상기 제 1 유기용매를 제거하여 주형(template)을 제조하는 단계; 상기 고분자 나노입자로 형성된 주형을 혼합용액으로 도포하고 제 1 열처리하여 역 오팔 구조체의 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 역 오팔 구조체의 전구체를 환원시키는 단계;를 포함하는 방법으로 역 오팔 구조체를 제조할 수 있다.

[0030] 이와 같이, 본 발명에 따라 제조되는 역 오팔 구조체는, 종래와 같이, CVD를 사용하는 공정을 생략할 수 있으므로, 보다 신속하게 역 오팔 구조체를 생성시킬 수 있다.

[0031] 한편, 본 발명에서 사용되는 '제 1 유기용매', '제 2 유기용매', '제 3 유기용매', 및 '제 4 유기용매'는 고체, 기체, 액체를 녹일 수 있는 액체 유기 화합물을 의미한다. '제 1 유기용매', '제 2 유기용매', '제 3 유기용매', 및 '제 4 유기용매'는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 알코올(alcohol)류, 글리콜(glycol)류, 에테르(ether)류, 에스테르(ester)류, 케톤(ketone)류, 및 포름산(Formic acid)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 용매를 사용할 수 있다.

[0032] 본 발명을 수행하기 위해서는, 우선 제 1 유기용매에 고분자 나노입자를 20분 내지 50분 동안 분산시킬 수 있다.

[0033] 상기 고분자 나노입자는 당업계에 공지된 어떠한 고분자도 사용될 수 있으며, 예를 들어, 고분자 나노입자는 폴리스티렌(Polystyrene), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymetacrylate), 폴리페닐메타크릴레이트(Polymethacrylate), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리알파메틸스티렌(Poly(α-methylstyrene)), 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트)(poly(1-methylcyclohexylmetacrylate)), 폴리시클로헥실메타크릴레이트(polycyclohexylmetacrylate), 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트)(poly-(1-phenylcyclohexylmetacrylate), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트)(poly(1-phenylethylmetacrylate), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트(polyfurfurylmetacrylate), 및 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트)(poly(1,2-,diphenylethylmetacrylate))으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트이며, 가장 바람직하게는 폴리스티렌일 수 있다.

[0034] 상기 제 1 유기용매는 용해 및 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 용매 또는 분산매를 용이하게 제거할 수 있는 것이라면, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0035] 상기 제 1 유기용매에 고분자 나노입자를 분산시킨 후, 상기 제 1 유기용매를 제거하기 위해 페이퍼필터(paper filter)를 이용하여, 주형(template)를 제조할 수 있다.

[0036] 상기 고분자 나노입자로 형성된 주형을 혼합용액으로 도포하고 제 1 열처리를 통해 역 오팔 구조체의 전구체를 제조할 수 있다.

[0037] 상기 역 오팔 구조체의 전구체를 생성하기 위해, 전술한 바와 같이, 혼합용액으로 주형을 도포하는 바, 상기 혼합용액은 제 2 유기용매, 산 촉매, 및 실리카 전구체를 포함하여 제조될 수 있다.

[0038] 상기 실리카의 전구체는 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 테트라메틸오소실리케이트(tetramethyl orthosilicate, TMOS), 소듐 실리케이트(sodium silicate), 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane, TMS), 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TES)에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며,

바람직하게는 TEOS를 사용할 수 있다.

[0039] 상기 제 2 유기용매는, 전술한 바와 같이, 고체, 기체, 액체를 녹일 수 있는 액체 유기 화합물이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 산 촉매는 강산이 바람직하며, 예를 들어, 질산, 황산, 염산, 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0040] 하나의 바람직한 예로서, 상기 혼합용액은 TEOS, 메탄올, 및 염산을 포함할 수 있는 바, TEOS : 메탄올 : 염산의 혼합비율은 부피비 10 : 5: 1로 혼합될 수 있다. 상기 혼합비를 벗어날 경우에는 TEOS, 메탄올, 염산의 물성이 저하되어 주형이 제거되지 않을 수 있으며, 그로 인해 본 발명이 소망하는 중공의 역 오팔 구조체의 전구체가 형성되지 않는 문제점을 초래할 수 있다.

[0041] 다음으로, 상기 비율로 혼합된 혼합용액을 주형에 도포하고 제 1 열처리를 수행할 수 있다.

[0042] 구체적으로, 반응시간 및 반응 온도 역시 역 오팔 구조체의 안정성에 중요한 영향을 미치는 변수에 해당하며, 반응시간이 너무 길어질 경우 안정성이 떨어지게 된다. 따라서, 상기 제 1 열처리는 450 내지 650℃에서 4 내지 6 시간 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 500 내지 550℃에서 약 5 시간 동안 열처리는 수행하는 것이 보다 안정한 구조의 역 오팔 구조체의 전구체를 형성할 수 있다.

[0043] 즉, 상기 제조된 혼합용액을 주형에 도포한 뒤 제 1 열처리를 수행하면, 고분자 나노입자가 제거되면서 중공의 역 오팔 구조체의 전구체를 제조할 수 있다. 바람직하게는, 중공의 역 오팔 구조체의 전구체는 중공의 역 오팔 실리카(inverse opal silica; SiO_2)일 수 있다.

[0044] 다음으로, 상기 역 오팔 구조체의 전구체를 환원시키기 위해, 금속 파우더를 적용하고, 제 2 열처리를 수행할 수 있다.

[0045] 상기 중공의 역 오팔 실리카와 금속 파우더를 혼합하면, 금속 파우더가 역 오팔 실리카의 외층을 코팅하여 표면적이 넓어질 뿐만 아니라, 역 오팔 실리카에 견고하게 부착되어 온도 변화에 대한 내구성도 향상될 수 있다. 또한, 혼합된 역 오팔 실리카와 금속 파우더를 제 2 열처리를 수행하면, 역 오팔 실리카가 환원되어 순수한 실리콘($SiO_2 + M \rightarrow Si + MO$ (M:금속 파우더))를 얻을 수 있다.

[0046] 이때, 상기 역 오팔 실리카와 금속 파우더는 부피비 0.5 : 1.5 내지 1.5 : 0.5로 혼합하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 : 1로 혼합할 수 있다.

[0047] 금속 파우더가 상기 혼합비율 미만으로 첨가될 경우, 역 오팔 실리카의 일부가 환원되지 않을 수 있으므로, 바람직하지 않다. 반면에, 금속 파우더가 상기 혼합비율을 초과하여 첨가될 경우, 역 오팔 실리카와 반응하지 못한 금속 파우더가 상당량 잔존하는 문제점이 발생할 수 있으며, 이를 전극에 적용하여 사용할 경우 전극의 성능을 저하시킬 수 있으므로, 바람직하지 않다.

[0048] 전술한 바와 같이, 역 오팔 실리카를 환원시키기 위해 특정 비율로 혼합된 역 오팔 실리카와 금속 파우더에 제 2 열처리를 수행하게 되는 바, 이때 주의할 점은 역 오팔 실리카를 환원시키면서, 금속 파우더들이 완전히 용융되어 결합되어 있지 않도록 주의해야 한다.

[0049] 제 2 열처리를 실시하기 위해서는 환원성 분위기 또는 불활성 분위기 하에서 금속 파우더를 600 내지 1500℃의 온도에서 10 내지 14시간 동안 열처리할 필요가 있으며, 바람직하게는 700 내지 1000℃에서 11 내지 13 시간 동안 수행할 수 있다. 1500℃ 보다 높은 온도에서 열처리할 경우 금속 파우더가 용융될 우려가 있으며, 600℃ 보다 낮은 온도에서 열처리할 경우에는 역 오팔 실리카를 환원시키기 어려우므로, 바람직하지 않다.

[0050] 본 발명에서 사용되는 금속 파우더는 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 세슘(Cs), 또는 마그네슘(Mg)이로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 마그네슘일 수 있다.

[0051] 추가로, 생성물에 남아있는 금속 산화물과 기타 불순물을 제거하기 위하여, 불산(HF), 인산(H_3PO_4), 불화암모늄(NH_4F), 과산화수소(H_2O_2), 염산(HCl), 질산(HNO_3) 및 황산(H_2SO_4) 중에서 선택된 어느 하나 또는 그 혼합물과 같은 종류의 용액을 이용할 수 있다. 보다 바람직하게는, 염산에 생성물을 10 내지 14시간 담지하여 건조시키면, 본 발명이 소망하는 역 오팔 구조체를 생성할 수 있으며, 하나의 바람직한 예로서, 상기 역 오팔 구조체는 역

오팔 실리콘 구조체일 수 있다.

[0052] 즉, 본 발명에 따라 제조된 역 오팔 실리콘 구조체는, 상기 역 오팔 실리콘 구조체 내측에 중공을 포함하는 구조이다. 상기 중공은 고분자 나노입자가 위치하였던 공간으로서, 상기 나노입자가 제거되면서 중공을 형성하게 되는 것이다. 이렇게 제조된 경우에, 비제한적인 예로서, 연료전지에 사용되는 경우 프로톤의 전달에 더욱 효율적인 구조적 특징을 형성할 수 있는 것이다.

[0053] 역 오팔 실리콘 구조체 내측에 형성된 중공의 크기는 약 1 내지 100 ㎛ 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명은 또한 상기 방법을 포함하는 음극 활물질 제조방법을 제공한다.

[0055] 본 발명에 따라 제조된 음극 활물질은, 역 오팔 실리카를 이용하여 역 오팔 실리콘 구조체를 제조하는 단계; 상기 역 오팔 실리콘 구조체를 제 3 유기용매에 분산시키는 단계; 상기 역 오팔 실리콘 구조체가 분산된 제 3 유기 용매에, 유화제를 넣어 교반하는 단계; 및 상기 교반 후 소성하여 탄화시키는 단계;를 포함하되, 상기 역 오팔 실리콘 구조체는, 상기 역 오팔 실리카에 금속 파우더를 적용하고, 제 2 열처리를 포함할 수 있다.

[0056] 여기서, 역 오팔 실리카는 제 4 유기용매에 고분자 나노입자를 분산시킨 후, 제 4 유기 용매를 제거하여 주형을 제조하는 단계; 및 고분자 나노입자로 형성된 주형을 혼합용액으로 도포하고 제 1 열처리하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 이와 관련하여서는 전술한 바, 상세한 설명은 생략하도록 한다.

[0057] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 공정도이다.

[0058] 도 1을 참조하면, 고분자 나노입자인 폴리스티렌을 이용하여 주형을 제조하고, 주형에 혼합용액을 한 방울씩 적하하여 열처리를 통해, 중공의 역 오팔 실리콘 구조체를 제조한다. 상기 제조된 중공의 역 오팔 실리콘 구조체를 탄화시켜 탄소가 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체를 제조할 수 있으며, 이를 음극 활물질로서 사용할 수 있다.

[0059] 본 발명에 따라 제조된 음극 활물질은, 전술한 바와 같이, 역 오팔 실리카와 금속 파우더를 혼합하여 제조된 역 오팔 실리콘 구조체를 탄화시켜 음극 활물질로 이용함으로써, 용량 및 사이클 특성을 향상된 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

[0060] 이와 같이, 본 발명에 따른 음극 활물질은 탄소가 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체(이하, 탄소 구조체)를 포함할 수 있으며, 상기 탄소 구조체는 내측에 중공이 포함된 구조이다.

[0061] 본 발명에 따른 음극 활물질을 제조하기 위해서는, 우선 상기 제조된 중공의 역 오팔 실리콘 구조체를 적절한 제 3 유기용매에 분산시킬 수 있다.

[0062] 상기 제 3 유기용매는 알코올을 함유하는 용매일 수 있으며, 바람직하게는 이소프로필 알코올에 분산시킬 수 있으며, 물을 추가로 포함할 수 있다.

[0063] 이 때, 나노 사이즈의 역 오팔 실리콘 구조체 표면을 감싸 서로 뭉치는 응집현상(aggregation)을 막아주고 용매에 고르게 분산시키기 위해, 역 오팔 실리콘 구조체를 분산시킨 용액에 유화제를 추가로 첨가할 수 있다.

[0064] 상기 유화제는 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 라우르산, 트리데실산, 펜타데칸산, 미리스트산, 노나데칸산, 아라킨산, 베헨산, 리놀산, 리놀렌산 및 슬리세린에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 예를 들어, 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 글리세린 등을 사용할 수 있으며, 이들 유화제는 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용하는 것이 가능하다.

[0065] 유화제가 첨가되고 역 오팔 실리콘 구조체가 포함된 용액을 1 내지 2 시간 동안 교반한 뒤, 소성하여 탄소가 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체를 얻을 수 있다.

[0066] 상기 탄화시키는 과정은 산소를 포함하지 않은 환원 분위기, 즉 He, Ne 등의 비활성 기체, 수소, 질소, 또는 SF6 가스를 포함하는 분위기일 수 있으며, 이러한 환원 분위기에서의 소성을 통해 역 오팔 구조체에 포함된 탄소전구체를 탄화시켜 탄소가 코팅된 역 오팔 구조체를 생성할 수 있다. 상기 환원 분위기에서의 소성에 요구되는 시간은 특별히 제한되지 않으며, 탄소 전구체 물질이 모두 탄화되기에 충분한 시간 범위에서 적절하게 선택할 수 있다. 하나의 바람직한 예로서, 상기 환원 분위기에서의 소성 온도는 500 내지 1200℃, 바람직하게는 700 내지 1000℃, 더욱 바람직하게는 800 내지 1000℃일 수 있으며, 상기 소성 시간은 약 1 시간, 바람직하게는 1 시간 내지 10 시간일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 이와 같은 음극 활물질의 제조방법에 의하여, 고용량의 우수한 사이클 특성을 갖는 음극 활물질을 제조할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 합제를 제공한다.

[0069] 본 발명에 따른 음극 합제에는 합체 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%의 범위에서 바인더가 포함되어 있고, 선택적으로 0 내지 20 중량%의 범위에서 도전재가 포함될 수 있다.

[0070] 상기 바인더의 예로는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 셀룰로오즈, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체, 고분자 고검화 폴리비닐알콜 등을 들 수 있다.

[0071] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 쉐브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

[0072] 경우에 따라서는, 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 충진제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충진제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0073] 또한, 점도 조절제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다.

[0074] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 음극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로우즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.

[0075] 상기 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산 (oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.

[0076] 본 발명은 또한 상기 음극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 이차전지용 음극을 제공한다.

[0077] 상기 음극은 음극 활물질과 바인더 등을 포함하는 음극 재료를 NMP 등의 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하고, 이를 집전체 상에 도포하고 건조 및 압축하여 제작될 수 있다.

[0078] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0079] 본 발명은 또한 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공하며, 상기 전지는 바람직하게는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0080] 이러한 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.

[0081] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질을 도포, 건조 및 도포하여 제작되며, 바인더, 도전재

등과 같이 앞서 음극의 구성과 관련하여 설명한 기타 성분들이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.

[0082] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체는, 상기 음극 집전체에서와 마찬가지로, 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0083] 상기 양극 활물질은 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식 $LiNi_{1-y}M_yO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn 또는 Ga 이고 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함, $0.01 \leq y \leq 0.7$ 임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; $Li_{1+z}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $Li_{1+z}Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ 등과 같이 $Li_{1+z}Ni_bMn_cCo_{1-(b+c+d)}M_dO_{(2-e)}A_e$ (여기서, $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d<1$ 임, M = Al, Mg, Cr, Ti, Si 또는 Y 이고, A = F, P 또는 Cl 임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 화학식 $Li_{1+x}M_{1-y}M'_yPO_{4-z}X_z$(여기서, M = 전이금속, 바람직하게는 Fe, Mn, Co 또는 Ni 이고, M'= Al, Mg 또는 Ti 이고, X = F, S 또는 N 이며, $-0.5 \leq x \leq +0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0084] 상기 바인더와 도전재 및 필요에 따라 첨가되는 성분들은 음극에서의 설명과 동일하다.

[0085] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 중공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다.

[0086] 경우에 따라서는, 상기 분리막 위에는 전지의 안정성을 높이기 위하여 겔 폴리머 전해질이 코팅될 수 있다. 이러한 겔 폴리머 중 대표적인 것으로 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루라이드, 폴리아크릴로나이트릴 등이 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0087] 상기 리튬염 함유 비수계 전해질은 유기용매 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다.

[0088] 상기 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 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, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0089] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.

[0090] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0091] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiSCN, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0092] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황,

퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0093] 하나의 바람직한 예에서, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

[0094] [실시예 1: 역 오팔 실리콘 제조]

[0095] 1) 주형의 제조

[0096] 주형을 제조하기 위해 콜로이드 결정 용액을 합성한다. 본 발명에서는 Polystyrene(폴리스티렌)을 주형으로 사용하였다. 1 ㎛의 폴리스티렌을 에탄올에 30분 동안 분산시킨다.

[0097]

[0098] 2) 역 오팔(Inverse Opal) 제조

[0099] 역 오팔을 제조하기 위해, 폴리스티렌 주형에 혼합용액을 스포이드를 이용하여 한 방울씩 적하한 후, 소결(제 1 열처리)시켜 역 오팔 실리카를 얻었다. 이 때, 혼합용액은 TEOS 12 ml, 메탄올 6 ml, 염산 1.2 ml를 혼합하여 제조할 수 있으며, 열처리는 550℃에서 5시간 동안 진행하였다.

[0100] 얻은 역 오팔 실리카와 Mg powder를 1:1의 부피비로 혼합한 뒤, 아르곤 분위기 하에서 소결(제 2 열처리) 시킨다. 이 때, 열처리는 800℃에서 12시간 동안 진행하였다. 이후 2M의 HCl을 12시간 동안 담지시키고 오븐에서 건조시켜, 역 오팔 실리콘 구조체를 형성하였다.

[0101] [실시예 2: 음극 활물질 제조]

[0102] 음극 활물질을 제조하기 위해, 실시예 1에 따라 제조된 역 오팔 실리콘 구조체를 이소프로필 알코올에 30분 동안 분산시켰다. 역 오팔 실리콘 구조체를 분산시킨 이소프로필 알코올에, 녹인 스테아르 산(stearic acid)을 넣어 1 시간 동안 교반시켰다. 교반 후, 건조시킨 다음 800℃ 질소 분위기 하에서 탄화시켜, 탄소가 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체를 생성시켰다.

[0103] [비교예 1]

[0104] 통상적으로 판매되고 있는 실리콘 나노입자(파낙스이텍 社)를 사용하였다.

[0105] [비교예 2]

[0106] 실시예 1에서 Mg powder를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 역 오팔 실리콘 구조체를 생성하였다.

[0107] {평가}

[0108] [실험예 1]

[0109] 실시예 1, 및 실시예 2, 및 비교예 1에서 형성된 구조체를 SEM을 통해 관찰하였으며, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0110] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 역 오팔 실리콘 구조체, 및 비교예 1의 SEM 사진이며, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 역 오팔 실리콘 구조체의 TEM 사진이다.

[0111] 구체적으로, 도 2를 참조하면, (a)는 비교예 1의 실리콘 나노입자 SEM 사진이며, (b)는 실시예 1에 따라 제조된 역 오팔 실리콘 구조체의 SEM 사진이며, (c)는 실시예 2에 따라 제조된 탄소가 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체의 SEM 사진이다.

[0112] 우선 도 2의 (b)와 (c)는 1 ㎛ 크기의 규칙적인 매크로 중공을 갖는 역 오팔 실리콘 구조체를 확인할 수 있다. 구체적으로, (b)와 (c)의 shell 모양을 비교하면, (c) shell의 두께가 더 두꺼운 것을 확인할 수 있는 바, 이는 역 오팔 실리콘 구조체의 shell에 탄소가 더 코팅되었기 때문이다.

[0113] 보다 상세하게, 도 3을 참조하면, 도 3의 (a), (b) 모두 10 ~ 20 ㎚ 크기의 입자들이 모여 역 오팔 실리콘 구조체가 형성된 것을 확인할 수 있으며, (b)는 역 오팔 실리콘 구조체 외층에 약 2 ㎚ 두께의 탄소가 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

[0114] [실험예 2]

[0115] 상기 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1, 비교예 2에서 제조한 (또는 구입한) 각각의 물질을 음극 활물질로서 이용하여, 하기와 같이 리튬 이차전지를 제조하고, 그것의 전지 특성을 측정하였다.

[0116] 2-1.슬러리 및 전극 제조

[0117] 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1, 비교예 2의 생성물을 투입하여 각각 음극 활물질을 제조하였다. 음극 활물질 : 바인더 : 도전재 = 80 : 10 : 10의 중량비가 되도록하여 슬러리를 제조한 후, 구리 호일에 도포하여 음극을 준비하였다.

[0118] 2-2.리튬 이차전지의 제조

[0119] 2-1에서 제조된 상기 음극들과 리튬 양극, 폴리에틸렌 분리막, 전해액을 사용하여 아르곤 충진 글로브 박스에서 코인형 반쪽전지(CR2016)을 제조하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트가 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합된 용액에 1몰 농도로 녹인 $LiPF_6$(파낙스이텍 社)를 사용하였다.

[0120] 2-3.특성

[0121] 1) cyclic voltammogram

[0122] 실험예 2-1에서 제조된 음극들의 Cyclic Voltammogram 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 각각 나타내었다.

[0123] 참고로, 도 4(a) 실리콘 나노입자(비교예 1)의, 도 4(b)는 역 오팔 실리콘 구조체(실시예 1)의, 도 4(c)는 탄소로 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체(실시예 2)의 CV를 나타낸다.

[0124] 도 4를 참조하면, 도 4(a), 도 4(b), 및 도 4(c) 모두 대략 0.6 V에서 피크가 형성되고, 다음 사이클에서는 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 물질 표면에 SEI(Solid Electrolyte Interface)가 형성된 피크로 확인할 수 있었다. 또한, SEI 형성 피크를 제외한 모든 샘플의 피크는 리튬이 실리콘과 산화환원반응에 의해서 생긴 피크라고 판단된다. 따라서, 2번째 싸이클 이상에서는 산화 및 환원반응이 가역적으로 일어나는 것으로 보아 역 오팔 실리콘 구조체, 및 탄소가 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체가 전기화학적으로 안정하다고 할 수 있습니다.

[0125] 2) C-rate에 의한 용량특성

[0126] 실험예 2-2에 따라 제조된 리튬 이차전지를 100 mA/g로 0.005 V와 1.5 V에서 갈바노스택틱하게 충방전을 100회 실시하였으며, 각각 물질의 용량 특성평가 결과를 도 5, 및 도 6에 나타내었다.

[0127] 도 5는 본 발명의 실험예 2에 따른 C-rate에 의한 용량특성도 평가 결과이며, 도 6은 비교예 2에 따른 C-rate에

의한 용량특성도 평가 결과이다.

[0128] 도 5를 참조하면, 비교예 1의 실리콘 나노입자를 음극 활물질로 사용할 경우 리튬 이온과의 화합물 형성 반응을 통하여 충방전이 이루어지므로, 방전 용량이 통상의 흑연에 비해 매우 큰 것을 확인할 수 있으나, 결정상 리튬의 삽입 및 탈리가 지속될 수록 결정 열화로 인해 점차 리튬 받개로서의 기능을 상실하게 된다. 따라서, 도 5에 도시된 바와 같이, 실리콘 나노입자로 실험한 경우에는 용량이 지속적으로 떨어져서 20 cycles 이후에는 용량이 거의 나오지 않는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 역 오팔 실리콘 구조체(실시예 1)의 경우에는, 실리콘 나노입자로 실험한 경우에 비해, 용량이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 더욱이, 탄소로 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체(실시예 2)는 탄소가 실리콘을 커버함으로써 충/방전 과정에서 실리콘의 부피변화에 대한 buffering 역할을 하기 때문에 고용량 및 우수한 사이클 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

[0129] 반면에, 도 6은 비교예 2의 역 오팔 구조체는 실리카의 이론 방전 용량(1965 mAh/g)이 통상의 실리콘에 비해 작은 것을 확인할 수는 있으나, 일반적으로 실리콘과 유사한 반응 메커니즘을 보이며, 리튬의 삽입 및 탈리가 지속될수록 결정 열화로 인해 점차 리튬 받개로서의 기능을 상실함을 확인할 수 있다. 더욱이, 비교예 2와, 실시예 1 및 실시예 2를 비교(도 5 및 도 6 참조)하면, 비교예 2의 방전 용량이 상대적으로 저하되어 전지의 용량이 저하될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0130] 3) 전극의 전기저항 특성

[0131] 도 7은 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1에 따른 전극의 Nyquist plot이다.

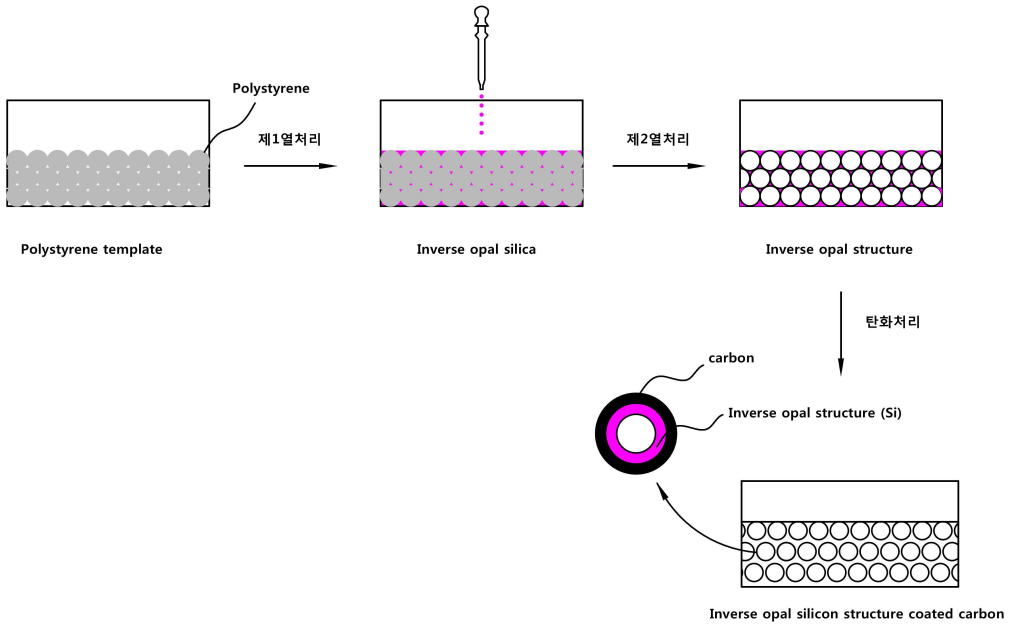
[0132] 실시예 2에 따라 제조된 음극 활물질을 사용하여 전극으로 제조시, 우수한 용량을 나타내는 이유는 리튬 이온의 이동이 자유롭기 때문이다. 구체적으로, 도 6을 참조하면, 실시예 2에 다른 음극 활물질을 사용하여 전극을 제조시, 전해액 함침이 원활하여 전극 내에서 리튬 이온의 이동이 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이에 의해, Li^+ 이온의 삽입 및 탈리가 향상되어 전하 이동 저항이 감소하고, 용량이 증대된다.

[0133] 즉, 탄소로 코팅된 역 오팔 실리콘 구조체를 음극 활물질로서 사용한 경우에는, 역 오팔 실리콘 구조체를 음극 활물질로서 사용한 경우에 비해, 전기저항이 더 낮으며, 이는 향상된 용량 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

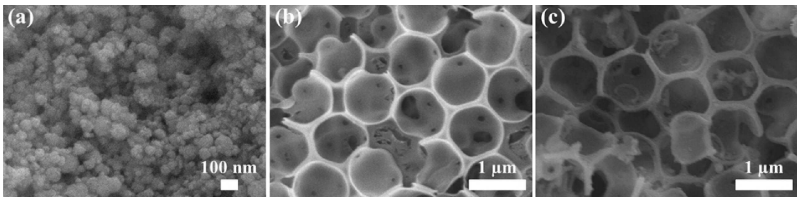
[0134] 앞에서 설명되고, 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

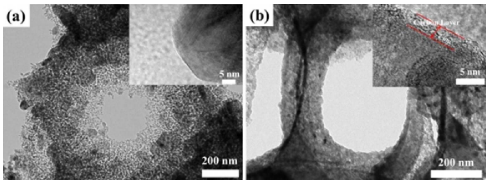
도면1



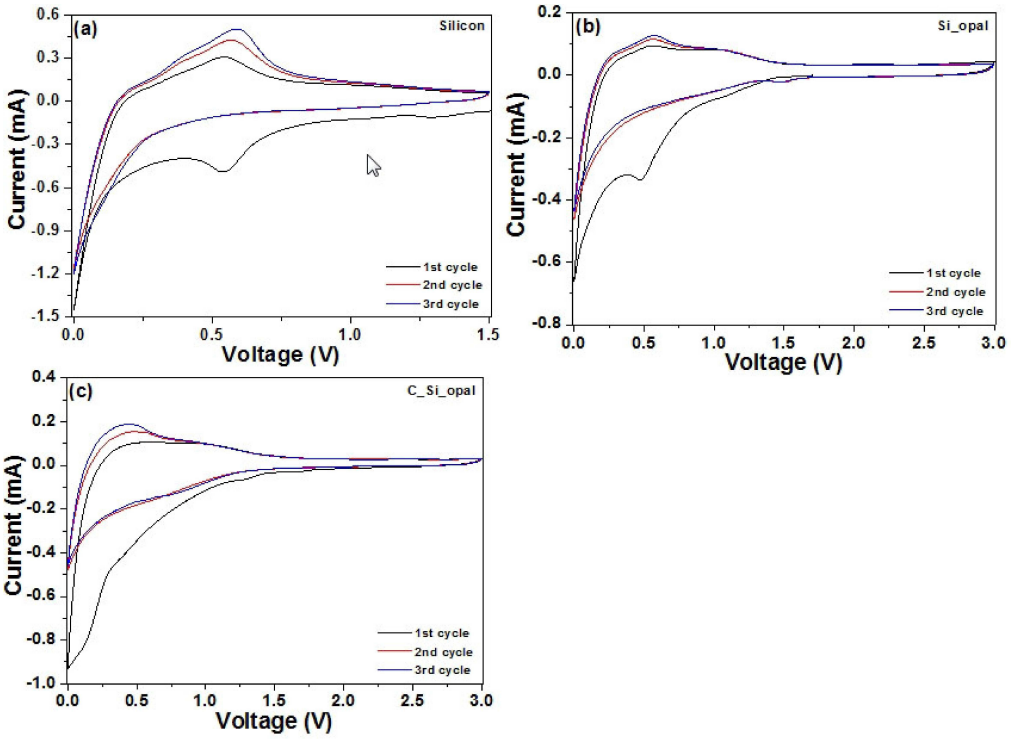
도면2



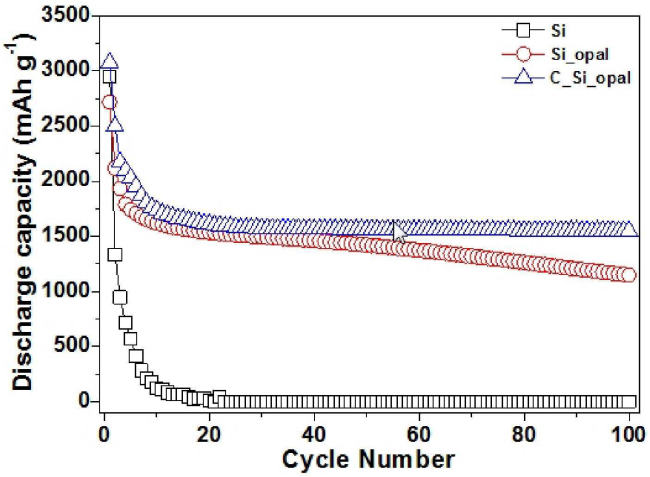
도면3



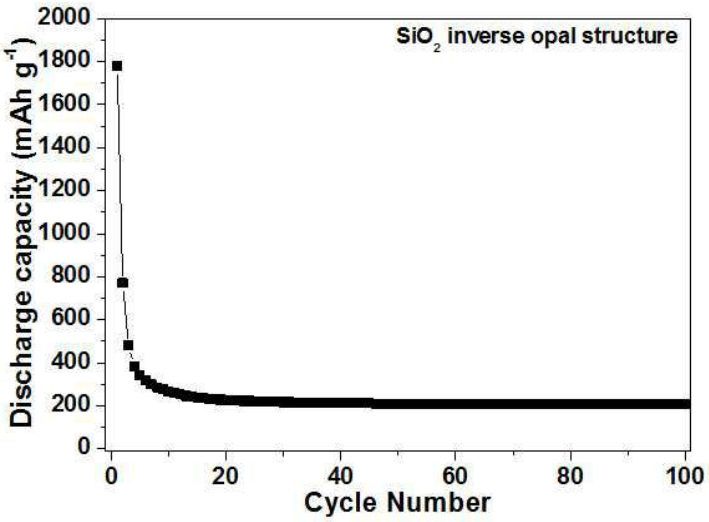
도면4


(a)
Silicon
Current (mA)
Voltage (V)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
(b)
Si_opal
Current (mA)
Voltage (V)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
(c)
C_Si_opal
Current (mA)
Voltage (V)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle

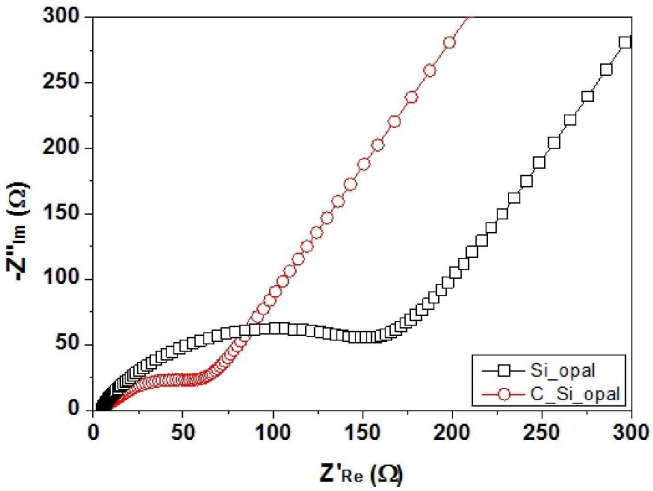
도면5


Si
Si_opal
C_Si_opal
Discharge capacity (mAh g-1)
Cycle Number

도면6


SiO2 inverse opal structure
Discharge capacity (mAh g-1)
Cycle Number
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
0
20
40
60
80
100

도면7


-Z''Im (Ω)
Z'Re (Ω)
Si_opal
C_Si_opal
0
50
100
150
200
250
300