



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0002375
(43) 공개일자 2021년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01G 49/08 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
C01G 49/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0077753

(22) 출원일자 2019년06월28일

심사청구일자 2019년06월28일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이재범

경기도 화성시 동탄순환대로21길 54

류디

경상남도 밀양시 삼랑진읍 삼랑진로 승진석탑길

70-28 (승진길 557-1) 옥스포드빌

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인오암

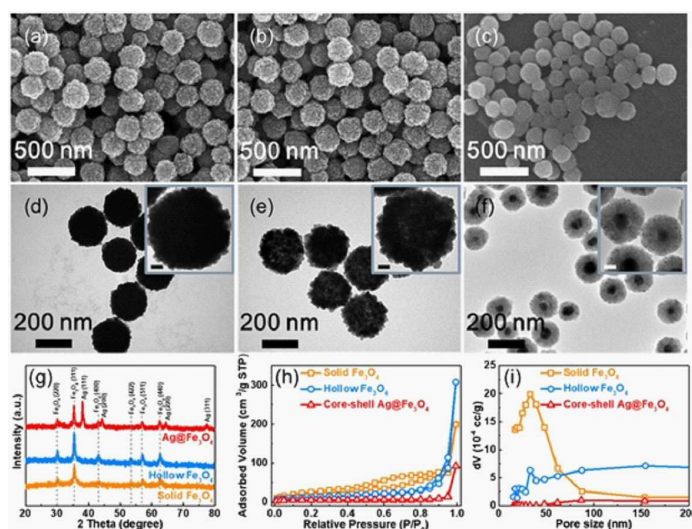
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자 및 이를 포함하는 리튬이온 배터리 음극소재

(57) 요약

본 발명은 은(Ag)를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 전부 또는 일부 감싸는 사산화삼철(Fe_3O_4)를 포함하는 셸;을 포함하는 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

왕채봉

대전광역시 유성구 문화원로14번길 39-2 304호 (장대동)

정기재

부산광역시 북구 금곡대로 268 408동 1004호 (화명동, 화명대림타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017K1A3A1A30084348
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	국제협력연구사업
연구과제명	광학 센서를 위한 광발광 특성을 가지는 하이브리드 마그네토플라즈모닉 나노복합체
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2017.12.01 ~ 2019.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017R1A4A1015627
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업
연구과제명	소프트접촉 3D 이미징을 위한 퀀텀닷 컬러변조 실용화기술
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부산대학교 산학협력단
연구기간	2017.03.01 ~ 2020.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

은(Ag)를 포함하는 코어; 및

상기 코어를 전부 또는 일부 감싸는 사산화삼철(Fe_3O_4)를 포함하는 셸;을 포함하는 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 자성 나노입자는 평균 입경이 160 내지 220 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 은(Ag)을 포함하는 코어의 평균 입경이 50 내지 85 nm인 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 자성 나노입자는 비표면적이 $35\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항의 리튬이온 배터리를 자성 나노입자; 탄소계 물질; 및 바인더;를 포함하는 리튬이온 배터리 음극소재.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 탄소계 물질은 카본 블랙, 그래핀, 산화그래핀, 탄소섬유, 탄소나노튜브 및 그래파이트에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 리튬이온 배터리 음극소재.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 자성 나노입자 : 탄소계 물질 : 바인더의 중량비는 8 : 0.5 내지 2 : 0.5 내지 2인 리튬이온 배터리 음극소재.

청구항 8

철 전구체, 유기 알칼리 금속염 및 유기 용매를 포함하는 용액에 은 전구체를 첨가하여 반응 용액을 제조하는 제 1단계; 및

상기 반응용액을 180 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 내지 30시간 동안 가열하는 제 2단계;를 포함하는 리튬이온 배터리를 자성 나노입자 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기 알칼리 금속염은 아세트산, 시트르산 및 락트산의 알칼리 금속염인 리튬이온 배터리를 자성 나노입자 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 유기용매는 2가 알코올인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리를 자성 나노입자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온 배터리의 효율을 향상시킬 수 있는 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자 및 이를 포함하는 리튬이온 배터리 음극 소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 지구 온난화 심화와 화석 연료 고갈로 인하여, 에너지 저장이 중요한 문제로 대두되고 있다. 충전식 리튬이온 배터리는 통상적으로 휴대용 전자기기에 주로 이용되었으나, 재생가능 및 지속가능한 에너지원의 에너지 저장수단으로도 각광받고 있다. 이에, 기존 전자기기 등에 사용되는 소용량의 리튬이온 배터리가 아닌, 대용량의 에너지를 저장하기 위하여, 효율이 더욱 높은 리튬이온 배터리 개발의 필요성이 증가하고 있다.

[0003] 상술한 리튬이온 배터리의 효율 향상을 위하여, 현재 대부분의 판매되는 리튬이온 배터리는 양호한 사이클링 성능, 저렴한 비용 및 안전성을 도모하기 위한 측면에서 흑연을 이용한다. 그러나 흑연의 경우 비교적 높은 전하 손실이라는 단점을 안고 있어 400 mAh/g의 용량을 넘어서기 힘든 한계가 있으며, 이에 새로운 대체재의 개발이 수행되고 있다.

[0004] 상술한 흑연의 대체재로 사산화삼철(Fe_3O_4)과 같은 철 기반 소재에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, 사산화삼철을 이용하는 경우 전기화학적 안정성이 우수하며, 흑연 소재 음극 대비 이론상 가능한 용량이 2배 이상 우수하고, 쉽게 제조가 가능한 장점이 있다. 다만, 사산화삼철 기반의 음극은 충방전 반복 시 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다. 상술한 사산화삼철의 장점을 유지하면서, 충방전 반복에도 높은 용량을 갖는 이차전지용 음극 소재의 개발이 절실한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0012976호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 우수한 전기전도성을 갖는 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 높은 비표면적 용량의 음극을 제조할 수 있는 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 높은 사이클 안정성을 갖는 음극의 제조가 가능한 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 의한 리튬이온 배터리 음극소재용 자성 나노입자는 은(Ag)를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 전부 또는 일부 감싸는 사산화삼철(Fe_3O_4)를 포함하는 셸;을 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리 음극소재용 자성 나노입자에서 상기 자성 나노입자는 평균 입경이

160 내지 220 nm일 수 있다.

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리 음극소재용 자성 나노입자에서 상기 은(Ag)을 포함하는 코어의 평균 입경이 50 내지 85 nm일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리 음극소재용 자성 나노입자에서 상기 자성 나노입자는 비표면적이 $35\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다.
- [0013] 본 발명은 또한 리튬이온 배터리 음극소재를 제공하며, 본 발명에 의한 리튬이온 배터리 음극소재는 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자; 탄소계 물질; 및 바인더;를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리 음극소재에서 상기 탄소계 물질은 카본 블랙, 그래핀, 산화그래핀, 탄소섬유, 탄소나노튜브 및 그래파이트에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리 음극소재에서 상기 자성 나노입자 : 탄소계 물질 : 바인더의 중량비는 8 : 0.5 내지 2 : 0.5 내지 2일 수 있다.
- [0016] 본 발명은 또한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자 제조방법은 철 전구체, 유기 알칼리 금속염 및 유기 용매를 포함하는 용액에 은 전구체를 첨가하여 반응 용액을 제조하는 제 1단계; 및 상기 반응용액을 180 내지 250 °C에서 10 내지 30시간 동안 가열하는 제 2단계;를 포함한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의한 리튬이온 배터리 음극소재용 자성 나노입자는 은(Ag)을 포함하는 코어 및 상기 코어를 전부 또는 일부 감싸는 사산화삼철(Fe_3O_4)를 포함하는 셸을 포함함으로써 리튬이온 배터리의 음극에 적용 시 우수한 전기전도성, 높은 비표면적 용량 및 우수한 사이클 안정성을 갖는 음극의 제조가 가능한 장점이 있으며, 나아가 이러한 장점들에 의하여 결과적으로 리튬이온 배터리의 효율 향상이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 나노입자의 물리적 특성을 관찰하고 이를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 나노입자를 포함하는 전지의 임피던스 및 충방전 반복에 따른 전지 용량을 측정하고 이를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 의한 자성 나노입자를 포함하는 전지의 물리적 특성을 측정하고 그 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 실시예들에 대한 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 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0020] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0021] 종래 리튬이온 배터리에 이용되는 음극의 경우, 그래핀과 같은 탄소소재를 주성분으로 이용하여 전기 전도성을 확보하는 경우가 많았다. 그러나, 탄소소재를 이용하는 경우 전지 용량에 한계가 있는 문제점이 있으며, 전자기기의 고성능화 및 재생에너지 저장의 필요성이 대두되어 용량의 한계 극복의 필요성이 대두되었다.
- [0022] 이에 본 출원인은 기존 탄소소재가 아닌 다른 물질을 이용하여 리튬이온 배터리의 음극에 적용하려는 시도를 계속하였으며, 그 결과 은이 코어로 함입된 사산화삼철 셸이 포함된 자성 나노입자를 이용하는 경우, 전도성을 확

보할 수 있을 뿐만 아니라 기존 탄소소재의 단점을 극복하고, 사이클이 지속된 후에도 높은 전지용량을 확보할 수 있음을 확인하였다.

- [0023] 이에 본 발명은 은(Ag)를 포함하는 코어; 및
- [0024] 상기 코어를 전부 또는 일부 감싸는 사산화삼철(Fe_3O_4)를 포함하는 셸;을 포함하는 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자에 관한 것이다.
- [0025] 상술한 바와 같이 본 발명에 의한 리튬이온 배터리 음극 소재용 자성 나노입자는 코어/셸로 은/사산화삼철을 포함함으로써, 종래 흑연 소재를 주성분으로 이용하여 제조한 리튬이온 배터리용 음극 재질 대비 현저히 높은 전지용량을 도모할 수 있는 장점이 있다.
- [0026] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 의한 자성 나노입자는 평균 입경이 160 내지 220 nm, 더욱 구체적으로는 170 내지 210 nm일 수 있으며, 상기 은을 포함하는 코어의 평균 입경은 50 내지 85 nm, 총계는 55 내지 80 nm일 수 있다. 나아가, 상기 은을 제외한 사산화삼철 셸의 두께는 50 내지 100 nm일 수 있다. 상술한 규격에 맞는 코어 셸 구조를 가지는 자성 나노입자를 리튬이온 배터리에 적용함으로써, 50 사이클의 충방전이 진행된 이후에도 800 mAh/g 이상, 총계는 900 내지 1200 mAh/g 이상의 현저히 높은 전지 용량을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 의한 자성 나노입자는 또한 비표면적이 $35\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 총계는 10 내지 $30\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 비표면적 범위를 만족함으로써 우수한 사이클 안정성을 나타낼 수 있으며, 나아가 내부에 은 입자를 함유하는 사산화삼철 셸의 내부에 중공이 없거나 낮은 비율로 존재하여, 자성 나노입자의 전도성을 현저히 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0029] 본 발명은 또한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자 제조방법은 철 전구체, 유기 알칼리 금속염 및 유기 용매를 포함하는 용액에 은 전구체를 첨가하여 반응 용액을 제조하는 제 1단계; 및 상기 반응용액을 180 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 내지 30시간 동안 가열하는 제 2단계;를 포함한다. 이러한 제 1단계 및 제 2단계 과정을 거침으로써 간단한 방법으로 코어로 은을 포함하고, 사산화삼철의 셸이 형성된 자성 나노입자의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0030] 이때, 상기 유기 알칼리 금속염은 아세트산, 시트르산 및 락트산의 알칼리 금속염, 구체적으로는 아세트산, 시트르산 및 락트산의 나트륨 염일 수 있으며, 상기 유기 용매는 2가 알코올, 구체적으로는 에틸렌 글리콜일 수 있다. 상술한 알칼리 금속염 및 용매의 조건을 만족하는 경우, 평균 입경이 160 내지 220 nm, 더욱 구체적으로는 170 내지 210 nm일 수 있으며, 상기 은을 포함하는 코어의 평균 입경은 50 내지 85 nm, 총계는 55 내지 80 nm일 수 있다. 나아가, 상기 은을 제외한 사산화삼철 셸의 두께는 50 내지 100 nm를 만족하는 자성 나노입자의 제조가 가능하며, 이에 따라 상술한 높은 전지용량 확보 등의 효과를 도모할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자 제조방법 중 상기 제 1단계의 용액에 포함된 철 전구체 : 유기 알칼리 금속염의 몰 비는 1:5 내지 15, 총계는 1:6 내지 12일 수 있으며, 이러한 범위에서 잔류하는 높은 수율로 리튬이온 배터리용 자성 나노입자의 제조가 가능하다.
- [0032] 또한, 상기 제 1단계에서 첨가되는 은 전구체는 철 전구체를 기준으로 하며, 철 전구체 : 은 전구체의 몰 비는 1:0.8 내지 2.5, 더욱 총계는 1:1 내지 2 일 수 있다. 이러한 범위에서, 자성 나노입자의 제조시 은 전구체가 첨가되지 않아 속이 빈 중공 형태의 사산화삼철 나노입자가 생성되는 문제를 예방할 수 있으며, 이에 따라 속이 빈 중공형태의 사산화삼철이 포함되어 발생할 수 있는 사이클 반복에 의한 전지 용량 저하의 문제를 예방할 수 있다.
- [0033] 상기 제 1단계에서 이용되는 철 전구체는 통상적으로 기술분야에서 이용되는 철 전구체인 경우 제한없이 적용이 가능하다. 구체적이고 비한정적인 일례로 상기 철 전구체는 FeCl_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , FeBr_2 , FeBr_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 및 이들의 수화물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 FeCl_3 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 또한 상기 제 1단계에서 첨가되는 철 전구체는 통상적으로 기술분야에 알려진 은 전구체인 경우 제한없이 적용이 가능하며, 구체적이고 비한정적인 일례로 상기 은 전구체는 은 전구체는 AgNO_3 , AlClO_4 , AgClO_3 , Ag_2CO_3 , Ag_2SO_4 , AgCl 및 AgBr 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 구체적으로는 AgNO_3 일 수 있으나, 본 발명

이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0035] 나아가 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자 제조방법은 상기 제 2단계 후 얻어진 침전물을 물 또는 에탄올로 세척하고 건조하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명은 또한 리튬이온 배터리 음극소재를 포함한다. 본 발명에 의한 리튬이온 배터리 음극소재는 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리용 자성 나노입자; 탄소계 물질 및 바인더;를 포함한다. 본 발명에 의한 리튬이온 배터리 음극소재는 상술한 자성 나노입자와 함께 탄소계 물질을 소량 첨가함으로써 사이클 안정성 및 충방전 반복에 의한 용량 저하를 예방할 수 있는 장점이 있다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리 음극소재에 포함되는 탄소계 물질은 통상적으로 전극에 이용가능한 탄소계 물질인 경우 제한없이 이용이 가능하다. 구체적이고 비한정적인 일례로 상기 탄소계 물질은 카본 블랙, 그래핀, 산화그래핀, 탄소섬유, 탄소나노튜브 및 그라파이트에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 종게는 카본블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0039] 또한 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬이온 배터리 음극소재에서 상기 자성 나노입자 : 탄소계 물질 : 바인더의 중량비는 8 : 0.5 내지 2 : 0.5 내지 2, 더욱 종게는 8 : 0.75 내지 1.5 : 0.75 내지 1.5일 수 있다. 이러한 범위에서 탄소계물질 첨가에 의한 사이클 안정성 및 용량저하 방지효과를 극대화할 수 있으며, 일정 수준 이상의 바인더 함량을 확보하여 장기간 사용에도 자성 나노입자 또는 탄소계 물질의 탈리를 예방할 수 있는 장점이 있다.
- [0041] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0042] [실시예 1]
- [0043] 4 mmol의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 35 mmol의 아세트산나트륨 무수물을 에틸렌 글리콜 40 ml에 완전히 용해시켜 맑은 용액을 제조하였다. 제조된 맑은 용액을 격렬하게 교반하면서 AgNO_3 0.59 mmol을 서서히 첨가하였으며, 첨가 후 2시간 동안 교반을 수행하여 전구체 용액을 제조하였다.
- [0044] 제조된 전구체 용액을 테프론으로 라이닝 된 스테인레스 스틸 오토클레이브로 옮기고, 210 °C에서 12시간 동안 가열을 수행한 뒤, 이를 실온에서 냉각하였다. 수득된 생성물을 에탄올 및 탈이온수를 각각 3회 연속 세척한 후, 60 °C에서 12시간 동안 건조를 수행하여 자성 나노입자를 제조하였으며, 이후 실시예 1에서 제조된 입자를 Core-shell $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ 라 한다.
- [0046] [비교예 1]
- [0047] 2 mmol의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 4 mmol의 시트르산삼나트륨을 40 ml의 탈이온수에 용해시킨 후, 격렬하게 교반하면서 6 mmol의 요소와 0.3 g의 PAM(polyacrylaide)을 첨가하였다. 2시간 후, 테프론으로 라이닝 된 스테인레스 스틸 오토클레이브에서 4시간 동안 가열하고 상온에서 자연냉각 시킨 후, 수득된 수득물을 에탄올 및 탈이온수로 각각 3회 연속 세척하고 60 °C에서 12시간 동안 건조를 수행하여 삼산화사철 입자를 제조하였으며, 이후 비교예 1에서 제조된 입자를 Solid Fe_3O_4 라 한다.
- [0049] [비교예 2]
- [0050] 테프론으로 라이닝 된 스테인레스 스틸 오토클레이브에서 12시간 동안 가열을 수행하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 수행하였으며, 최종적으로 중공형의 삼산화사철 나노입자를 제조하였으며, 이후 비교예 2에서 제조된 입자를 Hollow Fe_3O_4 라 한다.

[0052] 1. 나노입자의 물성측정

[0053] 나노입자의 관찰

[0054] 실시예 및 비교예에서 제조된 나노입자를 SEM(Hitachi S4700) 및 TEM(Hitachi H-7600)을 이용하여 관찰하고 그 결과를 도 1로 나타내었다. 도 1에서 a 및 d는 비교예 1에서 제조된 나노입자의 SEM 및 TEM 이미지이며, b 및 e는 비교예 2에서 제조된 나노입자의 SEM 및 TEM 이미지이고, c 및 f는 실시예 1에서 제조된 나노입자의 SEM 및 TEM 이미지이다.

[0055] 실시예 및 비교예에서 제조된 나노입자의 평균 입경을 도 1의 a, b 및 c를 통해 측정이 가능하며, 비교예 1 및 비교예 2의 평균 입경은 210 nm이며, 실시예 1의 평균 입경이 190nm를 확인할 수 있다.

[0057] X선 회절 분석

[0058] 실시예 및 비교예에서 제조된 나노입자를 X선 회절 분석을 통해 관찰하고 그 결과를 도 1의 g로 나타내었다.

[0059] 도 1의 g를 확인하면, 입방형 Fe_3O_4 의 특징적인 피크인 2θ 값이 30.095° , 35.422° , 43.052° , 53.391° , 56.942° , 및 62.515° 가 관찰됨을 확인할 수 있으며, 실시예 1의 경우 이에 해당되는 38.116° , 44.277° , 64.426° 및 77.472° 피크를 포함함을 확인할 수 있다.

[0060] 질소흡착 등온선 분석

[0061] 77K의 온도에서 Micromeritics ASAP 2420 분석기를 이용하여 실시예 및 비교예의 나노입자에 대한 질소 흡탈착 등온선 분석을 수행하였다. 측정 전, 샘플을 진공, $180^\circ C$ 조건에서 6시간 동안 유지하여 탈리를 수행하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 사용하여 비 표면적 (SBET)을 계산하였고, 총 세공 용적 V_t 는 $P/P_0 = 0.99$ 에서 질소의 흡착량으로부터 추정되었으며, 세공 크기 분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법에 의해 유도되었다. 측정 결과는 도 1의 h 및 i와 표 1로 나타내었다.

표 1

[0062]

Sample	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	기공부피 ($cm^3 g^{-1}$)
실시예 1	25.91	0.14
비교예 1	43.68	0.294
비교예 2	74.31	0.473

[0063] 도 1의 h, i 및 표 1을 참고하면, 실시예에 의한 나노입자가 기공을 거의 포함하지 않으며, 이에 따라 낮은 비표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다. 반면 중공형의 입자인 비교예 2의 경우 가장 넓은 비표면적과 기공 부피를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0065] 2. 나노입자의 전기화학적 특성 분석

[0066] 실시예 및 비교예에서 제조된 나노입자, 카본블랙 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 8:1:1의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에 혼합하고, 구리 호일 디스크에 바른 뒤, $100^\circ C$ 에서 완전히 건조시켰다. CR2032 코인 셀을 조립하기 위해 전해액으로 1.0 M $LiPF_6$ 와 에틸 카보네이트 / 디메틸 카보네이트 (1 : 1 v / v 비율)를 사용하고 Celgard 2500을 분리기로 사용하였으며, 전기 방전 및 충전 테스트는 IVIUM 전기 화학 워크 스테이션을 사용하여 수행하였고, 차단 전위 창은 3.0V와 0.01V 사이로 설정하였다.

[0067] 도 2는 실시예 및 비교예의 나노입자를 포함하는 음극을 채용한 전지의 임피던스 및 사이클링 성능을 측정하고 이를 도시한 것이다.

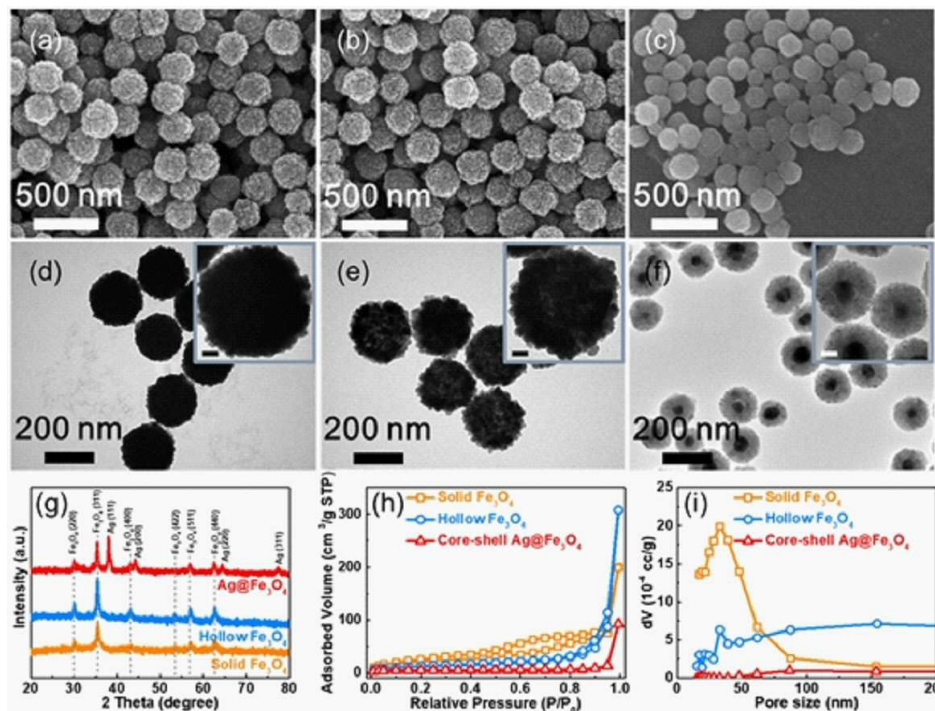
[0068] 도 2a를 보면, 실시예에 의한 나노입자를 포함하는 전지가 보다 높은 성능으로 전하를 전달함을 확인할 수 있으며, 결과적으로 전지의 전기화학적 성능을 향상시킴을 확인할 수 있다. 도 2b를 보면, 50 사이클 이후 전지 용량을 기준으로 실시예에 의한 나노입자를 포함하는 전지가 가장 우수한 가역방전용량($986mAh/g$)을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 도 3은 본 발명의 실시예에 의한 나노입자를 포함하는 전지의 성능을 측정하고 이를 도시한 것이다. 도 3의 a는 주사 속도 0.5 mV s^{-1} 에서 $0.01 \sim 3.0 \text{ V}$ 사이 클릭 볼타 그래프 (CV)을 도시한 것이며, 도 3의 b는 1 차, 2 차, 3 차 및 100 사이클 의 0.2 A g^{-1} 의 특정 전류에서 초기 3 사이클에 대한 방전 / 충전 프로파일. $0.2 \sim 10 \text{ A g}^{-1}$ 을 나타낸 것이고, 도 3의 c는 특정 전류 10.0 A g^{-1} 에서 사이클링 성능을 도시한 것이다.

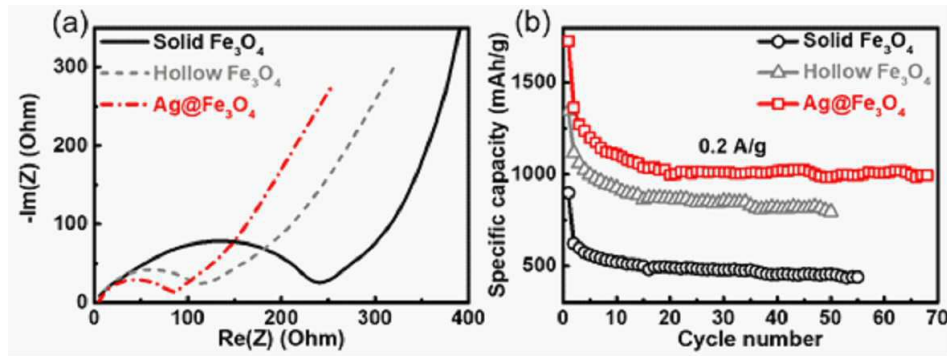
[0070] 도 3의 a를 참고하면, 첫 번째 사이클에서는 0.76 V 및 1.67 V 에서 피크가 나타남을 확인할 수 있으며, 후속 사이클에서 0.76 V 의 피크가 0.77 로 시프트되며, 1.67 V 에서 1.70 V 까지의 피크 이동은 탄소 층의 형성으로 인한 $\text{Fe}(0)$ 에서 $\text{Fe}(+3)$ 으로의 산화로 인한 것으로 보인다. 도 3의 b를 참고하면, 두 사이클동안의 용량은 1650 mAhg^{-1} 및 1320 mAhg^{-1} 로 측정되며, 100 사이클 이후에도 970 mAhg^{-1} 의 높은 용량을 나타냄을 확인할 수 있으며, 이는 본 발명의 실시예에 의한 나노입자를 전지의 음극으로 채용하여 달성할 수 있는 효과로 보인다. 도 3의 c를 참고하면, 0.2 Ag^{-1} 에서 $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$ CSNP의 안정한 용량은 약 1060 mAh / g 이고, 특정 전류가 증가할수록 낮은 용량을 나타냄을 확인할 수 있으며, 또한 특정 전류가 75 사이클 후에 0.2 Ag^{-1} 로 다시 감소 될 때, 양극은 986 mAh/g 의 안정한 고용량으로 회복함을 확인할 수 있다. 도 3의 d를 참고하면, 실시예의 나노입자에 대해 3600 사이클 동안 10 A g^{-1} 의 매우 높은 특정 전류로 테스트를 수행하였으며, 가역용량은 90번째 사이클에서 안정화됨을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

