



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0084343
(43) 공개일자 2016년07월13일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/52 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/48 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0082270(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2016년06월30일
심사청구일자 2016년06월30일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2014-0013918
원출원일자 2014년02월07일
심사청구일자 2014년02월07일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
박종남
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김충호
경기도 남양주시 경춘로885길 12, 401호</p> <p>(74) 대리인
특허법인 프렌즈드림</p> |
|---|--|

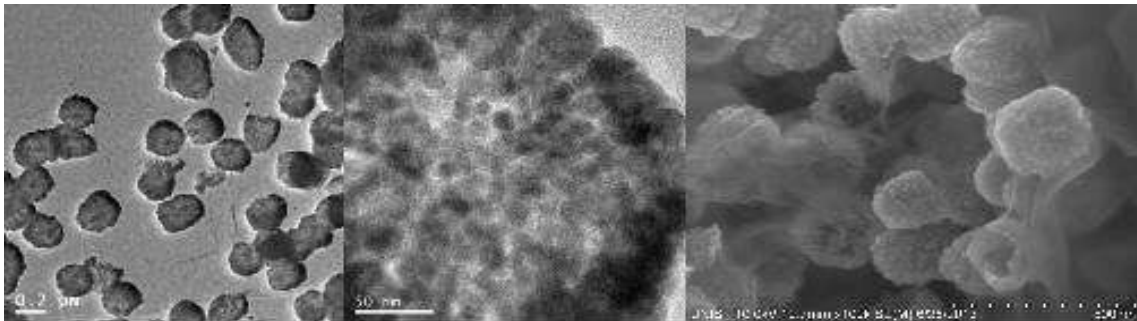
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법, 이에 따라 제조된 2차 입자 및 이를 포함하는 리튬 이온 전지용 활물질

(57) 요약

본 발명은 a) 아연 염을 물 및 디메틸포름아미드 혼합액인 제1용매에 용해하여 제1혼합물을 제조하는 단계; b) 탄소복합체를 물 및 디메틸포름아미드 혼합액인 제2용매에 용해하여 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 c) 상기 제1혼합물과 제2혼합물을 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법과, 이에 의하여 제조된 아연 산화물의 2차 입자 및 이를 포함하는 리튬 이온 전지용 활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/52 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0014688

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구지원사업

연구과제명 마이크로 유체 반응기를 이용한 나노입자 합성 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 디메틸포름아미드를 포함하는 제1용매에 아연 염을 용해하여 제1혼합물을 제조하는 단계;
- b) 디메틸포름아미드를 포함하는 제2용매에 탄소복합체를 용해하여 제2혼합물을 제조하는 단계;
- c) 상기 제1혼합물과 제2혼합물을 혼합하여 반응시키는 단계; 및
- d) 기체를 투입시키며 온도를 상승시켜 탄소복합체를 제거하는 단계를 포함하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 아연 염은 아연 아세테이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$)인 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 탄소복합체는 산화 그래핀인 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1용매는 물이 중량 0.02% 내지 중량 20%로 포함되는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제2용매는 물이 중량 0.02% 내지 중량 20%로 포함되는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계의 반응은 95 내지 125℃의 온도로 반응시키는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계의 반응은 1분 내지 24 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계의 반응은 1 내지 200℃/min 의 가열속도로 반응물을 가열하는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 기체는 공기(air), 산소(O₂), 아르곤(Ar), 질소(N₂) 및 이들의 혼합기체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 d) 단계는 100 내지 1000℃의 온도로 상승시켜 탄소복합체를 제거하는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 d) 단계는 1분 내지 24시간 동안 탄소복합체를 제거하는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 d) 단계는 1 내지 200℃/min 의 가열속도로 가열하여 탄소복합체를 제거하는 것을 특징으로 하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법.

청구항 13

청구항 1의 제조방법에 의하여 제조된 아연 산화물의 2차 입자.

청구항 14

청구항 13의 아연 산화물의 2차 입자를 포함하는 리튬 이온 전지용 음극활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법, 이에 따라 제조된 2차 입자 및 이를 포함하는 리튬 이온 전지용 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 나노 입자들은 배터리의 양극 및 음극소재, 연료전지의 촉매, 생물 의학적 표지 시약, 나노 규모 전자공학 등과 같은 응용 분야에서 나노 기술로 알려진 새로운 출현 분야용 물질이 될 수 있기 때문에, 나노 결정으로 불리는 다양한 나노 입자의 개발이 활발히 시도되고 있다.

[0003] 나노 입자들(nanoparticles)을 2차 입자로 형성시킨 구조는 각각의 나노 입자의 특성을 가질 뿐만 아니라 이웃 입자와의 상호작용에 의해 나타나는 새로운 특성을 가지기 때문에 많은 주목을 받았다. 특히 리튬 이온 전지의 활물질로써 나노 입자가 가지는 장점인 짧은 리튬 이온 및 전자의 확산 거리, 그리고 벌크 물질에서는 나타나지 않는 새로운 반응 등을 수반하는 동시에 나노 입자의 넓은 표면적에서 발생하는 부반응을 줄일 수 있으며, 부피당 용량을 증가시킬 수 있다는 2차 구조의 장점도 가지고 있다. 2차 입자를 형성시키는 방법은 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로 단일 반응에서 나노 입자의 합성 및 합성된 입자가 응집(aggregation)되어 2차 입자를 형성하는 단일 공정(one-step process)이 있다. 또한 두 번째로, 나노 입자를 합성한 후에 용매 증발(solvent evaporation), 정전기 인력(electrostatic attraction), 또는 계면 장력(interfacial tension) 등의 추가적인 공정을 통하여 2차 입자를 형성시키는 다중 공정(multi-step process)이 있다.

[0004] 단일 공정(one-step process)의 경우, 다중 공정(multi-step process)에 비하여 경제적으로 훨씬 효율적이지만 대부분의 공정이 열분해(thermolysis), 용매열합성(solvothermal), 마이크로파 방법(microwave methods) 등을 이용하여 고온이나 고압의 조건에서 반응이 진행된다는 단점이 있으며, 이에 따라서 대량생산이 힘들고, 공정상의 단가가 상승한다는 문제점을 갖고 있었다.

[0005] 따라서, 고온이나 고압 등의 조건 없이도 단일공정에서 나노 입자로 구성된 2차 입자의 합성을 위한 새로운 방법의 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-2011-0108777

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 단일 공정으로 고온 이나 고압 등의 조건 없이 공기 중에서 쉽게 나노 입자로 구성된 2차 구조를 제조하기 위한 새로운 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 위하여,

[0009] 본 발명은 a) 디메틸포름아미드를 포함하는 제1용매에 아연 염을 용해하여 제1혼합물을 제조하는 단계; b) 디메틸포름아미드를 포함하는 제2용매에 탄소복합체를 용해하여 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 c) 상기 제1혼합물과 제2혼합물을 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 아연 산화물의 2차 입자를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 아연 산화물의 2차 입자를 포함하는 리튬 이온 전지용 음극활물질을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법에 의하면, 고온 이나 고압 등의 조건 없이 공기 중에서 쉽게 나

노 입자로 구성된 아연 산화물의 2차 구조를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 제조된 아연 산화물의 2차 입자는 리튬 이온 전지용 음극활물질에 사용할 수 있을 정도로 안정적인 고체 전해질 인터페이스(Solid Electrolyte Interface, SEI)를 생성시켜 장기간의 작동에도 안정적인 용량을 구현할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연 산화물 2차 입자의 TEM(transmission electron microscope) 및 SEM(scanning electron microscope) 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연 산화물 2차 입자의 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 2차 입자에 대한 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 2차 입자에 대한 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 아연 산화물의 TEM 및 SEM 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 2차 입자의, 탄소 복합체 제거 전·후 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이온 전지용 음극활물질의 중량용량밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법, 이에 의하여 제조된 아연 산화물의 2차 입자 및 이를 포함하는 리튬 이온 전지용 활물질을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법은, a) 디메틸포름아미드를 포함하는 제1용매에 아연 염을 용해하여 제1혼합물을 제조하는 단계; b) 디메틸포름아미드를 포함하는 제2용매에 탄소복합체를 용해하여 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 c) 상기 제1혼합물과 제2혼합물을 혼합하여 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0016] 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조되는 아연 산화물의 2차 입자의 크기 및 양, 형성 여부는 상기 a) 단계 내지 c) 단계에서의 온도, 물(수분)의 양, 탄소복합체의 존재 유무와 같은 파라미터를 변경시킴으로써 쉽게 조절된다.
- [0017] 이하, 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법을 각 단계별로 살펴본다.
- [0018] 먼저, 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법은 디메틸포름아미드를 포함하는 제1용매에 아연 염을 용해하여 제1혼합물을 제조하는 a) 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 제1용매에 용해되는 아연 염은 아연 아세테이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$)인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 제1용매는 디메틸포름아미드를 포함하는 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 물을 더 포함하는 것을 사용할 수 있다. 상기 제1용매에 물이 포함되는 경우, 후술하는 c) 단계에서 격렬한 발열반응이 일어나며, 이에 따라서, 가수분해(hydrolysis)와 응축(condensation)이 격렬히 일어나게 되고 이에 따라 아연 산화물이 200 nm 이상의 크기를 갖는 형태로 얻어지게 된다. 상기 제1용매에 물이 포함되는 경우, 물은 200 ppm (중량 0.02%) 내지 중량 20%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 물의 함유량이 200 ppm 미만인 경우 가수분해(hydrolysis)와 응축(condensation) 반응에 문제가 있으며, 중량 20% 초과인 경우 격렬한 가수분해(hydrolysis)와 응축(condensation) 반응에 의한 200 nm 이상의 아연 산화물 1차 입자가 형성되는 문제가 있다.
- [0021] 이후, 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법은 디메틸포름아미드를 포함하는 제2용매에 탄소복합체를 용해하여 제2혼합물을 제조하는 b) 단계를 포함한다.
- [0022] 상기 제2용매에 용해되는 탄소 복합체는 산화 그래핀, 산화 탄소나노튜브, 산화 풀러렌인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 제2용매는 디메틸포름아미드를 포함하는 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 물을 더 포함하는 것을 사용할 수 있다. 상기 제2용매에 물이 포함되는 경우, 후술하는 c) 단계에서 격렬한 발열반응이 일어나며, 이에 따라서, 가수분해(hydrolysis)와 응축(condensation)이 격렬히 일어나게 되고 이에 따라 아연 산화물이 200 nm 이상의 크기를 갖는 형태로 얻어지게 된다. 상기 제2용매에 물이 포함되는 경우, 물은 200 ppm (중량 0.02%) 내지 중량 20%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 물의 함유량이 200 ppm 미만인 경우 가수분해(hydrolysis)와 응축(condensation) 반응에 문제가 있으며, 중량 20% 초과인 경우 격렬한 가수분해(hydrolysis)와 응축

(condensation) 반응에 의한 200 nm 이상의 아연 산화물 1차 입자가 형성되는 문제가 있다.

- [0024] 그리고, 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법은 상기 제1혼합물과 제2혼합물을 혼합하여 반응시키는 c) 단계를 포함한다.
- [0025] 상기 c) 단계의 반응은 아연 산화물 2차 입자 및 탄소 복합체의 비를 조절하기 위하여, 95 내지 125℃의 반응온도로 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 반응의 온도가 95℃ 미만이면 부산물을 포함하는 아연 산화물이 형성되는 문제가 있고, 125℃를 초과하면 디메틸포름아미드가 증발하는 문제가 있다.
- [0026] 상기 c) 단계에서, 반응온도까지 가열시키는 경우, 1 내지 200℃/min 의 가열속도로 반응물을 가열하는 것이 바람직하다. 상기 가열속도가 1℃/min 미만이면 응축 (condensation) 반응이 과도하게 진행되어 1차 입자가 2차 입자를 이룬 형태가 아닌 200 nm 이상의 큰 1차 입자의 아연 산화물이 생성되는 문제가 있고, 200℃/min를 초과하면 아연 산화물이 부산물과 함께 생성되는 문제가 있다.
- [0027] 또한, 상기 c) 단계의 반응은 반응 시간을 조절하여, 아연 산화물의 2차 입자의 크기를 조절할 수 있는데, 바람직하게는 1 분 내지 24 시간 동안 반응시키고, 더욱 바람직하게는 1 분 내지 1 시간 동안 반응시킬 수 있다. 상기 반응 시간이 1 분 미만이면 부산물을 포함하는 아연 산화물이 형성되는 문제가 있고, 24 시간을 초과하면 응축 (condensation) 반응이 과도하게 진행되어 1차 입자가 2차 입자를 이룬 형태가 아닌 200 nm 이상의 큰 1차 입자의 아연 산화물이 생성되는 문제가 있다.
- [0028] 그리고, 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자의 제조방법은 상기 c) 단계 후, 기체를 투입시키며 온도를 상승시켜 탄소복합체를 제거하는 d) 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 기체는 공기(air), 산소(O₂), 아르곤(Ar), 질소(N₂) 및 이들의 혼합기체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0030] 상기 d) 단계에서는 탄소복합체를 제거하기 위하여, 온도를 상승시켜 열처리를 하게 되는데, 이러한 열처리 온도는 바람직하게는 100 내지 1000℃이고, 더욱 바람직하게는 400 내지 600℃이다. 상기 열처리 온도가 100℃ 미만이면 탄소복합체의 제거가 불가능한 문제가 있고, 1000℃를 초과하면 아연 산화물 2차 입자를 이루고 있는 1차 입자가 반응 및 성장하여 하나의 1차 입자로 성장하는 문제가 있다.
- [0031] 상기 d) 단계는 열처리 온도까지 가열시키는 경우, 1 내지 200℃/min 의 가열속도로 반응물을 가열하는 것이 바람직하다. 상기 가열속도가 1℃/min 미만이면 아연산화물의 입자 크기가 증가하는 문제가 있고, 200℃/min를 초과하면 탄소복합체의 제거가 완벽하게 되지 않는 문제가 있다.
- [0032] 상기에서와 같이 탄소복합체를 제거하기 위한 열처리를 시키는데 있어서, 열처리 시간은 바람직하게는 1 분 내지 24 시간 동안 반응시킬 수 있고, 더욱 바람직하게는 30 분 내지 3 시간 동안 반응시킬 수 있다. 상기 반응 시간이 1 분 미만이면 탄소복합체의 제거가 불가능한 문제가 있고, 1000℃를 초과하면 아연 산화물 2차 입자를 이루고 있는 1차 입자가 반응 및 성장하여 하나의 1차 입자로 성장하는 문제가 있다.
- [0033] 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자는 상기 제조 방법에 의하여 제조된다.
- [0034] 본 발명의 아연 산화물의 2차 입자는 상기 c) 단계에서 반응을 마친 용액 내에 응집제(flocculant)를 첨가하여 용액으로부터 침전시킨 후, 원심분리에 의하여 회수할 수 있다. 여기서 응집제는 나노 입자들을 효과적으로 분산시키지 않고 용액으로부터 나노 입자들의 침전을 유도하는 용매로서, 특별한 제한은 없으나 바람직하게는 에탄올, 메탄올, 물 등을 사용할 수 있다.
- [0035] 상기 아연 산화물의 2차 입자는 고온이나 고압의 조건이 없이 수 nm에서 수십 nm의 1차 아연 산화물 입자가 스스로 2차 입자를 형성한 것을 특징으로 한다.
- [0036] 또한, 본 발명의 리튬 이온 전지용 활물질은 상기 아연 산화물의 2차 입자를 포함한다.
- [0037] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시으로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다.
- [0038] **실시예**
- [0039] 실시예: 아연 산화물 2차 입자-탄소복합체의 합성

- [0040] [실시에 1]
- [0041] 아연 아세테이트 ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$) 0.92 g을 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF) 200 ml에 용해시켜 제1혼합액을 만들고, 또 산화 그래핀 (Graphene oxide GO-CT-SF, Graphene Supermarket) 0.04 g을 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF) 50 ml에 용해시켜 제2혼합액을 만든 후, 각각 30 분간 초음파처리를 시켰다. 이 후, 제2혼합액을 제1혼합액과 혼합한 후, 이 혼합물을 125℃의 가열온도로 가열하고, 동일한 온도로 5 시간 동안 유지시켰다.
- [0042] 상기 용액을 실온에서 냉각시킨 후, 에탄올을 가하여 검은색 침전물이 생성시킨 후, 원심분리에 의해 분리하였다.
- [0043] 그 후, 상기 결과로 생긴 상층액(supernatant)을 버렸으며, 이러한 세척 과정을 3회 반복한 후, 상기 잔여물에 포함된 에탄올을 진공 건조에 의해 제거하여, 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0044] [실시에 2]
- [0045] 가열온도를 95℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0046] [실시에 3]
- [0047] 제2혼합액의 용매로 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)과 물의 혼합용액 (중량비 40:10) 50 ml를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0048] [실시에 4]
- [0049] 제2혼합액의 용매로 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)과 물의 혼합용액 (중량비 25:25) 50 ml를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0050] [실시에 5]
- [0051] 제2혼합액의 용매로 물 50 ml를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0052] 가열온도를 95℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0053] [실시에 6]
- [0054] 실시예 1에서 제조된 아연 산화물-탄소복합체를 quarts tube furnace에서 공기(air) 조건 하에서 500℃로 3 시간을 열처리하여 탄소복합체를 제거하였다.
- [0055] [비교예 1]
- [0056] 가열온도를 85℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0057] [비교예 2]
- [0058] 가열온도를 45℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 산화물 2차 입자를 제조하였다.
- [0059] **실험예**
- [0060] 아연 산화물 2차 입자의 확인
- [0061] 상기 실시예 2에서 제조된 아연 산화물 2차 입자의 TEM(transmission electron microscope) 및 SEM(scanning electron microscope) 이미지를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 지름 5~15 nm의 아연 산화물 나노 입자들이 산화 그래핀 표면에서 자기조립(self-assembly)하여 지름 230~280 nm의 2차 구조를 형성한 것을 알 수 있었다.
- [0062] 또한, 상기 결과로 생긴 아연 산화물 2차 입자에 대하여 X-선 회절(XRD) 측정을 한 후, 이를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 나노 입자들이 고도의 결정이라는 것을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 아연 산화물 나노 입자의 전형적인 분말 X-선 회절(XRD) 무늬를 볼 수 있었다.
- [0063] 실험예 1: 반응온도에 따른 입자 특성의 차이
- [0064] 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에서 제조된 2차 입자에 대한 SEM 사진을 도 3에 나타내었다. 그 결과, 도 3에

나타낸 바와 같이, 95℃ 이상의 반응온도로 제조된 실시예 1(A) 및 실시예 2(B)의 경우에만 2차 입자 구조의 아연 산화물이 형성되었고, 비교예 1(C) 및 비교예 2(D)의 경우, 입자의 형태가 만족스럽지 못하였다.

[0065] 또한, 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에서 제조된 2차 입자에 대한, X-선 회절(XRD) 측정을 한 후, 이를 도 4에 나타내었다.

[0066] 상기 사용된 혼합물의 반응온도를 45℃부터 125℃까지 다양하게 가열하였을 경우, 95℃ 이상의 반응온도로 제조한 실시예 1(A) 및 실시예 2(B)의 경우에만 아연 산화물의 XRD 무늬가 아연 산화물 나노 입자의 전형적인 분말 X-선 회절(XRD) 무늬를 나타내었다.

[0067] 실험예 2: 물의 포함량에 따른 입자 특성의 차이

[0068] 실시예 1 및 실시예 3 내지 5에 의하여 제조된 아연 산화물의 TEM(transmission electron microscope) 및 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 아연 산화물들은 각각 지름 15~20 nm의 아연 산화물 나노 입자들이 산화 그래핀 표면에서 자기조립(self-assembly)하여 지름 230~280 nm의 2차 구조를 나타내는데, 실시예 1(A)와 실시예 3(B)의 경우에는 2차 구조가 규칙적으로 잘 나타난 반면, 실시예 4(C)는 비교적 규칙적인 구조를 가지지 못하는 500 nm의 아연 산화물이 형성되었고, 실시예 5(D)는 500 nm의 입자 중간에 구멍이 형성되어 있는 구조로 형성된 것을 알 수 있었다.

[0069] 실험예 3: 탄소 복합체가 제거된 2차 입자의 특성

[0070] 실시예 1의 2차 입자와, 실시예 1의 2차 입자의 탄소 복합체를 제거한 실시예 6의 2차 입자에 대하여 SEM(scanning electron microscope) 사진을 측정하여 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 탄소 복합체 제거 전에는 아연 산화물 2차 입자가 탄소 복합체 주변에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있지만 탄소 복합체 제거 후에는 아연 산화물 2차 입자 주변에 탄소복합체가 존재하지 않는 것을 알 수 있었다.

[0071] 실험예 4: 아연 산화물 2차 입자의 리튬이온전지 음극 활물질로서의 특성

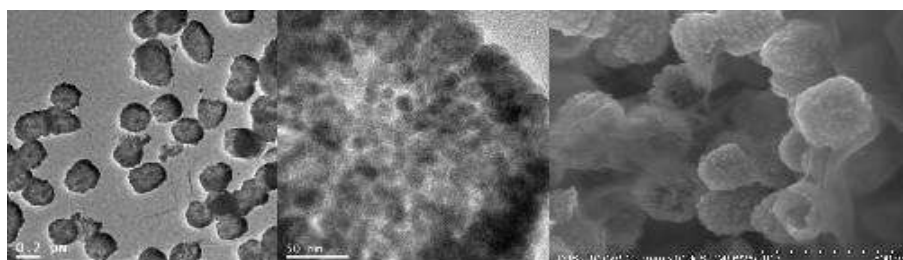
[0072] 상기 실시예 1에서 제조된 아연 산화물-탄소복합체의 2차 입자 분말과, Super P 분말, N-메틸피롤리돈에 녹아 있는 폴리불화비닐리덴 분말을 80:10:10의 질량비로 혼합한 후, N-메틸피롤리돈을 첨가하여 슬러리를 제작하여, 두께 20 μ m의 구리박에 닥터블레이드를 사용하여 편편 도공하였다. 이 후, 건조시킨 후, 롤프레스 압연을 3회 실행함으로써 리튬 전지용의 시트를 제작하였다. 그리고 상기 시트를 편칭한 것을 음극으로, 두께 700 μ m의 금속 리튬박을 상대극판으로 사용하고, 두께 20 μ m의 다공질 폴리에틸렌을 세퍼레이터로 사용하고, 농도 1.3M의 LiPF₆/(EC+DEC) (3:7) 용액 (LiPF₆을 용질로 하는 EC와 DEC의 질량비 (3:7)의 혼합용액을 의미한다. 후술하는 용매도 이것에 준한다)을 전해액으로 사용하여 코인 타입 셀형 리튬 전지를 아르곤 글로브 박스 내에서 조립하였다.

[0073] 상기 전지에 대해서는, 안정한 고체 전해질 인터페이스(solid electrolyte interface)를 형성시키기 위하여, 25℃에서 활물질 1g에 대해 100mA의 부하전류로서 0.02V까지 방전하고, 활물질 1g에 대해 100mA의 부하전류에서 3V까지 방전하여 전극을 활성화 시켰다. 또, 이 전지에 대해 계속해서 활물질 1g에 대해 500mA의 부하전류로서 0.02V까지 방전하고, 활물질 1g에 대해 500mA의 부하전류에서 3V까지 방전하여, 사이클 시험을 200회 실행하였다.

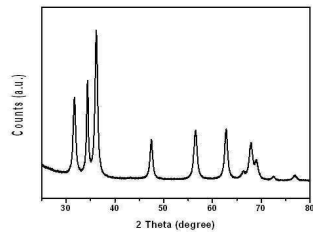
[0074] 상기 실험 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에서 나타낸 바와 같이, 25℃, 0.02~3V에 있어서의 200 cycle 후에 중량용량밀도는 497mAh/g-ZnO이었다.

도면

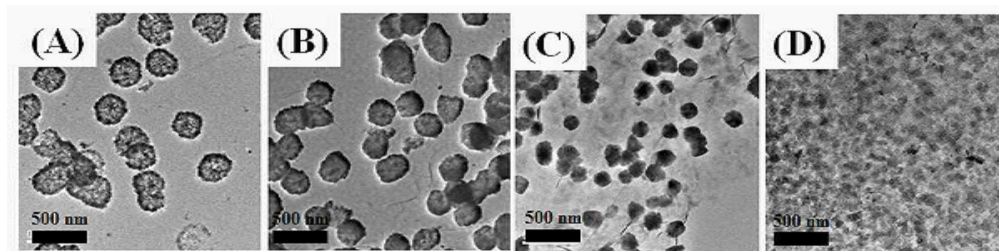
도면1



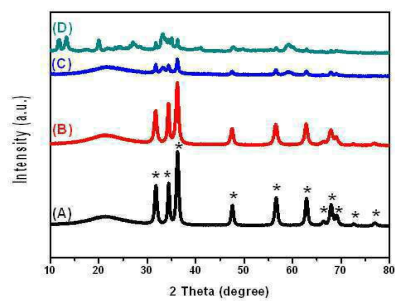
도면2



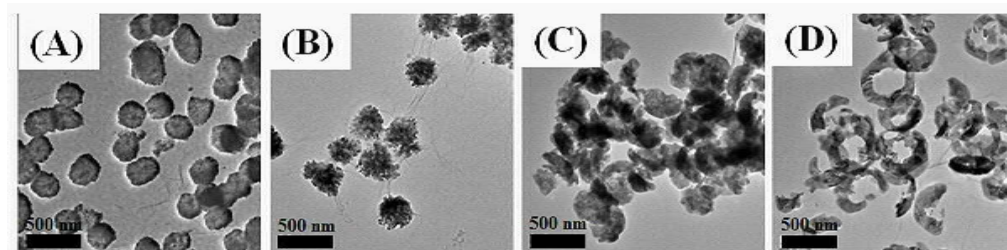
도면3



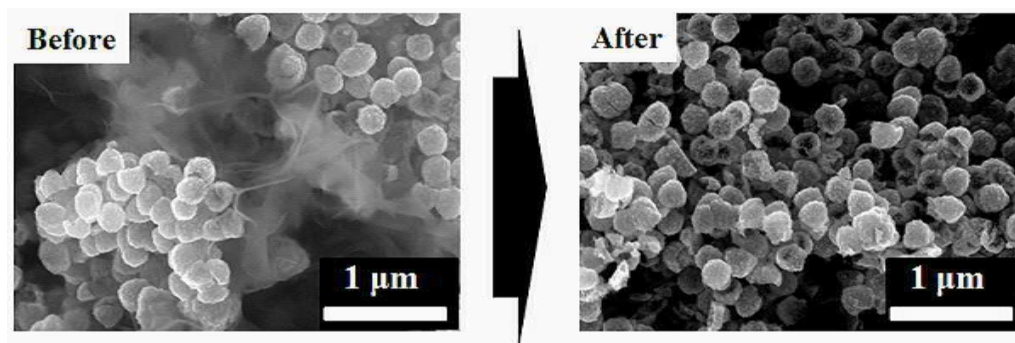
도면4



도면5



도면6



도면7

