

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0017196 (43) 공개일자 2017년02월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 4/485</i> (2010.01) <i>H01M 4/587</i> (2010.01) (52) CPC특허분류 <i>H01M 4/366</i> (2013.01) <i>H01M 10/052</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0110767 (22) 출원일자 2015년08월05일 심사청구일자 2015년08월05일		(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (72) 발명자 박수진 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 최신호 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (74) 대리인 유미특허법인

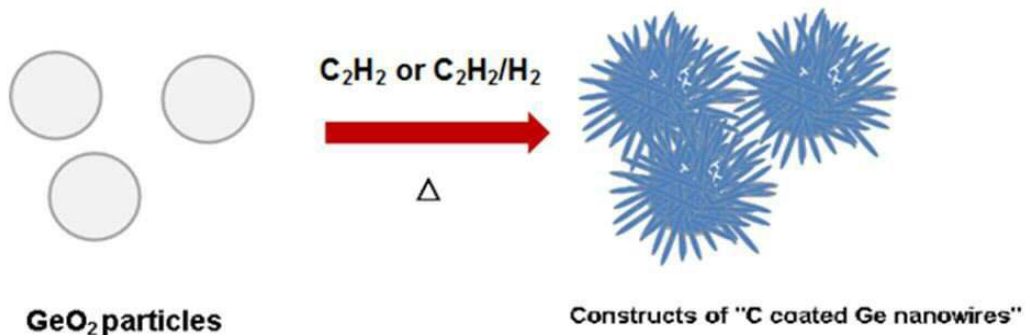
전체 청구항 수 : 총 27 항

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

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 구체적으로, 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체의 형태로 고용량을 발현하는 물질(구체적으로, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합)이 포함되며, 상기 구성체의 적어도 일부가 탄소계 지지체에 결합된 형태로 복합체를 이루고, 상기 구성체 및/또는 탄소계 지지체의 표면에는 탄소 코팅층이 위치하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10046306

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점기관지원사업(RCMS)

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01~2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 나노 구조체(nano structure)가 집합된 구성체(construct); 및 탄소계 지지체를 포함하는 복합체; 및
 상기 구성체 및/또는 탄소계 지지체의 표면에 위치하는 탄소 코팅층;을 포함하고,
 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 일차원 형상인 것이며,
 상기 구성체는, 상기 일차원 형상인 복수의 나노 구조체가 집합되어 이차원 또는 삼차원 형상의 계층적 구조를
 이룬 것이고,
 상기 구성체의 적어도 일부분이 상기 탄소계 지지체의 표면에 결합된 것인
 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 복합체에 포함된 상기 구성체 및 상기 탄소계 지지체 각각의 개수는,
 서로 독립적으로, 1개 또는 복수개인 것인,
 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 복수의 나노 구조체는 각각,
 나노와이어(nanowire), 나노헬릭스(nanohelix), 나노막대(nanorod), 나노리본(nanoribbon), 나노스프링
 (nanospring), 및 나노콘(nanocone)을 포함하는 군에서 선택된 일차원 형상인 것인,
 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 탄소 코팅층은,
 상기 구성체에 포함된 복수의 나노 구조체 각각의 표면을 균일하게 뒤덮은 형태인 것인,
 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 복수의 나노 구조체는 각각,
 직경이 10 내지 300 nm인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 복수의 나노 구조체는 각각,
길이가 1 내지 500 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 구성체의 크기는,
500 nm 내지 10 μm 인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 탄소계 지지체의 형상은,
판상, 구형 및 타원형 중에서 선택되는 어느 하나의 형상인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 탄소계 지지체의 직경은,
1 내지 10 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 탄소계 지지체는,
흑연, 탄소 와이어, 탄소 튜브(tube) 및 비정질 탄소 중에서 선택되는 적어도 하나의 탄소계 물질을 포함하는
것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 구성체의 총 중량에 대한 상기 탄소계 지지체의 중량 비율은,
50:50 내지 90:10인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 탄소 코팅층의 두께는,
10 내지 100 nm인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 구성체의 총 중량에 대한 상기 탄소 코팅층의 중량 비율은,
5: 95 내지 40: 60인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 복수의 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층은 동시에 형성된 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 복수의 나노 구조체는 각각, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물로 구성된 원료 물질로부터 형성되고,
상기 탄소 코팅층은, 탄화수소계 기체로부터 형성된 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 복수의 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층은,
상기 산화물로 구성된 원료 물질, 및 상기 탄화수소계 기체의 반응으로부터 동시에 형성된 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 17

금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말, 및 탄소계 지지체의 혼합 분말을 준비

하는 단계; 및

상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;를 포함하고,

상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는,

(a) 상기 탄화수소계 기체에 의해 상기 혼합 분말 내 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하는 단계;

(b) 상기 씨드로부터 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 성장하는 단계;

(c) 상기 나노 구조체가 복수개 집합되어 구성체(construct)를 형성하는 단계; 및

(d) 상기 구성체의 적어도 일부는 상기 탄소계 지지체의 표면에 결합되고, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 단계;

를 포함하고,

상기 (a), (b), (c), 및 (d) 단계는 동시에 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는,

불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 혼합 분말을 투입하는 단계;

상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계; 및

상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;를 포함하는 것인,

나노 구조체의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 혼합 분말을 투입하는 단계;에서,

상기 불활성 기체의 유량은,

250 내지 5000 sccm인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계;는,

상기 반응기 내 온도가 650 ℃ 초과 950 ℃ 미만의 범위에 도달할 때까지 승온시키는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;에서,
상기 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체가 분해되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제18항에 있어서,
상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;는,
1 내지 60분 동안 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제18항에 있어서,
상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;에서,
상기 탄화수소계 기체의 유량은,
50 내지 500 sccm인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제17항에 있어서,
상기 탄화수소계 기체는,
아세틸렌, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 또는 이들의 혼합 기체인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제17항에 있어서,
상기 산화물 분말은,
산화게르마늄(GeO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화안티몬(Sb_2O_3), 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화비스무트(Bi_2O_3), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제17항에 있어서,
상기 탄소계 지지체는,
흑연, 탄소 와이어(wire), 탄소 튜브(tube) 및 비정질 탄소 중에서 선택되는 적어도 하나의 탄소계 지지체인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 27

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 음극은, 제1항 내지 제16항 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 휴대용 전자 기기 및 전기 자동차의 구동용 전원으로서 리튬 이차 전지가 주목받고 있다. 이는, 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 파워, 에너지 밀도를 나타낼 수 있기 때문이다.

[0004] 이러한 리튬 이차 전지에 사용되는 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 재료가 활용될 수 있는데, 주로 인조 흑연, 천연 흑연, 비정질 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 널리 사용되고 있다.

[0005] 한편, 최근에는 대형 에너지 저장 응용 시스템의 개발이 화두로 떠오르고 있으나, 현재 사용되는 탄소계 재료의 단위 질량 당 용량은 350 mAh/g 정도로 매우 낮기 때문에, 이를 대체할 음극 활물질의 사용이 요구된다.

[0006] 이에 따라, 탄소계 재료보다 고용량을 나타내는 실리콘계 음극 활물질이 제안되었고, 이는 전지의 소형화 및 경량화의 측면에서도 그 장점을 인정 받았다.

[0007] 그러나, 이러한 실리콘계 음극 활물질은 많은 양의 리튬을 저장할 수 있는 만큼, 충·방전을 거듭할수록 급격한 부피 변화가 유발되어 전지의 성능을 저하시키며, 탄소계 물질에 비하여 전기 전도도가 낮다는 한계가 있다.

[0008] 한편, 게르마늄계 음극 활물질 또한 주목받고 있는데, 이 역시 탄소계 물질에 비하여 고용량을 지닐 뿐만 아니라, 실리콘에 비해 소재 내 리튬 확산 속도가 100배 크며, 고속 충·방전에도 유리한 장점이 있기 때문이다.

[0009] 그러나, 이러한 게르마늄계 음극 활물질 역시 여전히 고용량 특성의 이면으로서 충·방전 시의 부피 변화가 문제될 뿐만 아니라, 그 제조 단가 이 높은 문제로 인하여, 현재 상용화되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명자들은, 고용량을 발현하는 다양한 물질을 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 널리 사용하기 위해, 나노 구조체 형태에 착안하여 다음과 같은 구현예들을 제시하는 바이다.

[0012] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체의 형태로 고용량을 발현하는 물질(구체적으로, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합)이 포함되며, 상기 구성체의 적어도 일부분이 탄소계 지지체에 결합된 형태로 복합체를 이루고, 상기 구성체 및/또는 탄소계 지지체의 표면에는 탄소 코팅층이 위치하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 탄화수소계 기체를 활용하여, 산화물 분말을 환원시켜 나노 구조체를 형성함과 동시에, 상기 나노 구조체가 복수개 집합되어 구성체를 형성하고, 상기 구성체의 적어도 일부분은 탄소계 지지체의 표면에 복합되고, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 일련의 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 나노 구조체(nano structure)가 집합된 구성체(construct); 및 탄소계 지지체를 포함하는 복합체; 및 상기 구성체 및/또는 탄소계 지지체의 표면에 위치하는 탄소 코팅층;을 포함하고, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 일차원 형상인 것이며, 상기 구성체는, 상기 일차원 형상인 복수의 나노 구조체가 집합되어 이차원 또는 삼차원 형상의 계층적 구조를 이룬 것이고, 상기 구성체의 적어도 일부분이 상기 탄소계 지지체의 표면에 결합된 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0018] 구체적으로, 상기 복합체에 포함된 상기 구성체 및 상기 탄소계 지지체 각각의 개수는, 서로 독립적으로, 1개 또는 복수개인 것일 수 있다.

[0019] 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 나노와이어(nanowire), 나노헬릭스(nanohelix), 나노막대(nanorod), 나노리본(nanoribbon), 나노스프링(nanospring), 및 나노콘(nanocone)을 포함하는 군에서 선택된 일차원 형상인 것일 수 있다.

[0020] 상기 탄소 코팅층은, 상기 구성체에 포함된 복수의 나노 구조체 각각의 표면을 균일하게 뒤덮은 형태인 것일 수 있다.

[0022] 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 직경이 10 내지 300 nm인 것일 수 있다.

[0023] 이와 독립적으로, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 길이가 1 내지 500 μm 인 것일 수 있다.

[0024] 상기 구성체의 크기는, 500 nm 내지 10 μm 일 수 있다.

[0026] 상기 탄소계 지지체의 형상은, 판상, 구형, 및 타원형 중에서 선택되는 어느 하나의 형상인 것일 수 있다.

[0027] 상기 탄소계 지지체의 직경은, 1 내지 10 μm 일 수 있다.

[0028] 상기 탄소계 지지체는, 흑연, 탄소 와이어(wire), 탄소 튜브(tube) 및 비정질 탄소 중에서 선택되는 적어도 하나의 탄소계 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 상기 구성체의 총 중량에 대한 상기 탄소계 지지체의 중량 비율은, 50: 50 내지 90: 10인 것일 수 있다.

[0031] 상기 탄소 코팅층의 두께는, 10 내지 100 nm일 수 있다.

[0032] 상기 구성체의 총 중량에 대한 상기 탄소 코팅층의 중량 비율은, 5: 95 내지 40: 60일 수 있다.

[0034] 한편, 상기 복수의 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층은 동시에 형성된 것일 수 있다.

[0035] 이 경우, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물로 구성된 원료 물질로부터 형성되고, 상기 탄소 코팅층은, 탄화수소계 기체로부터 형성된 것일 수 있다.

[0036] 구체적으로, 상기 복수의 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층은, 상기 산화물로 구성된 원료 물질, 및 상기 탄화

수소계 기체의 반응으로부터 동시에 형성된 것일 수 있다.

- [0038] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말, 및 탄소계 지지체의 혼합 분말을 준비하는 단계; 및 상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;를 포함하고, 상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는, (a) 상기 탄화수소계 기체에 의해 상기 혼합 분말 내 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하는 단계; (b) 상기 씨드로부터 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 성장하는 단계; 및 (c) 상기 나노 구조체가 복수개 집합되어 구성체(construct)를 형성하는 단계; 및 (d) 상기 구성체의 적어도 일부분은 상기 탄소계 지지체의 표면에 복합되고, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 단계;를 포함하고, 상기 (a), (b), (c), 및 (d) 단계는 동시에 수행되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0040] 구체적으로, 상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는, 불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 혼합 분말을 투입하는 단계; 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계; 및 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 혼합 분말을 투입하는 단계;에서, 상기 불활성 기체의 유량은, 250 내지 5000 sccm인 것일 수 있다.
- [0042] 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계;는, 상기 반응기 내 온도가 650 °C 초과 950 °C 미만의 범위에 도달할 때까지 승온시키는 것일 수 있다.
- [0043] 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;에서, 상기 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체가 분해되는 것일 수 있다.
- [0044] 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;는, 1 내지 60분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0045] 한편, 상기 비활성 기체의 유량에 대한, 상기 탄화수소계 기체의 유량 비율은, 10:100 내지 20:100인 것일 수 있다.
- [0046] 이때, 상기 탄화수소계 기체의 유량은, 50 내지 500 sccm인 것일 수 있다.
- [0048] 상기 탄화수소계 기체는, 아세틸렌, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 프로필렌, 또는 이들의 혼합 기체인 것일 수 있다.
- [0049] 상기 산화물 분말은, 산화게르마늄(GeO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화안티몬(Sb_2O_3), 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화비스무트(Bi_2O_3), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 탄소계 지지체는, 흑연, 탄소 와이어, 탄소 튜브 및 비정질 탄소(중에서 선택되는 적어도 하나의 탄소계 지지체인 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 전술한 것 중 어느 하나의 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체의 형태로 고용량을 발현하는 물질(구체적으로, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합)이 포함됨으로써 부피 팽창이 완화되면서도 전기 전도도가 개선되는 효과가 있고, 상기 구성체의 적어도 일부분에는 탄소계 지지체가 결합됨으로써 용량이 안정적으로 유지되는 효과가 있으며, 상기 구성체의 표면에는 탄소 코팅층이 위치함으로써 상기 구성체가 보호되며 전기 전도도가 보다 향상되는 효과가 있는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

[0055] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하나의 공정에 의해, 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체를 형성하며, 상기 구성체의 적어도 일부분에 탄소계 지지체가 복합되고, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에 탄소 코팅층이 형성됨에 따라, 공정이 단순화되어 제조 단가를 낮출 수 있는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0056] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함함에 따라, 충방전을 거듭하더라도 고용량 특성이 안정적으로 발현되어, 수명 특성 및 안정성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도식화한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 제조에 1 및 2에 따라 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체를 제조하는 과정을 개략적으로 도식화한 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 실시예 1에 따라 음극 활물질을 제조하는 과정을 개략적으로 도식화한 것이다.
- 도 4 및 5는, 본 발명의 제조에 1에 따른 구성체의 SEM 사진이다.
- 도 6 및 7은, 본 발명의 제조에 2에 따른 구성체의 SEM 사진이다.
- 도 8은, 본 발명의 제조에 1에 따른 구성체의 TEM 사진이다.
- 도 9 및 10은, 본 발명의 제조에 2에 따른 구성체의 TEM 사진이다.
- 도 11은, 본 발명의 제조에 1에 따른 구성체의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 12 및 13은, 본 발명의 실시예 1에 따른 음극 활물질의 SEM 사진이다.
- 도 14는, 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지에 대한, 첫 사이클 충방전 결과를 나타낸 것이다.
- 도 15 내지 17은, 본 발명의 제조에 1에 따른 리튬 이차 전지에 대한, 첫 사이클 충방전 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 18은, 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지에 대한, 첫 사이클 충방전 결과를 나타낸 것이다.
- 도 19은, 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지에 대해, 충방전을 지속함에 따른 결과를 나타낸 것이다.
- 도 20 및 21은, 본 발명의 제조에 1에 따른 리튬 이차 전지에 대해, 충방전을 지속함에 따른 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 22은, 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지에 대해, 충방전을 지속함에 따른 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 23은, 본 발명의 제조에 1에 따른 리튬 이차 전지에 대해, 고속 조건에서 장기적으로 충방전을 지속함에 따른 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0061] 일반적으로 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지(이하, "리튬 이차 전지"라 칭함), 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0062] 보다 구체적으로, 리튬 이차 전지는 음극, 양극 및 세퍼레이터를 차례로 적층한 다음 스펀지 상으로 권취된 상태로 전지 용기에 수납하여 구성되고, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하는 것이 일반적이다.

- [0063] 이때, 상기 음극 활물질로는, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물이 널리 알려져 있다.
- [0064] 여기서, 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는, 탄소계 음극 활물질이 상용화되어 있으나, 그 자체만으로 고용량을 발현하기에는 한계가 있음을 앞서 지적하였다.
- [0065] 한편, 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 실리콘계 음극 활물질, 게르마늄계 음극 활물질 등이 사용되고 있는데, 이들은 상기 탄소계 음극 활물질보다 고용량을 발현하지만, 그 이면으로 급격한 부피 팽창 및 그에 따른 구조적 불안정성의 문제가 있고, 상기 탄소계 음극 활물질보다 전기 전도도가 낮으며, 제조 단가가 높은 여러 가지 문제가 있음을 전술하였다.
- [0066] 그러나, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질은, 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체의 형태로 고용량을 발현하는 물질(구체적으로, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합)이 포함되며, 상기 구성체의 표면에는 탄소 코팅층이 위치하는 형태이므로, 상기 탄소계 음극 활물질의 용량 한계를 극복하면서도, 상기 실리콘계 음극 활물질, 상기 게르마늄계 음극 활물질 등의 부피 팽창의 문제를 해소할 수 있는 것이다.
- [0067] 이하에서는, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 대해 각각 자세히 설명하기로 한다.
- [0069] **리튬 이차 전지용 음극 활물질**
- [0070] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 나노 구조체(nano structure)가 집합된 구성체(construct); 및 탄소계 지지체를 포함하는 복합체; 및 상기 구성체 및/또는 탄소계 지지체의 표면에 위치하는 탄소 코팅층;을 포함하고, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 일차원 형상인 것이며, 상기 구성체는, 상기 일차원 형상인 복수의 나노 구조체가 집합되어 이차원 또는 삼차원 형상의 계층적 구조를 이룬 것이고, 상기 구성체의 적어도 일부분이 상기 탄소계 지지체의 표면에 결합된 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0071] 이는, 1) 탄소계 음극 활물질 이외의 물질(즉, 상기 금속, 반도체, 또는 이들의 조합인 물질)을 사용함으로써 용량의 한계를 극복하되, 2) 이를 나노 구조체의 형상으로 형성하여 전기 전도도를 개선하고, 3) 상기 나노 구조체가 복수개 집합된 구성체의 형태에 의하여 부피 팽창을 완화하며, 4) 상기 구성체의 적어도 일부분에는 상기 탄소계 지지체가 결합된 복합체의 형태에 의하여 용량을 안정적으로 유지하며, 5) 상기 구성체 및/또는 탄소계 지지체의 표면에 탄소 코팅층을 형성하여 내부 소재(즉, 상기 구성체)를 보호하면서도 표면에서의 전기 전도도를 보다 향상시킨, 음극 활물질에 해당된다.
- [0072] 1) 구체적으로, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 바, 특히 상기 탄소계 음극 활물질보다 단위 질량 당 용량이 높은 물질을 선택하여 고용량을 추구할 수 있다.
- [0073] 예를 들어, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 게르마늄(Ge), 인듐(In), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 구리(Cu), 아연(Zn), 비스무트(Bi), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 물질을 포함할 수 있다.
- [0074] 후술되는 실시예에서는 상기 예시된 물질 중 게르마늄(Ge)을 사용하였는데, 이는 단위 질량 당 용량이 1,000 mAh/g 이상으로 매우 높을 뿐만 아니라, 실리콘(Si)에 비하여 실리콘에 비해 소재 내 리튬 확산 속도가 100배 크며, 고속 충·방전에도 유리한 장점이 있음은 전술한 바와 같다.
- [0075] 2) 그런데, 탄소계 음극 활물질 이외의 물질은 고용량을 발현하는 반면, 전기 전도도는 낮은 문제가 있음을 앞서 지적하였다. 이러한 문제는, 상기 복수의 나노 구조체 각각의 형상에 의하여 극복될 수 있다.
- [0076] 구체적으로, 상기 복수의 나노 구조체 각각의 형상은, 다양한 일차원 형상 중에서 선택될 수 있는데, 이러한 일차원 형상은 선형의 축방향으로 높은 전기 전도도를 발현하기에 유리한 형상인 것이다.
- [0077] 3) 또한, 탄소계 음극 활물질 이외의 물질은 많은 양의 리튬을 저장할 수 있는 만큼, 충·방전을 거듭할수록 급격한 부피 변화가 유발되는 문제가 있음을 앞서 지적하였다. 이러한 문제는, 상기 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체의 형태에 의하여 극복될 수 있다.
- [0078] 구체적으로, 상기 구성체는 상기 일차원 형상인 복수의 나노 구조체가 집합되어, 이차원 또는 삼차원 형상의 계층적 구조를 이룬 것이다. 이때, 상기 복수의 나노 구조체가 각각 고용량을 발현하는 물질(즉, 금속, 반도체,

또는 이들의 조합)을 포함하더라도, 이러한 물질의 부피 팽창은 상기 구성체의 형태에 의하여 완화될 수 있다. 구체적으로, 상기 구성체를 이루는 이차원 또는 삼차원 형상의 계층적 구조가 부피 팽창을 완충해주기 때문이다.

- [0079] 4) 나아가, 상기 구성체의 적어도 일부분에는 상기 탄소계 지지체가 결합되어 복합체를 이룸에 따라, 상기 탄소계 지지체에 의해 안정적으로 용량이 유지되는 이점이 있다.
- [0080] 5) 또한, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에는 상기 탄소 코팅층이 위치하는 바, 그 내부 소재(즉, 상기 구성체)를 보호함으로써 산화를 방지하며, 표면에서의 전기 전도도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0082] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 음극 활물질에 관해, 보다 구체적으로 설명한다.
- [0084] 우선, 상기 복합체에서, 상기 구성체 및 상기 탄소계 지지체 각각의 개수는, 서로 독립적으로, 1개 또는 복수개인 것일 수 있다. 즉, 상기 복합체는, 1개의 구성체 및 1개의 탄소계 지지체를 포함하는 것이거나, 1개의 구성체 및 복수의 탄소계 지지체를 포함하는 것이거나, 복수의 구성체 및 1개의 탄소계 지지체를 포함하는 것이거나, 복수의 구성체 및 복수의 탄소계 지지체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 상기 복합체에 상기 구성체 및 상기 탄소계 지지체가 각각 복수개 포함되는 경우에도, 상기 구성체의 개수와 상기 탄소계 지지체의 개수가 동일할 수도 있고, 서로 다를 수도 있다.
- [0086] 이는, 상기 복합체의 형성 과정을 고려하면, 복수의 구성체와 복수의 탄소계 지지체가 혼재된 상태에서 다양한 조합이 가능하기 때문이며, 이에 대한 자세한 설명은 후술하기로 한다.
- [0088] 상기 복수의 나노 구조체 각각의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 나노와이어(nanowire), 나노헬릭스(nanohelix), 나노막대(nanorod), 나노리본(nanoribbon), 나노스프링(nanospring), 및 나노콘(nanocone)을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나의 일차원 형상인 것일 수 있다.
- [0089] 이때, 상기 복수의 나노 구조체가 모두 동일한 일차원 형상을 가질 수도 있고, 각기 다른 일차원 형상을 가질 수도 있다. 후술되는 실시예에서는, 모두 동일한 일차원 형상(구체적으로, 나노와이어)을 가지는 복수의 나노 구조체를 사용하였지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 또한, 상기 탄소 코팅층은, 상기 구성체에 포함된 복수의 나노 구조체 각각의 표면을 균일하게 뒤덮은 형태인 것일 수 있다. 이는 곧, 상기 복수의 나노 구조체 각각의 표면이 탄소로 균일하게 코팅된 1차 입자이며, 이러한 1차 입자가 복수개 집합된 2차 입자를 이룬 것이 상기 구성체임을 의미한다.
- [0091] 이 경우, 더욱 효과적으로 상기 2차 입자(즉, 상기 2차 입자)에 집합된 모든 1차 입자의 내부 소재(즉, 상기 나노 구조체)가 효과적으로 보호되며, 화학적인 안정성이 유지되는 효과가 있다. 이 뿐만 아니라, 상기 탄소 코팅층의 도전성에 의하여, 상기 구성체의 전체적인 표면에서의 전기 전도도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0092] 아울러, 상기 탄소 코팅층은 상기 탄소계 지지체의 표면 또한 균일하게 뒤덮은 형태일 수 있다.
- [0094] 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 직경이 10 내지 300 nm인 것일 수 있다. 이와 관련하여, 300 nm를 초과하는 것은, 앞서 설명한 부피 팽창 효과를 기대하기에는 지나치게 큰 직경이다. 이와 달리, 10 nm 미만의 작은 직경으로는, 상기 복수의 나노 구조체가 모두 균일한 일차원 형상으로 성장되기 어렵다.
- [0095] 이와 독립적으로, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 길이가 1 내지 수백 μm , 구체적으로 1 내지 500 μm 인 것일 수 있다. 이와 관련하여, 길이가 수백 μm 를 초과하는 것은, 앞서 설명한 부피 팽창 효과를 기대하기에는 지나치게 긴 길이이다. 이와 달리, 1 μm 미만의 길이는, 리튬 이차 전지 음극 활물질로서의 효과를 나타내기 어려울 정도로 작은 치수(dimension)이다.
- [0096] 상기 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체는, 크기가 500 nm 내지 10 μm 인 것일 수 있다. 이와 관련하여, 10 μm 를 초과하는 크기는, 앞서 설명한 부피 팽창 효과를 기대하기에는 지나치게 큰 크기이다. 이와 달리, 500 nm 미만의 크기는, 리튬 이차 전지 음극 활물질로서의 효과를 나타내기 어려울 정도로 작은 치수(dimension)이다.

- [0098] 상기 탄소계 지지체의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 판상, 구형 및 타원형 중에서 선택되는 어느 하나의 형상인 것일 수 있다.
- [0099] 상기 탄소계 지지체의 직경은, 1 내지 10 μm 인 것일 수 있다.
- [0100] 상기 탄소계 지지체는 탄소계 물질을 포함하는 것이라면 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 흑연, 탄소 와이어(wire), 또는 탄소 튜브(tube)일 수 있고, 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 등 비정질 탄소 중에서 선택되는 적어도 하나일 수도 있다.
- [0101] 상기 구성체의 총 중량에 대한 상기 탄소계 지지체의 중량 비율은, 50:50 내지 90:10인 것일 수 있다. 즉, (상기 탄소계 지지체의 중량):(상기 복수의 나노 구조체의 총 중량)의 중량 비율이 상기 범위인 것일 수 있다.
- [0103] 상기 탄소 코팅층의 두께는, 10 내지 100 nm일 수 있다. 이와 관련하여, 100 nm를 초과하는 두께는, 지나치게 두꺼워 내부 소재(즉, 상기 구성체)의 특성이 외부로 발현되는 데 제약을 줄 수 있다. 이와 달리, 10 nm 미만인 두께는, 앞서 설명한 코팅층의 효과를 기대하기 어려울 정도로 지나치게 얇은 두께이다.
- [0104] 상기 구성체의 총 중량에 대한 상기 탄소 코팅층의 중량 비율은, 5: 95 내지 40: 60인 것일 수 있다. 즉, (상기 탄소 코팅층의 중량):(상기 복수의 나노 구조체의 총 중량)의 중량 비율이 상기 범위인 것일 수 있다.
- [0105] 이와 같이 중량 비율을 한정하는 이유는, 상기 탄소 코팅층의 두께를 한정하는 것과 관련된다. 구체적으로, 상기 중량 비율을 초과하여 상기 구성체가 과량으로 포함될 경우에는 상기 탄소 코팅층의 두께가 상대적으로 감소하며, 상기 중량 비율 미만으로 상기 구성체가 소량으로 포함될 경우에는 상기 탄소 코팅층이 상대적으로 두꺼워지는 문제가 있고, 각각의 경우에 따른 문제점은 전술한 바와 같다.
- [0107] 상기 복수의 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층은 동시에 형성된 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체, 상기 구성체의 적어도 일부분과 상기 탄소계 지지체가 복합된 복합체 역시, 상기 탄소계 코팅층과 동시에 형성된 것일 수 있다. 이처럼 공정을 단순화하면 제조 단가가 낮아질 수 있는 바, 앞서 설명한 우수한 성능을 지닌 음극 활물질을 양산하는 데 기여할 수 있다.
- [0108] 이와 관련하여, 상기 복수의 나노 구조체는 각각, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물로 구성된 원료 물질로부터 형성되고, 상기 탄소 코팅층은, 탄화수소계 기체로부터 형성된 것일 수 있다.
- [0109] 이때, 상기 복수의 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층은, 상기 산화물로 구성된 원료 물질 및 상기 탄화수소계 기체의 반응으로부터 동시에 형성된 것일 수 있다.
- [0110] 상기 복수의 나노 구조체 및 상기 탄소 코팅층이 동시에 형성되는 구체적인 공정에 대해서는, 후술하기로 하다.
- [0112] **리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법**
- [0113] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말, 및 탄소계 지지체의 혼합 분말을 준비하는 단계; 및 상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;를 포함하고, 상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는, (a) 상기 탄화수소계 기체에 의해 상기 혼합 분말 내 산화물 분말이 환원되어 씨드(seed)를 형성하는 단계; (b) 상기 씨드로부터 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 성장하는 단계; 및 (c) 상기 나노 구조체가 복수개 집합되어 구성체(construct)를 형성하는 단계; 및 (d) 상기 구성체의 적어도 일부분은 상기 탄소계 지지체의 표면에 결합되고, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에 탄소 코팅층이 형성되는 단계;를 포함하고, 상기 (a), (b), (c), 및 (d) 단계는 동시에 수행되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0114] 구체적으로, 상기 (a) 단계에서 복수의 씨드가 형성되고, 상기 (b) 단계에서는 상기 복수의 씨드에서 각각 나노 구조체가 성장하며, (c) 이러한 나노 구조체가 복수개 집합되어 상기 구성체를 형성하고, (d) 상기 구성체의 적어도 일부분은 상기 탄소계 지지체의 표면에 결합되고, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에 탄소 코팅층이 형성됨에 따라, 앞서 설명한 것과 동일한 형태의 음극 활물질이 최종적으로 수득될 수 있다.

- [0115] 이때, 상기 (a), (b), (c), 및 (d) 단계는 상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;에서 동시에 수행되는 것이므로, 단순화된 공정에 의하여 제조 단가를 절감할 수 있고, 최종적으로 수득되는 음극 활물질의 우수한 물성에 의하여 궁극적으로는 리튬 이차 전지의 성능 개선에 기여할 수도 있다.
- [0116] 아울러, 전술한 일련의 단계를 1회만 수행할 수도 있으나, 2회 이상 반복하여 수행할 수도 있다. 이처럼 반복하여 수행할 경우, 상기 금속 분말 내 포함된 금속의 종류는 매회 교체 가능하다.
- [0117] 이하, 상기 각 단계에 관하여 자세히 설명하며, 최종적으로 수득되는 음극 활물질에 관한 설명은 전술한 내용과 중복되어 생략하기로 한다.
- [0119] 이하, 전술한 것과 중복되는 설명은 생략하고, 상기 각 단계에 관해 자세히 설명하기로 한다.
- [0120]
- [0121] 우선, 상기 금속 산화물, 반도체 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 분말, 및 탄소계 지지체의 혼합 분말을 준비하는 단계;에서, 상기 혼합 분말 내 산화물 분말에 대한 탄소계 지지체의 중량 비율은, 41: 59 내지 86: 14일 수 있다.
- [0122] 이는, 전술한 것과 동일한 음극 활물질을 수득하기 위한 것이다. 구체적으로, 구성체의 총 중량에 대한 탄소계 지지체의 중량 비율이 50:50 내지 90:10인 음극 활물질을 수득하기 위해, 상기 산화물 분말 내 산소의 함량을 고려하여, 상기 혼합 분말 내 산화물 분말에 대한 탄소계 지지체의 중량 비율은 상기 범위를 만족할 필요가 있다.
- [0124] 이다. 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0126] 이후, 상기 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 흘려주는 단계;는, 불활성 기체가 유입되는 반응기에 상기 혼합 분말을 투입하는 단계; 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계; 및 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있고, 이에 의해 상기 (a), (b), 및 (c) 단계가 동시에 수행될 수 있다.
- [0127] 이는, 상기 탄화수소계 기체의 분해 반응을 유도하여, 그 분해 생성물로부터 상기 산화물 분말을 환원시켜 상기 씨드를 형성하고, 상기 씨드로부터 상기 나노 구조체를 성장시키며, 상기 나노 구조체를 복수개 집합시켜 상기 구성체를 형성하고, 상기 구성체의 적어도 일부분에 상기 탄소계 지지체를 결합시키며, 상기 구성체 및/또는 상기 탄소계 지지체의 표면에는 탄소 코팅층을 형성시키기 위한 상세한 단계를 설명한 것이다.
- [0128] 이와 관련하여, 복수의 구성체와 복수의 탄소계 지지체가 혼재된 상태에서 이들의 결합 반응 및 탄소 코팅층의 형성 반응이 이루어지므로, 다양한 조합이 가능함은 앞서 설명한 바와 같다.
- [0129] 한편, 상기 탄화수소계 기체의 분해 반응에 의하여 상기 산화물의 환원, 상기 나노 구조체의 성장, 상기 구성체의 형성, 상기 구성체의 적어도 일부분과 상기 탄소계 지지체의 결합, 및 상기 탄소 코팅층의 형성이 동시에 이루어지므로, 상기 반응 온도, 상기 탄화수소계 기체의 유량, 상기 반응의 지속 시간(즉, 상기 탄화수소계 기체의 유입 시간)은 최종적으로 수득되는 나노 구조체의 직경 및 길이, 그리고 그 표면에 형성된 코팅층의 두께를 결정하는 요인이 된다.
- [0130] 이와 관련하여, 상기 반응기 내 온도를 승온시키는 단계;는, 상기 반응기 내 온도가 650 °C 초과 950 °C 미만, 보다 구체적으로, 800 내지 950 °C의 범위에 도달할 때까지 승온시키는 것일 수 있다.
- [0131] 이때, 상기 반응기 내 온도가 650 °C 초과 950 °C 미만의 범위에 도달하면, 상기 탄화수소계 기체가 분해될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소계 기체가 아세틸렌(C_2H_2) 기체일 때, 그 분해 반응은 하기와 같이 일어날 수 있다.
- [0132] $C_2H_2 + M \text{ (금속)} \rightarrow C_2H + H + M \text{ (금속)}$
- [0133] $C_2H_2 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_3 + H$

- [0134] $C_4H_8 + M \quad (\text{금속}) \rightarrow C_4H_6 + H + M \quad (\text{금속})$
- [0135] 구체적으로, 상기 수소계 기체는 상기 산화물 분말을 환원시키는 환원제 역할을 하며, 상기 나노 구조체를 형성 (구체적으로, 상기 씨드를 생성한 후, 이를 성장점으로 하여 상기 나노 구조체를 성장시킴)하는 데 기여한다. 예를 들어, 상기 산화물로 구성된 원료 물질이 게르마늄 산화물(GeO_2)인 경우, 상기 환원 반응은 다음과 같다.
- [0136] $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$
- [0137] 상기 환원 반응에 의하여 생성된 부산물(H_2O)은, 수증기의 형태로 상기 반응기의 외부로 제거될 수 있다.
- [0138] 이와 동시에, 상기 탄소계 기체는 상기 나노 구조체의 표면에 탄소 코팅층을 형성하는 역할을 주로 하며, 상기 산화물로 구성된 원료 물질을 환원시키는 역할을 수행하여 환원제의 역할도 수행하여 하기와 같이 반응할 수 있다. 하기의 반응 결과, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO_2) 등의 형태로 상기 반응기의 외부로 배출될 수 있다.
- [0139] $GeO_2 + 2C \rightarrow Ge + 2CO$
- [0140] $GeO_2 + C \rightarrow Ge + CO_2$
- [0141] 상기 반응기 내 온도가 $650^\circ C$ 이하일 경우에는 상기 탄화수소계 기체의 분해가 이루어지기 어렵고, $950^\circ C$ 를 초과하는 경우에는 상기 나노 구조체의 직경은 감소하는 반면에 상기 탄소 코팅층의 두께가 급격하게 증가하는 문제가 발생한다.
- [0142] 이를 고려하여, 상기 반응기 내 온도 범위가 $650^\circ C$ 초과 $950^\circ C$ 미만의 범위에 도달할 때까지는 상기 반응기에 상기 불활성 기체만을 유입시키고, 상기 온도 범위로 승온된 이후에 상기 불활성 기체와 함께 상기 탄화수소계 기체를 유입시킬 필요가 있다.
- [0143] 구체적으로, 상기 반응기는, 250 내지 5000 sccm의 유량으로 상기 불활성 기체가 지속적으로 유입되는 것일 수 있다. 여기에 상기 산화물 분말을 투입하고, 상기 반응기 내 온도가 $650^\circ C$ 초과 $950^\circ C$ 미만의 범위에 도달할 때까지 승온시킨 뒤, 상기 온도 범위에 도달하면 상기 탄화수소계 기체를 유입시킬 수 있다.
- [0144] 이때, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 승온된 반응기에 상기 탄화수소계 기체만을 유입시킬 수도 있지만, 상기 탄화수소계 기체에 수소 기체가 혼합된 기체(즉, 탄화수소계/수소 혼합 기체)를 유입시킬 수도 있다.
- [0145] 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체에 포함된 수소 기체는, 상기 탄화수소계 기체의 분해 생성물인 수소계 기체의 역할을 도와, 환원제의 역할을 수행할 수 있다. 이에 따라, 상기 탄화수소계 기체만을 유입시키는 경우보다, 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 경우, 나노 구조체가 더욱 균일하게 형성될 수 있다.
- [0146] 또한, 상기 승온된 반응기 내 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 단계;는, 1 내지 60분 동안 수행되는 것일 수 있다. 이러한 범위 내에서 상기 탄화수소계 기체 또는 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체의 유입 시간이 늘어날수록, 최종적으로 수득되는 나노 구조체의 직경 및 길이는 감소하는 반면에, 탄소 코팅층의 두께는 증가하는 경향이 있다.
- [0147] 다만, 1초 미만의 단시간일 경우 상기 탄화수소계 기체의 분해 반응이 불충분하게 일어나며, 60분을 초과하는 장시간일 경우 탄소 코팅층이 지나치게 두껍게 형성되어 그 내부 소재(즉, 나노 구조체)의 특성을 저하시키는 문제가 있어 음극 활물질로서의 성능이 저하되므로, 상기와 같이 수행 시간을 한정하는 바이다.
- [0148] 보다 구체적으로, 상기 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체의 유입은, 20 내지 40분 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0149] 한편, 상기 비활성 기체의 유량에 대한 상기 탄화수소계 기체의 유량 비율은, 10:100 내지 20:100인 것일 수 있다. 상기 범위로 한정하는 것은, 탄소 코팅층의 두께를 제어하기 위함이다.
- [0150] 구체적으로, 상기 범위 내에서 상기 탄화수소계 기체의 유량이 증가될수록, 최종적으로 수득되는 나노 구조체의 직경 및 길이는 감소하는 반면에, 그 표면에 형성된 탄소 코팅층의 두께는 증가하는 경향이 있다.
- [0151] 다만, 상기 범위를 만족하지 못하고 상기 탄화수소계 기체가 과량 유입될 경우에는 탄소 코팅층이 두껍게 혹은 불균일하게 형성되어 그 내부 소재(즉, 나노 구조체)의 특성을 저하시키는 문제가 있고, 오히려 소량 유입될 경우에는 탄소 코팅층이 얇게 형성되어 그 내부 소재(즉, 나노 구조체)의 표면 전체를 뒤덮지 못하고 노출시키기

는 문제가 있음을 고려한 것이다.

- [0152] 이때, 상기 범위는 상기 탄화수소계 기체를 단독으로 유입시키는 경우뿐만 아니라, 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 경우에도 동일하게 적용되는 범위이다. 구체적으로, 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체를 유입시키는 경우, 상기 비활성 기체에 대한 상기 탄화수소계 기체의 유량 비율은, 10:100 내지 20:100이고, 상기 탄화수소계 기체에 대한 상기 수소 기체의 유량 비율은 제한되지 않는다.
- [0153] 구체적으로, 상기 탄화수소계 기체의 유량은, 50 내지 500 sccm인 것일 수 있다.
- [0154] 이러한 범위 내에서 상기 탄화수소계 기체 또는 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체의 유량이 증가될수록, 최종적으로 수득되는 나노 구조체의 직경 및 길이는 감소하는 반면에, 그 표면에 형성된 탄소 코팅층의 두께는 증가하는 경향이 있다.
- [0155] 다만, 상기 범위로 탄화수소계 기체 또는 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체의 의 유량을 한정하며, 그 한정 이유는 상기 비활성 기체에 대한 탄화수소계 또는 상기 탄화수소계/수소 혼합 기체의 유량비를 한정하는 이유와 같다.
- [0156] 상기 반응이 충분히 이루어진 이후, 상기 반응기의 온도가 상온에 도달할 때까지 냉각시켜, 전술한 형태의 음극 활물질을 최종적으로 수득할 수 있다.
- [0158] 원료 물질이 되는 상기 탄화수소계 기체, 상기 산화물 분말, 및 상기 탄소계 지지체에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0159] 상기 탄화수소계 기체는, 탄소 및 수소의 조합으로 생성된 화합물로서 기체 상태인 것이라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 아세틸렌, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌, 또는 이들의 혼합 기체인 것일 수 있다.
- [0160] 상기 산화물 분말은, 환원되어 상기 금속, 반도체, 또는 이들의 조합을 포함하는 나노 구조체가 될 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지는 않는다. 다만, 상기 산화물 분말의 녹는점은 상기 탄화수소계 기체의 분해가 일어나는 온도 범위 이상이고, 상기 산화물 분말이 환원된 물질의 녹는점은 상기 온도 범위와 낮거나 유사할 필요가 있다.
- [0161] 예를 들면, 산화게르마늄(GeO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화안티몬(Sb_2O_3), 산화구리(CuO), 산화아연(ZnO), 산화비스무트(Bi_2O_3), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 산화물 분말인 것일 수 있다.
- [0162] 이때, 상기 산화물 분말을 이루는 입자들은, 다양한 구조를 가질 수 있다. #
- [0163] 상기 탄소계 지지체는, 앞서 언급한 바와 같이, 탄소계 물질을 포함하는 것이라면 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 흑연, 탄소 와이어(wire), 또는 탄소 튜브(tube)일 수 있고, 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 등 비정질 탄소 중에서 선택되는 적어도 하나일 수도 있다.
- [0165] **리튬 이차 전지**
- [0166] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은, 전술한 것 중 어느 하나의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0167] 이는, 상기 음극 활물질을 포함함에 따라, 충방전을 거듭하더라도 고용량 특성이 안정적으로 발현되어, 수명 특성 및 안정성이 우수한 리튬 이차 전지에 해당된다.
- [0168] 상기 음극 활물질에 관한 설명은 전술한 바와 같아 생략하고, 이 외 상기 리튬 이차 전지의 구성 요소에 대해 자세히 설명하기로 한다.
- [0170] 구체적으로, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0171] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다. 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

- [0172] 전술한 바와 같이, 상기 리튬 이차 전지의 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다. 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.
- [0173] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [0174] 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.
- [0175] 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.
- [0176] 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.
- [0177] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0178] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 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.
- [0179] 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.
- [0180] 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 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0181] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_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
- [0182] 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.

[0183] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 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 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하더라도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)으로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0184] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0185] 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.

[0186] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 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.

[0187] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0188] 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 내용으로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0189] 본 발명 일 구현예에 따른 비수계 전해질 이차전지에서, 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0190] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0191] 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, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0193] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예들, 이에 대비되는 비교예들, 및 이들을 비교하여 평가한 평가예들을 기재한다. 그러나 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 실시예들 중 일부일 뿐, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0195] (제조예 1 및 2) 우선, 산화물 분말에 탄화수소계 기체 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체를 일정 조건으로 흘려줌으로써, 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체를 제조해보고, (실시예 1) 상기 산화물 분말과 함께 탄소계 지지체가 혼합된 혼합 분말에 탄화수소계 기체를 일정 조건으로 흘려줌으로써, 복수의 나노 구조체가 집합된 구성체와 탄소계 지지체를 포함하는 복합체를 제조하였다.

[0197] **[제조예]**

[0198] 하기 제조예들은 도 2에 따라, 산화물 분말로는 게르마늄 산화물(GeO_2) 입자들(평균 입경: $\sim 5 \mu\text{m}$)이 포함된 분말을 사용하고, 탄화수소계 기체의 일종인 아세틸렌(C_2H_2) 기체(제조예 1) 또는 탄화수소계/수소 혼합 기체의 일종인 아세틸렌(C_2H_2)/수소(H_2) 혼합 기체(제조예 2)를 사용하여, 게르마늄(Ge) 나노 와이어를 형성함과 동시에 그 표면에 탄소 코팅층을 형성한 것이다.

[0199] 그 결과 각각의 제조예에서는, 복수의 게르마늄(Ge) 나노 와이어가 집합된 구성체 및 그 표면에 형성된 탄소 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 최종적으로 수득할 수 있었다.

[0201] **제조예 1**

[0202] **(1) 구성체의 제조**

[0203] 우선, 반응기인 열처리 로(Furnace)에 상기 게르마늄 산화물(GeO_2) 분말 0.5g을 투입하였다. 이때, 상기 반응기에는 불활성 기체인 아르곤(Ar) 기체가 2000 standard cubic centimeter per minute (sccm)의 유량으로 유입되도록 하였다.

[0204] 상기 반응기의 온도가 분당 5°C 씩 승온시킨 뒤, 900°C 에 도달하면 상기 아르곤 기체와 함께 아세틸렌 기체를 더 투입하였다. 이때, 상기 아르곤 기체에 대한 상기 아세틸렌 기체의 유량비가 10:100이 되도록, 상기 아세틸렌 기체는 200 sccm의 유량으로 유입되도록 하였다.

[0205] 이때, 상기 아세틸렌 기체의 유입 시간을 각각 10분, 20 분, 또는 40 분으로 하여, 반응 정도를 제어하였다.

[0206] 상기 반응기의 온도가 상온에 도달할 때까지 냉각시켜, 복수의 게르마늄(Ge) 나노 와이어가 집합된 구성체 및 그 표면에 형성된 탄소 코팅층을 포함하는 구성체를 최종적으로 수득할 수 있었다.

[0207] 구체적으로, 상기 구성체 내 탄소 코팅층의 두께 및 함량은, 다음과 같이, 상기 아세틸렌 기체의 유입 시간에 따라 결정되었다.

[0208] - 상기 아세틸렌 기체의 유입 시간이 40 분인 경우, 탄소 코팅층의 두께는 50 nm 이고, 구성체:탄소 코팅층의 중량 비율은 70:30임.

[0209] - 상기 아세틸렌 기체의 유입 시간이 20 분인 경우, 탄소 코팅층의 두께는 12 nm이고, 구성체:탄소 코팅층의 중량 비율은 85:15임.

[0210] - 상기 아세틸렌 기체의 유입 시간이 10분 인 경우, 탄소 코팅층의 두께는 5 nm이고, 구성체:탄소 코팅층의 중량 비율은 95:5임.

[0211] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**

[0212] 제조예 1의 구성체를 음극 활물질로 사용하고, 카본 블랙(carbon black) 도전제, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 바인더의 중량 비율이 8:1:1(기재 순서는, 음극 활물질:도전제:바인더)이 되도록, 노멀 메탈 피로리돈 용매에서 균일하게 혼합하였다.

[0213] 상기 혼합에 의한 슬러리를 구리 호일에 고르게 도포한 후 150°C 진공오븐에서 2 시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다.

[0214] 대극으로는 리튬 금속 박막을 사용하였고, 상기 전극들은 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 합체 및 압축한 다음, 전해액을 주입하여 코인 타입(2016R-Type) 셀을 제작하였다.

[0215] 이때, 상기 전해액으로는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸 카보네이트(DEC)의 혼합 용매(EC:DEC=3:7의 부피비)에 LiPF_6 가 1.3M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.

[0217] **제조예 2**

[0218] **(1) 구성체의 제조**

- [0219] 제조예 1의 아세틸렌 기체 대신 아세틸렌/수소 혼합 기체를 사용한 점을 제외하고, 제조예 1과 동일한 과정에 의하여 구성체를 제조하였다.
- [0220] 이때, 상기 아세틸렌 /수소 혼합 기체 내 아세틸렌 기체와 수소 기체의 혼합 비율은, 부피를 기준으로, 아세틸렌:수소= 7:3 로 하였다.
- [0221] 또한, 아세틸렌/수소 혼합 기체의 유입 시간은 20 분으로 하여, 탄소 코팅층의 두께는 30 nm이고, 구성체:탄소 코팅층의 중량 비율이 80:20 가 되도록 하였다.
- [0222] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**
- [0223] 제조예 1의 구성체 대신 제조예 2의 구성체를 음극 활물질로 사용한 점을 제외하고, 제조예 1과 동일한 과정에 의하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0225] **평가예 1: 제조예 1 및 2에서 제조된 구성체의 물성 평가**
- [0226] **(1) 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 분석**
- [0227] 제조예 1 및 2의 각 구성체에 대해, SEM 및 TEM 사진을 촬영하여 각각의 외관을 관찰하였다.
- [0228] 구체적으로, 도 4 및 5는 제조예 1의 구성체에 관한 SEM 사진이고, 도 6 및 7은 제조예 2의 구성체에 관한 SEM 사진이다. 또한, 도 8는 제조예 1의 구성체에 관한 TEM 사진이고, 도 9 및 10은 제조예 2의 구성체에 관한 TEM 사진이다.
- [0229] 도 4 내지 10을 참고하면, 제조예 1 및 2에서 공통적으로, 표면에 코팅층이 형성된 나노 와이어가 복수개 집합된 구성체가 관찰된다.
- [0230] 구체적으로, 제조예 1의 경우, 나노 와이어는 평균적으로 1 μm 의 길이 및 30 nm의 직경을 가진 것으로 관찰되며, 코팅층의 평균적인 두께는 20 nm인 것으로 관찰되며, 구성체의 평균적인 크기는 5 μm 인 것으로 관찰된다.
- [0231] 또한, 제조예 2의 경우, 나노 와이어는 평균적으로 1 μm 의 길이 및 30 nm의 직경을 가진 것으로 관찰되며, 코팅층의 평균적인 두께는 30 nm인 것으로 관찰되며, 구성체의 평균적인 크기는 3 μm 인 것으로 관찰된다.
- [0232] 다만, 탄화수소계/수소 혼합 기체를 사용한 제조예 2의 경우, 탄화수소계 기체만을 사용한 제조예 1보다, 나노 와이어의 길이 및 직경이 더욱 고르게 형성된 것으로 관찰된다.
- [0233] 이러한 관찰 결과로부터, 탄화수소계/수소 혼합 기체에 포함된 수소 기체는, 탄화수소계 기체의 분해 생성물인 수소계 기체의 역할(즉, 산화물 분말을 환원시켜 씨드를 생성하며, 상기 씨드로부터 나노 구조체를 성장시키는 역할)을 도와, 나노 구조체를 더욱 균일하게 형성하는 데 기여하는 것으로 추론할 수 있다.
- [0234] **(2) 엑스레이 회절 분석(XRD)**
- [0235] 제조예 1의 구성체의 구조적 특성을 파악하고자, Rigaku D/MAX를 이용하여 XRD 분석을 실시하였다. 구체적으로, CuK α 광원을 이용하여 4000 V에서 측정하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다.
- [0236] 참고로, 도 11의 Y축은 임의의 스케일이라 단위의 의미는 없으며, 상대적인 피크의 위치가 의미를 가질 수 있다.
- [0237] 도 11을 참고하면, 제조예 1에서 원료 물질로 사용한 게르마늄 산화물은 게르마늄으로 환원된 것으로 추론할 수 있다. 나아가, 제조예 2에서도 제조예 1과 동일하게 게르마늄 산화물을 원료 물질로 사용하였으므로, 게르마늄으로 환원되었을 것임을 추론할 수 있다.
- [0238] 이러한 추론 결과로부터, 제조예 1 및 2 공통적으로, 게르마늄 산화물로부터 환원된 게르마늄이 나노 와이어 형태로 자라난 것으로 평가할 수 있다.
- [0240] **[실시예]**
- [0241] 실시예에서는, 도 3에 따라, 산화물 분말로는 게르마늄 산화물(GeO₂) 입자들(평균 입경: ~5 μm)이 포함된 분말을 사용하고, 탄소계 지지체로는 흑연 입자들(가로: 5 μm , 세로: 5 μm , 높이: 500 μm 인 판상)이 포함된 분말을 사

용하고, 탄화수소계 기체의 일종인 아세틸렌(C_2H_2) 기체를 사용하여, 게르마늄(Ge) 나노 와이어를 형성함과 동시에 그 표면에 탄소 코팅층을 형성하는 과정에서 흑연 입자와 복합화하였다.

[0243] 실시예 1

[0244] (1) 음극 활물질의 제조

[0245] 구체적으로, 반응기인 열처리 로(Furnace)에 게르마늄 산화물(GeO_2) 분말 0.5g 에 흑연 분말 0.5g을 혼합하여 투입한 점을 제외하고, 제조예 1과 동일한 과정에 의하여 음극 활물질을 제조하였다.

[0246] 이때, 상기 아세틸렌 기체의 유입 시간은 20 분으로 하여, 탄소 코팅층의 두께는 20 nm이고, 탄소 코팅층:복합체의 중량 비율이 1:9 가 되도록 하였다.

[0247] 그 결과, 복수의 게르마늄(Ge) 나노 와이어가 집합된 구성체, 그 표면에 형성된 탄소 코팅층, 및 상기 구성체의 일부분에 결합된 흑연 입자를 포함하는 음극 활물질을 최종적으로 수득할 수 있었다.

[0248] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0249] 제조예 1의 음극 활물질 대신 실시예 1의 음극 활물질을 사용한 점을 제외하고, 제조예 1과 동일한 과정에 의하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0251] 비교예 1

[0252] (1) 음극 활물질의 준비

[0253] HIGH PURITY CHEMICALS (Japan)로부터 구입한 게르마늄 분말 그 자체를 음극 활물질로 사용하였다.

[0254] (2) 리튬 이차 전지의 제작

[0255] 제조예 1의 음극 활물질 대신 비교예 1의 음극 활물질을 사용한 점을 제외하고, 제조예 1과 동일한 과정에 의하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0257] 평가예 2: 실시예 1 에서 제조된 음극 활물질의 물성 평가

[0258] 실시예 1의 음극 활물질에 대해, SEM 사진을 촬영하여 그 외관을 관찰하였다.

[0259] 구체적으로, 도 12 및 13은 실시예 1의 음극 활물질에 관한 SEM 사진이며, 이를 통해 구성체 및 탄소계 지지체가 포함된 복합체의 형태를 확인할 수 있다. 상기 복합체의 형태는, 평가예 1에서 살펴본 제조예 1 및 2의 각 구성체에, 흑연 입자가 군데군데 결합된 형태로 관찰된다.

[0260] 보다 구체적으로, 실시예 1에서, 나노 와이어는 평균적으로 2 μm 의 길이 및 30 nm의 직경을 가진 것으로 관찰되며, 코팅층의 평균적인 두께는 20 nm인 것으로 관찰되며, 구성체의 평균적인 크기는 10 μm 인 것으로 관찰된다. 또한, 이러한 구성체의 내부 및 내부에, 다수의 흑연 입자가 불규칙적으로 결합된 것으로 관찰된다.

[0261] 이러한 관찰 결과로부터, 산화물 분말과 함께 혼합된 탄소계 지지체는, 상기 산화물 분말로부터 형성된 구성체와 불규칙적으로 결합하여 복합체를 이루는 것으로 추론할 수 있다.

[0264] 평가예 3: 리튬 이차 전지의 전기화학적 특성 평가

[0265] (1) 초기 효율 평가

[0266] 실시예 1 및 제조예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 초기 효율을 비교하기 위하여, WonATech WBCS 3000 battery measurement system을 이용하여 첫 사이클의 충·방전 테스트를 수행하였다.

[0267] 이는, 각각의 리튬 이차 전지의 제작 후 하루 이상의 안정화 시간을 둔 이후에, 0.005 내지 1.5 V의 전위 영역

에서 50 mA/g의 전류 밀도 및 0.05 C의 속도 조건을 부과하여, 상온에서 충전 및 방전을 수행한 것이다. 각각의 수행 결과는 도 11 내지 14에 나타내었다.

[0268] 구체적으로, 도 14는 실시예 1에 관한 것이고, 도 15 내지 도 17은 제조예 1에 관한 것이다.

[0269] 보다 구체적으로, 실시예 1의 경우, 음극 활물질 내 탄소 코팅층의 함량은 10 중량%이며(도 14), 0.05 C의 속도의 첫 사이클에서 0.63 mAh의 단위 셀 용량 구현하고, 초기 효율이 73%인 것으로 확인된다.

[0270] 한편, 제조예 1의 음극 활물질 내 탄소 코팅층의 함량이 30 중량%인 경우(도 15), 0.05 C의 속도의 첫 사이클에서 643 mAh/g 구현하며, 초기 효율이 68.3%인 것으로 확인된다.

[0271] 또한, 제조예 1의 음극 활물질 내 탄소 코팅층의 함량이 15 중량%인 경우(도 16), 0.05 C의 속도의 첫 사이클에서 943 mAh/g 구현하며, 초기 효율이 78.9%인 것으로 확인된다.

[0272] 제조예 1의 음극 활물질 내 탄소 코팅층의 함량이 5 중량%인 경우에는(도 17), 0.05 C의 속도의 첫 사이클에서 1246 mAh/g 구현하며, 초기 효율이 88.8%인 것으로 확인된다.

[0273] 이러한 결과들로부터, 제조예 1의 음극 활물질 내 탄소 코팅층의 함량이 감소할수록 첫 사이클에서의 전지 용량 및 초기 효율이 증가하는 경향이 있고, 최대 약 90%의 초기 효율을 구현할 수 있음을 알 수 있다.

[0274] 그런데, 제조예 1의 음극 활물질 내 탄소 코팅층의 함량은, 결국 아세틸렌 기체의 유입 시간에 의해 결정되는 것이므로, 제조예 1의 구성체를 포함하는 실시예 1에서도 아세틸렌 기체의 유입 시간을 제어함으로써 첫 사이클에서의 전지 용량 및 초기 효율을 증가시킬 수 있다고 평가된다.

[0275] (2) 수명 특성 평가

[0276] 실시예 1, 제조예 1 및 비교예 1의 각 리튬 이차 전지의 수명 특성을 대비하고자, 앞서 이용한 것과 동일한 WonATech WBCS 3000 battery measurement system을 이용하여, 50 mA/g가 아닌 500 mA/g의 전류 밀도를 부과한 점을 제외하고 모두 동일한 조건을 부과하되, 100 사이클(실시예 1의 경우) 또는 30 사이클(제조예 1 및 비교예 1의 경우)을 지속하며 충·방전 테스트를 수행하였다.

[0277] 각각의 수행 결과는 도 18 내지 22에 나타내었다. 구체적으로, 도 18은 실시예 1에 관한 것이고, 도 19 내지 도 21은 제조예 1에 관한 것이며, 도 22은 비교예 1에 관한 것이다.

[0278] 보다 구체적으로, 실시예 1은, 0.05 C rate의 첫 사이클에서 0.63 mAh의 단위 셀 용량을 구현하며, 0.5C rate의 100 사이클을 거친 이후에도 0.53 mAh의 단위 셀 용량을 구현하며, 첫 사이클 대비 약 84 %의 높은 용량 유지율을 나타낸다.

[0279] 그에 반면, 비교예 1의 경우(도 22), 0.5C rate에서 30 사이클 후의 용량이 470 mAh/g까지 저하된 것으로 나타났다. 또한, 0.05C rate의 첫 사이클에서는 1306 mAh/g의 용량을 구현하지만, 0.5C rate의 30 사이클 이후에는 약 470 mAh/g의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 35 %의 용량이 유지되는 것으로 확인된다.

[0280] 다시 말해, 비교예 1의 음극 활물질은 초기에 높은 용량을 발현하지만, 사이클이 지속될수록 급격하게 저하하며, 결국 첫 사이클 대비 약 35 %의 용량만을 유지하는 것이다. 하지만, 실시예 1의 음극 활물질은 모두 사이클이 지속되더라도 용량이 완만하게 저하되어, 비교예 1보다 우수한 용량 유지율을 나타낸다.

[0281] 한편, 제조예 1의 구성체 내 탄소 코팅층의 함량이 30 중량%인 경우(도 19), 0.05 C rate의 첫 사이클에서 643 mAh/g의 용량을 구현하며, 0.5C rate의 30 사이클을 거친 이후에도 약 634 mAh/g 이상의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 98 %의 높은 용량 유지율을 나타낸다.

[0282] 또한, 제조예 1의 구성체 내 탄소 코팅층의 함량이 15 중량%인 경우(도 20), 0.05 C rate의 첫 사이클에서 943 mAh/g의 용량을 구현하며, 0.5C rate의 30 사이클을 거친 이후에도 약 1000 mAh/g 이상의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 76 %의 높은 용량 유지율을 나타낸다.

[0283] 제조예 1의 구성체 내 탄소 코팅층의 함량이 5 중량%인 경우에는(도 21), 0.05 C rate의 첫 사이클에서 1246 mAh/g의 용량을 구현하며, 0.5C rate의 30 사이클을 거친 이후에도 약 1000 mAh/g 이상의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 80 %의 높은 용량 유지율을 나타낸다.

[0284] 특히, 제조예 1의 구성체 내 탄소 코팅층의 함량이 증가할수록 용량 유지율 또한 증가하는 경향이 있고, 최대 약 98 %의 높은 용량 유지율을 구현하는 점을 고려하면, 제조예 1의 구성체를 포함하는 실시예 1에서도 아세틸

렌 기체의 유입 시간을 제어함으로써 수명 특성을 더욱 증가시킬 수 있다고 평가된다.

(3) 고속 충방전 조건에서의 장기 수명 특성 평가

나아가, 제조예 1의 리튬 이차 전지가 고속 충방전 조건에서도 장기적으로 우수한 수명 특성을 발현하는지 확인하였다,

구체적으로, 앞서 이용한 것과 동일한 WonATech WBCS 3000 battery measurement system을 이용하여, 500 mA/g의 전류 밀도 및 0.5C rate의 속도를 부과한 점을 제외하고 모두 동일한 조건을 부과하되, 300 사이클을 지속하며 충·방전 테스트를 수행하였다.

그 결과를 도 23에 나타내었으며, 도 23의 상단에 나타낸 그래프는 사이클 당 효율을 의미하며, 하단에 나타낸 그래프는 용량을 의미하는 것이다.

도 23를 참고하면, 제조예 1의 구성체는, 0.5 C rate의 첫 사이클에서 530 mAh/g의 용량을 구현하며, 0.5C rate의 300 사이클을 거친 이후에도 약 520 mAh/g 이상의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 98 %의 높은 용량 유지율을 나타내는 것으로 확인된다.

이러한 결과로부터, 제조예 1의 구성체는 고속 충방전 조건에서도 장기적으로 상당한 용량이 유지됨을 알 수 있으며, 제조예 1의 구성체를 포함하는 실시예 1의 음극 활물질 역시 고속 충방전 조건에서도 전지의 수명 특성을 개선시키는 데 기여할 것으로 추론된다.

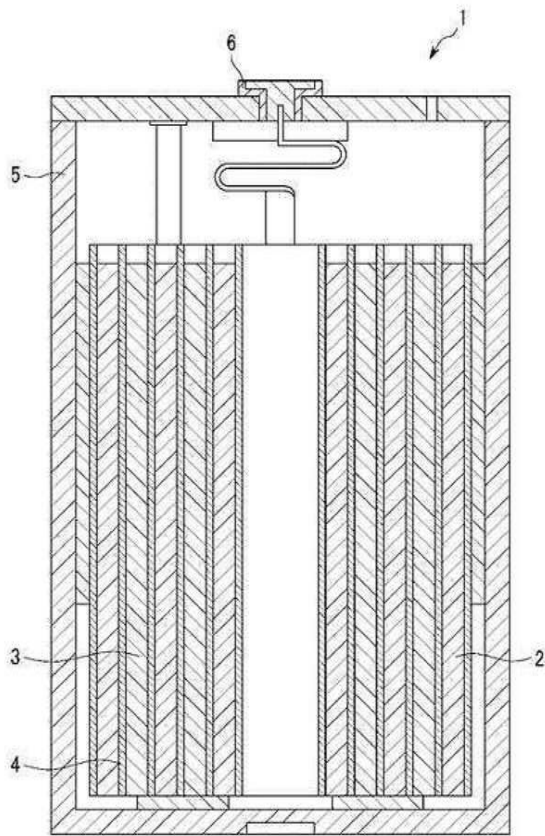
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

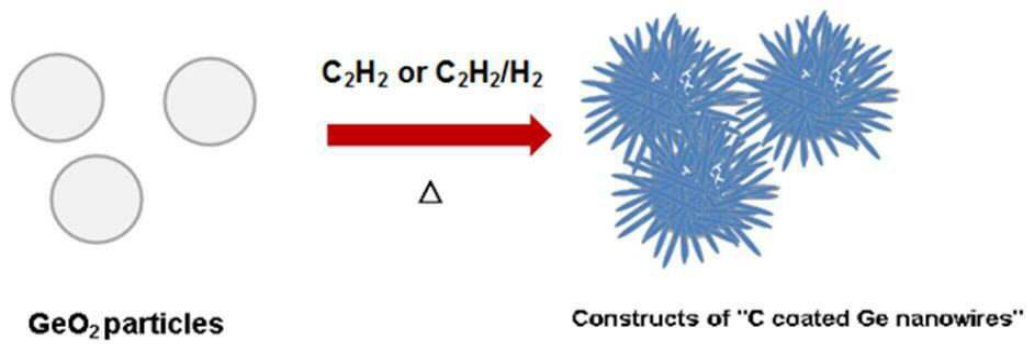
- 1: 리튬 이차 전지 2: 음극
- 3: 양극 4: 세퍼레이터
- 5: 전지 용기 6: 봉입 부재

도면

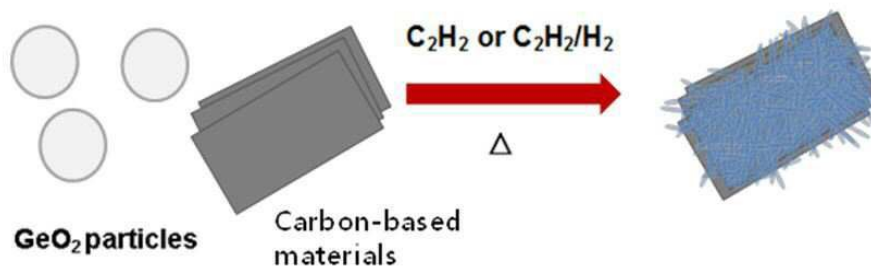
도면1



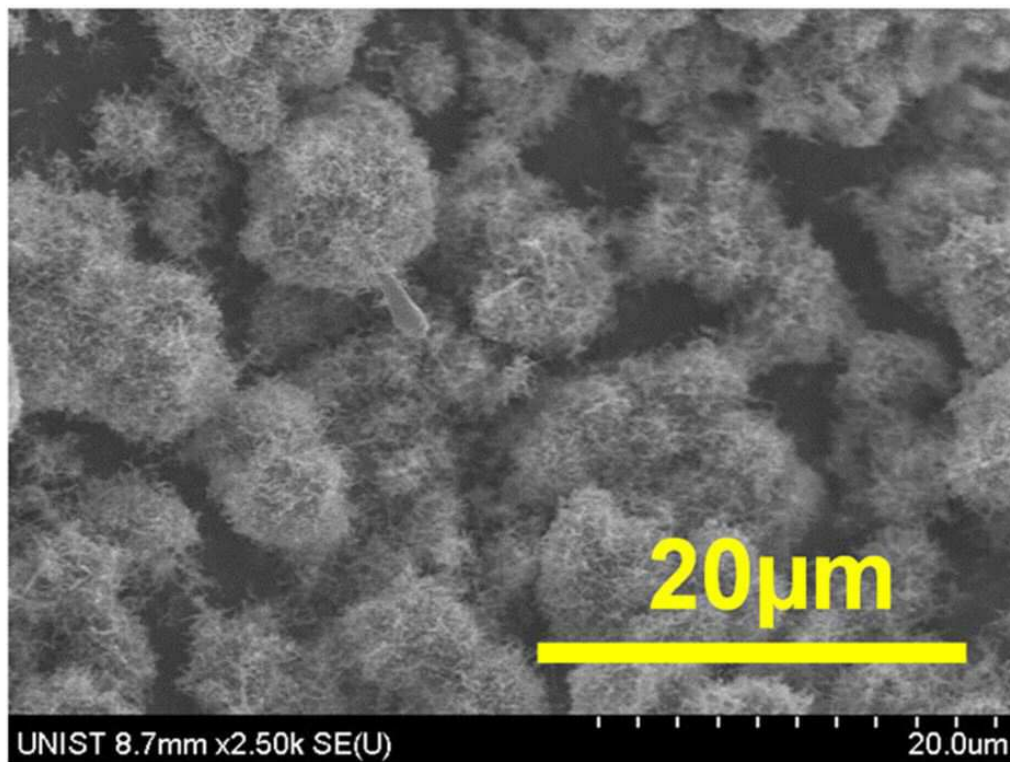
도면2



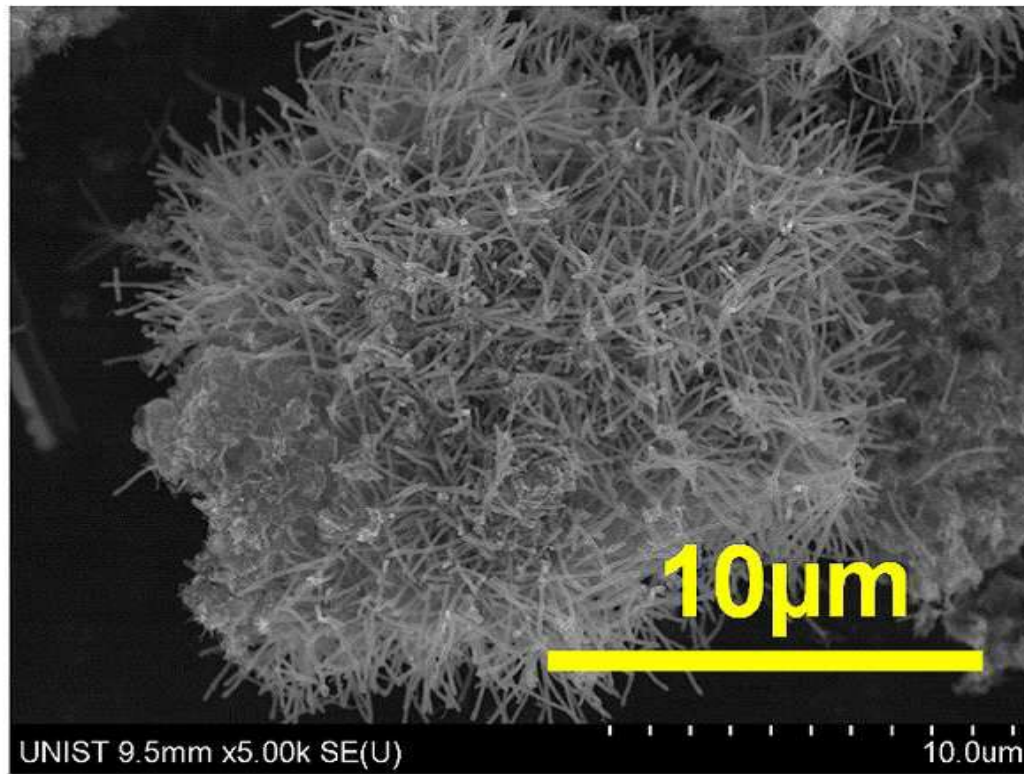
도면3



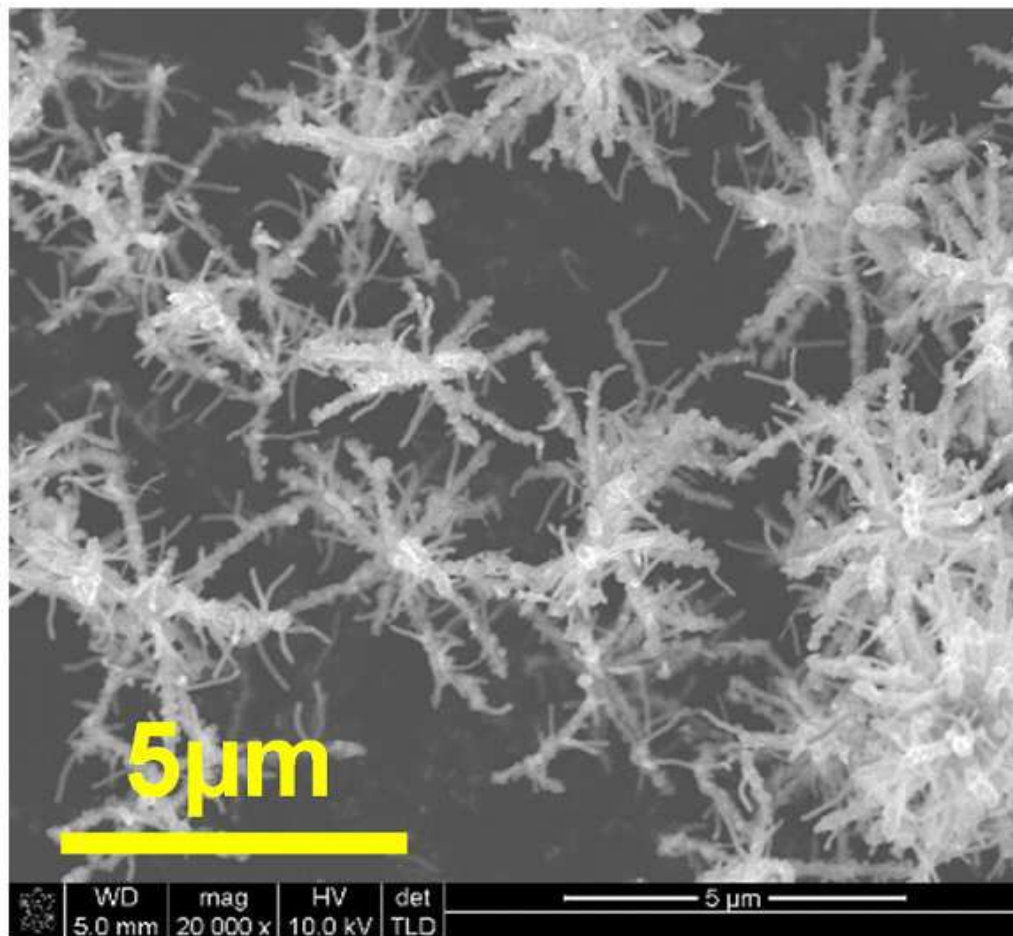
도면4



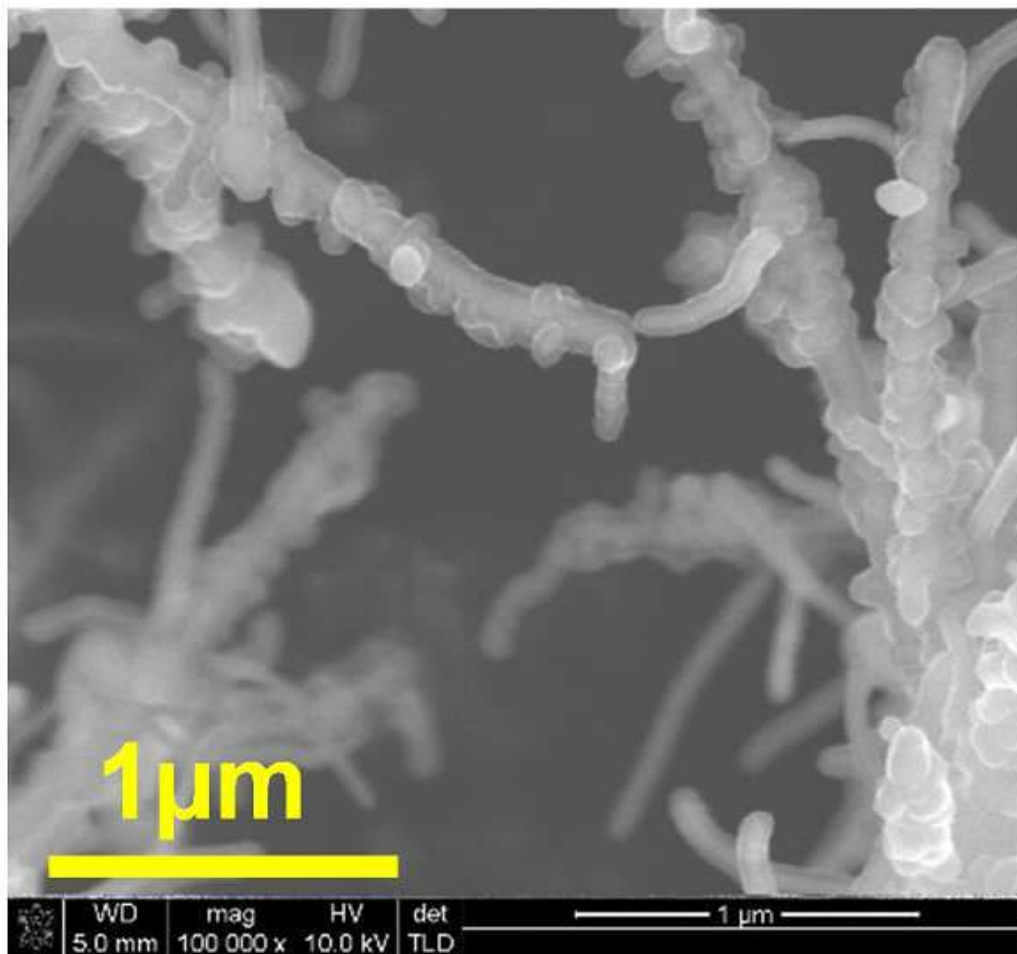
도면5



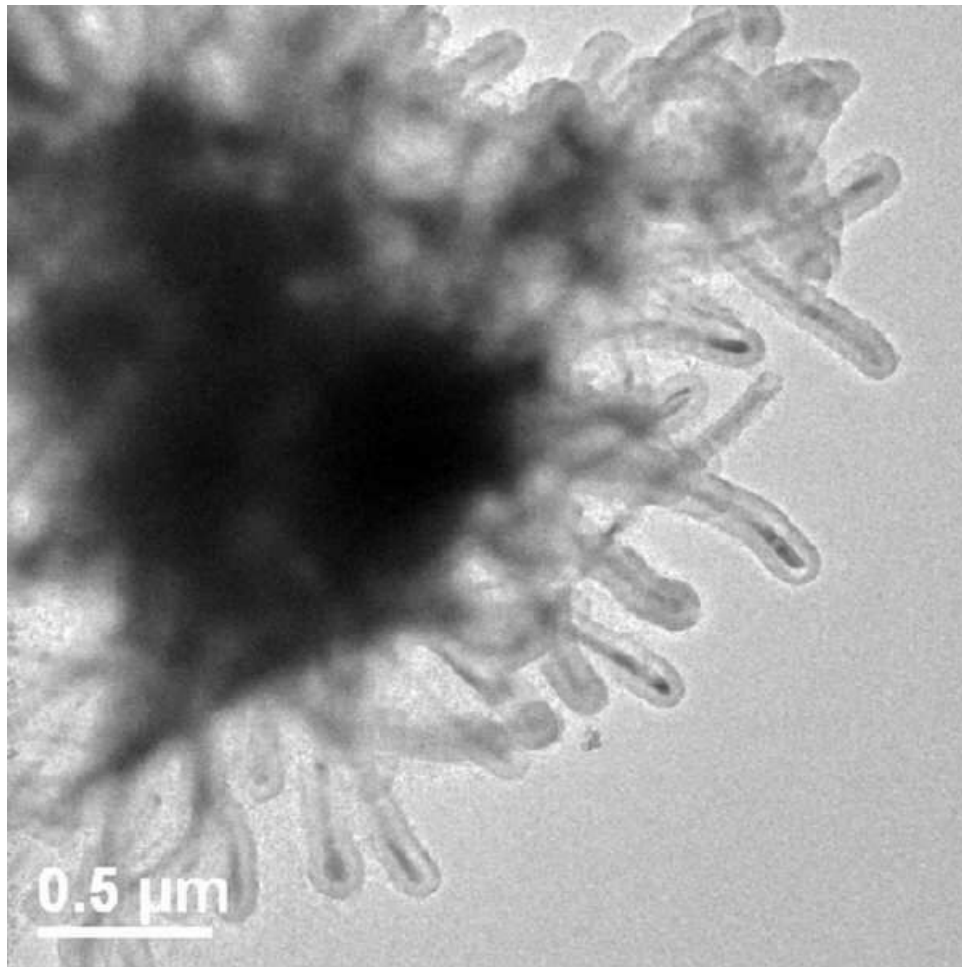
도면6



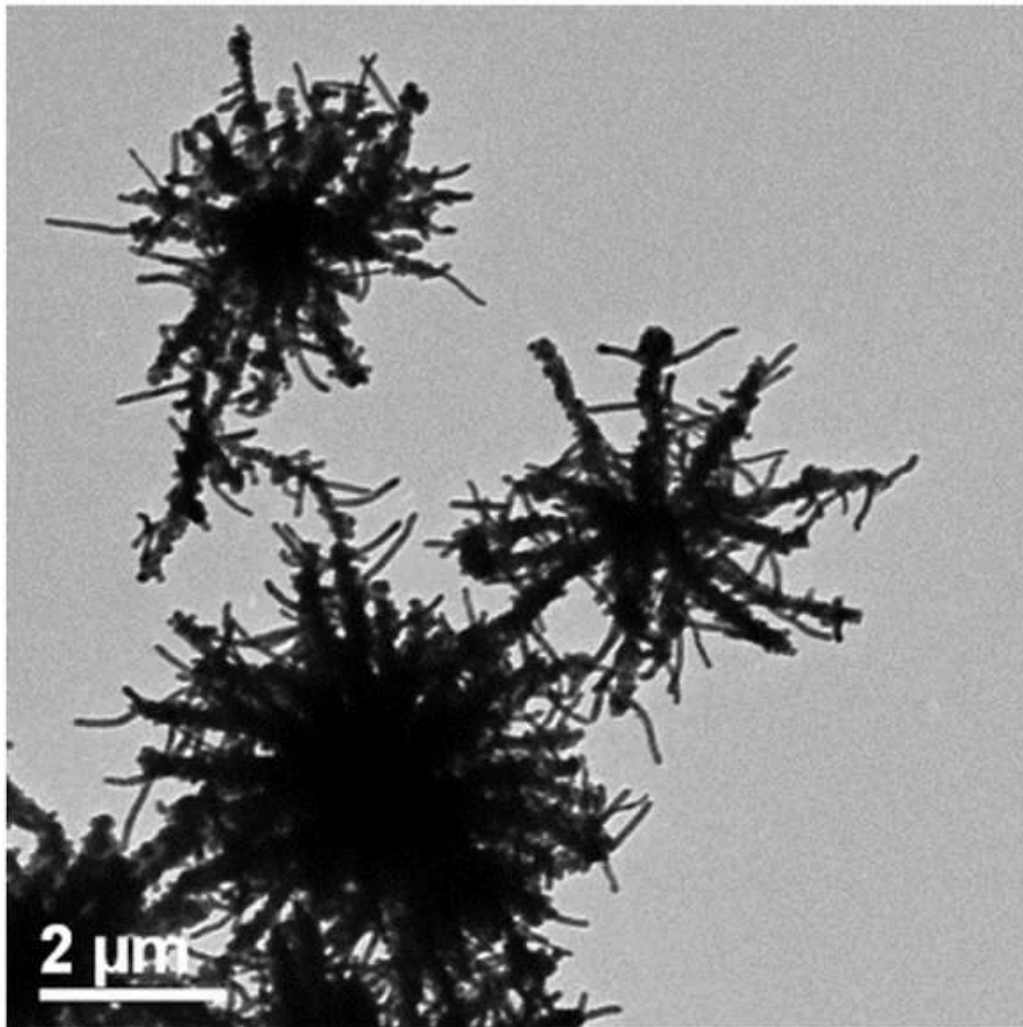
도면7



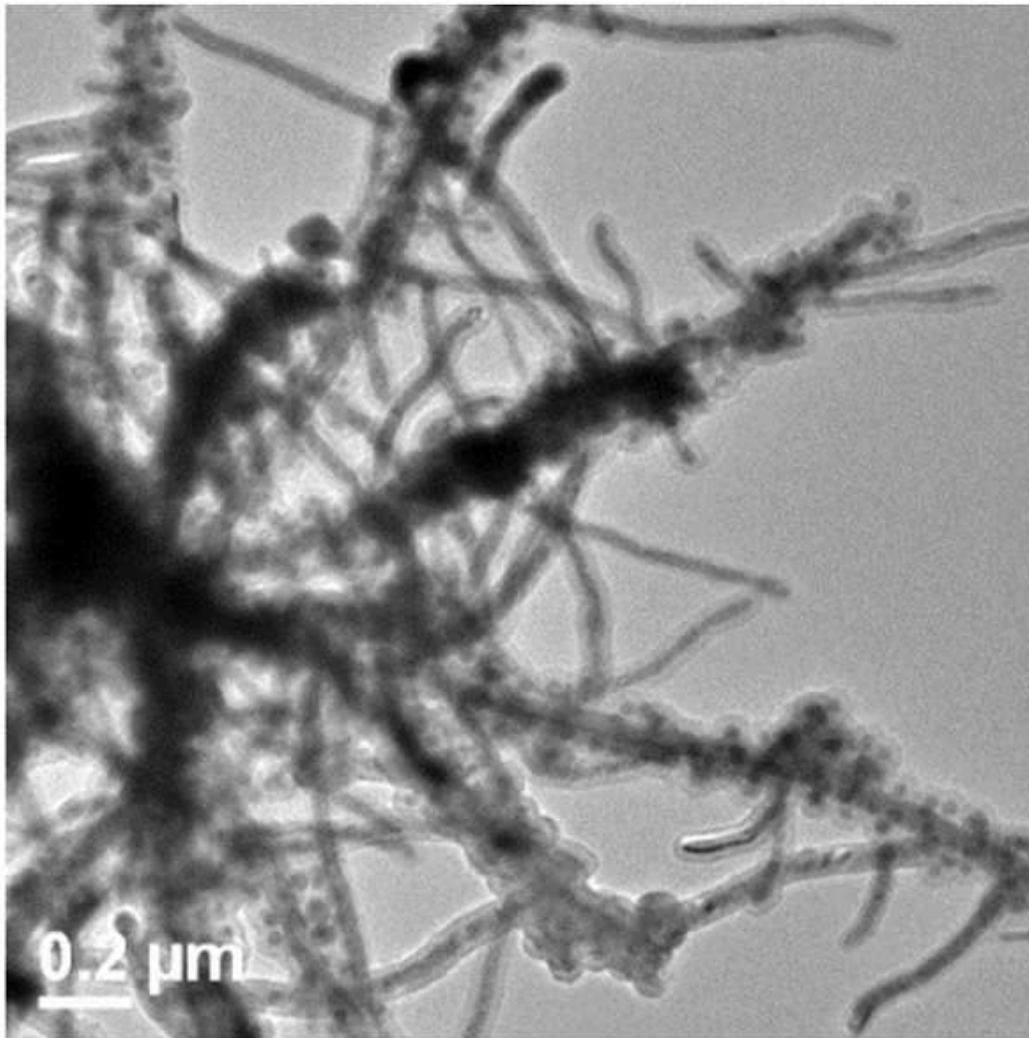
도면8



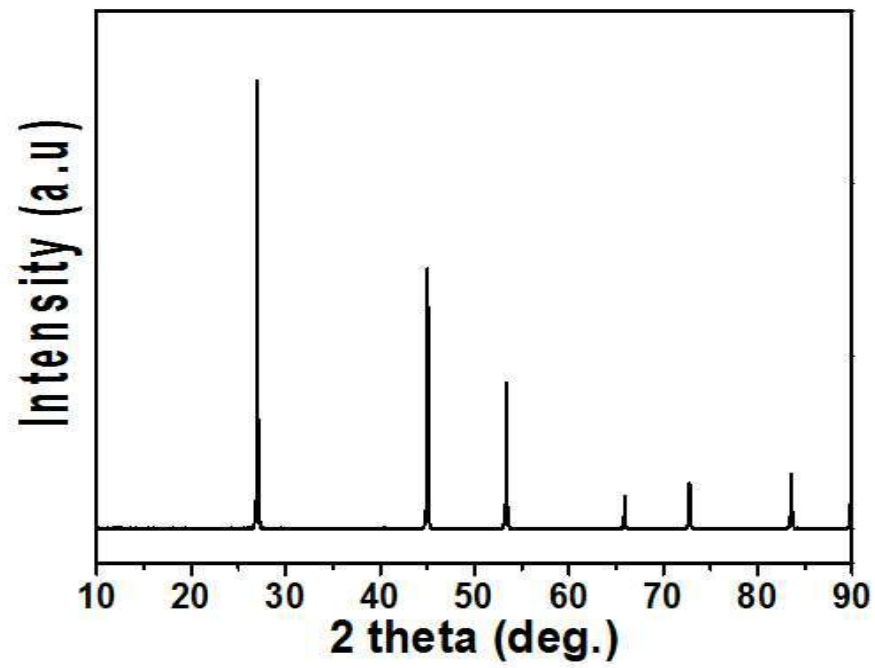
도면9



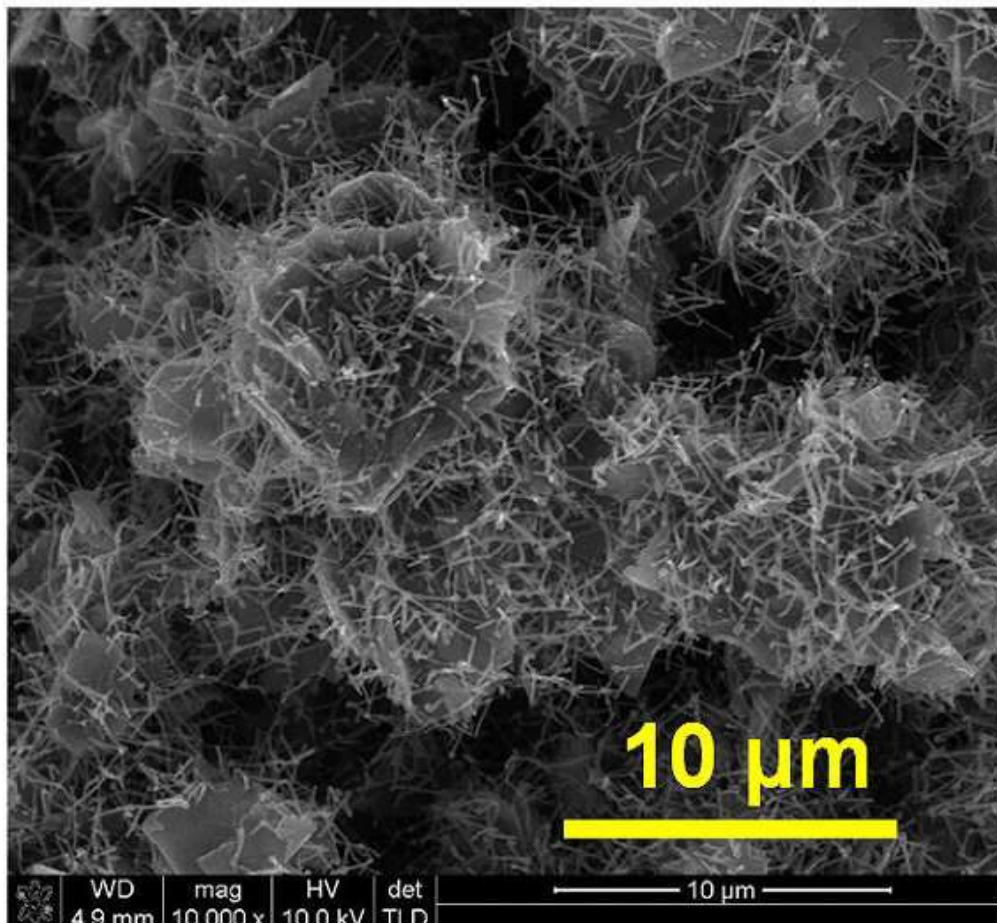
도면10



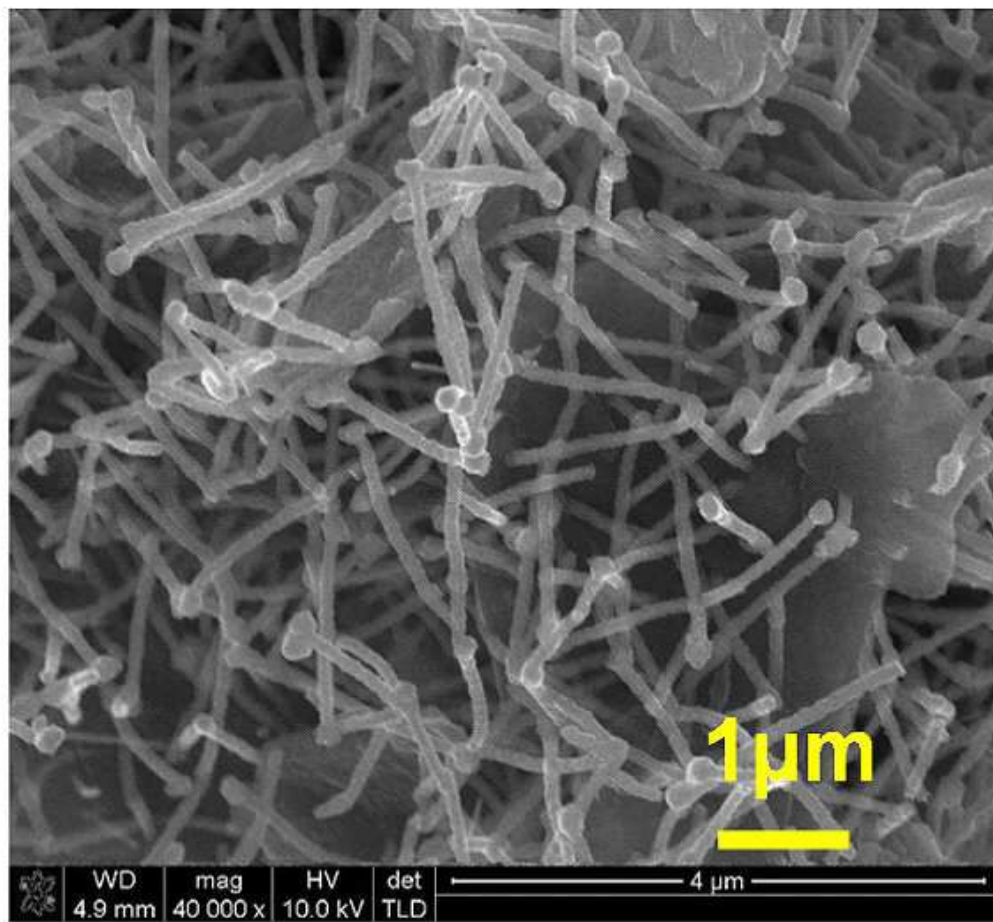
도면11



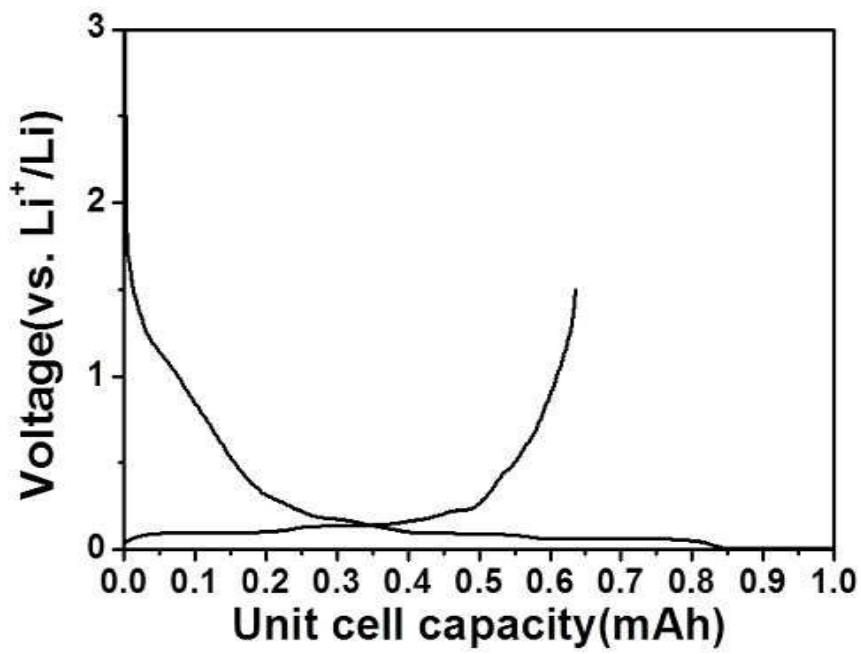
도면12



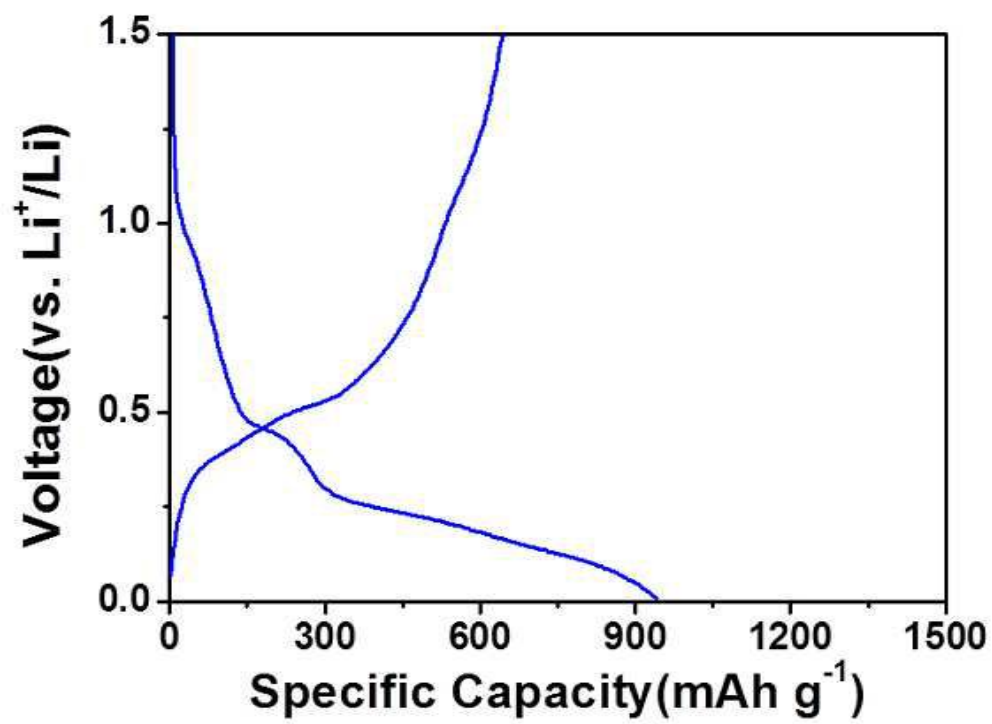
도면13



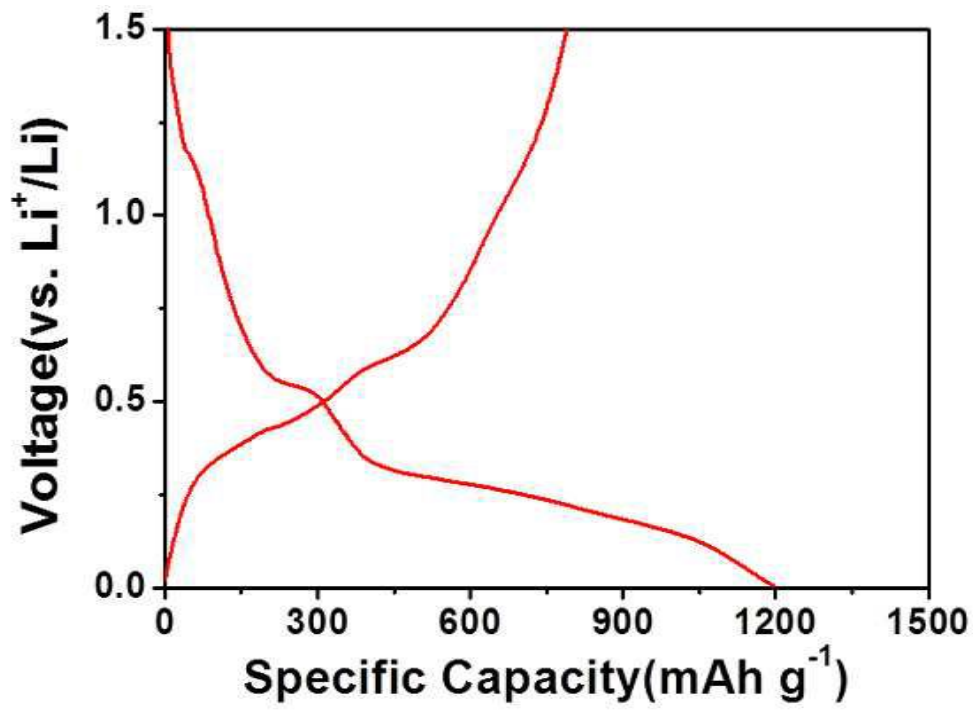
도면14



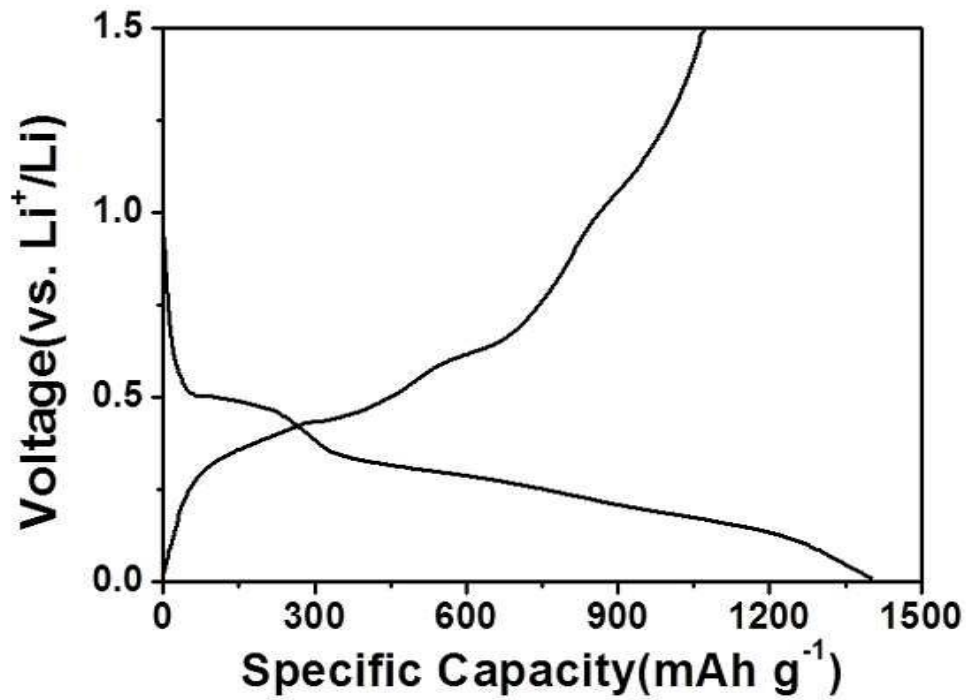
도면15



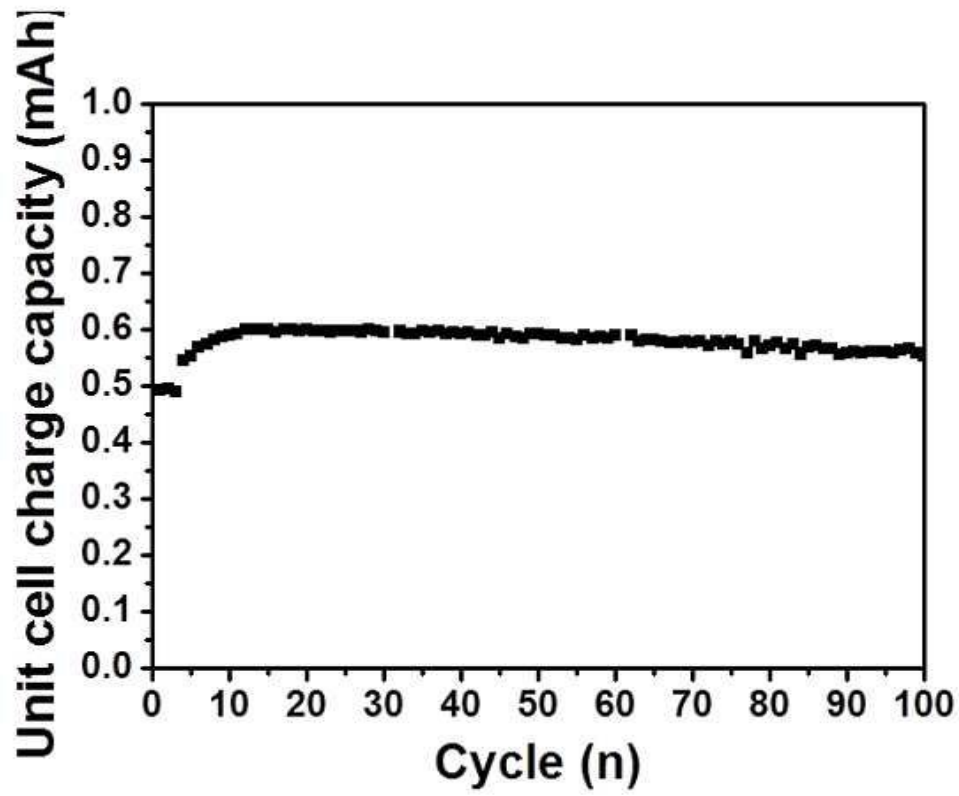
도면16



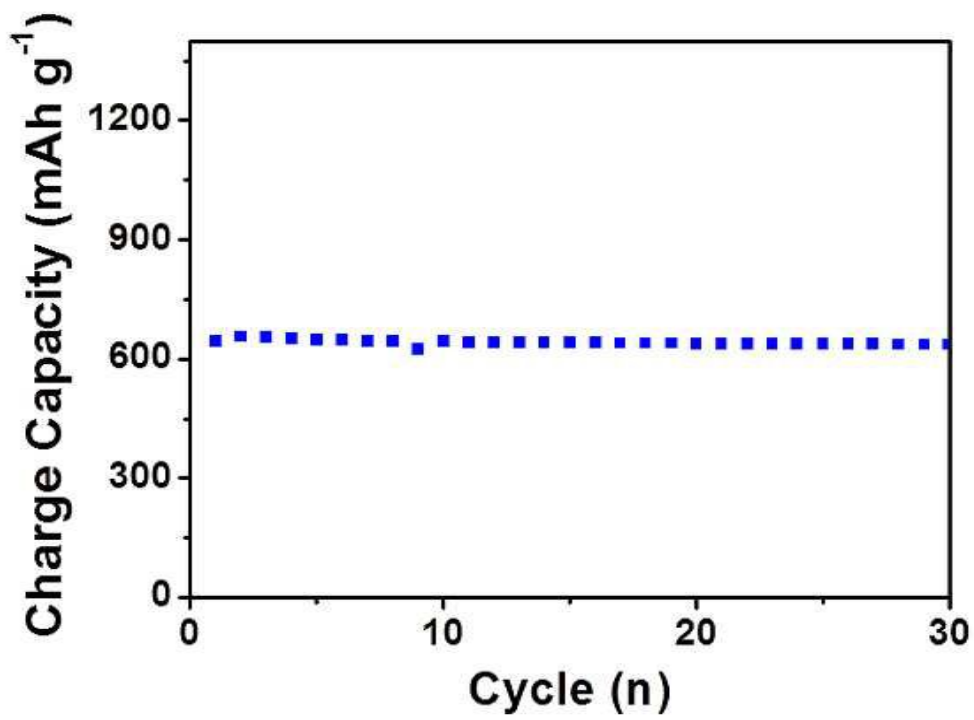
도면17



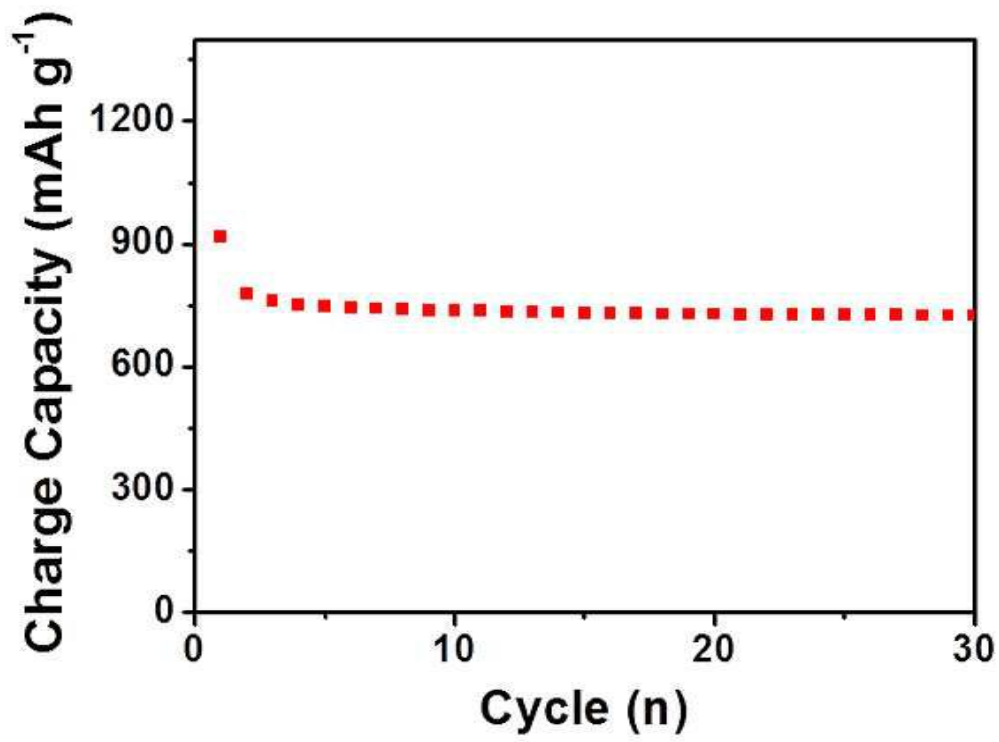
도면18



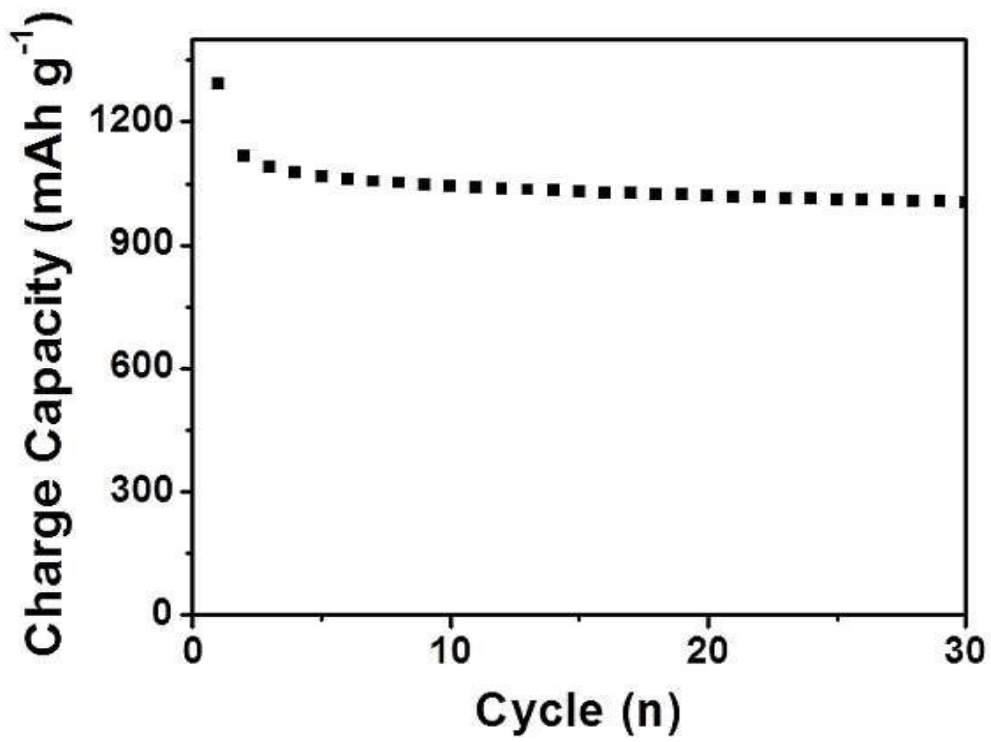
도면19



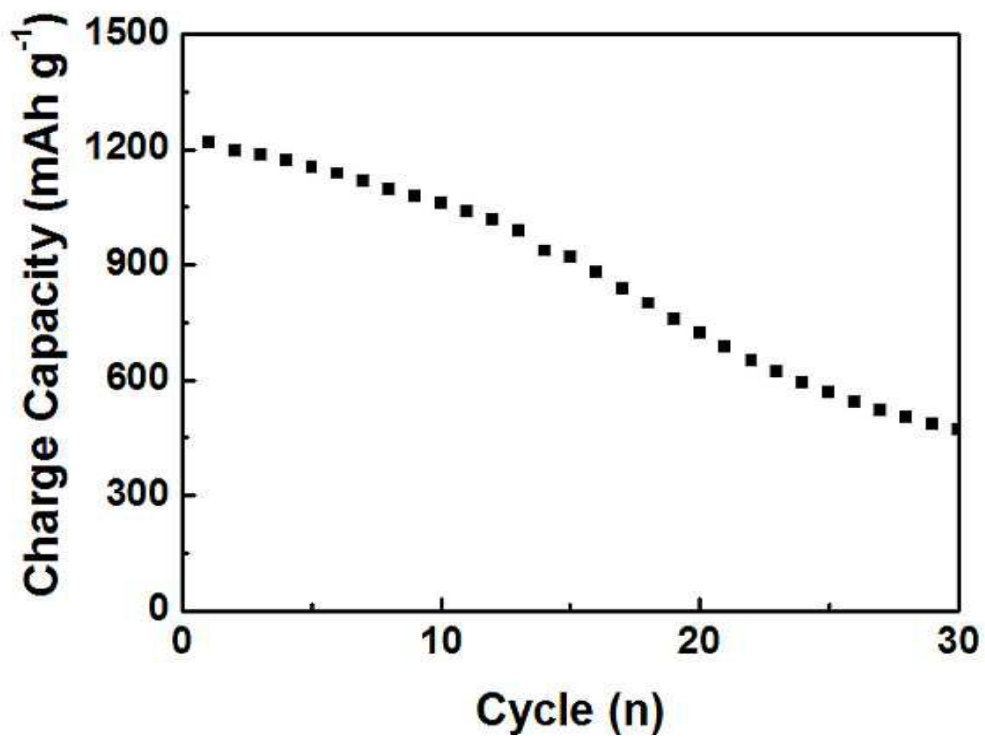
도면20



도면21



도면22



도면23

