



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0062825
(43) 공개일자 2015년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0147876

(22) 출원일자 2013년11월29일

심사청구일자 2013년11월29일

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조재필

울산광역시 남구 문수로 409번길 20

현대아이파크1차 아파트 105동 1701호

손윤국

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50, UNIST 302동

604호

(74) 대리인

유미특허법인

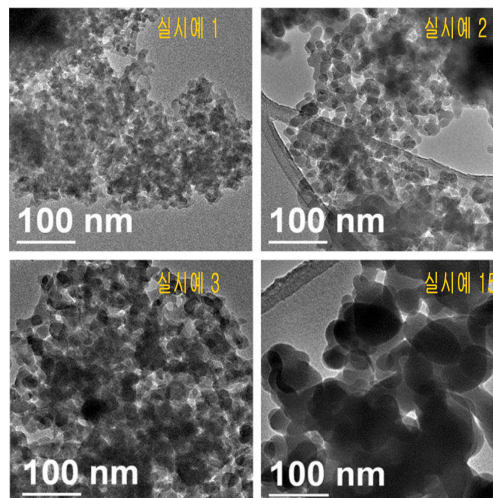
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

입경이 1nm 내지 50nm인 GeO_2 를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128851

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 2013년 대학 IT 연구센터 육성·지원 사업

연구과제명 휴대전자기기용 리튬이차전지 소재기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.01.01~2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

입경이 1nm 내지 50nm인 GeO_2 를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에서,

상기 GeO_2 의 입경은 4nm 내지 30nm인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에서,

상기 GeO_2 의 밴드갭(band gap)은 5.3eV 내지 5.8eV인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에서,

상기 GeO_2 의 전기 전도도는 $1.0 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 내지 $1.0 \times 10^{-11} \text{ S/m}$ 인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에서,

상기 음극 활물질은 입경이 1nm 내지 30nm인 Ge를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

GeCl_4 를 94 내지 99 부피%의 알코올 및 1 내지 6 부피%의 물을 포함하는 용매에 투입하는 단계;

상기 GeCl_4 와 상기 용매를 혼합하여 반응시키는 단계; 및

상기 용매를 제거하여 GeO_2 를 수득하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제6항에서,

상기 GeCl_4 는 상기 용매 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1 부피부 투입되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제6항에서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제6항에서,

상기 GeCl_4 와 용매를 혼합하여 반응시키는 단계는 0℃ 내지 50℃에서 수행되는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의

제조 방법.

청구항 10

제6항에서,

상기 GeCl_4 와 용매를 혼합하여 반응시키는 단계는 5 내지 20 시간 동안 수행되는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제6항에서,

수득된 GeO_2 의 입경은 1nm 내지 50nm인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극,

양극, 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] GeO_2 를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지 에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자기기의 구동용 전원으로서 리튬 이차전지가 주목을 받고 있다. 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당의 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다.

[0003] 흑연보다 고용량을 나타내는 음극 재료로는 실리콘, 주석, 저마늄 등의 합금 계열이나 산화물 계열이 있다. 이들 재료는 고용량을 구현하고 전지의 소형화를 가능하게 하는 장점이 있다.

[0004] 그러나 이러한 합금 또는 금속 산화물 계열의 음극 재료들은 리튬과 결합할 때 큰 내부 장력이 생긴다. 그로 인해 충방전 과정 중에 분쇄되어 용량 손실이 발생한다.

[0005] 리튬과 결합할 때 발생하는 장력을 줄이기 위하여 음극 활물질의 크기를 나노미터 사이즈까지 줄이는 노력을 기울인다. 하지만 수 나노미터에 이르면 양자 효과가 나타나게 되고 오히려 전기화학적 성능이 떨어질 수 있다. 또한 작은 입자일수록 표면 에너지가 증가하여, 표면 에너지에 의한 2차 입자의 형성은 리튬의 확산도를 저하시킬 수 있다. 그래서 물질마다 최상의 성능을 내는 입자 크기의 범위가 존재하게 된다. 그러나 아직까지 저마늄 계열의 산화물이나 합금계열의 음극 재료의 입자 크기에 대한 연구는 미진한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 전기 전도도가 우수하고 충방전 특성 및 수명 특성이 우수한 GeO_2 를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질과 이의 제조 방법을 제공하고, 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 구현예에서는 입경이 1nm 내지 50nm인 GeO_2 를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0008] 상기 GeO_2 의 입경은 구체적으로 4nm 내지 30nm일 수 있다.
- [0009] 상기 GeO_2 의 밴드갭(band gap)은 5.3eV 내지 5.8eV일 수 있다.
- [0010] 상기 GeO_2 의 전기 전도도는 $1.0 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 내지 $1.0 \times 10^{-11} \text{ S/m}$ 일 수 있다.
- [0011] 상기 음극 활물질은 입경이 1nm 내지 30nm인 Ge를 더 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 GeCl_4 를 94 내지 99 부피%의 알코올 및 1 내지 6 부피%의 물을 포함하는 용매에 투입하는 단계; 상기 GeCl_4 와 상기 용매를 혼합하여 반응시키는 단계; 및 상기 용매를 제거하여 GeO_2 를 수득하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 상기 GeCl_4 는 상기 용매 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1 부피부 투입될 수 있다.
- [0014] 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 GeCl_4 와 용매를 혼합하여 반응시키는 단계는 0℃ 내지 50℃에서 수행될 수 있다.
- [0016] 상기 GeCl_4 와 용매를 혼합하여 반응시키는 단계는 5 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0017] 수득된 GeO_2 의 입경은 1nm 내지 50nm일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 일 구현예에 따른 GeO_2 를 포함하는 음극 활물질과 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 전기 전도도가 우수하고 충방전 특성 및 수명 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 실시예의 음극 활물질에 대한 엑스선 회절 분석 그래프이다.
- 도 2는 실시예의 음극 활물질에 대한 투과 전자 현미경 사진이다
- 도 3은 실시예의 음극 활물질에 대한 자외선 분광 분석 그래프이다.
- 도 4는 실시예의 전지에 대한 전기화학적 임피던스 분광 분석 그래프이다.
- 도 5는 실시예의 전지에 대한 첫 번째 충방전 특성 평가 그래프이다.
- 도 6은 실시예의 첫 번째 충방전 후의 극판에 대한 투과 전자 현미경 사진이다.
- 도 7은 0.2 C-rate 에서 실시예의 수명 특성을 평가한 그래프이다.
- 도 8은 1.0 C-rate 에서 실시예의 수명 특성을 평가한 그래프이다.
- 도 9는 0.2 C-rate 에서 측정한 실시예의 전압 프로파일이다.
- 도 10은 실시예의 충방전 실시후 음극 활물질에 대한 투과 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0022] 본 발명의 일 구현예에서는 입경이 1nm 내지 50nm인 GeO_2 를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0023] 상기 GeO_2 의 입경은 구체적으로 1nm 내지 35nm일 수 있고, 더 구체적으로는 4nm 내지 30nm, 4nm 내지 20nm, 4nm 내지 15nm, 4nm 내지 11nm일 수 있다.
- [0024] 상기 입경 범위를 만족하는 GeO_2 나노 입자를 포함하는 음극 활물질은 전기 전도도 등 전기 화학적 성능이 우수하고 리튬 이차 전지의 충방전 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0025] 상기 GeO_2 의 밴드갭(band gap)은 5.3eV 내지 5.8eV, 구체적으로 5.3eV 내지 5.7eV, 5.3eV 내지 5.6eV, 5.3eV 내지 5.5eV일 수 있다. 상기 GeO_2 의 밴드갭은 GeO_2 의 전기 전도도를 계산할 수 있는 요소로, 상기 범위의 밴드갭 범위를 가질 경우 우수한 전기 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0026] 상기 밴드갭은 자외선 분광분석 장치(Ultraviolet spectroscopy)를 이용하여 측정될 수 있다.
- [0027] 상기 GeO_2 의 전기 전도도는 $1.0 \times 10^{-15} \text{ S/m}$ 내지 $1.0 \times 10^{-11} \text{ S/m}$, 구체적으로 $1.0 \times 10^{-14} \text{ S/m}$ 내지 $1.0 \times 10^{-11} \text{ S/m}$, $1.0 \times 10^{-13} \text{ S/m}$ 내지 $1.0 \times 10^{-11} \text{ S/m}$, $1.0 \times 10^{-12} \text{ S/m}$ 내지 $1.0 \times 10^{-11} \text{ S/m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 전하 이동 저항이 낮아 우수한 전지 특성을 구현할 수 있다.
- [0028] 상기 GeO_2 나노 입자는 전지의 충방전 과정에서 Ge 입자와 Li_2O 입자로 나뉘어질 수 있다. 이러한 Ge 입경은 1nm 내지 30nm인 Ge일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 GeCl_4 를 94 내지 99 부피%의 알코올 및 1 내지 6 부피%의 물을 포함하는 용매에 투입하는 단계; 상기 GeCl_4 와 상기 용매를 혼합하여 반응시키는 단계; 및 상기 용매를 제거하여 GeO_2 를 수득하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0030] 상기 방법을 통하여 입경이 1nm 내지 50nm인 GeO_2 를 제조할 수 있고, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 전기 화학적 특성이 우수하고 전지의 충방전 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 상기 용매에서 알코올의 함량은 용매 총량에 대하여 94 내지 99 부피%이고, 구체적으로 95 내지 99 부피%, 96 내지 99 부피%, 94 내지 98 부피%, 94 내지 97 부피%, 95 내지 98 부피%일 수 있다.
- [0032] 또한 상기 물의 함량은 용매 총량에 대하여 1 내지 6 부피%이고, 구체적으로 2 내지 6 부피%, 3 내지 6 부피%, 1 내지 5 부피%, 1 내지 4 부피%, 2 내지 5 부피%일 수 있다.
- [0033] 상기 범위의 농도를 가지는 용매를 사용함으로써 입경이 1nm 내지 50nm이고 입도 분포가 균일한 GeO_2 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [0034] 용매의 농도를 조절함으로써 즉, 알코올과 물의 함량을 조절함으로써 GeO_2 의 입자 크기를 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 용매 농도 범위에서 알코올의 농도가 증가할수록 수득되는 GeO_2 입자 크기는 작아질 수 있다.
- [0035] 상기 용매에서 상기 알코올은 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 알코올의 종류를 변화시켜 수득되는 GeO_2 의 입자 크기를 조절할 수 있다. 예를 들어, 메탄올을 사용할 경우 입자 크기가 15nm 내지 50nm, 15nm 내지 40nm인 GeO_2 를 제조할 수 있다. 다른 예로, 에탄올을 사용할 경우 5nm 내지 25nm, 5nm 내지 20nm인 GeO_2 를 제조할 수 있고, 이소프로판올을 사용할 경우 1nm 내지 25nm, 1 내지 20nm의 GeO_2 를 제조할 수 있다.
- [0037] 상기 GeCl_4 는 상기 용매 100 부피부에 대하여 0.1 내지 1 부피부 투입될 수 있고, 구체적으로 0.1 내지 0.9 부피부, 0.1 내지 0.8 부피부, 0.1 내지 0.7 부피부, 0.1 내지 0.6 부피부, 0.2 내지 1 부피부, 0.3 내지 1 부피부, 0.2 내지 0.9 부피부, 0.2 내지 0.8 부피부 투입될 수 있다. GeCl_4 의 함량이 상기 범위를 만족할 경우 입

경이 1nm 내지 50nm이고 입도 분포가 균일한 GeO_2 나노 입자를 제조할 수 있다.

- [0038] 상기 GeCl_4 와 용매를 혼합하여 반응시키는 단계는 0°C 내지 50°C 에서 수행될 수 있고, 구체적으로 0°C 내지 40°C , 0°C 내지 30°C , 4°C 내지 50°C , 4°C 내지 40°C , 4°C 내지 30°C 에서 수행될 수 있다. 반응 온도가 상기 범위를 만족할 경우 입경이 1nm 내지 50nm이고 입도 분포가 균일한 GeO_2 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [0039] 반응 온도를 조절함으로써 수득되는 GeO_2 의 입자 크기를 조절할 수 있다. 구체적으로 상기 온도 범위에서 온도를 증가시킬 수록 GeO_2 입자 크기를 줄일 수 있다. 예를 들어 4°C 에서 반응을 진행할 경우 입자 크기가 1nm 내지 25nm, 1nm 내지 20nm인 GeO_2 를 제조할 수 있고, 상온에서 반응을 진행할 경우 입자 크기가 8nm 내지 50nm, 10nm 내지 40nm인 GeO_2 를 제조할 수 있다.
- [0040] 상기 GeCl_4 와 용매를 혼합하여 반응시키는 단계는 5 내지 20 시간 동안, 구체적으로 5 내지 15 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 시간 동안 반응을 진행할 경우 입자 크기가 1nm 내지 50nm이고 입도 분포가 균일한 GeO_2 나노 입자를 제조할 수 있다.
- [0041] 상기 반응 시간을 조절하여 수득되는 GeO_2 의 입자 크기를 조절할 수 있다. 구체적으로, 반응 시간을 증가시키면 더 큰 입경의 GeO_2 를 수득할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0043] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0044] 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0047] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0048] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 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.
- [0049] 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 있다.
- [0050] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0051] $\text{Li}_{a-1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_{a-1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 0

$\leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4

[0052]

상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0053]

상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0054]

상기 양극 활물질 층은 바인더 및/또는 도전재를 포함한다.

[0055]

상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056]

상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0057]

상기 전류 집전체로는 알루미늄을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058]

상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059]

본 발명 일 구현예에 따른 비수계 전해질 이차전지에서, 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0060]

상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0061]

리튬 이차전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리

에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

이하 본 발명의 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예 일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

(음극 활물질의 제조)

GeCl_4 (99.99%, Alfa Aesar) 0.1 ml를 무수의 이소프로판올 26 ml와 초순수 0.83 ml의 혼합 용액에 투입한다. 10시간 동안 4℃에서 용액을 강하게 저어준다. 반응 후에 샘플을 5 mTorr 상온에서 말린 후 남아 있는 고체 가루 (GeO_2)를 수득한다.

(전지의 제조)

폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시킨 후, 이 용액에 상기에서 제조한 음극 활물질 및 카본 블랙 도전재를 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조한다. 음극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합 비율은 8:1:1 중량비로 한다.

상기 슬러리를 구리 호일에 코팅하고, 120℃에서 120분간 건조하여 극판을 제조하였다.

상대 극판으로 리튬 금속을 사용하고, 전해액으로는 1.3M LiPF_6 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 3:7 부피비, 플루오르에틸렌 카보네이트 10% 혼합 용액을 사용하여, 2016R 코인 셀 전지를 제조한다.

실시예 2 내지 15

상기 실시예 1과 동일하게 제조하되 알코올의 종류와 함량, 반응 온도를 하기 표 1과 같이 설정하여 음극 활물질을 제조하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조한다.

표 1

실시예	용매 (알코올 종류)	알코올 함량(mL)	반응온도	GeO_2 입자 크기(nm)
1	이소프로판올	26	4℃	~2
2	이소프로판올	23	4℃	6
3	이소프로판올	20	4℃	10
4	에탄올	26	4℃	8
5	에탄올	23	4℃	10
6	에탄올	20	4℃	10
7	이소프로판올	26	상온	11
8	이소프로판올	23	상온	12
9	이소프로판올	20	상온	15
10	에탄올	26	상온	11
11	에탄올	23	상온	13
12	에탄올	20	상온	16
13	메탄올	26	상온	18
14	메탄올	23	상온	28
15	메탄올	20	상온	35

실험예 1: GeO_2 입자 크기 평가

실시예 1 내지 15에서 제조한 음극 활물질에 대하여 엑스선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)을 수행하고 그 데이터를 셰러 방정식(scherrer equation)에 대입하여 입자의 평균 크기를 측정한다. 측정된 입자 크기는 상기 표 1과 하기 표 2에 나타내었다.

도 1은 실시예 1 내지 3 및 실시예 15의 음극 활물질에 대한 엑스선 회절 분석 그래프이다.

상기 셰러 방정식은 하기 방정식 1로 표시될 수 있다.

[방정식 1]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

상기 방정식 1에서 τ 는 평균 입경이고, K 는 형상 계수(shape factor)이며, λ 는 엑스레이 파장이고, β 는 반치 폭(FWHM)이며, θ 는 브래각(bragg angle)이다.

도 2는 실시예 1 내지 3 및 실시예 15의 음극 활물질에 대한 투과 전자 현미경 사진이다. 도 2와 같은 투과 전자 현미경 사진을 이용하여서도 제조된 음극 활물질의 입자 크기를 측정할 수 있다.

하기 표 2는 실시예 1 내지 15의 용매 종류와 함량 및 반응 온도에 따른 GeO_2 입자 크기의 변화를 정리한 표이다.

표 2

반응온도	상온			반응온도	4℃	
용매 함량	메탄올	에탄올	이소프로판올	용매 함량	에탄올	이소프로판올
20 mL	35 nm	16 nm	15 nm	20 mL	10 nm	10 nm
23 mL	28 nm	13 nm	12 nm	23 mL	10 nm	6 nm
26 mL	18 nm	11 nm	11 nm	26 mL	8 nm	~ 2 nm

상기 표 1, 표 2, 및 도 2를 참고하면, 입자 크기가 1nm 내지 50nm인 다양한 입자 크기의 GeO_2 나노 입자가 제조되었음을 확인할 수 있다.

또한 표 2를 참고하면 용매의 종류, 용매의 함량(농도), 반응 온도 등을 조절하여 수득되는 GeO_2 의 입자 크기를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

실험예 2: 밴드갭 및 전기 전도도 측정

실시예의 음극 활물질에 대한 자외선 분광 분석을 결과를 이용하여 밴드갭을 측정한다. 또한 상기 밴드갭을 이용하여 음극 활물질의 전기 전도도를 측정한다.

도 3은 실시예 1 내지 3, 13 및 15의 음극 활물질에 대한 자외선 분광 분석 그래프이다. 도 3 내부의 오른쪽 위에 있는 그래프는 입자 크기에 따른 밴드갭을 표시한 그래프이다.

하기 표 3은 실시예 1 내지 3 및 15의 음극 활물질의 밴드갭과 전기 전도도 측정 결과를 표시한 것이다.

표 3

GeO_2 size	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 15
Band gap (eV)	5.77	5.45	5.42	5.38
Conductivity (S/m)	2.54×10^{-15}	1.52×10^{-12}	2.70×10^{-12}	6.2×10^{-12}

상기 표 3을 참고하면, GeO_2 의 입자 크기가 커질 수록 밴드갭은 작아지고 전기 전도도는 커진다는 것을 확인할 수 있다.

실험예 3: 전기화학적 임피던스 분광 분석

실시예 2, 3 및 15에서 제조한 전지에 대하여 충방전을 시행하기 전, 전기화학적 임피던스 분광 분석(electrochemical impedance spectroscopy)을 실시하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 반원의 크기는 전하 이동 저항(charge transfer resistance)을 나타내는데 이는 각 실시예의 전도도의 경향과 일치한다.

실험예 4: 충방전 특성 평가

실시예 1 내지 3 및 15에서 제조한 전지에 대하여 0.05 C-rate로 첫 번째 사이클을 충방전하고 그 결과를 도 5

에 나타내었다.

[0095] 모든 충방전 과정은 24℃에서 수행하고 전압 컷오프(cut off)를 1.5V와 0.005V로 한다.

[0096] 도 5를 참고하면 실시예는 우수한 초기 용량을 보인다는 것을 알 수 있다.

[0097] **실험예 5: 첫 번째 충방전 후의 극판에 대한 TEM 사진**

[0098] 실시예의 전지에 대하여 첫 번째 충방전을 실시한 후 극판을 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 관찰하였고 실시예 1, 2 및 15에 대한 결과를 도 6에 나타내었다.

[0099] GeO₂ 나노 입자는 충방전 과정에서 Ge 입자와 Li₂O 입자로 나뉘어질 수 있는데, 도 6에서 GeO₂와 Ge 입자를 확인할 수 있다.

[0100] 도 6을 통하여 2nm, 6nm, 35nm의 GeO₂ 나노 입자가 첫 사이클이 지난 후 ~2 nm, ~5nm, ~10 nm 크기의 Ge 입자와 GeO₂입자로 변화된 모습을 볼 수 있다.

[0101] **실험예 6: 수명 특성 평가**

[0102] 실시예 2 및 3의 전지를 0.2 C-rate 에서 수명 특성을 평가하여 그 결과를 도 7에 나타내었다. 또한 실시예 1 내지 3의 전지를 1.0 C-rate에서 수명 특성을 평가하여 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 9는 실시예 1 내지 3의 전지에 대해 0.2 C-rate 에서 측정한 전압 프로파일이다.

[0103] 도 7 내지 9를 참고하면 실시예의 전지는 우수한 수명 특성을 나타내고 있고 그 중에서도 입자 크기가 6nm인 실시예 2의 경우 수명 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0104] **실험예 7: 충방전 후의 음극 활물질에 대한 TEM 사진**

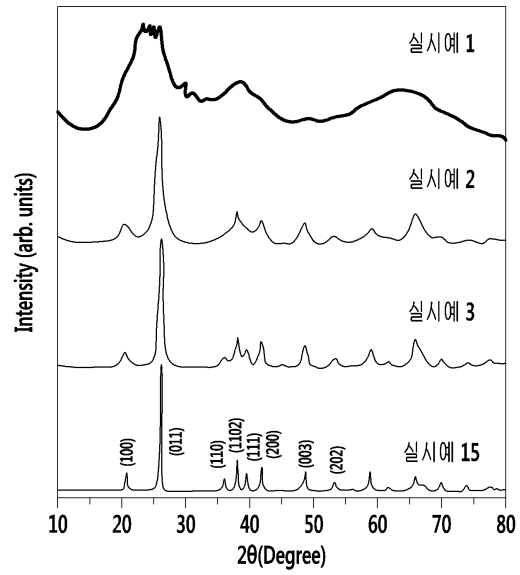
[0105] GeO₂ 입자는 충방전 과정에서 Li₂O 매트릭스 안에 Ge 입자가 뭉치는 응집(aggregation) 현상이 일어난다. 실시예 1, 2 및 15의 전지에 대하여 충방전 실시 후의 음극 활물질에 대하여 투과 전자 현미경 사진을 촬영하여 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0106] 도 10을 참고하면 입자 크기가 더 작을수록 응집 현상이 더 크게 일어난다는 것을 확인할 수 있다. 이는 더 작은 입자가 가지는 높은 표면 에너지에 기인한 것으로 생각된다.

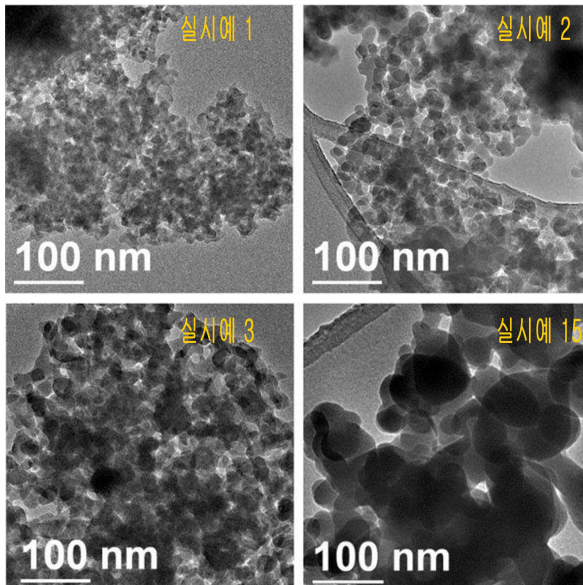
[0107] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

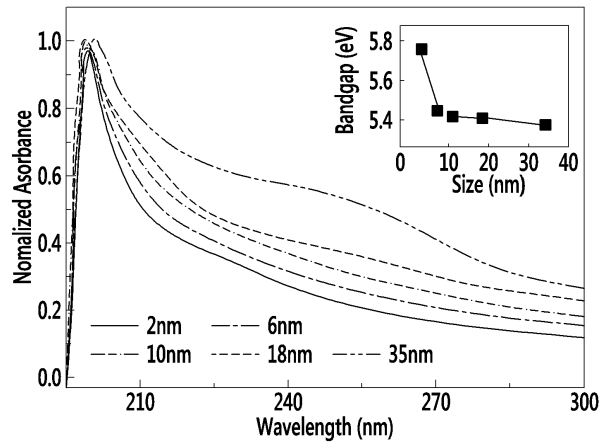
도면1



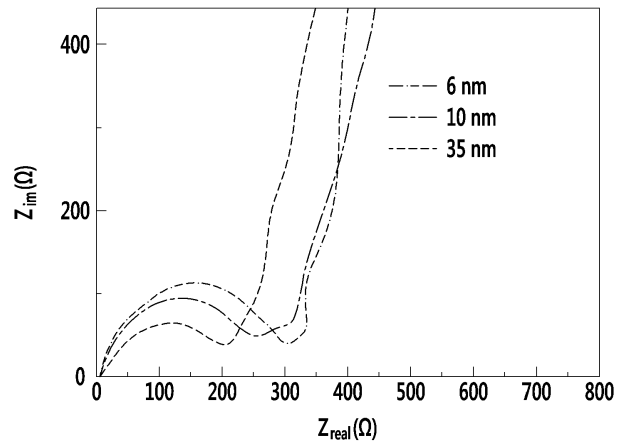
도면2



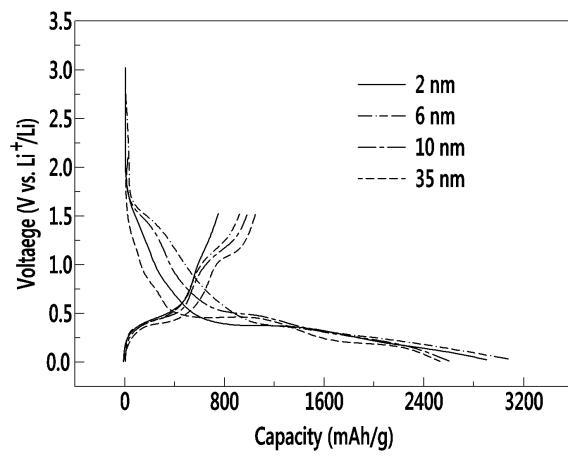
도면3



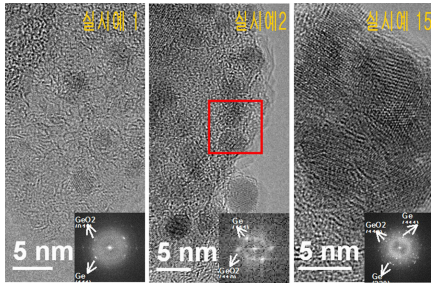
도면4



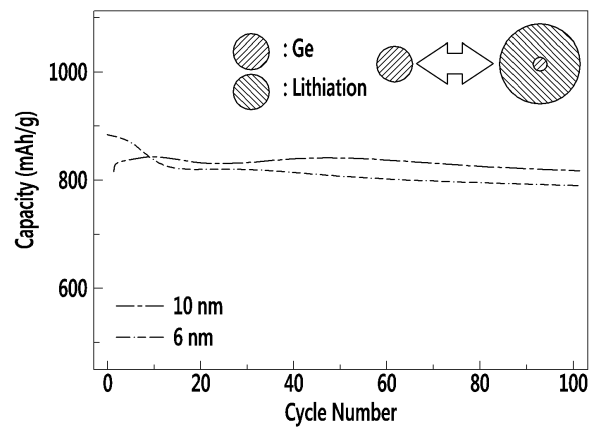
도면5



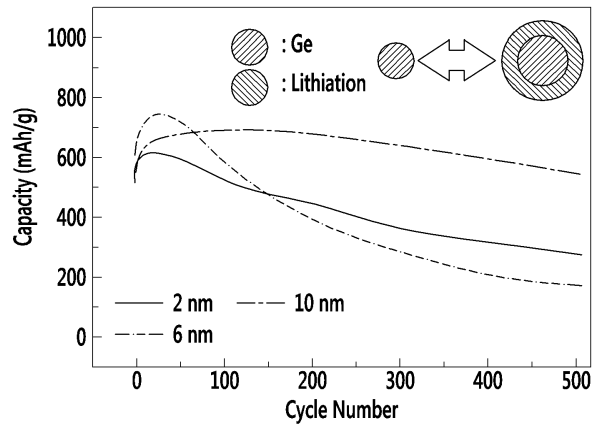
도면6



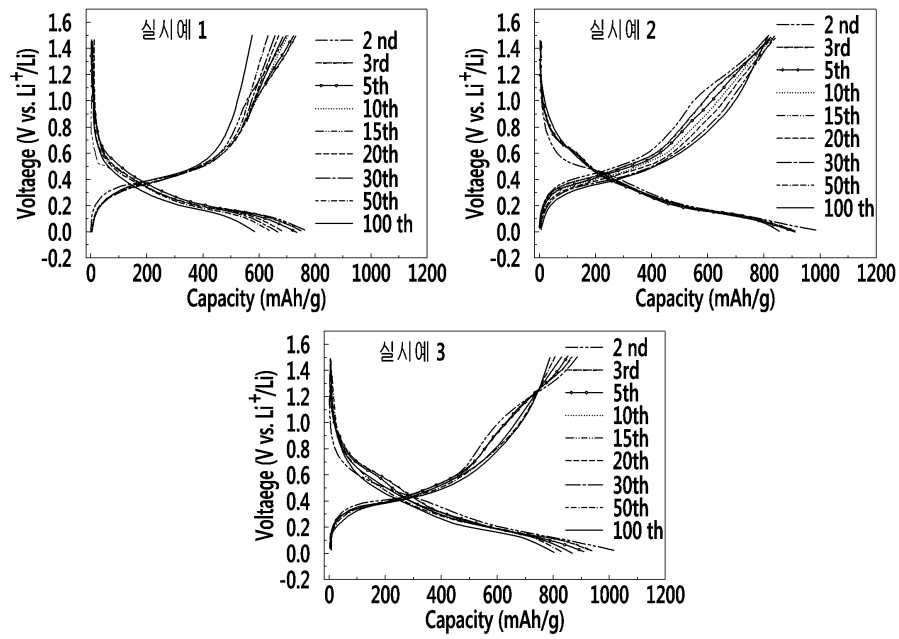
도면7



도면8



도면9



도면10

