



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0097615
(43) 공개일자 2021년08월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/587 (2010.01) C01B 32/05 (2017.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/587 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2020-0188254
(22) 출원일자 2020년12월30일
심사청구일자 2020년12월30일
- (30) 우선권주장
1020200011415 2020년01월30일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
- (72) 발명자
박민식
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 502호(영통동, 영통 이-편한세상)
- 김준영
서울특별시 도봉구 해동로 242-12, 104동 1208호 (쌍문동, 현대아파트)
- 최승현
대전광역시 중구 보문산로 31, 105동 705호(산성동, 한밭가든아파트)
- (74) 대리인
유미특허법인

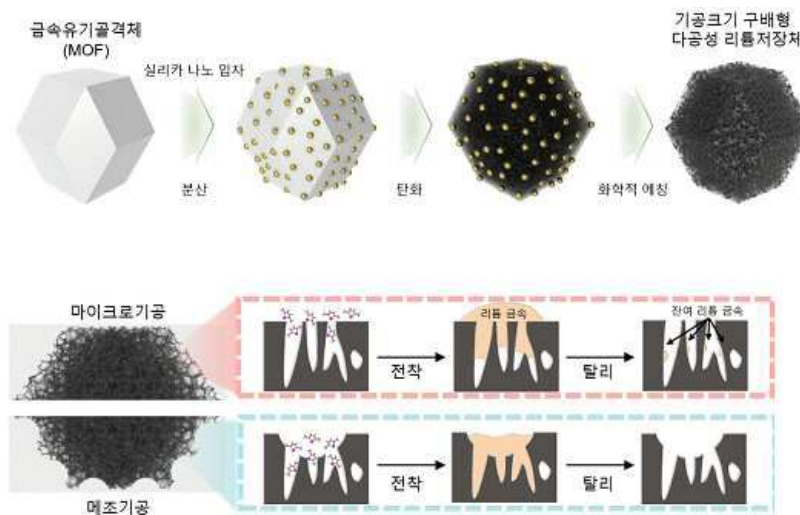
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

비수계 리튬이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조 방법에 대한 것으로, 탄소계 재료; 및 상기 탄소계 재료의 내부에 다량의 미세기공을 포함하고, 상기 미세 기공의 기공 부피는 0.2 cc/g 이상인 것인 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

C01P 2002/85 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115697
과제번호	20200413
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	Dual-phase 반응 기반 고효율 리튬저장체 핵심기술 개발(3/5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.27~2023.02.26

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 재료; 및

상기 탄소계 재료의 내부에 다량의 미세기공을 포함하고,

상기 미세 기공의 기공 부피는 0.2 cc/g 이상인 것인 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 내부 및 표면에 다량의 미세기공을 포함하고,

상기 미세 기공의 부피는 0.3 cc/g 이상인 것인 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 균일하게 분포하는 금속 원소를 포함하며,

상기 금속 원소는, Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Pt, Ag, Au 및 Al으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것인 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)의 열처리를 통하여 합성되는 것인 음극 활물질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 탄소계 재료 내부에 금속 원소 함량은,

상기 탄소계 재료 100 중량부에 대해 30 중량부 이하인 것인 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 실리카 나노 입자들이 포함된 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)의 열처리 및 화학적 에칭을 통하여 합성되는 것인 음극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 탄소계 재료에 포함된 실리카 나노 입자의 함량은,
상기 탄소계 재료 100 중량부를 기준으로 50 중량부 이하인 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 탄소계 재료는 균일하게 분포하는 금속원소를 포함하며,
상기 금속 원소는 Zn을 포함하는 것인 음극 활물질.

청구항 9

제3항에 있어서,
상기 금속 원소는 상기 탄소계 재료의 표면 및 내부에 균일하게 또는 부분적으로 형성되어 있는 것인 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 탄소계 재료는 비표면적(BET) 분석을 이용한 기공도 분석에서 메조기공 함량이 0.2 cc/g 이상인 음극 활물질.

청구항 11

제6항에 있어서,
상기 탄소계 재료는 상기 실리카 나노 입자 제거 후 표면에 균일하게 분포하는 메조기공을 포함하는 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 탄소계 재료는 결정질 탄소와 비정질 탄소가 혼재되어 있는 미세구조를 가지는 것인 음극 활물질.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 갖는 음극을 포함하는 것인 비수계 리튬 이차 전지.

청구항 14

금속 원소를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키는 단계;
상기 성장된 금속-유기물 골격의 열처리를 통해 다공성 탄소계 재료를 형성하는 단계; 및
상기 다공성 탄소계 재료의 화학적 에칭을 통해 금속 원소를 선택적으로 제거하는 단계;

를 포함하는 것인 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)는 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Pt, Ag, Au 및 Al으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 금속 원소를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키는 단계;는,

금속 화합물과 유기 화합물을 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 교반하여 금속-유기 골격물을 포함하는 침전물을 수득하는 단계; 및

상기 수득된 금속-유기 골격물을 건조하는 단계;

를 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전구체 용액 내 금속 화합물은,

금속을 포함하는 아세테이트 (acetate), 니트레이트 (nitrate), 카보네이트 (carbonate), 하이드록사이드 (hydroxide), 또는 이들의 조합을 포함하고,

상기 전구체 용액 내 유기 화합물은, 카르복실산염, 이미다졸염, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 다공성 탄소계 재료에 함유되는 금속원소는, Zn 또는 Co인 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 금속 화합물은 Zn acetate 또는, Co acetate 이고, 유기 화합물은 2-Methylimidazole인 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 전구체 용액 내 H_2O 는 0 내지 50 중량% 포함되는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제16항에 있어서,

상기 수득된 금속-유기 골격물을 건조하는 단계;는,

상온 내지 120℃에서 수행되는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제14항에 있어서,

상기 성장된 금속-유기물 골격의 열처리를 통해 다공성 탄소계 재료를 형성하는 단계;는,

800 내지 1200℃의 비활성 가스 분위기에서 수행되는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제14항에 있어서,

상기 다공성 탄소계 재료의 화학적 에칭을 통해 금속 원소를 선택적으로 제거하는 단계;는,

염산, 질산 또는 황산용액에 상기 다공성 탄소계 재료를 교반 후, 건조하는 방법으로 수행되는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제14항에 있어서,

상기 금속 원소를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키는 단계;에서,

상기 금속-유기물 골격은, 상기 금속 원소 및 실리카 나노 입자를 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 금속 원소 및 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키는 단계;는,

금속 화합물, 유기 화합물 및 실리카 나노 입자를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 교반하여 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 포함하는 침전물을 수득하는 단계;

상기 수득된 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 건조하는 단계;

상기 건조된 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 열처리하여 다공성 탄소계 재료를 형성하는 단계; 그리고

상기 다공성 탄소계 재료의 화학적 에칭을 통해 상기 실리카 나노 입자를 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 전구체 용액 내 금속 화합물은, 금속을 포함하는 아세테이트 (acetate), 니트레이트 (nitrate), 카보네이트 (carbonate), 하이드록사이드 (hydroxide), 또는 이들의 조합을 포함하고,

상기 전구체 용액 내 유기 화합물은, 카르복실산염, 이미다졸염, 또는 이들의 조합을 포함하며,

상기 상기 전구체 용액 내 실리카 나노 입자는, 2nm 내지 50nm의 평균 입경을 갖는 것인 음극 활물질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 기존 리튬이온전지의 에너지밀도의 한계를 극복하기 위해 고용량 구현이 가능한 리튬금속을 음극으로 채용한 리튬이차전지에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다.

[0003] 그러나 충방전 과정에서 발생하는 리튬 금속의 수지상 형성 및 심각한 부피변화에 따라 안정적인 전기화학 성능 구현이 제한적이며, 이로 인한 리튬 이차 전지의 안전성 확보에 어려움이 있다.

[0004] 이에 전기 화학적 특성이 개선된 리튬 금속 음극의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 고에너지밀도 구현이 가능한 리튬 이차 전지의 개발에 있어서 기존 리튬 금속 음극의 심각한 부피변화와 리튬 수지상 형성의 근본적인 기술적 한계를 극복할 수 있는 새로운 고용량 전극 소재를 제공하고자 한다.

[0006] 제안하는 다공성 리튬 저장체는 기존 리튬 금속 전극과 달리 리튬 저장체의 내부 기공에 리튬을 금속상으로 저장 및 방출함으로써 충방전 시 전극의 부피변화가 발생하지 않으며, 제한된 기공 크기에 의해 리튬 수지상 형성을 효과적으로 억제 할 수 있는 장점이 있어서 안정적인 전기화학성능 구현이 가능하다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예에서는, 탄소계 재료; 및 상기 탄소계 재료의 내부에 다량의 미세기공을 포함하고, 상기 미세 기공의 기공 부피는 0.2 cc/g 이상인 것인 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0009] 보다 구체적으로, 기공 부피는 0.2 내지 10 cc/g일 수 있다.

[0010] 상기 탄소계 재료는 내부 및 표면에 다량의 미세기공을 포함하고, 상기 미세 기공의 부피는 0.3 cc/g 이상일 수 있다.

[0011] 상기 탄소계 재료는 균일하게 분포하는 금속 원소를 포함하며, 상기 금속 원소는, Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Pt, Ag, Au 및 Al으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 탄소계 재료는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)의 열처리를 통하여 합성될 수 있다.

[0013] 상기 탄소계 재료 내부에 금속 원소 함량은, 상기 탄소계 재료 100 중량부에 대해 30 중량부 이하일 수 있다.

[0014] 상기 탄소계 재료는 실리카 나노 입자들이 포함된 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)의 열처리 및 화학적 에칭을 통하여 합성되는 것일 수 있다.

- [0015] 상기 탄소계 재료에 포함된 실리카 나노 입자의 함량은, 상기 탄소계 재료 100 중량부를 기준으로 50 중량부 이하일 수 있다.
- [0016] 상기 탄소계 재료는 균일하게 분포하는 금속원소를 포함하며, 상기 금속 원소는 Zn을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 금속 원소는 상기 탄소계 재료의 표면 및 내부에 균일하게 또는 부분적으로 형성될 수 있다.
- [0018] 상기 탄소계 재료는 비표면적(BET) 분석을 이용한 기공도 분석에서 메조기공 함량이 0.2 cc/g 이상일 수 있다.
- [0019] 상기 탄소계 재료는 상기 실리카 나노 입자 제거 후 표면에 균일하게 분포하는 메조기공을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 탄소계 재료는 결정질 탄소와 비정질 탄소가 혼재되어 있는 미세구조를 가질 수 있다.
- [0021] 상기 탄소계 재료는 입도는 5 μ m 이하일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질을 갖는 음극을 포함하는 것인 비수계 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 금속 원소를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키는 단계; 상기 성장된 금속-유기물 골격의 열처리를 통해 다공성 탄소계 재료를 형성하는 단계; 및 상기 다공성 탄소계 재료의 화학적 에칭을 통해 금속 원소를 선택적으로 제거하는 단계;를 포함하는 것인 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 상기 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)는 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Pt, Ag, Au 및 Al으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 금속 원소를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키는 단계;는, 금속 화합물과 유기 화합물을 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 교반하여 금속-유기 골격물을 포함하는 침전물을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 금속-유기 골격물을 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 전구체 용액 내 금속 화합물은, 금속을 포함하는 아세테이트 (acetate), 니트레이트 (nitrate), 카보네이트 (carbonate), 하이드록사이드 (hydroxide), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 전구체 용액 내 유기 화합물은, 카르복실산염, 이미다졸염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 다공성 탄소계 재료에 함유되는 금속원소는, Zn 또는 Co일 수 있다.
- [0031] 상기 금속 화합물은 Zn acetate 또는, Co acetate 이고, 유기 화합물은 2-Methylimidazole 일 수 있다.
- [0032] 상기 전구체 용액 내 H₂O는 0 내지 50 중량% 포함될 수 있다.
- [0033] 보다 구체적으로는 0 중량% 초과 및 50 중량% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는, 0 중량% 초과 및 30 중량% 이하일 수 있다.
- [0035] 상기 수득된 금속-유기 골격물을 건조하는 단계;는, 상온 내지 120℃에서 수행될 수 있다.
- [0036] 상기 성장된 금속-유기물 골격의 열처리를 통해 다공성 탄소계 재료를 형성하는 단계;는, 800 내지 1200℃의 비활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0037] 보다 구체적으로, 1 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.
- [0038] 상기 다공성 탄소계 재료의 화학적 에칭을 통해 금속 원소를 선택적으로 제거하는 단계;는, 1M 이상의 염산, 질산 또는 황산용액에 상기 다공성 탄소계 재료를 1 내지 10시간 교반 후, 상온 내지 120℃에서 건조하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 금속 원소를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키는 단계;에서, 상기 금속-유기물 골격은, 상기 금속 원소 및 실리카 나노 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 금속 원소 및 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기물 골격(MOF: Metal Organic Frameworks)을 성장시키

는 단계;는, 금속 화합물, 유기 화합물 및 실리카 나노 입자를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 교반하여 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 포함하는 침전물을 수득하는 단계; 상기 수득된 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 건조하는 단계; 상기 건조된 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 열처리하여 다공성 탄소계 재료를 형성하는 단계; 그리고 상기 다공성 탄소계 재료의 화학적 에칭을 통해 상기 실리카 나노 입자를 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 상기 전구체 용액 내 금속 화합물은, 금속을 포함하는 아세테이트 (acetate), 니트레이트 (nitrate), 카보네이트 (carbonate), 하이드록사이드 (hydroxide), 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 전구체 용액 내 유기 화합물은, 카르복실산염, 이미다졸염, 또는 이들의 조합을 포함하며, 상기 상기 전구체 용액 내 실리카 나노 입자는, 2nm 내지 50nm의 평균 입경을 갖는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0043] 리튬 금속을 전극으로 채용하는 다양한 차세대 리튬 이차 전지 기술에 대한 기술 경쟁력 확보가 가능하고 나아가 기존 리튬 이온 전지 제조 공정을 활용할 수 있어 투자 절감 효과가 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 이러한 리튬이 충방전 기작을 설명한 개념도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 음극 활물질의 제조 방법의 순서도이다.
 도 3은 실시예 1 및 2의 방법에 따라 제조된 음극 활물질의 SEM 사진이다.
 도 4는 실시예 1 및 2의 음극 활물질의 EDS 원소 매핑 사진이다.
 도 5는 실시예 1의 음극 활물질에 대한 결합 에너지 확인 결과 및 실시예 2에서 화학적 에칭 전 후의 음극 활물질에 대한 결합 에너지 확인 결과이다.
 도 6은 실시예 2에서 화학적 에칭 전 후의 음극 활물질에 대한 열중량분석 결과이다.
 도 7은, 실시예 1 및 실시예 2의 음극 활물질에 대한 XRD, 부피 팽창에 관련된 평가 결과이다.
 도 8은 실시예 1 및 실시예 2의 음극 활물질에 대한 전지 용량 평가 결과이다.
 도 9는 실시예 1 및 실시예 2의 충전 후 전극 및 음극 활물질의 SEM 및 TEM 사진이다.
 도 10은 실시예 1 및 실시예 2의 음극 활물질에 대하여 시간에 따른 출력 전압 평가 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0048] 최근 에너지 패러다임의 변화와 더불어 산업 환경의 재편에 따라 효율적인 에너지저장 기술에 대한 중요성이 강조되고 있으며, 기존 리튬 이온 전지는 에너지밀도의 한계에 직면함에 따라 이를 극복하기 위한 새로운 에너지 저장기술에 대한 요구가 증가하고 있고 있다.

[0049] 새로운 전극소재의 개발은 고에너지밀도 구현이 가능한 차세대 리튬 이차 전지의 구현을 위한 핵심 기술로 기존 리튬이온전지 시장의 대체뿐만 아니라 새로운 시장 창출이 가능할 하기 때문에 전망이 유망하다.

[0050] 본 발명에서 제안하는 다공성 탄소계 리튬 저장체는 고용량 리튬 이차 전지의 음극소재로 활용이 가능하고, 나아가 리튬 금속을 채용하는 차세대 에너지 저장 시스템에 폭 넓게 적용될 수 있다.

[0052] 본 발명에서는 전술한 리튬 금속의 문제점을 해결하기 위하여, 리튬을 안정적으로 금속상으로 저장할 수 있는

다공성 탄소계 리튬 저장체의 개념을 제시하였다.

[0053] 이로부터 가역적인 리튬의 저장 및 방출 특성을 검증함으로써 리튬 금속을 대체할 수 있는 새로운 고용량 음극 소재를 제공할 수 있다.

[0054] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 탄소계 리튬 저장체는 충전 시 0 V vs L/Li⁺ 이상의 전위 영역에서 구조 내에 리튬화 반응 (lithiation)을 통해 리튬을 저장하고, 추가적인 0 V vs. Li/Li⁺ 전위에서 충전을 통해 리튬의 금속화반응 (metallization)을 유도함으로써 리튬저장체의 기공에 금속상의 리튬 저장이 가능하다.

[0055] 방전과정에서 금속상으로 저장된 리튬이 탈금속화 반응 (de-metalization)을 통해 방출되고 순차적으로 구조 내에 저장된 리튬이 탈리튬화 반응 (de-lithation)을 통해 방출되는 원리를 가지고 있다.

[0057] 도 1은 이러한 리튬이 충방전 기작을 설명한 개념도이다.

[0058] 이러한 반응 기작을 바탕으로 리튬 저장체의 제한된 크기의 기공 내에 금속상으로 저장된 리튬의 가역적인 저장 및 방출이 가능하며, 리튬 수지상 형성이 효과적으로 억제될 수 있다.

[0059] 또한, 기존 리튬 금속 전극과 달리 리튬 저장체의 도입으로 심각한 부피변화가 발생하지 않아 안정적인 고용량 전극으로 활용이 가능하다.

[0060] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서 제안하는 다공성 탄소계 리튬 저장체는 미세구조 및 기공구조 제어를 통해 금속상의 리튬 저장 용량을 제어 할 수 있다.

[0061] 또한, 금속화 반응을 촉진시키기 위한 이종원소 도입이 용이한 장점이 있다.

[0062] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 음극 활물질의 제조 방법의 순서도이다. 도 2를 참고하면 실시예 1 및 실시예 2에 따른 음극 활물질은 하기의 방법으로 제조될 수 있다.

[0066] 실시예 1

[0067] 2-Methylimidazole 수용액 및 Zn acetate 수용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조한 다음, 이를 교반하여 금속-유기 골격물을 포함하는 침전물을 수득한다. 상기 수득된 금속-유기 골격물을 건조시킨 후 열처리하여 다공성 탄소계 재료를 형성하여 실시예 1에 따른 음극 활물질을 제조한다. 건조는 상온~120℃에서 수행하고, 열처리는 800~1200℃의 비활성 가스 분위기에서 1~10시간 수행한다.

[0069] 실시예 2

[0070] 2-Methylimidazole 수용액, Zn acetate 수용액 및 실리카 나노 입자 수용액을 혼합하여 전구체 용액을 준비한다.

[0071] 상기 전구체 용액을 교반하여 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 포함하는 침전물을 수득한다.

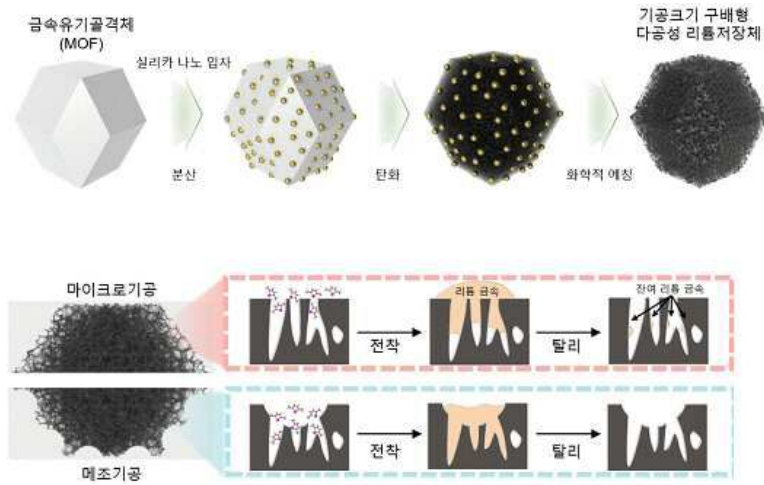
[0072] 상기 수득된 실리카 나노 입자를 포함하는 금속-유기 골격물을 건조시킨 후 열처리하여 다공성 탄소계 재료를 형성한다. 건조는 상온~120℃에서 수행하고, 열처리는 800~1200℃의 비활성 가스 분위기에서 1~10시간 수행한다.

[0073] 상기 다공성 탄소계 재료의 화학적 에칭을 통해 상기 실리카 나노 입자를 선택적으로 제거하여 실시예에 따른 음극 활물질을 제조한다. 화학적 에칭은 1M 이상의 불산용액에서 1~10시간 교반 후 상온~120℃에서 건조하는 방법으로 수행한다.

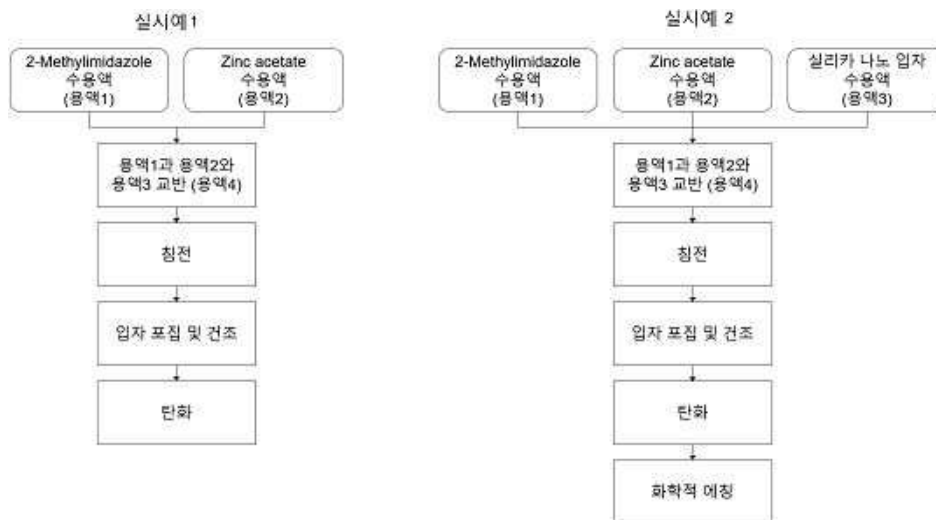
- [0075] 도 3은 실시예 1 및 2의 방법에 따라 제조된 음극 활물질의 SEM 사진이다. 도 3에서 알 수 있듯이, 실시예 1의 음극 활물질은 금속-유기물 골격이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 2와 같이 열처리 및 화학적 에칭을 통하여 실리카 나노 입자들이 포함된 금속-유기물 골격을 포함하는 음극 활물질도 입자 형상이 실시예 1과 동일하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0076] 도 4는 실시예 1 및 2의 음극 활물질의 EDS 원소 매핑 사진이다. 도 4로부터 실시예 2에서 화학적 에칭 후의 음극 활물질에 대한 실리콘 검출 신호가 화학적 에칭 전의 음극 활물질에 비해 매우 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [0077] 도 5는 실시예 1의 음극 활물질에 대한 결합 에너지 확인 결과 및 실시예 2에서 화학적 에칭 전 후의 음극 활물질에 대한 결합 에너지 확인 결과이다. 도 5로부터 실시예 1 및 실시예 2에서 화학적 에칭 전 후의 음극 활물질의 탄소에 대한 결합 에너지가 동일한 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 2에서 화학적 에칭 후의 음극 활물질의 실리콘에 대한 검출 신호 강도가 매우 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [0078] 도 6은, 실시예 2에서 화학적 에칭 전 후의 음극 활물질에 대한 열중량분석 결과이다. 도 6으로부터 실시예 2에서 화학적 에칭 전의 음극 활물질에 포함된 실리카 나노 입자의 함량은, 화학적 에칭 전의 음극 활물질 100 중량부를 기준으로 50 중량부 이하임을 알 수 있다.
- [0079] 도 7은, 실시예 1, 및 2에 따른 음극 재료의 XRD, 부피 팽창에 관련된 평가 결과이다. 도 7을 참고하면, 실시예 1과 같이 금속이 도핑된 다공성 탄소계 재료의 부피 팽창에 대한 신뢰성 및 압착에 따른 전기 전도성이 확보된 것을 확인할 수 있다. 또한, 실리콘 나노 입자를 이용하여 메조기공을 포함하는 다량의 미세기공이 포함된 실시예 2의 음극 활물질의 경우 부피 팽창에 대한 신뢰성 및 압착에 따른 전기 전도성이 확보된 것을 확인할 수 있다.
- [0080] 도 8은 실시예 1 및 2의 음극 활물질에 대한 전지 용량 평가 결과이다. 도 8을 참고하면, 본 발명에 따른 음극 활물질이 모두 용량 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0081] 도 9는 실시예 1 및 실시예 2의 충전 후 전극 및 음극 활물질의 SEM 및 TEM 사진이다. 도 9를 참고하면, 실시예 1 및 2의 음극 활물질은 수지상으로 인한 결함이 거의 없는 것을 확인할 수 있다.
- [0082] 도 10은 비교예 및 실시예의 시간에 따른 출력 전압 평가 데이터이다. 비교예에 비해 실시예가 장기간 동안 균일한 전압을 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0084] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

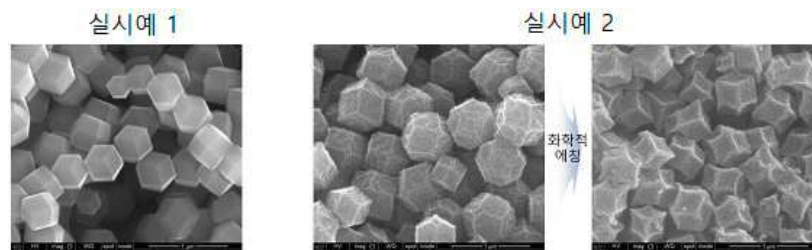
도면1



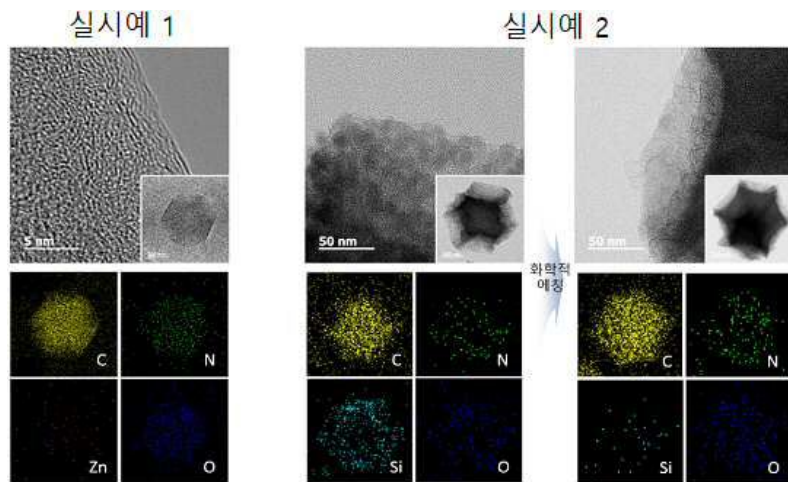
도면2



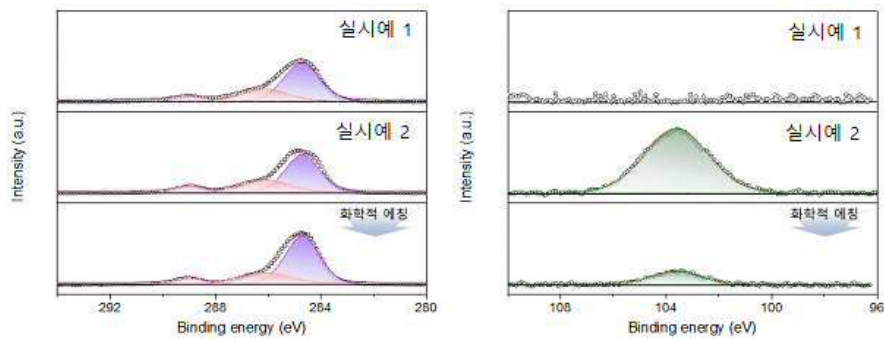
도면3



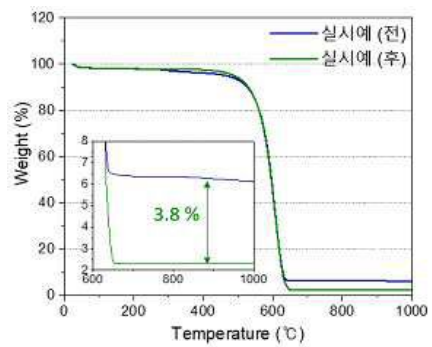
도면4



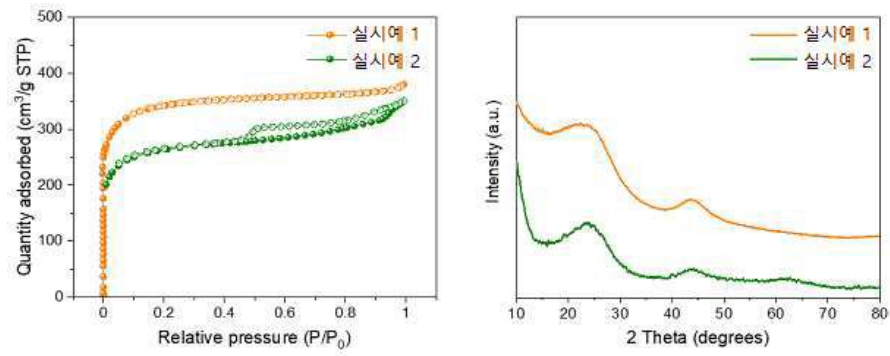
도면5



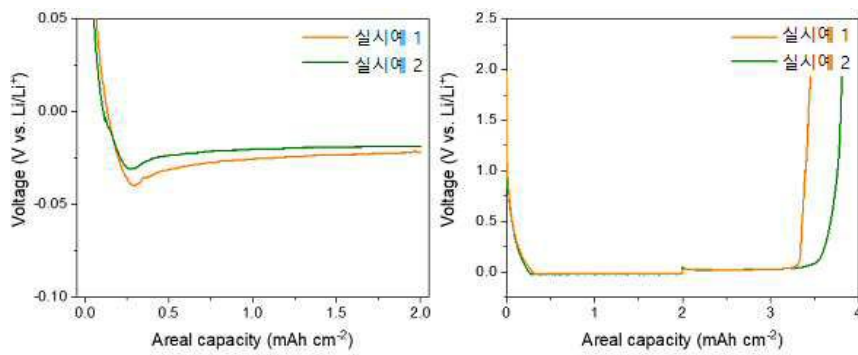
도면6



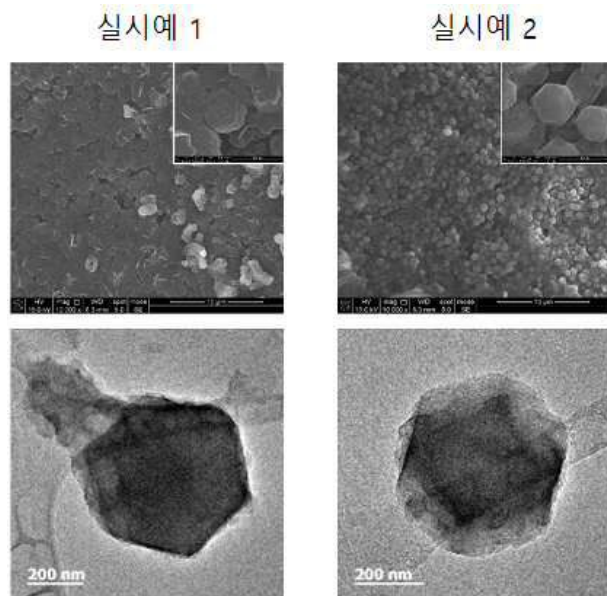
도면7



도면8



도면9



도면10

