



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0140170
(43) 공개일자 2022년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/583 (2010.01) C01B 32/05 (2017.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/583 (2013.01)

C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2021-0046335

(22) 출원일자 2021년04월09일

심사청구일자 2021년04월09일

(71) 출원인

재단법인대구경북과학기술원

대구 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이종원

대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333

박민식

경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239(영통동, 영통 이-편한세상), 101동 502호

(74) 대리인

특허법인 플러스

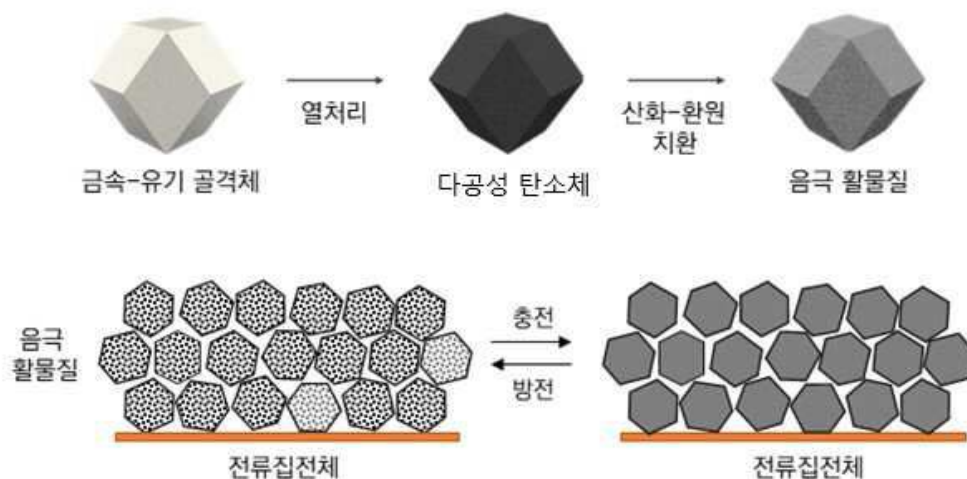
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 질소, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 다공성 탄소체를 포함하며, 상기 제1 금속은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상이고, 상기 제2 금속은 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상인, 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

C01P 2002/82 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128534
과제번호	2021M1A2A2038145
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	복합구배형 3차원 리튬 구조체 전극 핵심기술 개발
연구과제명	복합구배형 3차원 리튬 구조체 전극 핵심기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국전기연구원
연구기간	2020.12.27 ~ 2021.12.26

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20200413
과제번호	2018M1A2A2063347
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업 > 기후변화대응기술개발사업
연구과제명	Dual-phase 반응 기반 고효율 리튬저장체 핵심기술 개발(3/5)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2018.07.27 ~ 2023.02.26

명세서

청구범위

청구항 1

질소, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 다공성 탄소체를 포함하며,

상기 제1 금속은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상이고,

상기 제2 금속은 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상인, 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소체의 평균 기공크기는 0.1 내지 100 nm인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소체의 기공부피는 0.05 내지 2.0 g/cc인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 관계식 1을 만족하는, 이차전지용 음극 활물질:

[관계식 1]

라만 $R \geq 0.8$

(상기 관계식 1에서 라만 R은, 라만 분광법에 의한 D피크 및 G피크 강도의 비 I_D/I_G 를 지칭한다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 질소의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 20 중량%인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1금속의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 50 중량%인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2금속의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 30 중량%인, 이차전지용 음극 활물질.

청구항 8

a) 제1금속 전구체 및 유기리간드 전구체를 반응시켜 금속-유기 골격체 (metal organic framework, MOF)를 제조하는 단계;

b) 상기 금속-유기 골격체를 탄화하여 다공성 탄소체를 제조하는 단계; 및

c) 상기 다공성 탄소체를 제2금속 전구체와 반응시키는 단계;

를 포함하는, 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 제올라이트 이미다졸레이트 골격체 (Zeolitic imidazolate framework, ZIF)인, 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 b) 단계의 탄화는 1000℃ 이하에서 수행되는, 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제1 금속은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상이고,

상기 제2 금속은 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상인, 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극.

청구항 13

제12항의 음극; 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라, 캠코더, 휴대폰, 노트북PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기들이 눈부신 발전을 하고 있다. 이에 따라, 이들을 구동할 수 있는 동력원으로서 리튬이차전지의 수요가 나날이 증가하고 있다.

[0003] 리튬금속은 매우 높은 이론 용량과 낮은 반응 전압을 갖고 있기 때문에 음극으로의 이상적인 조건을 갖추고 있다. 그러나, 충방전 과정 중 음극 표면과 전해액 사이에서 리튬 덴드라이트 (dendrite)가 형성되어 전기화학적 반응성을 저하시키고, 심한 경우에는 분리막을 뚫고 양극에 이르기까지 성장하여 내부 단락을 일으킬 수 있다.

[0004] 이러한 리튬 덴드라이트 형성으로 인한 안전성 문제로, 리튬의 전기화학적 삽입(intercalation)/탈리(de-intercalation) 반응을 기반으로 하는 층상구조의 음극 활물질에 대한 연구들이 진행되고 있다. 구체적으로, 충전 시 양극에서는 리튬이 산화되어 방출되는 리튬 탈리 반응이 일어나고 음극에서는 상기 리튬이 환원되어 음극 내부로 들어가게 되는 리튬 삽입 반응이 일어난다. 이러한 리튬 삽입/탈리 기반 음극 활물질로 흑연계 물질이 주로 사용되고 있으나, 고용량이 요구되는 현 시점에서 이론 용량이 372 mAh/g 에 불과한 흑연계 물질은 음극 활물질로서 사용하는데 있어 결정적인 장애가 되고 있다.

[0005] 따라서 고용량 발현이 가능하면서도 상술한 덴드라이트 형성으로 인한 이차전지의 내부단락을 방지하여 이에 따른 안전성 확보가 가능한 새로운 음극 활물질의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서 본 발명의 목적은, 다공성 탄소체를 포함하는 이차전지용 음극 활물질의 미세기공 내에 리튬의 가역적인 증착 및 탈리 반응을 활성화시켜 텐드라이트 형성을 억제하고 부피 변화를 줄여 수명 특성을 향상시키는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은,

[0008] 질소, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 다공성 탄소체를 포함하며,

[0009] 상기 제1 금속은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상이고,

[0010] 상기 제2 금속은 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상인, 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0011] 일 양태에 따르면, 상기 다공성 탄소체의 평균 기공크기는 0.1 내지 100 nm일 수 있다.

[0012] 일 양태에 따르면, 상기 다공성 탄소체의 기공부피는 0.05 내지 2.0 g/cc일 수 있다.

[0013] 일 양태에 따르면, 상기 이차전지용 음극 활물질은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.

[0014] [관계식 1]

[0015] 라만 $R \geq 0.8$

[0016] (상기 관계식 1에서 라만 R은, 라만 분광법에 의한 D피크 및 G피크 강도의 비 I_D/I_G 를 지칭한다.)

[0017] 일 양태에 따르면, 상기 질소의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 20 중량%일 수 있다.

[0018] 일 양태에 따르면, 상기 제1금속의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 50 중량%일 수 있다.

[0019] 일 양태에 따르면, 상기 제2금속의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 30 중량%일 수 있다.

[0020] 본 발명은 또한,

[0021] a) 제1금속 전구체 및 유기리간드 전구체를 반응시켜 금속-유기 골격체 (metal organic framework, MOF)를 제조하는 단계;

[0022] b) 상기 금속-유기 골격체를 탄화하여 다공성 탄소체를 제조하는 단계; 및

[0023] c) 상기 다공성 탄소체를 제2금속 전구체와 반응시키는 단계;

[0024] 를 포함하는, 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0025] 일 양태에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 제올라이트 이미다졸레이트 골격체 (Zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있다.

[0026] 일 양태에 따르면, 상기 b) 단계의 탄화는 1000℃ 이하에서 수행될 수 있다

[0027] 일 양태에 따르면, 상기 제1 금속은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상이고,

[0028] 상기 제2 금속은 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0029] 본 발명은 또한 상기 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극을 제공한다.

[0030] 본 발명은 또한 상기 음극; 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은 리튬과 친화성이 높은 질소 및 금속을 포함하여 리튬의 가역적인 증착 및 탈리 반응 활성을 증가시킬 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은 다공성 탄소체의 미세기공 내에서 상기 반응에 따른 리튬의 가역적인 저장 및 방출이 가능함에 따라, 텐드라이트 형성 및 부피 변화를 억제하여 이에 따른 수명특성 및 안전

성을 현저히 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 간략하게 도시한 도면이다.
- 도 2는 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 활물질에 대한 XRD (X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 활물질에 대한 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 활물질에 대한 주사전자현미경 이미지 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 활물질에 대한 투과전자현미경 및 에너지 분산 X선 분석 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 이용한 충전 전압 곡선 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 이용한 충전 전압 곡선 분석 후의 음극에 대한 주사전자현미경 이미지 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 이용한 충방전 수명특성 분석 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0035] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0036] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 “위에” 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 위에” 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0037] 본 명세서에서 리튬의 삽입 (insertion)/탈리 (extraction)는 충방전에 따라 리튬이온이 음극 활물질의 층상 구조 내에 들어가거나 상기 층상구조에서 나오는 현상을 지칭한다.
- [0038] 본 발명은, 질소, 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 다공성 탄소체를 포함하며, 상기 제1 금속은 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상이고, 상기 제2 금속은 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상인, 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0039] 종래에는 리튬금속의 높은 이론 용량 및 낮은 전기화학적전위로 인해, 리튬금속을 주로 이차전지용 음극 소재로 사용하였다. 하지만 이차전지 구동 시 리튬금속 표면에서 전류밀도의 불균일화가 발생하여 리튬 덴드라이트가 형성되는 문제가 발생한다. 이러한 리튬 덴드라이트의 성장으로 인해 결국 분리막의 손상을 일으켜 내부단락을 유발할 수 있어 안전성 문제가 심각한 상황이다.
- [0040] 상술한 리튬 덴드라이트 형성 문제를 해결하기 위하여 리튬의 삽입/탈리 반응을 기반으로 하는 층상구조의 음극 활물질이 소개되었으나, 낮은 이론 용량으로 인한 용량 제약이 큰 문제가 존재한다.
- [0041] 본 출원인은 상술한 문제를 해결하기 위해 연구를 심화하는 과정에서, 질소 및 상술한 제1, 제2 금속을 함유하

는 다공성 탄소체를 포함함으로써, 리튬 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제할 수 있다는 점을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0042] 상술한 발견에 기반한 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질은 리튬과 친화성이 높은 질소 및 상술한 제1, 제2 금속을 함유하는 다공성 탄소체를 통해 리튬의 가역적인 증착 및 탈리 반응 활성을 현저히 증가시켜 고용량 성능을 발현할 수 있으면서도, 상술한 가역반응을 기반으로 리튬을 상기 다공성 탄소체의 미세기공 내에 저장함으로써 리튬 덴드라이트 형성 및 부피 변화를 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0043] 상기 다공성 탄소체는 평균 기공크기 0.1 내지 100 nm, 총체는 0.1 내지 20 nm, 더 총체는 0.1 내지 10 nm인 미세기공을 포함할 수 있다. 이에 따라 충전 과정에서 양극에서 탈리되는 리튬이온을 상기 미세기공 내부에 균일하게 증착할 수 있어 부피변화를 현저히 줄일 수 있다. 이때 상기 증착은 리튬이온이 리튬금속으로 환원되어 증착하는 것을 지칭한다.
- [0044] 상술한 증착과정이 다공성 탄소체의 표면이 아닌 상기 미세기공 내부에서 균일하게 이루어지기 위한 측면에서, 상기 다공성 탄소체의 기공부피는 0.05 내지 2.0 g/cc, 총체는 0.1 내지 1.0 g/cc 일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 활물질은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.
- [0046] [관계식 1]
- [0047] 라만 $R \geq 0.8$
- [0048] (상기 관계식 1에서 라만 R은, 라만 분광법에 의한 D피크 및 G피크 강도의 비 I_D/I_G 를 지칭한다.)
- [0049] 구체적으로, 상기 라만 R값 I_D/I_G 는 0.8 내지 1.5, 총체는 1.0 내지 1.3일 수 있다. 이때 상기 I_D 는 1350 내지 1380 cm^{-1} 흡수영역의 피크, 즉 D피크의 세기 값이며, 상기 I_G 는 1580 내지 1600 cm^{-1} 흡수영역의 피크, 즉 G피크의 세기 값을 지칭한다. 상기 범위에서 다공성 탄소체의 상술한 미세기공 구조가 효과적으로 발현되어 다공성 탄소체의 미세기공 내에서의 가역적인 리튬 증착 및 탈리가 가능하게 된다.
- [0050] 상기 다공성 탄소체는 다면체 형상을 가질 수 있으며 다면체 형상을 이루는 단위 입자의 평균 입자크기는 100 내지 1000 nm, 총체는 100 내지 600 nm, 더 총체는 100 내지 400 nm일 수 있다. 이에 따라 상기 다공성 탄소체의 미세기공 내에서의 리튬 증착 및 탈리 반응에 따른 리튬 저장 및 방출이 효율적으로 발현될 수 있다.
- [0051] 상기 다공성 탄소체는 질소를 포함하며, 구체적으로 상기 다공성 탄소체의 표면 및 내부에 질소가 도핑된 것일 수 있다. 비한정적인 예로, 상기 질소는 피리딘계, 이미다졸계 및 니트릴계 질소 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 질소의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 20 중량%, 총체는 5 내지 15 중량%일 수 있다. 이에 따라 탄소체의 전기전도도가 증가하고, 리튬의 증착 및 탈리 반응 활성을 증가시킬 수 있다.
- [0053] 상기 다공성 탄소체는 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상의 제1 금속; 및 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상의 제2 금속을 포함하여 상기 다공성 탄소체 내부에 존재하는 미세기공에서의 리튬의 증착 및 탈리 반응을 활성화시킬 수 있다.
- [0054] 상기 제1금속의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 50 중량%, 총체는 20 내지 40 중량% 일 수 있다. 상기 범위에서 리튬의 증착 및 탈리 반응 활성을 안정적으로 나타낼 수 있다.
- [0055] 상기 제2금속은 상기 제1금속의 일부가 치환된 것으로, 바람직하게는 상기 제2금속 및 제1금속이 서로 상이할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제2금속이 상기 다공성 탄소체의 표면에 나노입자 형태로 석출되지 않고, 다공성 탄소체의 표면 및 내부에 균일하게 증착된 구조를 가지기 위한 측면에서, 상기 제2금속의 함량은 상기 다공성 탄소체 함량 기준 1 내지 30 중량%, 총체는 5 내지 20 중량% 일 수 있다.
- [0056] 본 발명은 또한, a) 제1금속 전구체 및 유기리간드 전구체를 반응시켜 금속-유기 골격체 (metal organic framework, MOF)를 제조하는 단계; b) 상기 금속-유기 골격체를 탄화하여 다공성 탄소체를 제조하는 단계; 및 c) 상기 다공성 탄소체를 제2금속 전구체와 반응시키는 단계;를 포함하는, 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 간략하게 도시한 도면으로, 금속-유기 골격체를 열처리하여 다공성 탄소체를 제조한 후, 상기 다공성 탄소체 내 제1금속 및 상기 제2금속의 산화-

환원 치환을 통해 제조할 수 있다. 제조된 음극 활물질은 충방전 과정에 따라 상기 다공성 탄소체의 미세기공 내에서 리튬의 가역적인 증착 및 탈리 반응이 일어나면서 리튬의 저장 및 방출이 가능하게 된다.

- [0058] 우선, a) 단계에서 제1금속 전구체 및 유기리간드 전구체를 반응시켜 금속 유기 골격체를 제조한다.
- [0059] 구체적으로, 상기 a) 단계는 금속-유기 골격체를 포함하는 침전물을 얻는 a1) 단계; 및 상기 침전물을 건조하는 a2) 단계를 포함할 수 있다.
- [0060] a1) 단계는 상기 제1금속 전구체, 유기리간드 전구체 및 용매를 포함하는 용액을 상온에서 10분 내지 90분 동안 교반하여 수행될 수 있다. 상기 제1금속 전구체: 유기리간드의 중량비는 1: 1내지 1: 8, 총계는 1:2 내지 1: 5 일 수 있으며, 상기 제1금속 전구체: 용매의 중량비는 1: 5 내지 1: 20, 총계는 1: 10 내지 1: 20일 수 있다.
- [0061] 상기 제1금속 전구체는 Zn, Co, Cu, Ti, Hf, Zr, Ni, Mg, Ti, V, Cr, Fe 및 Al 중에서 선택된 1종 이상의 금속이온을 포함하는 금속염 형태일 수 있다. 상기 금속염에서 상기 금속이온과 결합하는 음이온은 용매에 용해될 수 있는 형태라면 제한받지 아니하며, 구체적으로 물에 용해될 수 있는 음이온일 수 있다. 비한정적인 예로, 상기 제1금속 전구체는 금속 유기산염일 수 있으며, 구체적으로 금속 아세트산염일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 유기리간드 전구체는 피리딘계, 이미다졸계 및 니트릴계 화합물 중에서 선택되는 하나 이상 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 용매는 극성 용매일 수 있으며, 구체적으로 아세톤, 메탄올, 에탄올 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] a2) 단계는 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 침전물을 30 내지 100℃ 조건에서 2 내지 20시간 동안 건조하여 수행될 수 있다. 이에 따라 높은 비표면적을 가지며 다면체 형상을 가지는 금속-유기 골격체를 얻을 수 있다. 구체적으로, 상기 금속-유기 골격체는 제올라이트 이미다졸레이트 골격체 (Zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있다.
- [0065] b) 단계에서는 1000℃ 이하, 구체적으로 200 내지 800℃, 총계는 500 내지 800℃에서 열처리하여 탄화한다. 가장 총계는 600 내지 800℃에서 열처리하는 것일 수 있으며, 상기 조건에서 열처리함으로써 리튬의 증착 및 탈리에 유리한 기공구조를 가지는 다공성 탄소체를 얻을 수 있다. 한편, 상기 열처리 온도가 1000℃를 초과하는 경우 상기 다공성 탄소체의 기공구조가 파괴될 수 있어 기공 내에서의 리튬 증착 및 탈리 효율이 현저히 감소되어 본 발명이 목적하고자 하는 리튬 덴드라이트 억제 효과가 현저히 감소된다.
- [0066] 상기 열처리는 2℃/min의 승온 속도로 온도를 상승시키면서 Ar 조건에서 2 내지 10시간, 총계는 3 내지 8시간 동안 수행할 수 있다.
- [0067] c) 단계에서는 상기 다공성 탄소체 및 제2금속 전구체를 반응시켜 상기 다공성 탄소체 내의 제1금속의 일부를 제2금속으로 치환한다.
- [0068] 구체적으로, 상기 다공성 탄소체 및 상기 제2금속 전구체를 포함하는 용액을 상온에서 2시간 내지 20시간 동안 교반하여 수행할 수 있다. 이때 상기 다공성 탄소체: 제2금속 전구체의 중량비는 2:1 내지 1:5, 총계는 1:1 내지 1:3, 일 수 있으며, 상기 제2금속 전구체: 용매의 중량비는 1: 50 내지 1: 500, 총계는 1: 100 내지 1: 500 일 수 있다.
- [0069] 상기 제2금속 전구체는 Pt, Al, Mg, Zn, Ag, Au, Si, Sb 및 Sn 중에서 선택된 1종 이상의 금속이온을 포함하는 금속염 형태일 수 있다. 상기 금속염에서 상기 금속이온과 결합하는 음이온은 용매에 용해될 수 있는 형태라면 제한받지 아니하며, 구체적으로 물에 용해될 수 있는 음이온일 수 있다. 비한정적인 예로, 상기 제2금속 전구체는 금속 무기산염일 수 있으며, 구체적으로 금속 질산염일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 c) 단계 후에는 건조과정을 더 수행할 수 있다. 구체적으로 30 내지 100℃ 조건에서 2 내지 20시간 동안 건조과정을 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 상술한 제조방법으로 제조된 이차전지용 음극 활물질은, 리튬의 가역적인 증착 및 탈리 반응 활성을 현저히 증가시켜 고용량 성능을 발현할 수 있으면서도, 리튬과의 친화성이 향상된 다공성 탄소체를 포함하여, 상술한 가역반응을 기반으로 리튬을 상기 다공성 탄소체의 미세기공 내에 저장함으로써 리튬 덴드라이트 형성 및 부피 변화를 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0072] 본 발명은 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질을 포함하는 이차전지용 음극을 제공한다. 구체적으로, 상기 음극은 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 상기 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0073] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 바인더는 전극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키면서도, 전극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 수행할 수 있는 종래의 바인더라면 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 바인더는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으며, 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 상기 바인더 중, 수계 바인더를 이용할 경우, 수계 바인더는 슬러리의 점도에 영향을 주지 않으면서도, 전극 활물질을 집전체에 잘 결합시킬 수 있어 좋으나, 미립자인 전극 활물질 및 도전재로 인해 슬러리가 쉽게 겔화될 수 있음에 따라, 슬러리에 점성을 부여하여 안정된 슬러리를 만들기 위한 증점제를 더 포함할 수 있다. 일례로, 상기 증점제는 셀룰로오스 계열 화합물, 구체적으로 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것이라도 사용 가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0077] 본 발명은 또한 상기 음극; 양극; 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0078] 음극은 전술한 바와 동일하다.
- [0079] 상기 양극은 집전체, 및 상기 집전체상에 양극 활물질을 포함하는 양극 슬러리를 도포하여 형성한 양극 활물질층을 포함한다.
- [0080] 상기 집전체는 상술한 음극 집전체를 사용할 수 있고, 해당 기술분야의 공지된 물질을 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하고, 선택적으로 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질은 해당 기술분야의 공지된 양극 활물질을 사용하는 경우 무방하며, 예를 들어 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물을 사용하는 경우 바람직하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 바인더 및 도전재는 상술한 음극 바인더 및 음극 도전재를 사용할 수 있고, 해당 기술분야의 공지된 물질을 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 상기 분리막은 예를 들면, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것일 수 있으며, 부직포 또는 직포 형태일 수 있다. 예를 들어, 리튬 이차 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 분리막이 주로 사용될 수 있고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 조성물로 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있으며, 해당 기술분야의 공지된 분리막을 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 상기 전해액은 유기용매와 리튬염을 포함한다.
- [0085] 상기 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로서, 예를 들어 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있고, 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율

은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다. 한편, 해당 기술분야의 공지된 유기용매를 사용하는 경우 무방하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 물질이다. 상기 리튬염의 예로는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위 내인 경우, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0088] 또한, 상기 전해액은 필요에 따라 충방전 특성, 난연성 특성 등의 개선을 위하여 피리딘, 트리에틸포스페이트, 트리에탄올아민, 환상에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등을 추가로 포함할 수 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함할 수 있으며, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 FEC(fluoro-ethylene carbonate), PRS(propene sulfone), FPC(fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함할 수 있다.

[0089] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0091] 실시예

[0092] (실시예 1)

[0093] 단계 1: 음극 활물질 제조

[0094] 아세트산아연 3 g 및 2-메틸이미다졸 11.2 g을 각각 50 mL의 증류수에 용해시킨 후, 제조된 2-메틸이미다졸 용액에 아세트산아연 용액을 첨가하였다. 상온에서 30분 동안 교반한 후 24시간 동안 방치하여 금속-유기 골격체를 포함하는 침전물을 수득하였다.

[0095] 수득된 침전물은 증류수를 이용하여 3회 세척하였으며, 이때 각 세척 단계 사이에 10분동안 원심분리하여 세척액과 침전물을 분리하였다. 다음, 세척한 침전물을 80 °C 오븐에서 6시간 이상 건조하였다.

[0096] 건조된 침전물을 800 °C에서 2시간 동안 Ar 기체 분위기에서 열처리하여 질소 및 아연을 포함하는 다공성 탄소체를 얻었다. 이때 가열/냉각은 2 °C/min의 속도로 진행하였다.

[0097] 수득된 상기 다공성 탄소체를 30 mL의 증류수에 분산시키고, 0.0933 g의 질산은을 별도의 증류수 30 mL에 용해시켰다. 상기 질산은 용액에 다공성 탄소체가 분산된 용액을 첨가하고, 12시간 동안 교반하였다. 다음, 반응 용액을 10분동안 원심분리한 후 증류수로 3회 세척한 다음 세척액과 다공성 탄소체를 분리하였다.

[0098] 마지막으로 세척한 다공성 탄소체를 80 °C에서 3시간 동안 건조시켜 이차전지용 음극 활물질을 제조하였다.

[0099] 단계 2: 음극 제조

[0100] 제조된 음극 활물질 80 중량%, 카본블랙 도전제 10 중량%, PVDF 바인더 10 중량%를 포함하는 음극 슬러리를 Cu 박 집전체에 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포하고 건조한 후, 압연하여 음극을 제조하였다.

[0101] 단계 3: 이차전지 제조

[0102] 상기 음극 및 양극을 각각 소정의 사이즈로 절단하여 적층하고 상기 음극 및 리튬 대극 사이에 세퍼레이터(폴리에틸렌, 두께 $20\mu\text{m}$)를 개재하여 전극 셀을 형성하였다. 리튬대극/세퍼레이터/음극의 조립체를 코인셀 안에 넣고 전해액을 주입하고 12시간이상 함침시켰다.

[0103] 전해액은 DOL/DME(50/50; 부피비)의 혼합 용매에 1M LiTFSI를 용해시켜 사용하였다.

- [0104] (실시예 2)
- [0105] 상기 실시예 1에서 질산은의 함량을 0.0933 g 대신 0.4665 g 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0106] (실시예 3)
- [0107] 상기 실시예 1에서 열처리를 800℃ 대신 1100℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0108] (실시예 4)
- [0109] 상기 실시예 1에서 0.0933 g의 질산은 대신 0.1008 g의 아세트산아연을 추가하여 반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0110] (비교예 1)
- [0111] 실시예 1에서 Cu 포일을 음극으로 사용하여 이차전지를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0112] (비교예 2)
- [0113] 상기 실시예 1에서 열처리 전, 즉 금속-유기 골격체 탄화 전에 질산은과의 반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0114] (비교예 3)
- [0115] 상기 실시예 1에서 열처리 후 질산은과의 반응을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0117] 시험예 1: X선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 분석
- [0118] 상기 실시예 1에 의해 제조된 음극 활물질에 대해 XRD 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 도시하였다.
- [0119] 도 2에서 볼 수 있듯이, 음극 활물질 내 제1금속 아연 (Zn)의 산화-환원 치환에 의해 제2금속 은 (Ag)이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0121] 시험예 2: XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석
- [0122] 상기 실시예 1 및 2에 의해 제조된 음극 활물질에 대해 XPS 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [0123] 도 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 및 2 모두 질소, 아연 (Zn) 및 은 (Ag)을 포함하는 음극 활물질이 제조된 것을 확인할 수 있다.
- [0125] 시험예 3: 주사전자현미경 이미지 분석
- [0126] 상기 실시예 1 및 2에 의해 제조된 음극 활물질에 대해 주사전자현미경 이미지를 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다.
- [0127] 도 4에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 및 2 모두 평균 200~ 300 nm의 균일한 입자크기를 가지는 다공성 탄소체가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0129] 시험예 4: 투과전자현미경 이미지 및 에너지 분산 X선 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 분석
- [0130] 상기 실시예 1 및 2에 의해 제조된 음극 활물질에 대해 투과전자현미경 이미지 및 EDS 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 도시하였다.
- [0131] 도 5에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1인 경우 질소, 아연 (Zn) 및 은 (Ag) 모두 다공성 탄소체의 표면 및 내부에 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 2인 경우 질소 및 아연 (Zn)은 다공성 탄소체의 표면

및 내부에 균일하게 분포되었으나, 은 (Ag)는 상기 다공성 탄소체의 표면에 나노 입자 형태로 석출된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 실시예 2에서 사용된 과량의 질산은에 의해 음극 활물질에 포함되는 은 (Ag)의 함량이 본 발명에서 제시하는 바람직한 범위를 벗어나면서 다공성 탄소체 표면에 석출된 것으로 판단된다.

[0133] 시험예 5: 충전 전압 곡선 분석

[0134] 상기 실시예 1 내지 2; 및 비교예 1에 의해 제조된 이차전지를 이용하여 1 mA/cm^2 의 전류밀도를 인가하여 충전을 수행하였으며 측정된 전압 곡선을 도 6에 도시하였다.

[0135] 도 6에서 볼 수 있듯이, 리튬금속을 음극으로 사용한 비교예 1 대비 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 음극 활물질을 사용한 경우, 낮은 리튬 핵생성 과전압을 나타냈다.

[0137] 시험예 6: 충전 후 음극에 대한 주사전자현미경 이미지 분석

[0138] 상기 실시예 1 내지 2; 및 비교예 1에 의해 제조된 이차전지를 이용하여 상기 시험예 5에서 충전 전압 곡선 측정한 후의 음극에 대해 주사전자현미경 이미지를 분석하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다.

[0139] 도 7에서 볼 수 있듯이, 리튬금속 음극인 경우 상기 충전과정 수행 후 리튬 덴드라이트가 형성된 것을 확인할 수 있으나, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극인 경우 리튬 덴드라이트가 전혀 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

[0141] 시험예 7: 수명특성분석

[0142] 상기 실시예 1 내지 4; 및 비교예 1 내지 3에 의해 제조된 이차전지를 이용하여 충전 전류밀도 0.2 mA/cm^2 / 방전 전류밀도 0.2 mA/cm^2 조건에서 방전 전압이 1.5V에 도달할 때까지 충방전 성능을 평가하였고 그 결과를 하기 표 1 및 도 7에 도시하였다.

[0143] 도 7에서 볼 수 있듯이, 비교예 1 대비 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 음극 활물질을 사용한 경우, 현저히 우수한 수명특성을 나타낸 것을 확인할 수 있다.

표 1

	제1금속	제2금속	제2금속 치환반응 수행시점/ 열처리 온도	수명 (cycle)
실시예 1	Zn	Ag	열처리 후/800℃	770
실시예 2	Zn	Ag	열처리 후/800℃	700
실시예 3	Zn	Ag	열처리 후/1100℃	350
실시예 4	Zn	Zn	열처리 후/800℃	500
비교예 1	-	-	-	80
비교예 2	Zn	Ag	열처리 전/800℃	85
비교예 3	Zn	-	-	100

[0145] 표 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 활물질을 사용한 실시예 1 내지 4인 경우, 모두 350 사이클 이상의 수명특성을 나타냈으나, 비교예 1 내지 3인 경우 100 사이클 이하로 수명특성이 현저히 감소된 것을 확인할 수 있다. 이때, 상기 수명 (cycle)은 잔존수명용량 60%를 기준으로 한 사이클 수를 나타낸 것이다.

[0146] 구체적으로, 탄화를 위한 열처리를 1000℃ 이하에서 수행한 실시예 1, 2 및 4인 경우, 1000℃ 이상에서 수행한 실시예 3 대비 최소 1.4배 이상의 수명특성을 나타냈다. 상기 열처리 온도가 1000℃를 초과하는 경우, 다공성 탄소체의 기공구조가 파괴되어 기공 내에서의 리튬 증착 및 탈리 효율을 감소시켜 수명특성이 상대적으로 저하된 것으로 판단된다.

[0147] 또한, 다공성 탄소체에 포함되는 제1금속 및 제2금속의 종류가 동일한 경우 (실시예 4), 종류가 상이한 경우 대비 수명특성이 다소 감소된 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 상기 다공성 탄소체 내 제1금속 및 제2금속은 서

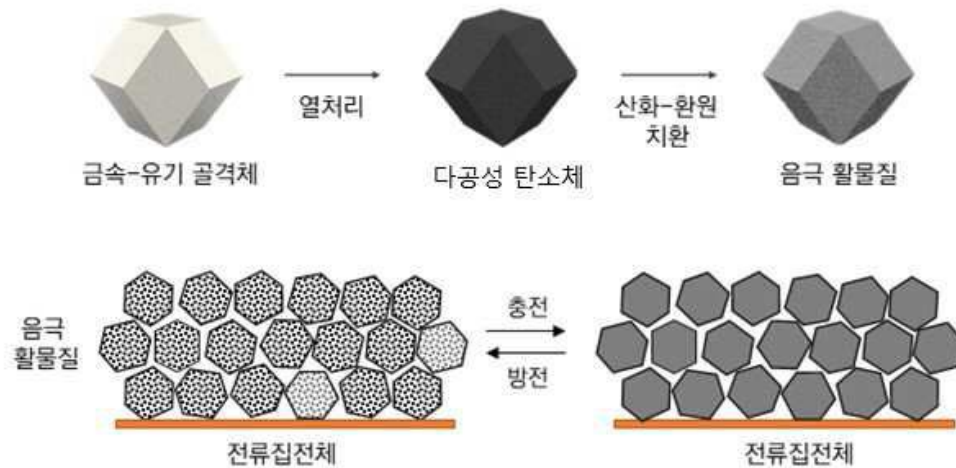
로 상이한 것이 수명특성에 보다 유리한 것을 알 수 있다.

[0148]

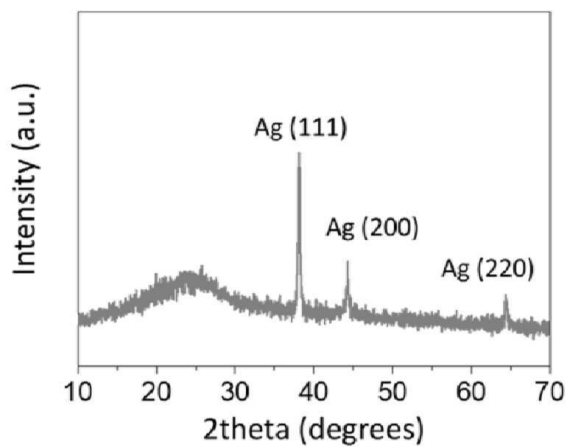
한편, 상기 제2금속 치환반응을 열처리 전에 수행하는 경우 (비교예 2) 및 제2금속 치환반응을 수행하지 않은 경우 (비교예 3) 모두 실시예 대비 수명특성이 현저히 감소된 것을 확인할 수 있다. 특히, 제2금속 치환반응 수행시점이 열처리 전인 경우, 치환반응 수행 후 고온 열처리에 의해 리튬 증착 및 탈리 반응의 가역성이 감소되어 이에 따른 수명특성이 현저히 감소된 것으로 판단된다.

도면

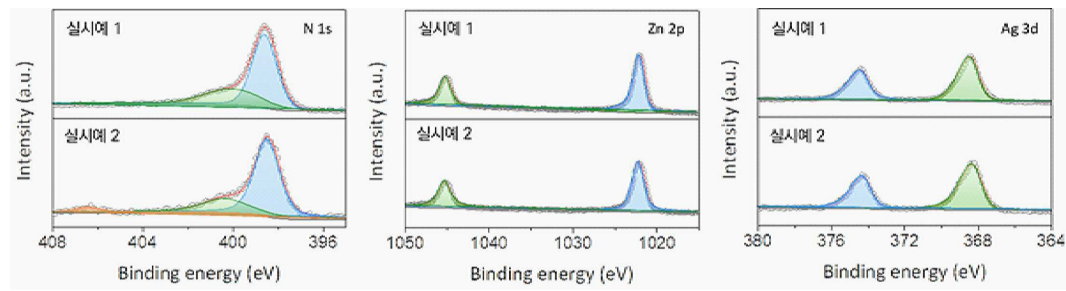
도면1



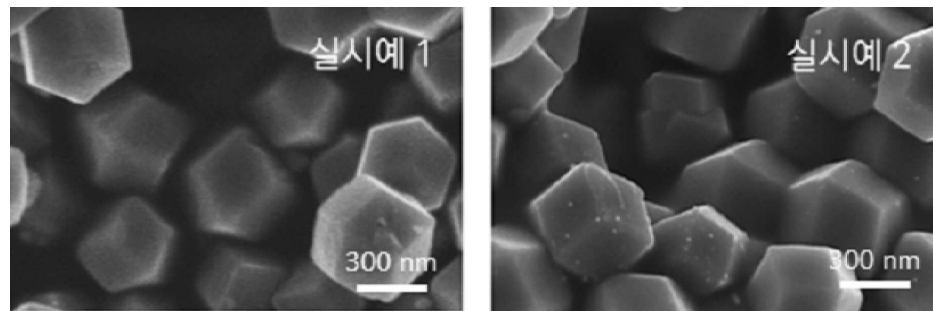
도면2



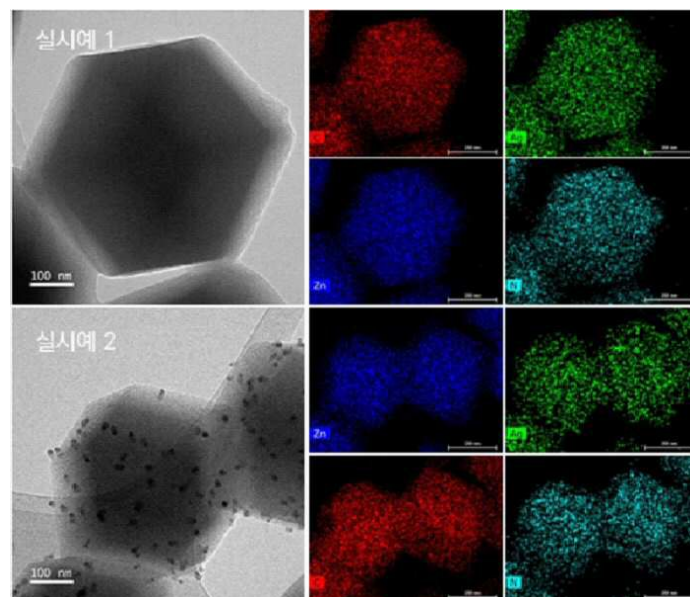
도면3



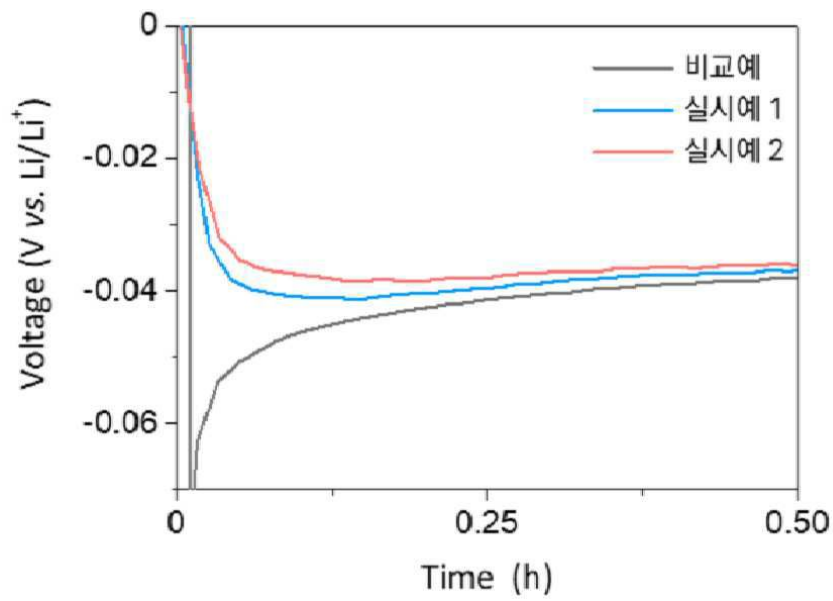
도면4



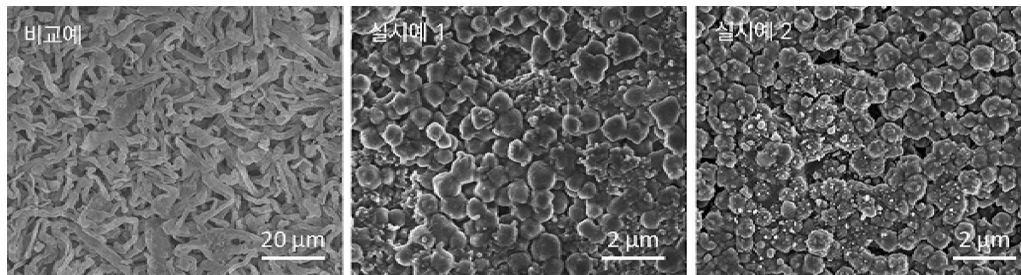
도면5



도면6



도면7



도면8

