

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 1월 17일 (17.01.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/013467 A2

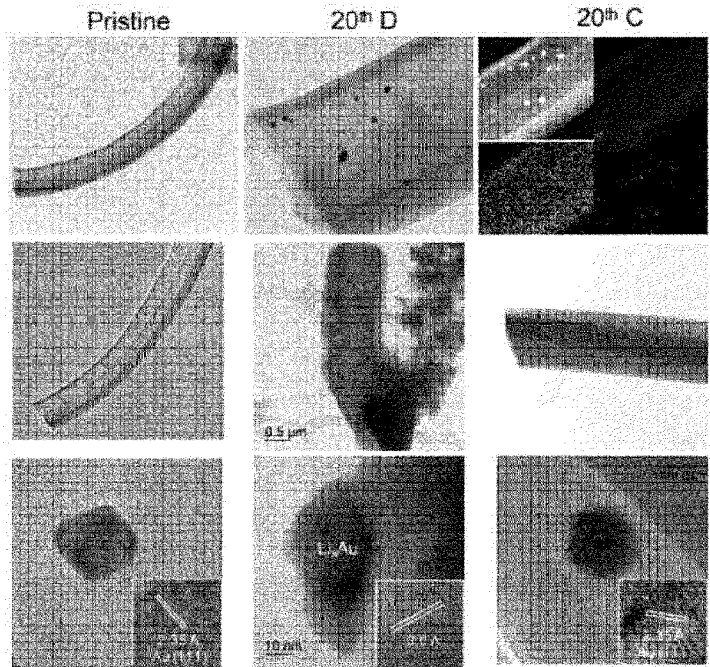
- (51) 국제특허분류: *D01D 5/00* (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007101
- (22) 국제출원일: 2018년 6월 22일 (22.06.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0088750 2017년 7월 13일 (13.07.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 박은경 (PARK, Eunkyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최장욱 (CHOL, Jang Wook); 34141 대전시 유성구 대학

로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR). 박성현 (PARK, Sung Hyeon); 34141 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR). 장민철 (JANG, Minchul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤석일 (YOUN, Suk Il); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 손병국 (SON, Byoungkuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박세호 (PARK, Se Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 김성호 등 (KIM, Sung Ho et al.); 06233 서울특별시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비 특허법률사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING STRUCTURE

(54) 발명의 명칭: 구조체의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a structure. More specifically, by a simple method including a heat treatment process and an electrospinning process using a double nozzle electrospinning device, the present invention enables manufacture of a tubular structure that can secure a space for supporting an electrode active material.

(57) 요약서: 본 발명은 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 이중 노즐 전기방사 장치를 이용한 전기방사 공정 및 열처리 공정을 포함하는 간단한 방법에 의해 전극 활물질을 담지하기 위한 공간을 확보할 수 있는 튜브형 구조체를 제조할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/013467 A2

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 구조체의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 7월 13일자 한국 특허 출원 제10-2017-0088750호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 전극 활물질 담지용으로 사용될 수 있는 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 전자 산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자기기의 사용이 증대되고 있다. 이와 같은 휴대용 전자기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 갖는 이차전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이와 함께 전기자동차용 전지로서 적용되고 있는 리튬 이온전지는 물리적 한계(최대 에너지밀도 ~250 Wh/kg)로 인하여 단거리 주행용 자동차에 채용되고 있다.
- [4] 리튬 금속은 이론용량이 3,862 mAh/g으로 높고, 표준 전극 전위가 낮아 (-3.04 vs SHE) 고 에너지밀도 리튬 이차전지의 음극으로 이상적인 재료이다. 그러나 리튬 텐드라이트 성장에 의한 전지의 내부 단락 등에 따른 안전성의 문제로 리튬 전지의 음극 소재로 상용화되지 못하고 있다. 또한, 리튬 금속이 활물질 또는 전해질과 부반응을 일으켜 전지의 단락 및 수명에 큰 영향을 줄 수 있다. 따라서 리튬 금속전극의 안정화 및 텐드라이트 억제 기술은 차세대 리튬 이차전지의 개발을 위해 반드시 선행되어야 할 핵심 기술이다
- [5] 이와 같은 리튬 금속 텐드라이트의 성장 억제 및 리튬 금속과 전해액의 반응을 방지하기 위하여 다양한 형태의 전극 활물질에 대한 연구가 지속되어 왔다.
- [6] 예를 들어, 중공형 캡슐 내부 표면에 Au가 증착되어 있고, 상기 Au를 시드로 하여 리튬 금속이 상기 중공형 캡슐의 내부에 채워진 음극 활물질이 개발된 바 있다 (Nature Energy 1, Article number: 16010 (2016), "Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth"). 상기 중공형 캡슐은 실리카 구를 주형으로 하여 제조된 중공형 캡슐로서, 중공형 캡슐 제조시 실리카 구를 별도의 에칭 공정을 통해 제거해야 하므로, 공정 비용 부담 및 원가상승이라는 문제가 있다. 또한, 상기 중공형 캡슐을 음극 활물질로 사용할 경우 밀폐된 형상으로 인하여 전해액 내에서 안정성을 확보할 수 있으나, 상기 중공형 캡슐 내부에 채워지는 리튬 금속의 부피를 조절하기가 쉽지 않고, 구형의 모양으로 인하여 전극 구성시 전기 전도성이 저하될 수 있는 문제가 있다.
- [7] 이에, 리튬 금속 텐드라이트의 형성 및 리튬 금속과 전해액의 반응을 방지할 수 있는 동시에, 전지의 용량에 따라 전극 활물질의 양을 조절하기가 용이한 형태의

활물질 개발이 필요하다.

- [8] [선행기술문헌]
- [9] [특허문헌]
- [10] 대한민국 등록특허 제1155909호, "리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지"
- [11] [비특허문헌]
- [12] Nature Energy 1, Article number: 16010 (2016), "Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth"

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 전극 활물질을 담지할 수 있는 구조체의 제조방법으로서, 이중 노즐 전기방사 장치를 이용하여 코어-셸 형태를 가지는 튜브 전구체를 형성한 후 열처리함으로써, 튜브 형상의 구조체를 제조하였으며, 이와 같은 간소한 공정에 의해 제조된 전극 활물질을 담지할 수 있는 구조체의 경우, 전극 활물질이 덴드라이트 형상으로 성장하는 현상을 방지할 수 있고, 상기 전극 활물질과 전해액의 반응을 차단하여 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [14] 따라서, 본 발명의 목적은 전극 활물질을 담지하여 전지의 안전성을 향상시킬 수 있는 형상을 가지는 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, (S1) 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 이중 노즐 전기방사 장치에 주입시키고, 전기 방사하여 코어-셸 형태를 가지는 튜브 전구체를 형성하는 단계; (S2) 상기 튜브 전구체를 열처리하여 코어를 탄화시키는 제1 열처리 단계; 및 (S3) 상기 제1 열처리된 튜브 전구체를 열처리하여 튜브 구조체를 형성하는 제2 열처리 단계;를 포함하는 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [16] 이때, 상기 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 각각 상기 이중 노즐 전기방사 장치의 내측 노즐 및 외측 노즐에 주입시켜 전기 방사시킬 수 있다.
- [17] 또한, 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 0.1 내지 5 중량%; 고분자 1 내지 20 중량%; 및 용매 75 내지 95 중량%;를 포함할 수 있다.
- [18] 또한, 상기 금속 전구체는 금속을 포함하는 알콕사이드, 아세틸아세테이트, 나이트레이트, 옥살레이트, 할로젠화물 및 시안화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [19] 또한, 상기 금속은 Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, Si 및 Ca로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [20] 또한, 상기 고분자는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA),

폴리스티렌(PS) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [21] 또한, 상기 용매는 NMP(Methylpyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 THF(Tetrahydrofuran) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [22] 또한, 상기 탄소계 고분자는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile: PAN), 폴리아닐린(Polyaniline: PANI), 폴리피롤(Polypyrrole: PPY), 폴리이미드(Polyimide: PI), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole: PBI), 폴리피롤리돈(Polypyrrolidone: Ppy), 폴리아미드(Polyamide: PA), 폴리아미드이미드(Polyamide-imide: PAI), 폴리아라미드(Polyaramide), 멜라민(Melamine), 멜라민-포름알데히드(Melamineformaldehyde) 및 불소 마이카(Fluorine mica)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [23] 또한, 상기 제1 열처리시 온도는 200°C 내지 700°C일 수 있다.
- [24] 또한, 상기 제2 열처리시 온도는 700°C 초과, 1000°C 이하일 수 있다.
- [25] 또한, 상기 (S3) 단계 이후에, (S4) 상기 튜브 구조체의 내부에 리튬 금속을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [26] 또한, 상기 리튬 금속은 전해도금, 비전해도금 또는 증착에 의해 상기 튜브 구조체의 내부에 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 구조체의 제조방법에 의하면, 전기방사, 특히, 이중 노즐 전기방사 장치를 이용하는 전기방사 공정에 의해 튜브 형태의 구조체를 제조할 수 있다.
- [28] 또한, 상기 전기방사 공정과 열처리에 의한 간소한 공정에 의해 구조체를 제조할 수 있어, 공정비용 및 구조체의 원가를 절감할 수 있다.
- [29] 또한, 이와 같이 제조된 상기 튜브 형태의 구조체 내부에 리튬 금속과 같은 전극 활물질을 담지하여 전극 활물질로 사용 가능하다.
- [30] 또한, 상기 구조체에 포함된 튜브 내부 표면에 형성된 금속으로 인하여, 전극 활물질이 상기 금속을 중심으로 형성되어 덴드라이트 형상으로 성장하는 것을 방지할 수 있고, 또한 전해액과의 반응을 방지하여 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 구조체는 내부에 리튬 금속이 담지된 음극 활물질로서 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1a 및 1b는 본 발명의 일 구현예에 따른 구조체의 모식도이다 ((a): 구조체로서 리튬 금속 담지 전, (b) 구조체로서 리튬 금속 담지 후).
- [32] 도 2a 및 2b는 본 발명의 일 구현예에 따른 구조체에서 튜브의 종단면(a) 및 횡단면(b)을 나타낸 모식도이다.
- [33] 도 3a 내지 3c는 본 발명의 실시예 및 비교예의 구조체를 이용하여 제조된 리튬

반쪽 전지에 대한 충방전 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[34] 도 4는 실시예 1의 구조체를 이용하여 제조된 리튬 반쪽전지의 충방전 전과 후의 형태변화를 관찰한 TEM(Transmission electron microscopy) 사진이다 (Pristine: 충방전 전; 20th D: 20번째 방전 후; 20th C: 20번째 충전 후).

[35] 도 5는 실시예 및 비교예의 구조체를 이용하여 제조된 리튬 반쪽전지의 충전시 리튬 금속의 성장 형태를 관찰한 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[37] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[38] 본 발명에서 사용된 용어 “튜브 전구체”는 이중 노즐 전기방사장치에 의해 제조된 코어-셸 형태의 물질로서, 코어는 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 포함하고, 셸은 탄소계 고분자 용액을 포함한다.

[39] 본 발명에서 사용된 용어 “튜브 구조체”는 상기 튜브 전구체를 열처리하여 코어에 포함된 금속 전구체 용액 내의 고분자를 탄화시켜 제거함으로써, 코어는 비어 있고 셸의 내부 표면에는 금속이 형성된 튜브 형상의 구조체를 의미한다.

[40]

[41] 본 발명은 전극 활물질을 담지할 수 있는 또는 전극 활물질이 담지된 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 상기 구조체는 코어-셸 형태를 가지며 코어는 비어 있고, 셸의 내부 표면에는 전극 활물질과의 반응성이 좋은 금속이 형성되어 있는 튜브형 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

[42]

[43] 구조체의 제조방법

[44] 본 발명은 구조체의 제조방법에 관한 것으로,

[45] (S1) 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 이중 노즐 전기방사 장치에 주입시키고, 전기 방사하여 코어-셸 형태를 가지는 튜브 전구체를 형성하는 단계;

[46] (S2) 상기 튜브 전구체를 열처리하여 코어를 탄화시키는 제1 열처리 단계; 및

[47] (S3) 상기 제1 열처리된 튜브 전구체를 열처리하여 튜브 구조체를 형성하는 제2 열처리 단계;를 포함하며,

[48] (S4) 상기 튜브 구조체의 내부에 리튬 금속을 형성하는 단계;를 더 포함할 수도 있다.

[49]

[50] 이하, 본 발명에 따른 구조체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

- [51] **(S1) 단계**
- [52] (S1) 단계에서는, 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 전기 방사하여 튜브 전구체를 형성할 수 있다.
- [53] 전기방사는 내측 및 외측 노즐을 포함하는 이중 노즐을 이용하는 전기 방사법에 의해 수행될 수 있으며, 고압 전기방사기를 이용하여, SUS(steel use stainless)를 콜렉터로 사용하고, 5 내지 20 cm의 TCD(tip to collector distance) 범위에서 수행될 수 있다.
- [54] 상기 전기방사는 당업계에서 통상적으로 사용될 수 있는 이중 노즐을 이용하는 전기방사 장치를 사용할 수 있다. 듀얼-노즐 시스템(Adv. Mater., 2010, 22, 496)을 이용할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 내측 및 외측 노즐을 포함하는 이중 노즐 구조의 전기방사 장치라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [55] 본 발명에 따른 구조체를 제조하기 위한 전기방사의 요건으로서, 상대습도(relative humidity), 전기방사 파워 및 방사용액의 유량(flow rate)을 들 수 있다.
- [56] 구체적으로, 상기 상대습도는 10 내지 20%이고, 전기방사 파워는 14.5 V 이하이며, 방사용액 유량비는 내측 노즐(코어) : 외측 노즐(셸) = 1.0 ~ 1.5 : 2 일 수 있다.
- [57] 상기에 규정된 상대습도, 전기방사 파워 및 유량비를 벗어날 경우, 튜브 형태의 구조체를 제조하기 위한 튜브 전구체를 제조하기가 어려울 수 있다.
- [58] 상기 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 각각 상기 내측 및 외측 노즐에 주입하고 전기 방사하여 코어-셸 형상의 튜브 전구체를 형성할 수 있다.
- [59] 이때, 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 0.1 내지 5 중량%, 고분자 1 내지 20 중량% 및 용매 75 내지 95 중량%를 포함할 수 있다.
- [60] 상기 금속 전구체는 금속을 포함하는 알콕사이드, 아세틸아세테이트, 나이트레이트, 옥살레이트, 할로젠화물 및 시안화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로, 상기 금속은 Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, Si 및 Ca 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [61] 또한, 상기 금속이 Au일 경우, Au의 전구체는 HAuCl_4 , $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AuCl_3 및 AuCl 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [62] 상기 금속 전구체가 0.1 중량% 미만이면 리튬 금속의 성장을 위한 시드 금속 역할을 하는 금속을 구조체 내부에 충분히 형성할 수가 없어 리튬 금속을 원하는 만큼 튜브 내부에 채울 수 없고, 5 중량% 초과이면 구조체 전체 중량 대비 형성되는 금속의 양이 많아져 구조체 내부에 형성되는 리튬 금속의 양이 상대적으로 감소할 수 있으므로 전지의 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다. 바람직하게는 상기 금속 전구체는 0.1 내지 4 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 중량% 만큼 사용될 수 있다.
- [63] 또한, 상기 고분자는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA),

폴리스티렌(PS) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 통상적으로 탄소계 고분자의 탄화 온도에서 제거될 수 있는 고분자를 광범위하게 사용할 수 있다.

- [64] 상기 고분자가 1 중량% 미만이면 전기방사에 의한 튜브 전구체 형성이 어려울 수 있고, 20 중량% 초과이면 제1 열처리시 고분자가 충분히 제거되지 않고 잔여하여 전지 성능을 저하시킬 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자는 3 내지 17 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량% 만큼 사용될 수 있다.
- [65] 상기 용매는 NMP(Methylpyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), THF(Tetrahydrofuran) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [66] 상기 용매가 75 중량% 미만이면 금속 전구체 용액을 제조하기 어려울 수 있고, 95 중량% 초과이면 금속 전구체와 고분자의 양이 상대적으로 감소하여 구조체 내부에 원하는 만큼의 금속을 형성하기 어려울 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 70 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 80 내지 90 중량% 만큼 사용될 수 있다.
- [67] 탄소계 고분자 용액은 탄소계 고분자를 용매에 용해시켜 제조될 수 있다.
- [68] 상기 탄소계 고분자는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile: PAN), 폴리아닐린(Polyaniline: PANI), 폴리피롤(Polypyrrole: PPY), 폴리이미드(Polyimide: PI), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole: PBI), 폴리피롤리돈(Polypyrrolidone: Ppy), 폴리아미드(Polyamide: PA), 폴리아미드이미드(Polyamide-imide: PAI), 폴리아라미드(Polyaramide), 멜라민(Melamine), 멜라민-포름알데히드(Melamineformaldehyde) 및 불소 마이카(Fluorine mica)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 한편, 튜브에 포함된 탄소의 밀도(Carbon density)는 2.0 내지 2.5 g/cm³ 일 수 있다.
- [69] 상기 용매는 NMP(Methylpyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), THF(Tetrahydrofuran) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [70] 상기 탄소계 고분자 용액은 상기 탄소계 고분자 1 내지 20 중량%를 상기 용매 80 내지 99 중량%에 용해시켜 제조될 수 있다.
- [71] 상기 탄소계 고분자가 1 중량% 미만이면 튜브를 형성할 수 있을 만큼 탄소계 고분자의 중량이 충분치 않아 전기방사 후 튜브가 형성되지 않을 수 있고, 20 중량% 초과이면 탄소계 고분자 용액의 농도가 과도하게 높아 전기방사가 원활하게 진행되지 않을 수 있다.
- [72] 상기 용매가 80 중량% 미만이면 탄소계 고분자 용액의 농도가 과도하게 높아 전기방사가 원활하게 진행되지 않을 수 있고, 99 중량% 초과이면 전기방사 후 튜브 형태가 형성되지 않을 수 있다.
- [73] 상기 용매는 NMP(Methylpyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), DMSO(dimethyl sulfoxide), THF(Tetrahydrofuran) 및

이들의 혼합물로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[74] 상기 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액 제조시 사용되는 용매는 동일 또는 상이할 수 있다.

[75]

[76] **(S2) 단계**

[77] (S2) 단계에서는, 상기 튜브 전구체를 열처리하여 코어를 탄화시킬 수 있으며, 이를 제1 열처리 단계라 한다. 이때, 제1 열처리의 가열 온도는 200°C 내지 700°C, 바람직하게는 200°C 내지 600°C, 보다 바람직하게는 200°C 내지 500°C 일 수 있으며, 승온 시키면서 열처리하는 것일 수 있다. 상기 제1 열처리 시 승온 과정에서 상기 튜브 전구체의 코어에 포함된 고분자가 제거되고 금속 전구체가 환원되어 금속이 형성될 수 있다.

[78] 상기 제1 열처리 온도가 200°C 미만이면 상기 튜브 전구체의 코어에 포함된 고분자가 제거되지 않는 동시에 금속 전구체가 환원되지 않을 수 있으며, 700°C 이하에서 상기 고분자의 제거와 상기 금속 전구체의 환원이 모두 이루어질 수 있으므로, 700°C 초과이면 튜브의 내부 표면뿐만 아니라 튜브의 외부 표면 상에도 금속이 형성되는 문제점이 있다.

[79] 이러한 환원 반응을 통해 튜브의 내부 표면에 금속이 형성되며, 금속은 입자 형태로서 입자의 크기는 1 내지 50 nm의 나노 사이즈일 수 있다.

[80] 한편, 상기 제1 열처리는 불활성 분위기 하에서 이루어질 수 있으며, 구체적으로 상기 불활성 분위기는 Ar, N₂, He, Ne 및 Ne로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상의 불활성 가스에 의해 형성될 수 있다.

[81]

[82] **(S3) 단계**

[83] (S3) 단계에서는, 상기 제1 열처리된 튜브 전구체를 가열하여 제2 열처리 하여, 상기 튜브 전구체의 셸을 탄화시켜 탄소를 포함하는 튜브 형성시킬 수 있다.

[84] 이때, 상기 제2 열처리의 가열 온도는 700°C 초과 및 1000°C 이하, 바람직하게는 750°C 내지 950°C, 보다 바람직하게는 800°C 내지 900°C 일 수 있으며, 상기 제2 열처리 온도가 700°C 이하이면 탄화가 완전히 이루어지지 않을 수 있고 1000°C 초과이면 고온 열처리로 인하여 형성되는 튜브의 물성이 저하될 수 다.

[85]

[86] **(S4) 단계**

[87] (S4) 단계에서는, 상기 튜브의 내부에 리튬 금속을 형성시킬 수 있다.

[88] 상기 튜브의 내부에 리튬 금속을 형성시키는 방법은 전해도금, 비전해도금 및 증착으로 이루어진 균에서 선택되는 1종의 방법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 튜브의 내부에 리튬 금속을 형성시켜 채울 수 있는 방법을 광범위하게 사용할 수 있다.

[89] 상기 리튬 금속을 형성하기 위한, 리튬 소스는 리튬염, 리튬잉곳 및 리튬

금속산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

- [90] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CaF}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{CbF}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (단, a 및 b는 자연수, 바람직하게는 $1 \leq a \leq 20$ 이고, $1 \leq b \leq 20$ 임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [91] 상기 리튬 금속산화물은 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4^+$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 및 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $0.01 \leq x \leq 0.3$) 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 금속산화물은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$ ($a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 또는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [92] 이와 같은 방법으로 제조된, 리튬 금속이 담지된 구조체는 리튬 금속전지의 음극 활물질로 적용되어, 종래 리튬 금속전지의 고질적인 문제점인 리튬 금속 덴드라이트 형성과 그에 따른 계면 불안정 문제를 해결할 수 있다.
- [93]
- [94] 전술한 바와 같은 구조체의 제조방법 중 (S1) 내지 (S3)에 의해 제조된 구조체는 내부가 비어있으며 튜브의 내부에 금속이 형성된 구조체이고, (S1) 내지 (S4)에 의해 제조된 구조체는 내부가 리튬 금속으로 채워져 있으며 튜브의 내부에 금속이 형성된 구조체이다.
- [95] 상기 (S1) 내지 (S3)에 의해 제조된 구조체를 구조체 (1)이라고 하고, 상기 (S1) 내지 (S4)에 의해 제조된 구조체를 구조체 (2)라 하며, 이하, 이들 구조체에 대해 상세히 설명한다.
- [96]
- [97] **구조체 (1)**
- [98] 본 발명은 전극 활물질을 담지할 수 있는 구조체에 관한 것으로, 예를 들어, 상기 구조체가 음극 활물질로서 리튬 금속을 담지할 경우 리튬 금속전지의 음극에서 리튬 금속이 덴드라이트(dendrite) 형태로 성장하는 것을 방지하는 동시에 상기 리튬 금속과 전해액이 직접적으로 반응하는 것을 방지할 수 있는 구조체에 관한 것이다.
- [99]
- [100] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [101] 도 1a 및 1b는 본 발명의 일 구현예에 따른 구조체의 모식도이다.
- [102] 도 1a를 참조하면, 구조체(10)는 양 측면이 개방된 원통형 튜브(11); 및 튜브(11)의 내부 표면에 형성된 금속(13);을 포함할 수 있다.
- [103] 도 2a 및 2b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 구조체에서 튜브의 종단면 및 횡단면을 나타낸 모식도이다.
- [104] 도 2a 및 2b를 참조하면, 튜브(11) 종단면의 종횡비(aspect ratio, a)는 1 초과일 수 있다.

- [105] 이때, 튜브(11) 종단면의 종횡비는 하기 식 1로 계산될 수 있다.
- [106] [식 1]
- [107] $a = L / D_{ex}$
- [108] 여기서, L은 튜브(11)의 길이이고, D_{ex} 는 튜브(11)의 외경이다.
- [109] 구조체(10)가 상술한 바와 같은 종횡비가 1 초과($a > 1$)인 튜브(11) 형상을 가지고, 또한, 튜브(11)는 탄소계 고분자를 포함하므로, 구조체(10) 자체가 전기 전도 경로로서의 기능을 할 수 있다.
- [110] 또한, 튜브(11)의 양 측면이 개방된 원통형으로서, 그 자체가 전기 전도 경로가 될 수도 있고 전해액 웨팅(wetting)에 의한 이온 전도성이 향상될 수 있다.
- [111] 튜브(11)의 쉘은 전기 전도성을 나타낼 수 있으며, 리튬 이온 전도성을 함께 나타낼 수 있다.
- [112] 이때, 튜브(11)의 쉘이 탄소를 포함할 수 있으며, 상기 탄소는 비정질 탄소일 수 있다.
- [113] 한편, 금속(13)은 튜브(11)의 내부 표면에 형성된 형태로 포함될 수 있으며, 구조체(10), 즉, 튜브(11)와 금속(13)의 전체 중량을 기준으로 금속(13)은 0.1 내지 25 중량% 로 포함될 수 있다.
- [114] 금속(13)의 중량이 0.1 중량% 미만이면 전극 활물질(14)이 결합할 수 있는 사이트(site)가 충분치 않을 수 있고, 25 중량% 초과이면 금속(13)의 양이 과도하여 전극 활물질(14)이 채워질 수 있는 양이 상대적으로 감소하게 되므로 전극 활물질(14)의 비용량이 감소할 수 있다.
- [115] 금속(13)은 입자의 형태로 튜브(11)의 내부 표면에 형성될 수 있으며, 금속(13)의 입경은 1 내지 50 nm일 수 있다. 금속(13)의 입경이 1 nm 미만이면 전극 활물질(14)이 결합할 수 있는 면적이 충분치 않아 전극 활물질 (14)의 원활한 성장을 유도할 수 없고, 50 nm 초과이면 금속(13)이 형성되는 면적이 커져 전극 활물질(14)의 비용량이 감소할 수 있다.
- [116]
- [117] 본 발명에 있어서, 튜브(11)는 전극 활물질(14) 담지용인 것일 수 있다.
- [118] 전극 활물질(14)은 통상적으로 사용되는 양극 활물질 또는 음극 활물질일 수 있다.
- [119] 상기 양극 활물질은 리튬의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가지는 리튬과 전이금속으로 이루어진 산화물일 수 있으며, 예를 들어, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [120] [화학식 1]
- [121] $Li_aNi_{1-x-y}Co_xMn_yM_bO_2$
- [122] 상기 화학식 1에서, $a=1$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.15 \leq y \leq 0.25$, $0 \leq b \leq 0.05$ 이며, M은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타늄족 원소에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [123] 상기 음극 활물질은 대표적인 예로서 흑연계 탄소, 난흑연화 탄소 등 비정질계

탄소, 정질계 탄소 등을 들 수 있고, 기타 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 통상적으로 사용하는 음극 활물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 금속(13)은 전극 집전체에 비해 전극 활물질과의 과전압이 작은 금속; 또는 전극 활물질과 다층상(multiphase)을 갖는 금속;일 수 있다.

[124] 예컨대, 전극 활물질(14)이 리튬 금속일 경우, 리튬 금속 형성시 Cu(집전체)에 비해 과전압이 작은 금속은 리튬 금속과 반응시 계면 에너지가 낮은 금속으로서, Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt 및 Si으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 리튬 금속과 다층상(multiphase)를 갖는 금속은 리튬 금속과 반응할 수 있는 사이트(site)가 복수 개인 금속으로서 Ca일 수 있다.

[125] 금속(13)의 표면에는 전극 활물질(14)과의 합금이 형성될 수 있다.

[126] 예를 들어, 금속(13)이 Au이고, 전극 활물질(14)이 리튬 금속인 경우, Au와 리튬 금속 사이에는 Li_xAu 형태의 합금이 형성될 수 있으며, 이때, x는 $0 < x \leq 3.75$ 인 실수이다.

[127]

[128] **구조체 (2)**

[129] 본 발명은 또한, 전극 활물질을 담지하여 전지의 안전성을 향상시킬 수 있는 구조체에 관한 것으로, 예를 들어, 상기 구조체가 음극 활물질로서 리튬 금속을 담지할 경우 리튬 금속전지의 음극에서 리튬 금속이 덴드라이트(dendrite) 형태로 성장하는 것을 방지하는 동시에 상기 리튬 금속과 전해액이 직접적으로 반응하는 것을 방지할 수 있다.

[130] 본 발명은 양 측면이 개방된 튜브(11); 튜브(11)의 내부 표면에 포함된 금속(13); 및 금속(13) 상에 형성된 리튬 금속;을 포함하는 구조체(10)에 관한 것이다 (도 1의 (b)).

[131] 튜브의 종횡비, 전기 전도성과 리튬 이온 전도성을 나타내는 튜브의 물성, 셀과 코어의 재질, 조성 및 금속에 관한 상세한 설명은 상술한 바와 같다.

[132] 금속(13)과 리튬 금속 사이에는 상기 금속(13)과 리튬 금속의 합금이 형성된 것일 수 있으며, 상기 합금은 Li_xAu 일 수 있고, 이때, x는 $1 \leq x \leq 3.75$ 인 실수일 수 있다.

[133] 한편, 상술한 바와 같은 금속(13)이 포함된 튜브(11) 내부의 중공(12)은 리튬 금속으로 채워질 수 있다.

[134] 리튬 금속은 금속(13)에 결합하여 성장하면서 중공(12) 내부를 채울 수 있으며, 중공(12) 내부에 채워지는 리튬 금속의 부피는, 튜브(11)의 자유 부피(free volume)에 대한 리튬 금속의 부피비(α)인, 하기 식 2로 계산될 수 있으며, $0 < \alpha \leq 1$

이다.

[135] [식 2]

[136] $\alpha = V_{Li}/V_F$

[137] 상기 식 2에서, $V_F(\text{cm}^3)$ 은 튜브의 자유 부피이고, $V_{Li}(\text{cm}^3)$ 은 리튬 금속의 부피이며,

[138] 상기 V_F 는 하기 식 3에 의해서 계산된다:

[139] [식 3]

[140] $V_F = \pi(D_{in}/2)^2 L$

[141] 상기 식 3에서, D_{in} (cm)는 튜브의 내경이고, L (cm)은 튜브의 길이이다.

[142] $0 < \alpha \leq 1$ 인 범위 내에서, α 값이 증가할수록 구조체(10)에 포함된 리튬 금속의 부피가 증가하게 되므로, 전지의 사이클 수명이 향상될 수 있다.

[143]

발명의 실시를 위한 형태

[144] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[145]

[146] 실시예 1: 구조체 제조

[147] 1-1. 전기 방사에 의한 튜브 전구체 형성

[148] 금속 전구체인 HAuCl_4 0.5 중량%, 고분자인 PMMA 11 중량% 를 용매 88.5 중량%에 용해시켜 금속 전구체 용액을 제조하였다. 이때, 용매는 디메틸포름아미드(DMF)와 아세톤을 85 중량% : 15 중량%의 중량비로 혼합한 혼합 용매를 사용하였다.

[149] 탄소계 고분자인 PAN 13 중량%를 용매인 디메틸포름아미드(DMF) 87 중량%에 용해시켜 탄소계 고분자 용액을 제조하였다.

[150] 내측 노즐 및 외측 노즐을 포함하는 듀얼-노즐 시스템(Adv. Mater., 2010, 22, 496)의 내측 노즐 및 외측 노즐에 각각 상기 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 투입하고, 전기 방사하여 튜브형 구조체를 형성하였다.

[151] 전기 방사시 조건은 하기와 같이 설정하여 실시하였다.

[152] - relative humidity 15%

[153] - 전기 방사 power 14.5 kV

[154] - 방사 용액 output (flow rate) : Core = 0.9 mL/h (1.3/2 raito)

[155] Shell = 1.4 MI/h

[156]

[157] 1-2. 튜브 전구체 제1 열처리 및 환원

[158] 280°C의 퍼니스에서 상기 튜브를 제1 열처리하여, 튜브 전구체의 코어에

포함된 PMMA를 제거하고 승온 시키면서 HAuCl_4 를 환원시켜 튜브 전구체 셀의 내부 표면에 Au 입자를 형성시켰다.

[159]

[160] 1-3. 제2 열처리 및 탄화

[161] 그 후, 850°C 에서 상기 튜브 전구체의 PAN을 탄화시켜, 구조체를 제조하였다.

[162]

[163] 실시예 2 : 리튬 금속이 형성된 구조체 제조

[164] 상기 실시예 1에서 제조된 Au가 내부 표면에 형성된 튜브의 내부에 전해도금을 통해 리튬 금속을 형성시켰다. 이때, 리튬 소스로는 리튬염인 LiClO_4 을 사용하였다.

[165] 이때, 전해도금은 아래와 같은 방법으로 제조된 리튬 반쪽전지에 1 mA/cm^2 의 전류밀도로 전류를 흘려 실시하였다.

[166] 음극 제조

[167] 실시예 1에서 제조된 구조체, 도전재인 Super-P carbon 및 바인더인 PVdF를 95:2.5:2.5의 중량비로 혼합한 후, 이를 Cu 집전체에 도포 및 건조하여 음극을 제조하였다.

[168] 전해액

[169] 전해액으로 DME(1,2-dimethoxyethane)과 DOL(1,3-dioxolane)의 혼합용매(부피비 1:1)에 1 M LiTFSI(lithiumbis-trifluoromethanesulfonimide)가 용해된 전해액과 1% LiNO_3 전해액을 혼합하여 사용하였다.

[170] 분리막

[171] 분리막은 폴리에틸렌 분리막을 사용하였다.

[172] 상기 제조된 음극, 폴리에틸렌 분리막 및 전해액을 사용하여 리튬 반쪽 전지를 제조하였다.

[173]

[174] 비교예 1

[175] Bare Cu foil을 준비하였다.

[176]

[177] 비교예 2

[178] 실시예 1과 동일한 방법으로, 튜브의 내부 표면에 금속을 포함하지 않는 튜브 형상의 구조체를 제조하였다.

[179]

[180] 비교예 3

[181] Nature Energy, 1(3), 16010(2016)에 개시된 내용을 참조하여, 하기 (a) 내지 (e) 단계에 의해, 내부 표면에 Au 입자가 형성된 구(sphere)를 제조하였다.

[182] (a)아미노기로 기능화된 실리카 구 제조

[183] 이소프로판올 알코올(IPA, Fisher Scientific) 80 ml 및 물 12 ml의 혼합물에서 테트라에틸오소실리케이트(TEOS, Aldrich)를 가수분해 및 교반시키면서,

- NH₃H₂O(EMD Millipore) 8 ml를 첨가하였다. 상온에서 2시간 동안 반응시켜, TEOS를 실리카 구로 분해시켰다.
- [184] 3회의 원심분리 및 IPA/물/물을 이용한 세척 후, 모든 입자를 초음파에 의해 IPA 100 ml에 분산시킨 후, 60 °C에서 교반하였다.
- [185] (b)금 나노입자 제조
- [186] 소듐 시트레이트 용액(Alfa, 10%) 1ml를 물 100 ml에 희석시키고, 가열한 후, H₂AuCl₄(Aldrich, 0.5M)를 주입하였다. 5분 동안 반응을 진행한 후 상온으로 냉각하여 금 나노입자를 얻었다.
- [187] 제조된 금 나노입자의 평균 직경은 20 nm 이하였다.
- [188] (c)실리카 구에 금 나노입자 흡착
- [189] 금 나노입자 콜로이드 분산액을 실리카 분산액에 첨가하여, 실리카 구가 흰색에서 핑크색으로, 마지막으로 보라색으로 변할때까지 놔둔 후, 원심분리로 실리카 구를 분리하였다.
- [190] (d)무정형 탄소를 구에 코팅
- [191] 포름알데히드 수지 코팅을 위해 초음파를 이용하여 실리카 구를 물 240 ml에 분산시킨 후, CTAB(Cetyl TrimethylAmmonium Bromide, 10mM) 8 ml 및 NH₃H₂O 0.8 ml를 첨가하고 10 분 동안 교반하였으며, 실리카 구의 표면 전하가 CTAB로 완전히 교체되도록 하였다. 그 후, 레조시놀(resorcinol, Aldrich) 300 mg 및 포름알데이드 용액(Aldrich, 37% 수용액)을 첨가한 후 8시간 동안 교반 하였다. 상기 수지 코팅의 두께는 레조시놀과 포름알데히드의 양을 동시에 변화시켜 쉽게 조절할 수 있다.
- [192] 3회의 원심분리 및 세척 후, 실리카 구를 모아 하소(calcination)시켰다.
- [193] (c)실리카 템플릿 제거
- [194] 리튬 금속이 저장될 수 있는 공간을 형성하기 위하여, KOH(J.K. Baker, 5M)을 이용하여 에칭을 실시하여 실리카 템플릿을 제거하였다.
- [195]
- [196] 제조예 : 리튬 반쪽전지 제조
- [197] 음극 제조
- [198] 실시예 1 및 비교예 2에서 각각 제조된 구조체, 도전재인 Super-P carbon 및 바인더인 PVdF를 95:2.5:2.5의 중량비로 혼합한 후, 이를 Cu 집전체에 도포 및 건조하여 음극을 제조하였다.
- [199] 전해액
- [200] 전해액으로 DME(1,2-dimethoxyethane)과 DOL(1,3-dioxolane)의 혼합용매(부피비 1:1)에 1 M LiTFSI(lithiumbis-trifluoromethanesulfonimide)가 용해된 전해액과 1% LiNO₃ 전해액을 혼합하여 사용하였다.
- [201] 분리막
- [202] 분리막은 폴리에틸렌 분리막을 사용하였다.
- [203]

- [204] 상기 제조된 음극, 폴리에틸렌 분리막 및 전해액을 사용하여 리튬 반쪽 전지를 제조하였다.
- [205]
- [206] 실험예 1: 충방전 특성 실험
- [207] 상기 제조예에서, 실시예 1 및 비교예 2의 구조체를 각각 이용하여 제조된 리튬 반쪽 전지와 비교예 1의 Cu 집전체에 대해서 충방전을 실시하였다.
- [208] 도 3a 내지 3c는 본 발명의 실시예 및 비교예의 구조체를 이용하여 제조된 리튬 반쪽 전지에 대한 충방전 실험 결과를 나타낸 그래프이다.
- [209] 도 3a 내지 3c를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 구조체를 이용하여 제조된 리튬 반쪽 전지는 300 사이클까지 용량 감소가 나타나지 않는 것을 알 수 있다.
- [210]
- [211] 실험예 2: 충방전에 따른 구조체의 형태 변화 관찰
- [212] 실험예 1의 리튬 반쪽 전지에서 충방전 특성 실험 전(Pristine)과 충방전시, 실시예 1의 튜브형 구조체가 나타내는 형태 변화를 관찰하였다.
- [213] 도 4는 실시예 1의 구조체를 이용하여 제조된 리튬 반쪽전지의 충방전 전 및 후의 형태변화를 관찰한 TEM(Transmission electron microscopy) 사진이다 (Pristine: 충방전 전; 20th D: 20번째 방전 후; 20th C: 20번째 충전 후).
- [214] 도 4를 참조하면, 충방전 전에는 튜브형 구조체의 튜브 내면에 입경 15 내지 20 nm의 Au가 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 충방전시에 리튬 금속이 튜브 내부에서 Au와 먼저 결합하여 Li_xAu 형태의 합금이 형성되는 것을 알 수 있으며, 특히, 20번째 충방전 후에는 리튬 금속이 튜브 내에만 형성되었다가 빠져나가는 것을 알 수 있다.
- [215]
- [216] 실험예 3: 리튬 금속의 성장 형태 관찰
- [217] 실험예 1의 충방전 특성 실험 중 20 번째 충전 후, 리튬 금속의 성장 형태를 관찰하였다.
- [218] 도 5는 실시예 및 비교예의 구조체를 이용하여 제조된 리튬 반쪽전지의 충전시 리튬 금속의 성장 형태를 관찰한 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.
- [219] 도 5를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 구조체를 이용하여 제조된 리튬 반쪽 전지의 경우, 20번째 충전 후 리튬 금속 덴드라이트 형성이 비교예에 비해 감소하는 것을 알 수 있다.
- [220]
- [221] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.
- [222]
- [223] [부호의 설명]

- [224] 10: 구조체
- [225] 11: 튜브
- [226] D_{ex} : 튜브 외경
- [227] D_{in} : 튜브 내경
- [228] 12: 중공
- [229] 13: 금속
- [230] 14: 전극 활물질

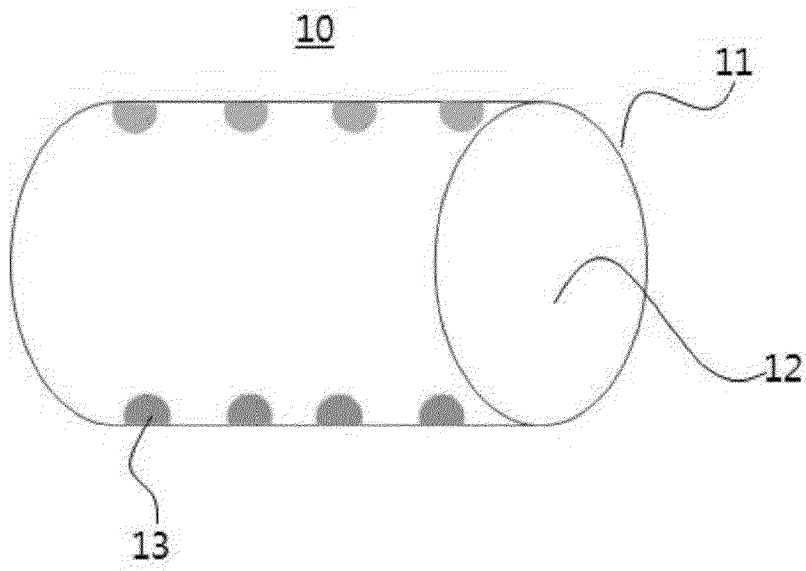
청구범위

- [청구항 1] (S1) 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 이중 노즐 전기방사 장치에 주입시키고, 전기 방사하여 코어-셸 형태를 가지는 튜브 전구체를 형성하는 단계;
(S2) 상기 튜브 전구체를 열처리하여 코어를 탄화시키는 제1 열처리 단계; 및
(S3) 상기 제1 열처리된 튜브 전구체를 열처리하여 튜브 구조체를 형성하는 제2 열처리 단계;를 포함하는 구조체의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속 전구체 용액 및 탄소계 고분자 용액을 각각 상기 이중 노즐 전기방사 장치의 내측 노즐 및 외측 노즐에 주입시켜 전기 방사하는, 구조체의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 0.1 내지 5 중량%; 고분자 1 내지 20 중량%; 및 용매 75 내지 95 중량%;를 포함하는, 구조체의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 전구체는 금속을 포함하는 알콕사이드, 아세틸아세테이트, 나이트레이트, 옥살레이트, 할로겐화물 및 시안화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 구조체의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 금속은 Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, Si 및 Ca로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 구조체의 제조방법.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 고분자는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 구조체의 제조방법.
- [청구항 7] 제3항에 있어서,
상기 용매는 NMP(Methylpyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), DMAc(dimethylacetamide), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 THF(Tetrahydrofuran)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 구조체의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 탄소계 고분자는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile: PAN), 폴리아닐린(Polyaniline: PANI), 폴리피롤(Polypyrrole: PPy), 폴리이미드(Polyimide: PI), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole: PBI),

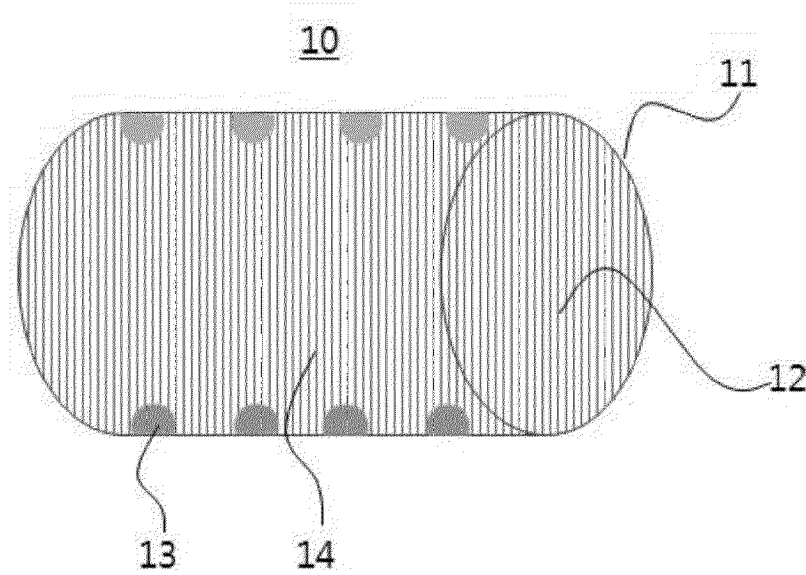
폴리피롤리돈(Polypyrrolidone: Ppy), 폴리아미드(Polyamide: PA), 폴리아미드이미드(Polyamide-imide: PAI), 폴리아라미드(Polyaramide), 멜라민(Melamine), 멜라민-포름알데히드(Melamineformaldehyde) 및 불소 마이카 (Fluorine mica)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 구조체의 제조방법.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제1 열처리시 온도는 200 내지 700°C인, 구조체의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 제2 열처리시 온도는 700°C 초과, 1000°C 이하인, 구조체의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 (S3) 단계 이후에,
(S4) 상기 튜브 구조체의 내부에 리튬 금속을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 구조체의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 리튬 금속은 전해도금, 비전해도금 또는 증착에 의해 상기 튜브 구조체의 내부에 형성되는, 구조체의 제조방법.

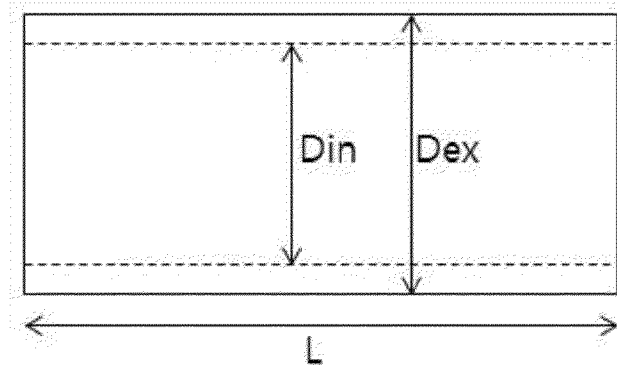
[도 1a]



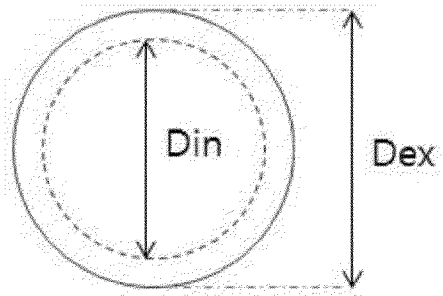
[도 1b]



[도 2a]



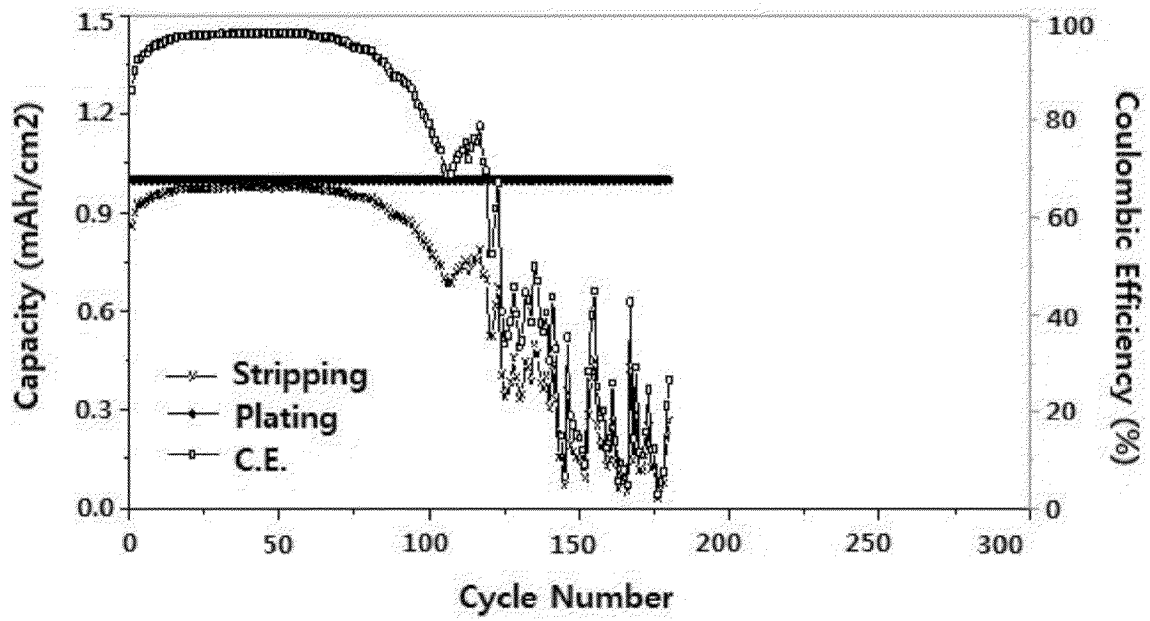
[도2b]



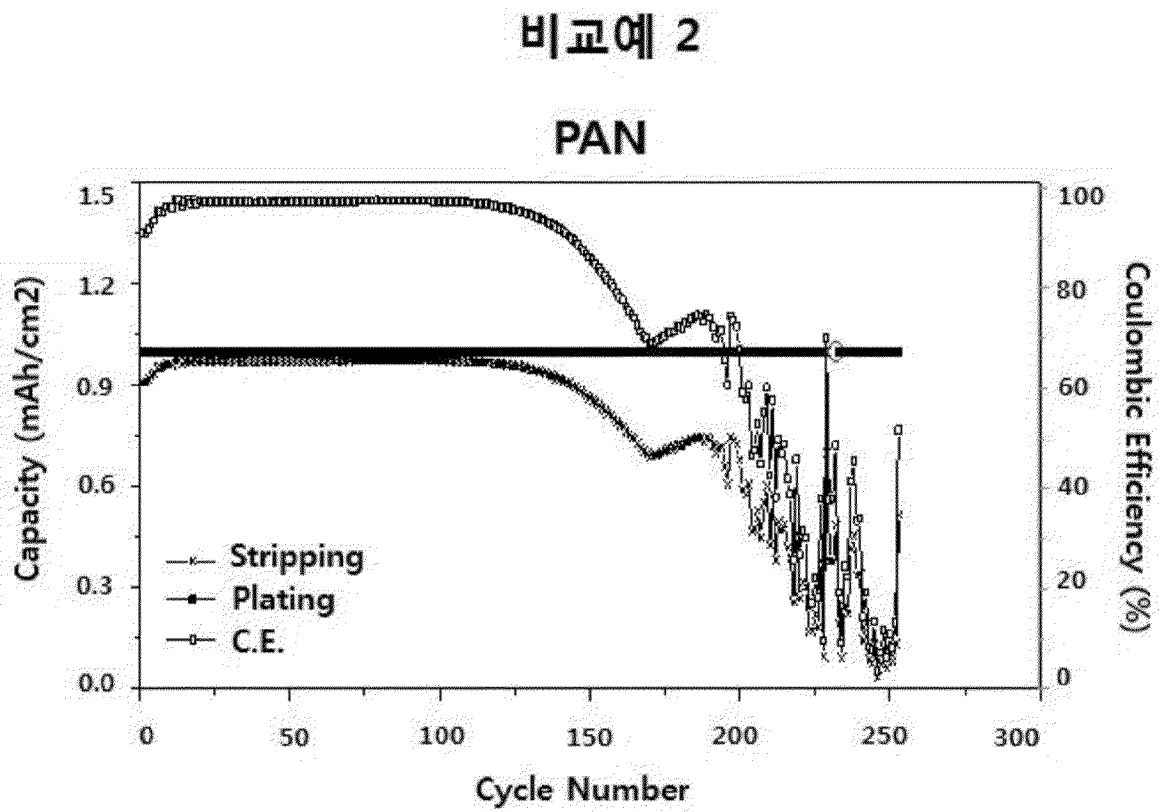
[도3a]

비교예 1

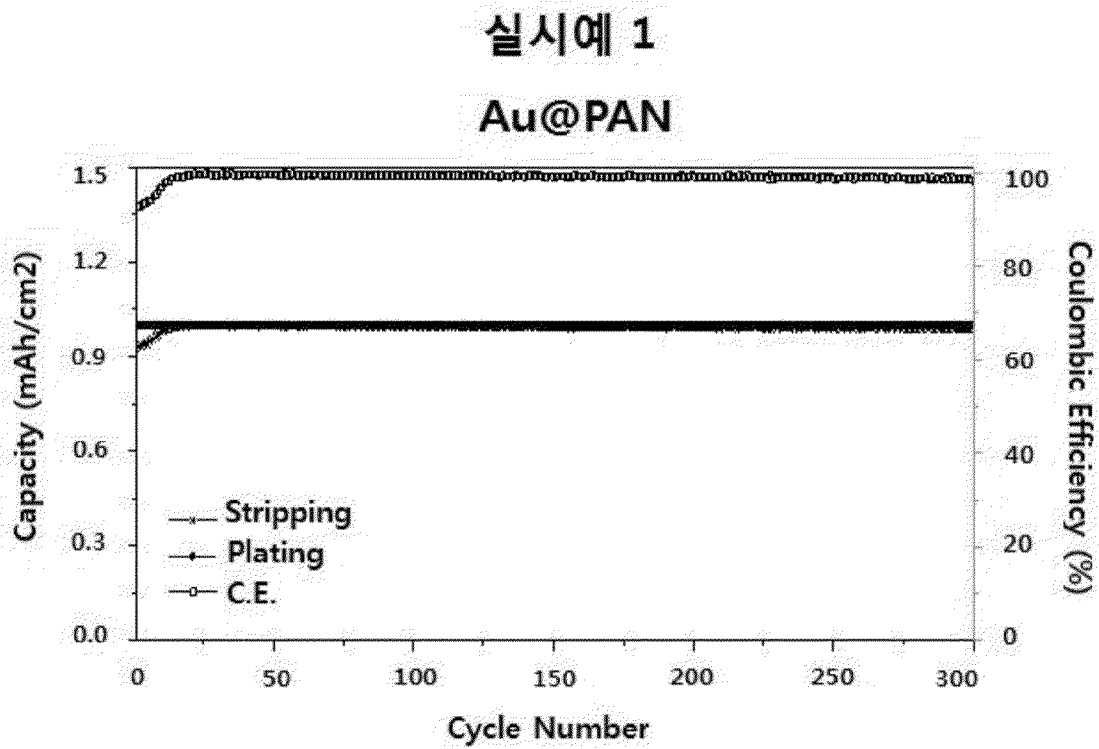
Cu



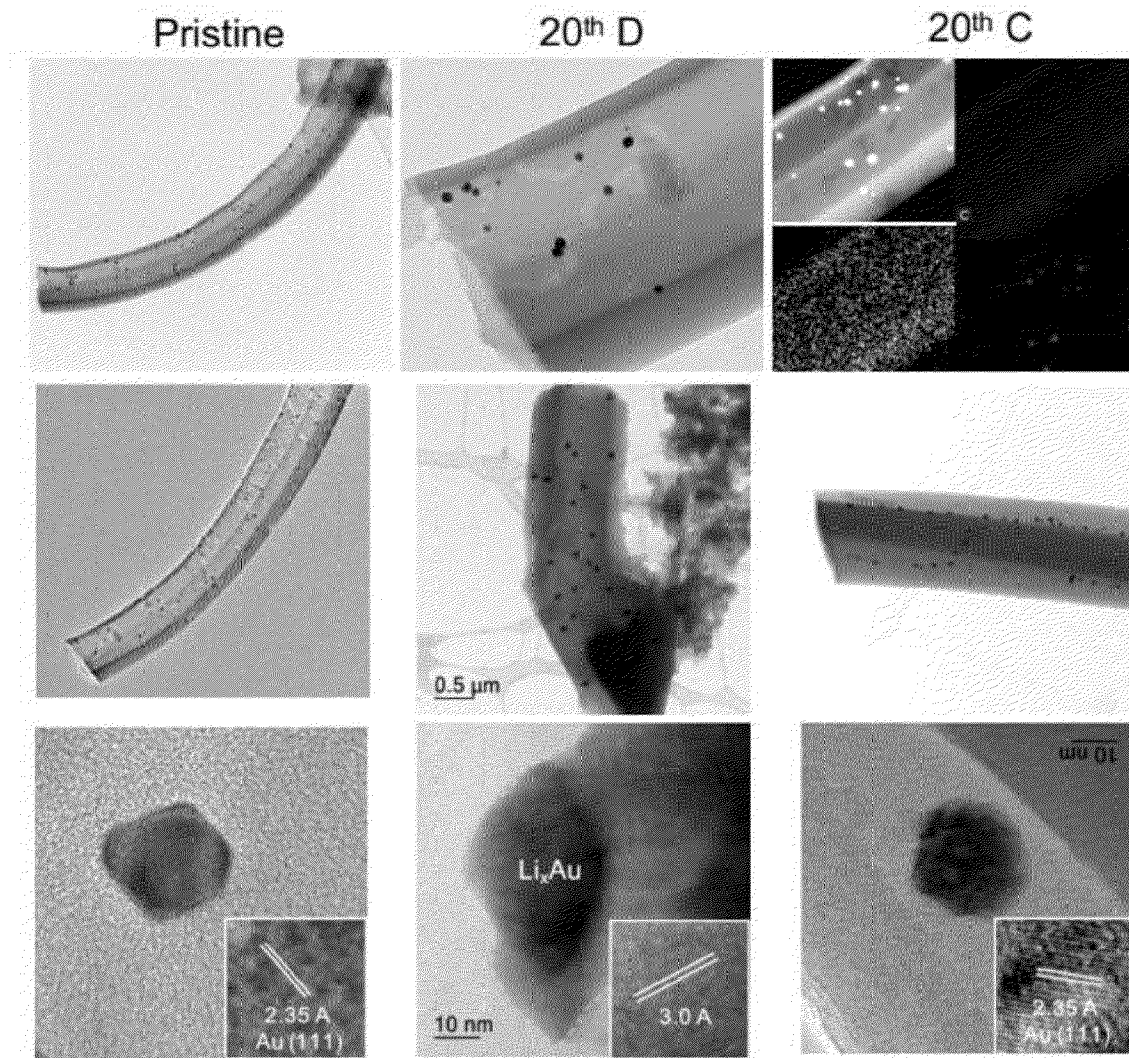
[도3b]



[도3c]



[도4]



[도5]

