



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월27일
(11) 등록번호 10-1762121
(24) 등록일자 2017년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/04 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/04 (2013.01)
C01G 49/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0035961
(22) 출원일자 2016년03월25일
심사청구일자 2016년03월25일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015099775 A

(73) 특허권자
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
이장미
서울특별시 서대문구 이화여대2나길 21 (대현동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

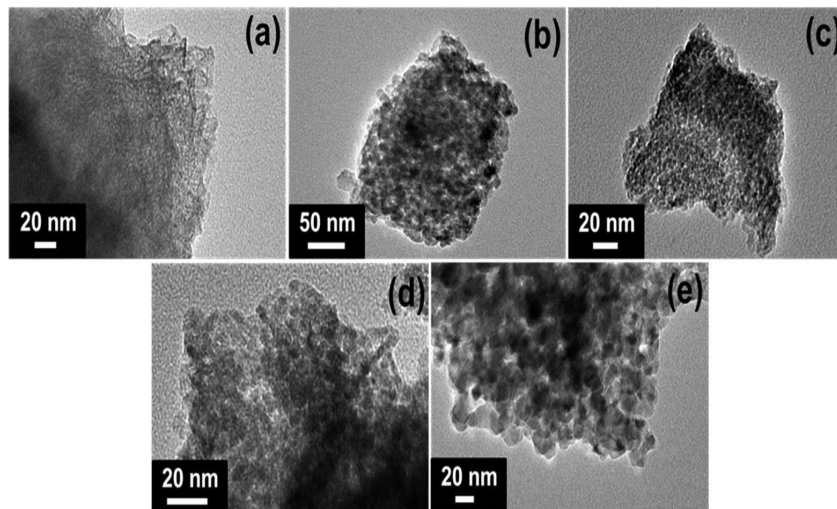
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01G 51/00 (2013.01)
C01G 53/00 (2013.01)
C01G 53/006 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0029069
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응기초원천기술개발사업
 연구과제명 우수한 출력특성을 갖는 리튬이차전지 전극용 2차원 나노구조복합체의 화학적 합성법 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2010.09.30 ~ 2016.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A10052809
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)
 연구과제명 박리화된 2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오
 기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide)을 형성하는 단계; 및

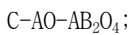
상기 금속 층상이중수산화물을 탄화수소-함유 기체 하에서 열처리하여 탄소에 의하여 코팅함으로써 하기 화학식 1로서 표시되는 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 획득하는 단계

를 포함하는,

탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법으로서,

상기 열처리는 300℃ 이하의 온도 범위에서 수행되는 것인, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

C는 탄소이고,

A는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 +2 가 금속 양이온이고,

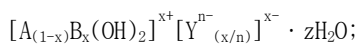
B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 +3 가 금속 양이온을 포함함.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 층상이중수산화물은 하기 화학식 2로서 표시되는 것인, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A는 +2 가의 금속 양이온이고,

B는 +3 가의 금속 양이온이며,

Y^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^{4-}$ 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

z는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 A는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것인, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄화수소-함유 기체는 탄소수 1 내지 10의 알칸류, 탄소수 2 내지 10의 알켄류, 또는 탄소수 2 내지 10의 알킨류를 포함하는 것인, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 열처리하는 30 분 이하 동안 수행되는 것인, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법.

청구항 7

하기 화학식 1로서 표시되며, 제 1 항 내지 제 4 항, 및 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체:

[화학식 1]

$\text{C-AO-AB}_2\text{O}_4$;

상기 화학식 1에서,

C는 탄소이고,

A는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 +2 가 금속 양이온이고,

B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 +3 가 금속 양이온을 포함함.

청구항 8

제 7 항에 따른 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 포함하는, 전극 재료.

청구항 9

제 8 항에 따른 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는 700 mAh/g 이상의 정전 용량을 가지는 것인, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 10 년 동안, 나노결정질 전이금속 산화물은 그들의 높은 리튬 저장 용량 및 용이한 합성으로 인하여 현재 상용화된 흑연(graphite)의 대체 음극(anode) 물질로서 주요 관심을 받아왔다. 그러나, 전기화학적 사이클링 동안의 심각한 부피 변화 및 전이금속 산화물의 열악한 전기 전도도는, 특히 높은 전류 밀도 조건 하에서 그들의 전극 성능을 제한한다. 두 개의 서로 다른 금속 산화물 간의 복합체 형성은, 전기화학적 사이클링 동안 부피 변화의 완화를 통하여 금속 산화물의 전극 성능을 개선할 수 있는 효율적인 방법을 제공할 수 있다. 혼합 금속 산화물 나노복합체를 합성할 수 있는 가장 효과적인 방법 중 하나는, 층상이중수산화물(layered double hydroxide, LDH)의 열처리인데, 이는 상기 LDH 물질이 $[A^{2+}_{(1-x)}B^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[C^{n-}_{x/n}]^{x-} \cdot zH_2O$ 의 일반적인 화학식을 갖고 있기 때문이며, 여기서 A^{2+} , B^{3+} , 및 C^{n-} 는 각각, 2 개의 금속 양이온, 3 개의 금속 양이온, 및 층간 음이온을 나타낸다. 상승된 온도에서 이러한 물질의 열처리는 밀접하게-결합된 금속 산화물 성분으로 이루어진 혼합 AO-AB₂O₄ 나노복합체를 산출한다. 양이온 조성물에서의 높은 유연성은 가변 가능한 화학식을 갖는 혼합 금속 산화물 나노복합체의 합성을 위한 유용한 LDH 전구체 물질을 제시한다. 그러나, 상승된 온도에서의 LDH 전구체의 소성에 의해 제조된 상기 나노복합체는 여전히 뚜렷한 용량 감소의 문제를 겪는데, 이는 상기 고온 소성이 전기화학적 사이클링 동안 심각한 부피 변화를 수용하기 위해, 열악한 구조적 안정성을 나타내는 증가된 입자 크기를 갖는 높은 결정질의 금속 산화물 결정을 산출하기 때문이다. 나노결정질 금속 산화물이 미세결정질 동족체(homologue)보다 부피 변화를 더 견딜 수 있다는 사실을 고려하면, 결정 크기의 제어는 혼합 금속 산화물 나노복합체의 전극 성능을 향상시키는 데에 있어서 중요하다. 따라서, 낮은 온도에서 짧은 열처리와 같은 온화한 조건 하에서 LDH를 금속 산화물로 상 전이를 유도하는 것이 권장된다. 이러한 목적을 위해, 아세틸렌(C₂H₂) 분자가 상기 온화한 조건 하에서 LDH의 혼합 금속 산화물로의 상 전이를 촉진시키는 높은 반응성을 가지기 때문에 C₂H₂ 분위기를 로딩하는 것은 효과적일 것으로 여겨진다. 또한 LDH와 C₂H₂의 반응은 생성된 나노복합체에 탄소 종의 증착을 일으키며, 이것은 생성 물질의 전기 전도도 및 속도 특성(rate characteristic)을 향상시키는데 매우 효과적이다. 따라서 LDH의 열처리에 대한 C₂H₂ 분위기의 적용은 향상된 전극 성능을 갖는 나노결정질 탄소-금속 산화물 나노복합체의 신속한 합성을 가능하게 한다.

[0003] 미국 공개특허 제2008-0293849호는, 고무 및 층상이중수산화물을 포함하는 나노복합체 물질 및 이의 제조 방법에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 제조 방법, 및 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide)을 형성하는 단계; 및 상기 금속 층상이

중수산화물을 탄화수소-함유 기체 하에서 열처리하여 탄소에 의하여 코팅함으로써 하기 화학식 1로서 표시되는 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법을 제공한다:

- [0007] [화학식 1]
- [0008] $C-AO-AB_2O_4$;
- [0009] 상기 화학식 1에서, C는 탄소이고, A는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 +2 가 금속 양이온이고, B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 +3 가 금속 양이온을 포함함.
- [0010] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 제공한다.
- [0011] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 포함하는, 전극 재료를 제공한다.
- [0012] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 금속 층상이중수산화물을 탄화수소-함유 기체 하에서 열처리함으로써 탄소가 코팅된 금속 산화물 나노복합체를 제조할 수 있다.
- [0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 열처리 시 사용되는 탄화수소-함유 기체는 상기 금속 층상이중수산화물로부터 상기 금속 산화물 나노복합체로의 상전이를 촉진시키는 데에 매우 강한 반응성을 가지고 있을 뿐만 아니라 탄소를 코팅시킬 수 있기 때문에, 상기 탄화수소-함유 기체를 이용하여 제조된 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 높은 사이클 안정성과 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 리튬 이차 전지의 음극 소재로서 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, $NiO(a)$, $NiFe_2O_4(b)$, $Ni-Fe-LDH$ 전구체(c), 및 $C-NiO-NiFe_2O_4(d)$, $NiO-NiFe_2O_4-1(e)$, $NiO-NiFe_2O_4-2(f)$, 및 $NiO-NiFe_2O_4-3(g)$ 나노복합체의 분말 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 2의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ni-Fe-LDH$ 전구체(a), 및 $C-NiO-NiFe_2O_4(b)$, $NiO-NiFe_2O_4-1(c)$, $NiO-NiFe_2O_4-2(d)$, 및 $NiO-NiFe_2O_4-3(e)$ 나노복합체의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 3의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ni-Fe-LDH$ 전구체(a), 및 $C-NiO-NiFe_2O_4(b)$, $NiO-NiFe_2O_4-1(c)$, $NiO-NiFe_2O_4-2(d)$, 및 $NiO-NiFe_2O_4-3(e)$ 나노복합체의 TEM 이미지이다.
- 도 4의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $C-NiO-NiFe_2O_4(a)$, $NiO-NiFe_2O_4-1(b)$, $NiO-NiFe_2O_4-2(c)$, 및 $NiO-NiFe_2O_4-3(d)$ 나노복합체의 원소 맵핑을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ni-Fe-LDH$ 전구체(a), $NiO(b)$, $NiFe_2O_4(c)$, 및 $C-NiO-NiFe_2O_4(d)$, $NiO-NiFe_2O_4-1(e)$, $NiO-NiFe_2O_4-2(f)$, 및 $NiO-NiFe_2O_4-3(g)$ 나노복합체의 마이크로-라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Ni-Fe-LDH(a)$ 및 $C-NiO-NiFe_2O_4(b)$, $NiO-NiFe_2O_4-1(c)$, $NiO-NiFe_2O_4-2(d)$, 및 $NiO-NiFe_2O_4-3(e)$ 나노복합체, 및 $NiFe_2O_4(f)$, $FeO/NiO(g)$ 및 $Fe_2O_3(h)$ 대조군의 Fe K-edge(상부) 및 Ni K-edge(하부)의 스펙트럼(XANES 스펙트럼(왼쪽)과 이에 대응하는 2 차 도함수(오른쪽)을 나타낸 그래프이다.
- 도 7의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $C-NiO-NiFe_2O_4(원)$, $NiO-NiFe_2O_4-1(삼각형)$, $NiO-NiFe_2O_4-$

2(사각형), 및 $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -3(마름모)에 대한 N_2 흡-탈착 등온선(a) 및 마이크로기공(b) 및 메조기공(c)의 크기 분포 곡선을 나타낸 그래프이다. 도 7의 그래프에서, 개폐 기호는 각각, 흡착 및 탈착 과정의 데이터를 나타낸다.

도 8의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 $\text{C-NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ (a), $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -1(b), $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -2(c), 및 $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -3(d)의 충-방전 전위 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 9의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 $\text{C-NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ (원), $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -1(삼각형), $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -2(사각형), 및 $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -3(마름모)의 충-방전 정전용량 플롯(a) 및 속도 특성 플롯(b)을 나타낸 그래프이다. 도 9의 그래프에서, 개폐 기호는 각각, 방전 및 충전 과정의 데이터를 나타낸다.

도 10의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 고주파수 영역(a) 및 중주파수 영역(b)에서 $\text{C-NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ (원), $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -1(삼각형), $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -2(사각형), 및 $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ -3(마름모)의 전기화학적-사이클링 된 전극 물질의 EIS 데이터를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, 금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide)을 형성하는 단계; 및 상기 금속 층상이중수산화물을 탄화수소-함유 기체 하에서 열처리하여 탄소에 의하여 코팅함으로써 하기 화학식 1로서 표시되는 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법을 제공한다:
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $\text{C-AO-AB}_2\text{O}_4$;
- [0028] 상기 화학식 1에서, C는 탄소이고, A는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어

어진 군으로부터 선택되는 +2 가 금속 양이온이고, B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 +3 가 금속 양이온을 포함함.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체는 구체적으로 C-NiO-NiFe₂O₄ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물은 하기 화학식 2로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0031] [화학식 2]

[0032] $[\text{A}_{(1-x)}\text{B}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{Y}^{n-}_{(x/n)}]^{x-} \cdot z\text{H}_2\text{O}$;

[0033] 상기 화학식 2에서, A는 +2 가의 금속 양이온이고, B는 +3 가의 금속 양이온이며, Y^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이고, $0 < x < 1$ 이고, z는 0.1 내지 15의 수임.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 B는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화수소-함유 기체는 탄소수 1 내지 10의 알칸류, 탄소수 2 내지 10의 알켄류, 또는 탄소수 2 내지 10의 알킨류를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소수 1 내지 10의 알칸류는 메탄, 에탄, 또는 프로판을 포함하는 것일 수 있고, 상기 탄소수 2 내지 10의 알켄류는 에틸렌, 또는 프로펜을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 탄소수 2 내지 10의 알킨류는 아세틸렌, 또는 프로파인을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화수소-함유 기체는 금속 층상이중수산화물로부터 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체로의 상전이를 촉진시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소-함유 기체는 금속 층상이중수산화물로부터 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체로의 상전이를 촉진시키는 것에 대한 높은 반응성을 가지고 있으며, 또한 탄소를 코팅시킬 수 있으므로 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 전기 전도도와 속도 특성(rate capability)를 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 300℃ 이하의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소-함유 기체가 아세틸렌일 경우, 아세틸렌 기체의 강한 환원 능력으로 인하여 금속성 소재가 생성될 수 있기 때문에 300℃ 이상의 높은 온도에서 열처리 하는 것이 불가능하므로, 상기 열처리 300℃ 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 열처리 300℃ 이하, 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 150℃ 내지 약 300℃, 약 150℃ 내지 약 250℃, 약 150℃ 내지 약 200℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 200℃ 내지 약 250℃, 또는 약 250℃ 내지 약 300℃의 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 온도가 증가할수록 제조되는 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 입자 크기가 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 약 30 분 이하의 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 약 30 분 이하, 약 20 분 이하, 약 10 분 이하, 약 10 분 내지 약 30 분, 약 10 분 내지 약 20 분, 약 20 분 내지 약 30 분, 약 1 분 내지 약 10 분, 또는 약 1 분 내지 약 5 분 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화수소-함유 기체를 포함하지 않는 경우, 상기 열처리를 약 3 시간 이상 수행함으로써 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 제조할 수 있다. 하지만, 이러한 방법으로 제조된 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 본원의 방법에 의해 제조되는 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체보다 낮은 전기 전도도와 심각한 용량 감소를 겪을 수 있으므로, 상기 열처리는 탄화수소-함유 기체 하에서 약 30 분 이하,

약 20 분 이하, 또는 약 10 분 이하로 수행되는 것이 바람직하다.

- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 더 높은 전기 전도도 및/또는 더 높은 속도 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 안정성이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소-함유 기체 하에서 약 30 분 이하, 약 20 분 이하, 또는 약 10 분 이하의 짧은 열처리를 수행함으로써 제조된 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는, 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 높은 전기 전도도를 가짐으로써 금속 이온의 확산을 향상시키고, 이에 따라 안정성이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되는, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 제공한다. 본원의 제 2 측면에 따른 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 더 높은 전기 전도도 및/또는 더 높은 속도 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 안정성이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소-함유 기체 하에서 약 30 분 이하, 약 20 분 이하, 또는 약 10 분 이하의 짧은 열처리를 수행함으로써 제조된 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는, 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 높은 전기 전도도를 가짐으로써 금속 이온의 확산을 향상시키고, 이에 따라 안정성이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 사용하는 경우, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 나노구조 형태에 의해 금속 확산 거리를 단축시켜 금속 이온의 확산을 원활하게 할 수 있으며, 리튬 이차 전지의 속도 특성을 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질은 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체, 도전제, 및 결합제가 용매에 혼합되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 음극은, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체에 도전제와 결합제를 적절한 용매에 현탁하고, 상기 현탁물을 구리 호일 등의 집전체에 도포하고 건조한 후, 프레스하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전제로는 도전성 금속, 도전성 카본, 도전성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 케첸 블랙, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 활성탄, 수퍼-P(super-P), 도전성 고분자 수지, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 결합제로는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크로니트릴, 또는 폴리에틸렌옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 포함하는, 전극 재료를 제공한다. 본원의 제 3 측면에 따른 전극 재료에 대하여, 본원의 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 재료는 리튬 이차 전지의 음극 활물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 포함하는 전극 재료는, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 나노구조 형태에 의해 금속 확산 거리를 단축시켜 금속 이온의 확산을 원활하게 할 수 있으며, 결과적으로는 리튬 이차 전지의 속도 특성을 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질은 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체, 도전제, 및 결합제가 용매에 혼합되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 음극은, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체에 도전제와 결합제를 적절한 용매에 현탁하고, 상기 현탁물을 구리 호일 등의 집

전체에 도포하고 건조한 후, 프레스하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전제로는 도전성 금속, 도전성 카본, 도전성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 케첸 블랙, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 활성탄, 수퍼-P(super-P), 도전성 고분자 수지, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 결합제로는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크로니트릴, 또는 폴리에틸렌옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0054] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 포함하는 전극 재료를 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다. 본원의 제 4 측면에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 본원의 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었다고 본원의 제 3 측면에 기재된 내용은 본원의 제 4 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 약 700 mAh/g 이상의 정전 용량을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 나노구조 형태에 의해 금속 확산 거리를 단축시켜 금속 이온의 확산을 원활하여, 상기 리튬 이차 전지의 정전 용량을 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 이차 전지는 약 700 mAh/g, 약 700 mAh/g 내지 약 1,000 mAh/g, 약 700 mAh/g 내지 약 900 mAh/g, 약 700 mAh/g 내지 약 800 mAh/g, 약 800 mAh/g 내지 약 1,000 mAh/g, 약 800 mAh/g 내지 약 900 mAh/g, 약 900 mAh/g 내지 약 1,000 mAh/g, 또는 약 700 mAh/g 내지 약 750 mAh/g의 정전 용량을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체는, 금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide)을 형성하는 단계; 및 상기 금속 층상이중수산화물을 탄화수소-함유 기체 하에서 열처리하여 탄소에 의하여 코팅함으로써 하기 화학식 1로서 표시되는 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체를 수득하는 단계를 포함하는, 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 제조 방법에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0057] [화학식 1]

[0058] C-AO-AB₂O₄;

[0059] 상기 화학식 1에서, C는 탄소이고, A는 Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 +2 가 금속 양이온이고, B는 Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Ga³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 +3 가 금속 양이온을 포함함.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체는 구체적으로 C-NiO-NiFe₂O₄ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 층상이중수산화물은 하기 화학식 2로서 표시되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0062] [화학식 2]

[0063] [A_(1-x)B_x(OH)₂]^{x+}[Yⁿ⁻_(x/n)]^{x-} · zH₂O;

[0064] 상기 화학식 2에서, A는 +2 가의 금속 양이온이고, B는 +3 가의 금속 양이온이며, Yⁿ⁻는 수산화 이온(OH⁻), 질산 이온(NO₃⁻), PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁴⁻ 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이고, 0<x<1이고, z는 0.1 내지 15의 수임.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하고, 상기 B는 Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Ga³⁺, Co³⁺, Ni³⁺ 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화수소-함유 기체는 탄소수 1 내지 10의 알칸류, 탄소수 2 내지 10의 알켄류, 또는 탄소수 2 내지 10의 알킨류를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소수 1 내지 10의 알칸류는 메탄, 에탄, 또는 프로판을 포함하는 것일 수 있고, 상기 탄소수 2 내지 10의 알켄류는 에틸렌, 또는 프로펜을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 탄소수 2 내지 10의 알킨류는 아세틸렌, 또는

프로파인을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄화수소-함유 기체는 금속 층상이중수산화물로부터 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체로의 상전이를 촉진시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소-함유 기체는 금속 층상이중수산화물로부터 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체로의 상전이를 촉진시키는 것에 대한 높은 반응성을 가지고 있으며, 탄소를 코팅시킬 수 있으므로 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 전기 전도도와 속도 특성(rate capability)를 향상시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 더 높은 전기 전도도 및/또는 더 높은 속도 특성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 안정성이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소-함유 기체 하에서 약 30 분 이하, 약 20 분 이하, 또는 약 10 분 이하의 짧은 열처리를 수행함으로써 제조된 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는, 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체에 비하여 높은 전기 전도도를 가짐으로써 금속 이온의 확산을 향상시키고, 이에 따라 안정성이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 사용하는 경우, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 나노구조 형태에 의해 금속 확산 거리를 단축시켜 금속 이온의 확산을 원활하게 할 수 있으며, 리튬 이차 전지의 속도 특성을 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질은 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체, 도전제, 및 결합제가 용매에 혼합되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 음극은, 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체에 도전제와 결합제를 적절한 용매에 현탁하고, 상기 현탁물을 구리 호일 등의 집전체에 도포하고 건조한 후, 프레스하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전제로는 도전성 금속, 도전성 카본, 도전성 고분자, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로 케첸 블랙, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 활성탄, 슈퍼-P(super-P), 도전성 고분자 수지, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 결합제로는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크로니트릴, 또는 폴리에틸렌옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0073] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] **[실시예]**
- [0076] **실시예 1. 탄소-코팅된 금속산화물 나노복합체의 합성**
- [0077] 금속 층상이중수산화물(Ni-Fe-LDH) 전구체는 이전에 보고된 바와 같이, 종래의 공침법(co-precipitation methods)에 의하여 합성되었다. 0.165 mol의 질산 니켈(nikel nitrate) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 및 0.0825 mol의 질산 철(iron nitrate) $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 이 강한 교반과 함께 250 mL의 탄산이 제거된 물에 용해되었다. 그 후 20 mL의 1 M NaOH 용액이 pH 8로 조정하기 위해 적가되었다. 혼합 과정이 끝난 이후, 생성된 슬러리는 실온에서 1 시간 동안 유지된 후 24 시간 동안 80℃에서 가열되었다. 수득된 물질은 여과되었으며 탄산이 제거된 물로 세척되었다. 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체(C-NiO-NiFe₂O₄)는 5 분 동안 Ar 기체로 희석된 0.2% C₂H₂ 기체의 흐름 하에 300℃에서 Ni-Fe-LDH의 열처리에 의해 합성되었으며 생성물은 그 후 실온에서 빠르게 쿨링되었다. 대조군으로서, 무-탄소 혼합 금속 산화물 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체가 C₂H₂ 흐름을 제외하고는 동일한 조건에서 Ni-Fe-LDH의 소성에 의하여 또한 제조되었다(이하 이러한 물질은 NiO-NiFe₂O₄-1로서 표시된다). 또한, 다른 대조군으로 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체가 상이한 열처리 조건, 즉 300℃ 및 500℃에서 3 시간 동안 더 긴 열처리 시간을 적용함으로써 수득되었다(이하 이러한 물질은 각각, NiO-NiFe₂O₄-2 및 NiO-NiFe₂O₄-3로서 표시된다). C₂H₂ 흐름 하에서 소성의 경우, C₂H₂의 높은 환원 능력이 금속 Ni 종의 형성을 이끌어내기 때문에, 300

℃ 보다 높은 온도에서 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체를 제조하는 것은 가능하지 않았다.

[0079] **실시예 2. 특성 분석**

[0080] 본원 물질의 결정 구조는 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction, XRD) 분석으로 조사되었다(Rigaku, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 25℃). 본원 물질의 결정 형태는 Jeol JSM-6700F 전자 현미경을 이용한 전계-방사형 주사 전자 현미경(emission-scanning electron microscopy, FE-SEM) 분석 및 200 kV의 전자 전위에서 구동하는 Jeol JEM-2100F 전자 현미경을 이용한 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 특성 분석되었다.

본원 나노복합체 물질의 원소 분포 및 화학적 조성은 FE-SEM 장비에 장착된 에너지 분산 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectrometer)로 에너지 분산 분광 분석(energy dispersive spectrometry, EDS) 원소 맵핑에 의해 조사되었다. 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체에 혼입된 탄소의 함량은 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)으로 측정되었다. 본원 나노복합체의 화학적 결합 성질은 마이크로-라만(micro-Raman) 분광기로 조사되었다. 상기 본원의 모든 마이크로-라만 스펙트럼은 JY LabRam HR 분광기로 측정되었으며, 514.5 nm의 파장을 갖는 Ar 레이저가 여기원으로서 사용되었다. XANES(X-ray absorption near-edge structure) 분광 측정은 포항 가속기 연구소(PAL, Pohang, Korea, 3.0 GeV, 및 300 mA)에서 빔 라인 10C에서 설치된 확장된 X-선 흡수 미세 구조(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 장비로 Fe K-엣지 및 Ni K-엣지에서 수행되었다. 모든 스펙트럼은 기체-이온화 검출기를 이용하여 투명한 점착 테이프 상에 증착된 분말 샘플의 박막으로부터 투과 모드에서 측정되었다. 상기 측정들은 Si(111) 단일 결정 단색화 장치(monochromator)로 실온에서 수행되었다. 측정된 모든 스펙트럼의 에너지는 Fe 또는 Ni 금속 포일을 동시에 측정함으로써 신중하게 보정되었다. 상기 실험 스펙트럼은 이전에 보고된 표준 절차에 의해 분석되었다[Kim, I. Y.; Seo, J.; Oh, S. M.; Patil, S. B.; Hwang, S. -J. In situ formation of conductive metal sulfide domain in metal oxide matrix: an effective way to improve the electrochemical activity of semiconducting metal oxide. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4948-4955]. 상기 본원 나노복합체의 표면적 및 기공율(porosity)은 액체 질소 온도에서 N₂ 흡착-탈착 등온선 측정으로 조사되었다(Micromeritics ASAP 2020). 이러한 물질들의 기공을 활성화하기 위해, 모든 샘플들은 진공 하에 5 시간 동안 150℃에서 탈기되었다.

[0082] **2.1 분말 XRD 분석**

[0083] 상기 탄소-혼입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 분말 XRD 패턴은 무-탄소 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체(NiO-NiFe₂O₄-1, NiO-NiFe₂O₄-2, 및 NiO-NiFe₂O₄-3), 상기 Ni-Fe-LDH 전구체, 및 NiO와 NiFe₂O₄ 대조군의 분말 XRD 패턴과 함께, 도 1에 도시되어있다. 도 1에서, 삼각형, 원형 및 사각형 기호는 각각, Ni-Fe-LDH, NiO, 및 NiFe₂O₄상의 브래그 회절(Bragg reflections)을 나타낸다. 종래 Ni-Fe-LDH는 일련의 잘 발달된 브래그 회절을 나타내며, 이는 사방육면체 구조를 갖는 육방정계 층상 LDH 구조를 잘 반영할 수 있다. 상기 다른 NiO 및 NiFe₂O₄ 대조군은 각각, 암염(rocksalt) 및 입방 스피넬 구조의 전형적인 브래그 회절을 나타낸다. 5 분의 짧은 소성 시간에도 불구하고, 상기 본원의 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 상기 LDH 전구체의 XRD 피크 없이 NiO 및 NiFe₂O₄의 넓지만 뚜렷한 XRD 피크를 나타내며, 이는 혼합 금속 산화물로의 LDH의 완전한 상 전이를 강조한다. 반대로, 상기 LDH 상의 넓은 브래그 회절은 5 분 동안 300℃에서 공기 중 소성된 상기 NiO-NiFe₂O₄-1 나노복합체에 대하여 여전히 식별이 가능하였으며, 이는 대기 환경에서 NiO와 NiFe₂O₄의 상기 혼합 금속 산화물로의 상기 LDH 격자의 불완전한 전이를 나타낸다. 이러한 발견은 상기 C₂H₂ 분위기가 LDH에서 혼합 금속 산화물로의 빠른 상 전이에 있어 중요한 역할을 한다는 것을 분명하게 설명한다.

[0084] 3 시간으로 소성 시간을 연장한 것은 상기 NiO-NiFe₂O₄-2 나노복합체에 대한 NiO와 NiFe₂O₄상의 XRD 피크의 출현을 이끌어내며, 이는 3 시간 이상으로 연장된 소성이 대기 환경에서 300℃에서 Ni-Fe-LDH의 NiO 및 NiFe₂O₄로의 상 전이를 완료하기 위해 요구된다는 것을 나타낸다. 500℃로의 가열 온도의 상승은 상기 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체에 대한 NiO와 NiFe₂O₄상의 XRD 피크의 향상과 선명화를 유도하며, 이는 이러한 금속 산화물 상의 입자 크기의 확대 및 결정성의 향상을 반영한다.

[0086] **2-2. FE-SEM, TEM, EDS 및 TGA 분석**

[0087] 상기 소성 과정에 따른 상기 Ni-Fe-LDH 전구체의 형태학적 진화는 FE-SEM으로 조사되었으며, 도 2에 나타냈다. 상기와 같이 제조된 Ni-Fe-LDH는 수 μm 의 1 차 입자 크기를 갖는 층상 플레이트 형상 결정을 나타낸다. 상기

NiO-NiFe₂O₄-2 및 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체 뿐만 아니라 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 또한 작은 결정의 응집으로의 형태학적 변화를 나타내며, 이는 LDH에서 혼합 금속 산화물 나노복합체로의 상 전이를 입증한다. 상기 열처리에 따른 이러한 형태학적 변화는 NiO-NiFe₂O₄-1 나노복합체에 대하여 덜 명백하며, 이는 상기 LDH 전구체의 불완전한 상 전이를 반영한다.

[0088] 본원의 나노복합체의 TEM 이미지는 도 3에 도시되어 있다. NiO-NiFe₂O₄-1를 제외한 모든 나노복합체는 일반적으로 구형 나노입자의 응집의 형성을 나타낸다. 300℃에서 소성된 상기 나노복합체에서 NiO 및 NiFe₂O₄ 나노입자는 5 내지 10 nm의 평균적인 입자 크기를 가지며, 이는 XRD 및 FE-SEM의 결과와 일치한다. 500℃로 가열 온도를 증가시킴에 따라, 상기 혼합 금속 산화물의 입자 크기는 5 내지 10 nm에서 10 내지 20 nm로 증가하며, 이는 상승된 온도에서 나노입자의 확대를 입증한다. 이러한 결과는 분말 XRD 결과(도 1)와 잘 일치한다.

[0089] C-NiO-NiFe₂O₄ 및 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 균일한 형성은 EDS-원소 맵핑 분석에 의해 입증되었다. 도 4로부터 명확하게 알 수 있는 바와 같이, Ni 및 Fe의 금속 성분 원소 둘다는 본원 물질의 전체 영역에서 균일하게 존재하며, 이는 2 종류의 금속 산화물의 나노스케일 혼합을 확인한다. 상기 EDS 분석에 따르면, 본원 나노복합체의 Ni/Fe의 비율은 1.67인 것으로 결정되었으며, NiO:NiFe₂O₄=2.34:1의 상대적인 농도와 일치하였다. C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 탄소 함량은 TGA에 의해 계산되었다. NiO-NiFe₂O₄-1 나노복합체가 OH- 기로부터 H₂O의 발진 및 사이에 삽입된 CO₃²⁻ 종으로부터 CO₂의 발전에 상응하는 ~100℃ 및 ~350℃의 온도에서 현저한 질량 손실을 나타내는 반면, 상기 탄소-함유 나노복합체는 ~300℃에서 추가적인 별개의 중량 손실을 나타내며, 이는 혼입된 탄소 종의 산화로서 지정된다. 이러한 질량 손실로부터, 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 탄소 함량은 ~10%인 것으로 계산되었다.

[0091] 2-3. 마이크로-라만 스펙트럼 분석

[0092] 본원의 나노복합체에서 금속 산화물 성분과 혼입된 탄소 종의 화학 결합 성질은 마이크로-라만 분광기로 조사되었다. 도 5는 C-NiO-NiFe₂O₄ 및 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 마이크로-라만 스펙트럼 및 상기 Ni-Fe-LDH 전구체, NiO, 및 NiFe₂O₄의 대조군 스펙트럼을 나타낸다. 상기 탄소-혼입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 ~1330 및 ~1600 cm⁻¹에서 2 개의 강한 라만 피크를 나타내며, 이는 탄소 종의 D 및 G 진동 밴드로 지정된다. 이러한 피크들의 관찰은 상기 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체에서 탄소 종의 혼입에 대한 강력한 증거를 제공한다. 이러한 탄소-관련 특징들은 다른 무-탄소 물질의 라만 스펙트럼에는 존재하지 않는다. 산소 및 금속 성분의 진동이 나타나는 저파수 영역에서, 상기 Ni-Fe-LDH 전구체는 각각, 층간 카보네이트 이온의 대칭적인 Ni-OH 스트레칭 모드, Ni-O 스트레칭 모드의 진동, 대칭적인 Fe-O 스트레칭, 및 대칭적인 스트레칭에 해당하는 ~460, ~520, ~700, 및 ~1040 cm⁻¹에서 LDH 격자의 여러 포논 선을 나타낸다. 매우 넓은 스펙트럼 특징이 NiO 대조군에 대해 530 cm⁻¹에서 관찰된 반면, 상기 NiFe₂O₄ 대조군은 입방 스피넬 상의 4 개의 라만-활성화 A_{1g}-E_g-2T_{2g} 모드에 해당하는 ~300, ~490, ~580, 및 ~700 cm⁻¹에서 몇몇의 피크를 나타낸다.

[0093] 5 분의 짧은 소성 시간에도 불구하고, C₂H₂ 흐름에서 제조된 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 NiO와 NiFe₂O₄상의 전형적인 포논 선을 나타내며, 이는 이러한 2 종류 금속 산화물로의 Ni-Fe-LDH의 완전한 상 전이를 입증한다. 대기 환경에서 소성된 상기 무-탄소 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체 중에서, 3 시간 동안 500℃에서 가열된 상기 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체만이 저파수 영역에서 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체와 유사한 라만 스펙트럼을 나타낸다. 반대로, 다른 NiO-NiFe₂O₄-1 및 NiO-NiFe₂O₄-2 나노복합체의 라만 스펙트럼은 C-NiO-NiFe₂O₄의 스펙트럼과는 현저하게 다르지만 상기 종래의 Ni-Fe-LDH의 스펙트럼과는 다소 유사하였으며, 이는 상기 LDH 전구체의 불완전한 상 전이를 반영한다. 이러한 결과는 C₂H₂ 분위기의 적용이 낮은 가열 온도 및 짧은 소성 시간에도 불구하고 상기 Ni-Fe-LDH 전구체로부터 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 생성을 촉진하는데 매우 효과가 있다는 것을 입증한다.

[0095] 2-4. XANES 분석

[0096] 본원의 나노복합체에서 니켈 및 철 이온의 산화 상태와 및 국소 원자 배열은 Fe K-엣지 및 Ni K-엣지 XANES 분석을 이용하여 조사되었다. 도 6의 상부 패널은 상기와 같이 제조된 Ni-Fe-LDH의 2 차 도함수 및 그들의 소성

된 나노복합체의 Fe K-엣지 스플라인 XANES 스펙트럼을 나타내며, NiFe_2O_4 , FeO , 및 Fe_2O_3 대조군의 스펙트럼과 비교되었다. 상기 Ni-Fe-LDH 전구체는 NiFe_2O_4 및 Fe_2O_3 대조군의 엣지-포지션(edge-position)과 유사한 엣지-포지션을 나타내며, 이는 이러한 물질에서 Fe^{3+} 의 3가 산화 상태를 나타낸다. 소성된 상기 모든 나노복합체들은 상기 Ni-Fe-LDH 전구체의 원래의 엣지 에너지를 유지하며, 이는 C_2H_2 흐름과 함께 또는 C_2H_2 흐름 없이 열처리함에 따라 3가 Fe^{3+} 산화 상태를 유지함을 강조하는 것이다. 프리-엣지(pre-edge) 영역에서, 쌍극자-금지(dipole-forbidden) $1s \rightarrow 3d$ 전이에 해당하는 약한 피크 P만이 FeO 및 Fe_2O_3 대조군에 대해 나타난다. 이러한 프리-엣지 피크의 스펙트럼 중량이 규칙적인 정팔면체 대칭성으로부터 구조적 왜곡을 민감하게 반영하기 때문에, 이러한 관찰은 상기 FeO 및 Fe_2O_3 대조군에서 철 이온이 팔면체 대칭성에서 안정화된다는 것을 강하게 나타낸다. 마찬가지로 상기 Ni-Fe-LDH 전구체 물질이 매우 약한 프리-엣지 피크 P를 나타내며, Fe 이온의 팔면체 대칭성을 입증한다. 2차 도함수로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 NiFe_2O_4 대조군은 상기 FeO 및 Fe_2O_3 대조군이 나타내는 프리-엣지 피크 P보다 다소 강한 프리-엣지 피크 P를 나타내며, 이는 NiFe_2O_4 의 역-스피넬 구조의 사면체 및 팔면체 위치에서 Fe 이온의 안정화를 나타내는 것이다. 마찬가지로, 상기 C-NiO- NiFe_2O_4 나노복합체는 강한 프리-엣지 피크 P를 나타내며, 상기 나노복합체 피크의 세기는 NiFe_2O_4 의 세기와 필적하며, 이는 사면체 Fe 종의 생성 및 NiFe_2O_4 상의 형성을 강하게 제안하는 것이다. 대기 환경에서 소성된 상기 NiO- NiFe_2O_4 나노복합체의 경우에는, 이러한 프리-엣지 피크 P가 가열 온도 및 시간의 증가에 따라 강해지며, 이는 NiFe_2O_4 상의 형성이 촉진된다는 것을 반영한다.

[0097] 메인-엣지 영역에서, 쌍극자-유도된(dipole-allowed) $1s \rightarrow 4p$ 전이와 관련된 여러가지 특징을 나타내는 피크 A, B, 및 C를 확인할 수 있다. 상기 2차 도함수에서 나타낸 바와 같이, 상기 C-NiO- NiFe_2O_4 나노복합체의 스펙트럼 특징은 상기 NiFe_2O_4 대조군의 스펙트럼 특징과 거의 유사하였으나 상기 종래의 Ni-Fe-LDH의 스펙트럼 특징과는 꽤 상이하였으며, 이는 C_2H_2 분위기에서 Ni-Fe-LDH의 완전한 상 전이를 입증한다. 대기 환경에서 소성된 상기 NiO- NiFe_2O_4 나노복합체의 경우에는, 이러한 스펙트럼 형상은 가열 온도와 시간의 증가에 따라 상기 NiFe_2O_4 의 스펙트럼 형상과 유사하게 된다. 즉, 상당한 스펙트럼 유사성이 상기 NiO- NiFe_2O_4 -3 나노복합체 및 NiFe_2O_4 사이에서 식별 가능한 반면, 상기 NiO- NiFe_2O_4 -1 물질은 상기 종래의 Ni-Fe-LDH의 스펙트럼 특징과 다소 밀접한 스펙트럼 특징을 나타낸다. 이러한 결과는 상승된 온도에서 연장된 열처리의 적용이 대기 환경에서 상기 Ni-Fe-LDH에서 스피넬 NiFe_2O_4 상으로 완전한 상 전이를 유도하기 위해 요구됨을 확인시켰다.

[0098] 상기와 같이 제조된 Ni-Fe-LDH와 그들의 소성된 나노복합체의 Ni K-엣지 XANES 스펙트럼 및 그들의 2차 도함수는 도 6의 하부 패널에 도시되어 있으며, NiFe_2O_4 및 NiO의 대조군 스펙트럼과 비교되었다. 상기 Ni-Fe-LDH 전구체뿐만 아니라 상기 본원의 모든 나노복합체의 엣지 에너지는 상기 NiO 대조군의 엣지 에너지와 거의 동일하며, 이는 이러한 화합물들의 2가 Ni^{2+} 산화 상태를 입증한다. 상기 프리-엣지 영역에서, 본원의 모든 나노복합체와 상기 Ni-Fe-LDH 전구체는 $1s$ 코어에서 채워지지 않은 $3d$ 레벨로 쌍극자-금지 전이(dipole-forbidden transition)와 관련된 약한 피크 P를 대부분 나타낸다. 이러한 물질들의 약한 세기는 Ni 이온의 팔면체 국소 대칭성을 명확하게 설명한다. 연구 중인 모든 물질들은 쌍극자-유도된 $1s \rightarrow 4p$ 전이에 대응하는 몇몇의 메인-엣지 피크 A, B, 및 C를 나타낸다. 상기 2차 도함수로부터 명확하게 알 수 있는 바와 같이, 상기 C-NiO- NiFe_2O_4 나노복합체의 스펙트럼 특징은 NiO와 NiFe_2O_4 상의 스펙트럼 특징의 총체와 거의 동일하며, 상기 Ni-Fe-LDH에서 NiO- NiFe_2O_4 의 혼합 금속 산화물로의 상 전이를 강조한다. 상기 NiO- NiFe_2O_4 -1 나노복합체가 상기 Ni-Fe-LDH 전구체의 스펙트럼 형상과 거의 동일하였으나, 가열 온도 및 시간의 증가는 NiO와 NiFe_2O_4 의 병합된 스펙트럼 특징과 유사해지도록 하였으며, 이는 상승된 온도에서 증가된 열처리를 통한 혼합 NiO- NiFe_2O_4 나노복합체로의 상 전이를 입증하는 것이다.

[0100] 2-5. N_2 흡-탈착 등온선의 측정

[0101] 본원의 모든 나노복합체의 N_2 흡-탈착 등온선은 도 7의 (a)에 도시되어있다. 300°C 의 낮은 온도에서 제조된 상

기 C-NiO-NiFe₂O₄, NiO-NiFe₂O₄-1, 및 NiO-NiFe₂O₄-2 나노복합체는 0.1 미만(<0.1)의 낮은 pp_0^{-1} 영역에서 N₂ 분자의 상당량을 흡착할 수 있으며, 이는 이러한 물질에서 마이크로기공의 존재를 반영한다. 500℃에서 소성된 상기 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체는 낮은 압력 영역에서 적은 흡착을 나타내며, 이는 가열 온도를 증가함에 따라 마이크로기공의 감소된 농도를 제시한다. 0.4 초과(>0.4)의 pp_0^{-1} 높은 압력 영역에서, 뚜렷한 이력 현상(hysteresis)이 상기 C-NiO-NiFe₂O₄, NiO-NiFe₂O₄-1, 및 NiO-NiFe₂O₄-2의 나노복합체에 대해 나타났으며, 이는 이러한 물질에서 메조기공의 존재를 나타내는 것이다. 본원 나노복합체들의 관찰된 등온선 경향은 IUPAC 분류에서 등온선의 BDDT 타입 I 및 IV 형 및 H2-타입 이력 현상 루프로서 분류되며, 이는 매우 넓은 본체 및 좁고 짧은 목 부분을 갖는 열린 슬릿형 모세관의 발생을 반영하는 것이다. 500℃로 가열 온도의 증가로 인해 H1-타입 이력 현상 루프를 갖는 높은 압력 영역으로 이력 현상의 발생을 대체하며, 이는 구형 나노입자들의 응집체를 나타낸다. 이러한 결과는 상기 소성된 나노복합체의 기공 구조의 조절에서 가열 온도의 중요성을 명확하게 설명한다. 상기 본원 나노복합체들의 표면적은 브루нау어-에메트-텔러(Brunauer Emmett-Teller, BET) 식에 기초하여 계산되었다. 상기 C-NiO-NiFe₂O₄, NiO-NiFe₂O₄-1, 및 NiO-NiFe₂O₄-2 나노복합체는 각각, 162, 172, 및 136 $m^2 g^{-1}$ 의 확장된 표면적을 가졌으며, 이는 더 높은 온도에서 제조된 상기 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체의 표면적(53 $m^2 g^{-1}$)보다 더 컸다. 이러한 결과는 나노결정질 금속 산화물의 안정화를 통해 상기 나노복합체의 기공율을 최대화하는 것에 있어 소성 온도의 감소가 유리하다는 것을 강조한다.

[0102] 본원 나노복합체들의 마이크로기공의 크기 분포는 MP 법을 이용하여 분석되었다. 큰 미세기공율(microporosity)을 갖는 ~1-2 nm의 마이크로기공 수력 반경(hydraulic radii)은 300℃에서 소성된 C-NiO-NiFe₂O₄, NiO-NiFe₂O₄-1, 및 NiO-NiFe₂O₄-2 나노복합체에 대해 관찰되었으며, 이를 도 7의 (b)에 나타내었다. 반대로, 500℃에서 소성된 상기 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체에 대해 뚜렷한 마이크로기공은 발견되지 않았으며, 증가된 온도에서의 소성 동안 마이크로기공이 상당히 붕괴되었음을 나타낸다. 또한, 메조기공의 크기 분포 곡선이 바렛-조이너-하렌다(Barrett-Joyner-Halenda, BJH) 법에 기초하여 계산되었다. 도 7의 (c)로부터 명확하게 알 수 있는 바와 같이, 상기 C-NiO-NiFe₂O₄, NiO-NiFe₂O₄-1, 및 NiO-NiFe₂O₄-2 나노복합체는 ~3-5 nm의 크기를 갖는 메조기공을 주로 보유한다. 500℃로의 가열 온도의 증가는 상기 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체에 대한 메조기공의 상당한 증대를 야기한다. 이러한 결과는 가열 시간 및 온도의 증가는 메조기공을 더욱 크게 만든다는 것을 명확히 설명하며, 메조기공의 크기 및 분포에서 가열 조건의 두드러진 효과를 강조한다. 연구 중인 상기 소성된 나노복합체들 중에서, 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 좁은 분포를 갖는 가장 작은 크기의 마이크로기공 및 메조기공을 보유하며, 이는 안정화된 작은 크기의 기공의 안정화에서 C₂H₂분위기의 유용성을 강조한다.

[0104] 실시예 3. 전기화학적 측정

[0105] 수득된 나노복합체의 음극 성능은 정전류 충-방전 사이클을 수행함으로써 조사되었다. 상기 전기화학적 사이클링 테스트는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC) : 디에틸렌카보네이트(diethylcarbonate, DEC)(50:50 v-v) - 활성화 물질 중 버튼-타입 반전지(half-cell)로 수행되었다. 상기 복합체 전극의 제조를 위해, 상기 활성 물질(70%)이 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP) 중 Super P(20%) 및 PVDF(10%)에 충분히 혼합되었다. 수득된 슬러리는 닥터-블레이드 법으로 Cu-포일 상에 증착되었으며 12 시간 동안 100℃에서 건조되었다. 수득된 복합체 전극은 롤-프레스되었으며 디스크로 커팅되었다. 리튬 상대 전극 및 복합체 전극은 Ar-충진된 글러브 박스에서 2016 코인-타입 전지로 조립되었다. 모든 전기화학적 실험들은 100 mAg⁻¹의 0.01-3.0 V의 전압 범위에서 WonA Tech 멀티채널 전지 사이클러(multichannel battery cycler)로 정전류 모드에서 수행되었다. 상기 전기화학적 사이클링에 따른 상기 본원 나노복합체의 전하-이동 특성의 변화는 0.01-10⁵ Hz의 주파수 범위에서 IVIUM 임피던스 분석기를 이용하여 전기화학적 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 분석을 수행함으로써 조사되었다.

[0107] 3-1. 전기화학적 분석

[0108] 상기 탄소-혼입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체 및 상기 무-탄소 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 리튬-이온 전지를 위한 음극 활물질로서 적용되었다. 100 mAg⁻¹에서 0.01 내지 3.0 V의 범위에서 기록된 상기 모든 나노복합체들의 전위 프로파일은 도 8에 플롯되어있다. 충-방전 전위 프로파일의 유사한 형상이 본원의 모든 나노복합체에 대해 발

생하였으며, 이는 이러한 물질들의 전극 활성이 NiO와 NiFe₂O₄의 전기화학적 활성 요소로부터 대부분 기인된다는 것을 강하게 나타낸다. 첫 번째 방전 사이클에서, 본원의 모든 물질들은 Ni/Fe 원소로의 Ni²⁺/Fe³⁺ 이온의 환원에 대응하는 ~0.8 V의 안정기(plateau) 및 Li₂O의 형성의 수반을 나타내며, 이는 전해질의 분해와 관련된다. 상기 첫 번째 사이클 이후, 심각한 정전용량 손실이 본원의 모든 나노복합체에 대해 발생하며, 이는 상기 전해질의 비가역적인 분해 및 고체 전해질 계면(SEI) 층의 형성에 기인한다.

[0109] NiO(718 mAhg⁻¹) 및 NiFe₂O₄(915 mAhg⁻¹)의 이론적인 정전용량, 및 본원 나노복합체에서 NiO 및 NiFe₂O₄상의 상대적인 집단(2.34:1)에 기초하여, 이러한 물질의 이론적인 정전용량은 (NiO)_{0.7}(NiFe₂O₄)_{0.3}의 화학식에 대하여 777 mAhg⁻¹인 것으로 계산되며, 이는 하기 전기화학적 반응에 따라 NiO 성분에 대한 1.4Li⁺ 이온 및 상기 NiFe₂O₄성분에 대한 2.4Li⁺ 이온의 비가역적인 흡수-제거로부터 기인된다.

[0110]
$$\text{NiO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{Li}_2\text{O} \quad (1)$$

[0111]
$$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{Fe} + 4\text{Li}_2\text{O} \quad (2)$$

[0112] 30 사이클 이후, 상기 탄소-혼입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 상기 다른 나노복합체(NiO-NiFe₂O₄-1, NiO-NiFe₂O₄-2, 및 NiO-NiFe₂O₄-3에 대하여 각각, 308, 203, 및 150 mAhg⁻¹)의 방전 용량보다 더 큰, 733 mAhg⁻¹의 큰 방전 용량을 유지하며, 이는 탄소-혼입 나노복합체의 뛰어난 전극 성능을 강조한다. 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 수득된 정전용량(733 mAhg⁻¹)은 777 mAhg⁻¹의 이론 값에 매우 근접하며, 이는 소성된 상기 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 전극 활성을 최적화하는 데에 C₂H₂ 처리의 유용성을 명확히 설명한다.

[0113] 도 9의 (a)는 100 mAg⁻¹의 전류 밀도에서 본원의 모든 나노복합체의 사이클링 성능을 나타낸다. 상기 무-탄소 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체 중에서, 300℃에서 제조된 상기 물질들은 500℃에서 제조된 물질의 전극 성능보다 더 나은 전극 성능을 나타낸다. 이러한 결과는 중간 온도에서 소성에 의해 더 작은 입자 크기를 갖는 상기 나노결정질 성질이 상기 수득된 나노복합체의 전극 성능에 있어 Li 이온 이동에 대해 짧은 확산 경로를 제공할 수 있다는 것을 강조한다. 나노복합체의 전극 성능에서 가열 온도의 상승 효과는 또한 3 시간 동안 700℃ 및 900℃의 높은 온도에서 추가적인 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체를 제조함에 따라 조사되었다. 상기 소성된 나노복합체 둘다 상기 NiO-NiFe₂O₄-3 나노복합체의 전극 성능보다 더 열악한 전극 성능을 나타내며, 이는 소성된 나노복합체의 전극 활성에서 높은 가열 온도의 해로운 효과를 입증한다. 도 9의 (b)에 나타낸 바와 같이, 상기 모든 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체들은 대부분 심각한 정전용량 상실을 겪는다. 이러한 현상은 금속 산화물의 낮은 전기 전도도에 기인하며, NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 표면에 불량한 Li⁺ 확산을 유도한다. 이러한 무-탄소 나노복합체들과 비교하여, 상기 탄소-혼입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체들은 더 높은 방전 용량과 더 나은 사이클 성능을 나타낸다. 상기 혼합 금속 산화물 나노복합체로의 높은 전도성 탄소의 혼입은 활성 물질의 전기 전도도를 효과적으로 향상시킬 수 있으며, 상기 전기화학적 충-방전 과정 동안 금속 산화물의 표면으로 Li⁺ 이온 이동의 향상 및 안정성의 증가를 야기한다. C₂H₂ 흐름 하에 짧은 소성에 따른 최적화된 기공 구조를 갖는 나노결정질 금속 산화물의 형성은 상기 다른 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체에 대해 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 관찰된 뛰어난 전극 성능의 원인이 된다.

[0114] 전극 성능에서 C₂H₂ 흐름 하에서 소성의 유익한 효과는 높은 전류 밀도 조건에서 더 뚜렷하다. 도 9의 (b)에 도시된 바와 같이, 상기 탄소-혼입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 상기 무-탄소 나노복합체와 비교하여 더 나은 속도 특성을 나타낸다. 1600 mAgg⁻¹의 높은 전류 밀도에서, 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 ~500 mAhg⁻¹의 큰 방전 용량을 제공하며, 이는 상기 NiO-NiFe₂O₄-2 나노복합체의 방전 용량(~150 mAhg⁻¹)보다 더 크다. 또한, ~750 mAhg⁻¹의 정전용량은 속도가 초기 100 mAhg⁻¹로 복원된 이후 완전하게 회복되며, 매우 좋은 가역성

(reversibility)을 나타낸다. 본원의 실험 결과는 상기 소성된 나노복합체의 전극 성능의 최적화에 있어 C_2H_2 분위기의 장점에 대한 강력한 증거를 제공한다.

[0116] 3-2. EIS 분석

[0117] 전기화학적 사이클링 동안 본원의 C-NiO-NiFe₂O₄ 및 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 전하 이동 경향은 EIS 분석으로 조사되었다. 도 10에 플롯된 바와 같이, 증장파수 범위에서 반원을 나타내는 유사한 나이퀴스트 플롯이 모든 전기화학적-사이클링된 나노복합체들에 대해 나타난다. 증장파수 영역에서 반원의 개시 및 종료 포인트는 각각, 기재와 전극 활성 물질 사이의 전기적 전도, 및 상기 전극-전해질 인터페이스에서 SEI 필름의 조합된 효과와 전하 이동 저항을 반영한다. 실수 축에 대한 고-주파수 절편(intercept)은 C-NiO-NiFe₂O₄, NiO-NiFe₂O₄-1, NiO-NiFe₂O₄-2, 및 NiO-NiFe₂O₄-3에 대하여 각각, 5.8, 37.5, 6.17, 및 78.5 Ω 인 것으로 판단되었다. 상기 탄소-함입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 상기 다른 무-탄소 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 절편보다 더 0에 가까운 절편을 나타내며, 이는 C-NiO-NiFe₂O₄와 기재 사이의 높은 전기 전도도를 나타낸다. 또한 상기 C-NiO-NiFe₂O₄ 물질은 가장 작은 직경의 상기 반원을 나타내며, 본원의 나노복합체들 중에서 가장 낮은 전하-이동 저항을 나타낸다. 이러한 발견은 C_2H_2 분위기를 적용하는 것이 상기 소성된 나노복합체의 전기 전도도를 향상시키고 이러한 물질의 전하-이동 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 명확하게 설명한다. 본원의 무-탄소 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체들 중에서, 500°C에서 소성된 물질은 300°C의 낮은 온도에서 제조된 동족체와 비교하여 더 높은 저항을 나타내며, 이는 상기 소성된 나노복합체의 전기 전도도에 있어 높은 소성 온도의 해로운 효과를 입증한다. 전기 전도도 및 전하-이동의 관측된 순서는 상기 본원의 나노복합체의 상대적인 사이클 성능과 잘 일치한다. 이러한 결과는 전기 전도도 및 전하 이동의 향상이 C_2H_2 흐름 하에서 열처리에 따른 나노복합체의 전극 성능의 최적화에 대해 매우 중요한 책임이 있다는 것을 명확하게 설명한다.

[0118] 탄소-혼입 혼합 금속 산화물 나노복합체의 효율적인 전극 물질을 위한 빠르고, 용이하며, 경제적으로 실현성이 있는 방법이 C_2H_2 분위기 하에 LDH 전구체의 열처리에 의하여 개발될 수 있다. 상기 Ni-Fe-LDH 전구체로 수득된 상기 탄소-혼입 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체는 $\sim 730 \text{ mAhg}^{-1}$ 의 큰 방전 용량을 제공할 수 있으며, 이는 더 긴 반응 시간과 더 높은 온도에서 제조된 무-탄소 NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 방전 용량 보다 더 월등하다. 본원의 나노 결정질 C-NiO-NiFe₂O₄ 나노복합체의 우수한 전극 활성은 탄소의 혼입 및 금속 산화물의 나노결정질 성질의 좋은 유지에 의한 전기 전도도의 증가 및 결정 구조 및 형태의 향상된 안정성의 결과로서 해석될 수 있다. 본원의 연구는 C_2H_2 분위기의 도입이 짧은 반응 시간에서 상기 LDH 전구체를 이용한 효과적인 나노복합체 전극 물질의 탐구에 있어 상당히 효과적이라는 것을 명확하게 설명한다. 전극 촉매, 광촉매, CO₂ 흡착체로서의 상기 LDH 물질의 다양하고 유용한 기능성들을 고려하여, C_2H_2 분위기를 적용한 본원의 합성 전략은 표면 특성 및 전기 전도도의 최적화를 통해 많은 유망한 기능성 물질을 탐구하기 위한 유용하고 경제적인 방법론을 제공할 수 있다. 본원의 현재 프로젝트는 C_2H_2 흐름 하에 상기 LDH 물질의 열처리를 통하여 효과적인 흡착체 및 촉매 물질을 탐구하는 것이다.

[0120] 본원에서, 리튬 이온 전지에 대해 향상된 전극 성능을 갖는 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체를 위한 신속하며 경제적으로 실현 가능한 합성 방법이 C_2H_2 흐름 하에서 금속 층상이중수산화물(layered double hydroxide, LDH) 전구체의 매우 짧은 열처리를 적용함으로써 개발되었다. C_2H_2 분위기를 적용하는 것은 5 분의 매우 짧은 시간 동안 300°C에서 상기 금속 층상이중수산화물 전구체의 소성을 통해 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 신속한 합성을 가능하게 만들었다. 대기 환경(ambient atmosphere)의 경우, 몇 시간 동안 연장된 소성 시간이 금속 층상이중수산화물 전구체로부터 전기화학적으로 활성화된 금속 산화물 나노복합체로의 완전한 상 전이를 유도하기 위해 요구되며, 이는 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 형성을 촉진하는 데에 있어 C_2H_2 분위기의 유용성을 강조한다. 본원의 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체는 대기 환경 하에서 금속 층상이중수산화물 전구체의 연장된 소성에 의하여 제조된, 탄소가 코팅되지 않은 금속 산화물 나노복합체의 방전 용량 및 사이클 성능보다 더 높은 방전 용량과 더 나은 사이클 성능을 가지며, 리튬 이온 전지에 대해 더 나은 음극 성능을 나타낸다. 본원의 상기 탄소-코팅된 금속 산화물 나노복합체의 우수한 전극 활성은 향상된 전기 전도도 및 Li 이온의 짧은 확산 길이에 의해 유도된 전하 이동의 최적화에 기인된다. 본원의 금속

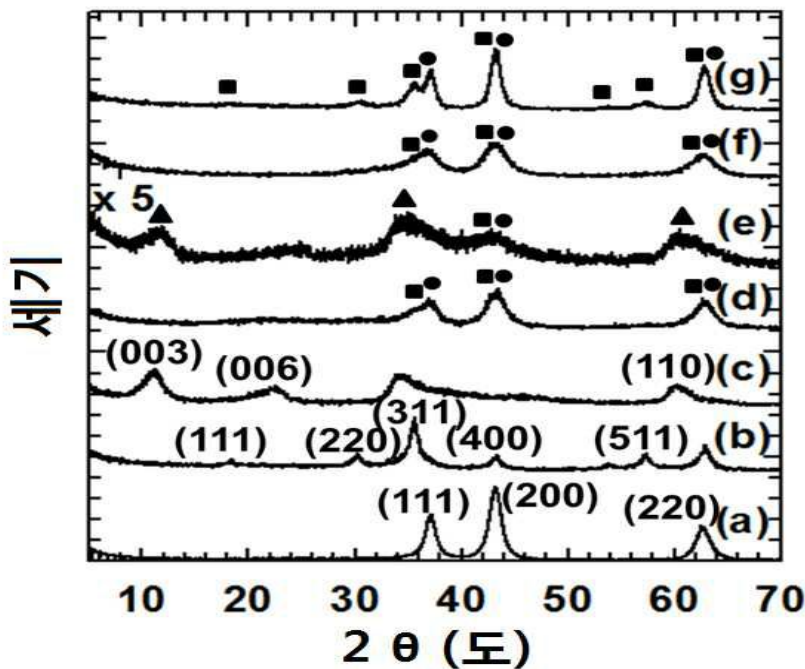
층상이중수산화물 전구체의 C_2H_2 -유도 상 전이는 리튬 이온 전지에 대해 유망한 전극 성능을 갖는 탄소-혼합 금속 산화물 나노복합체를 위한 편리하고, 경제적이며, 확장 가능한 합성 방법을 제공한다.

[0122] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

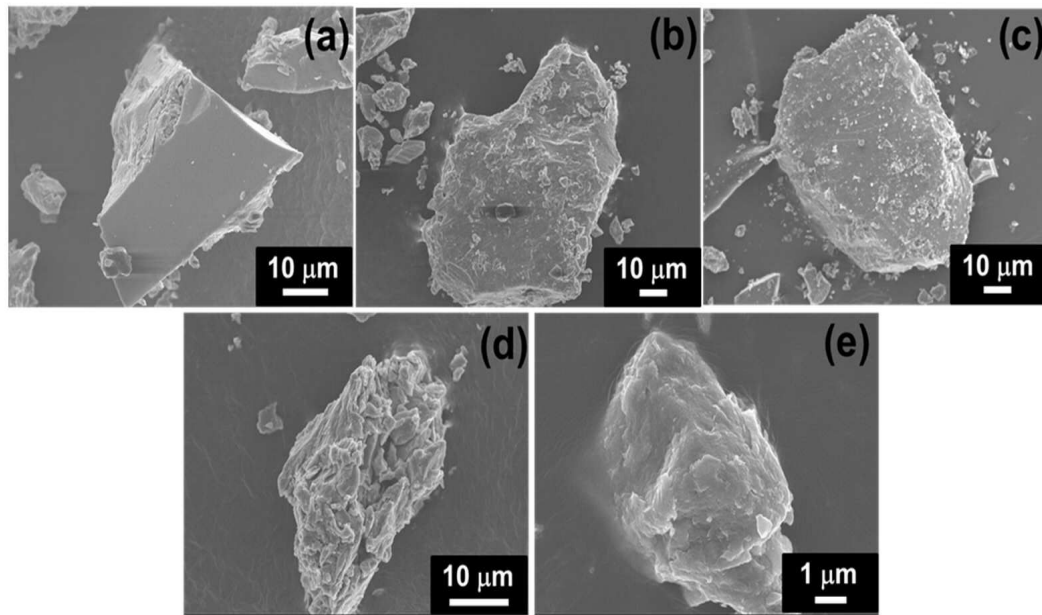
[0123] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

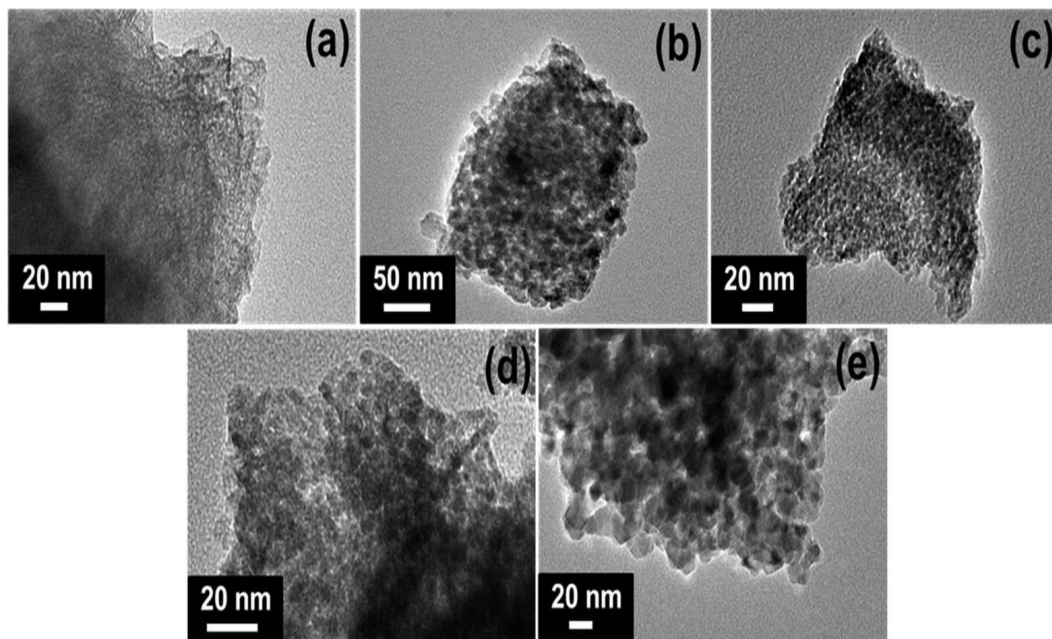
도면1



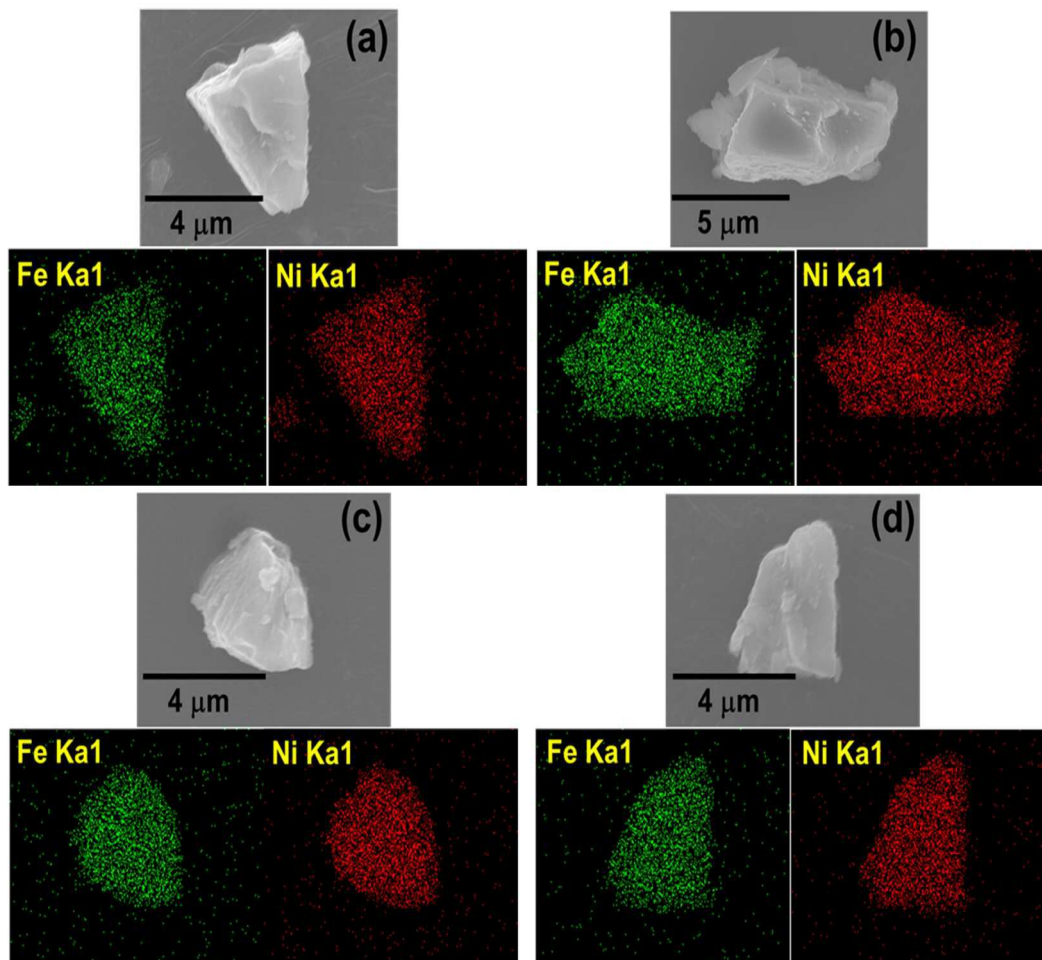
도면2



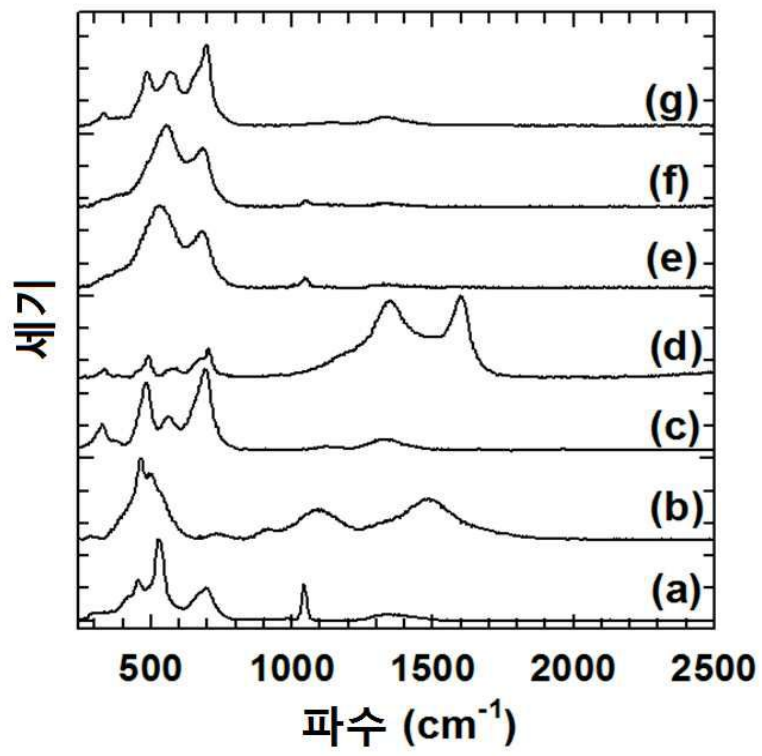
도면3



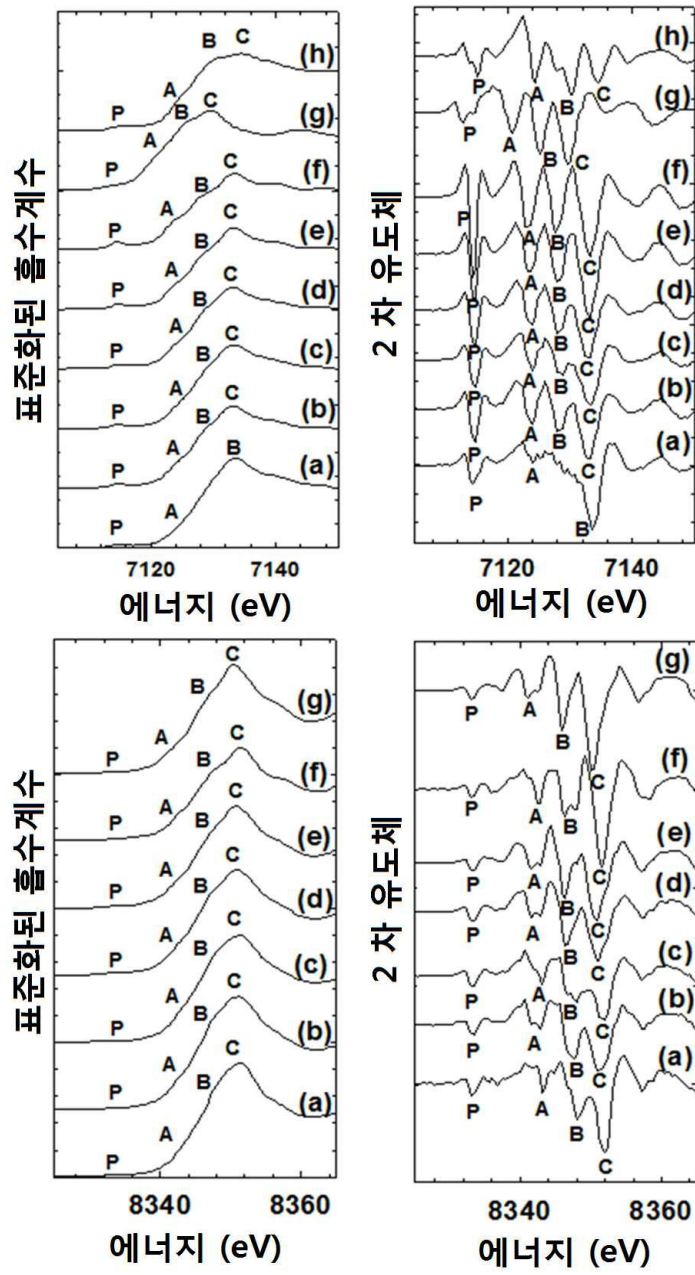
도면4



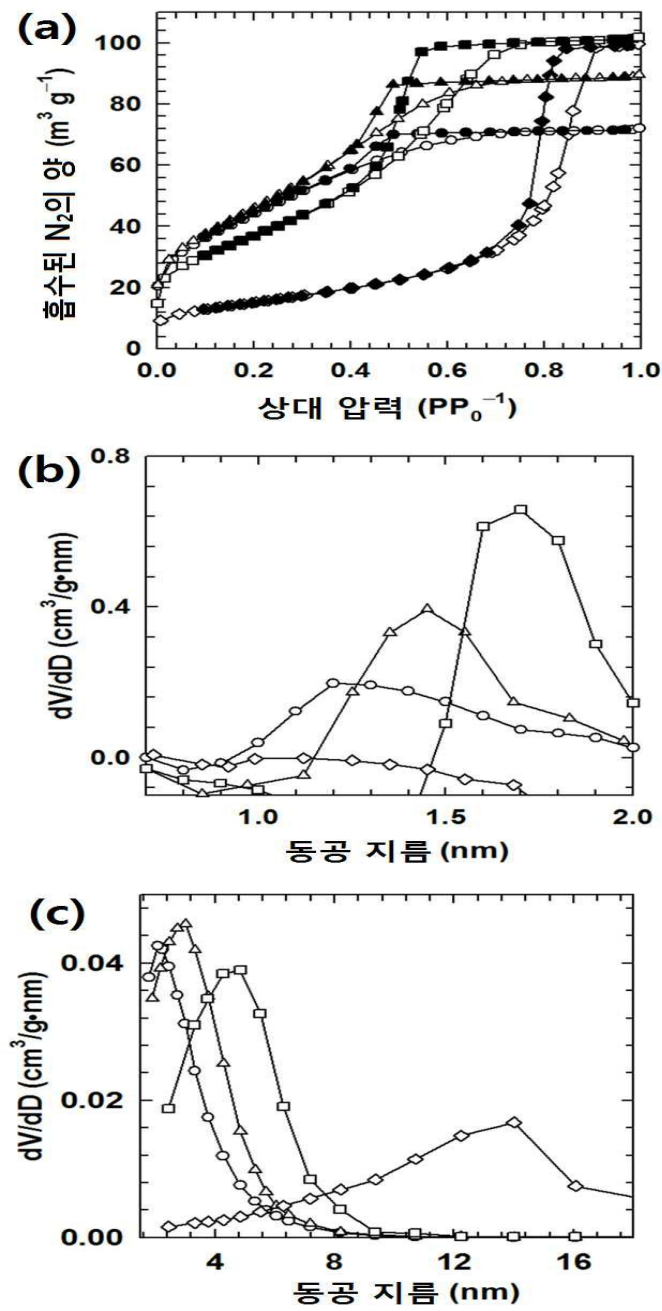
도면5



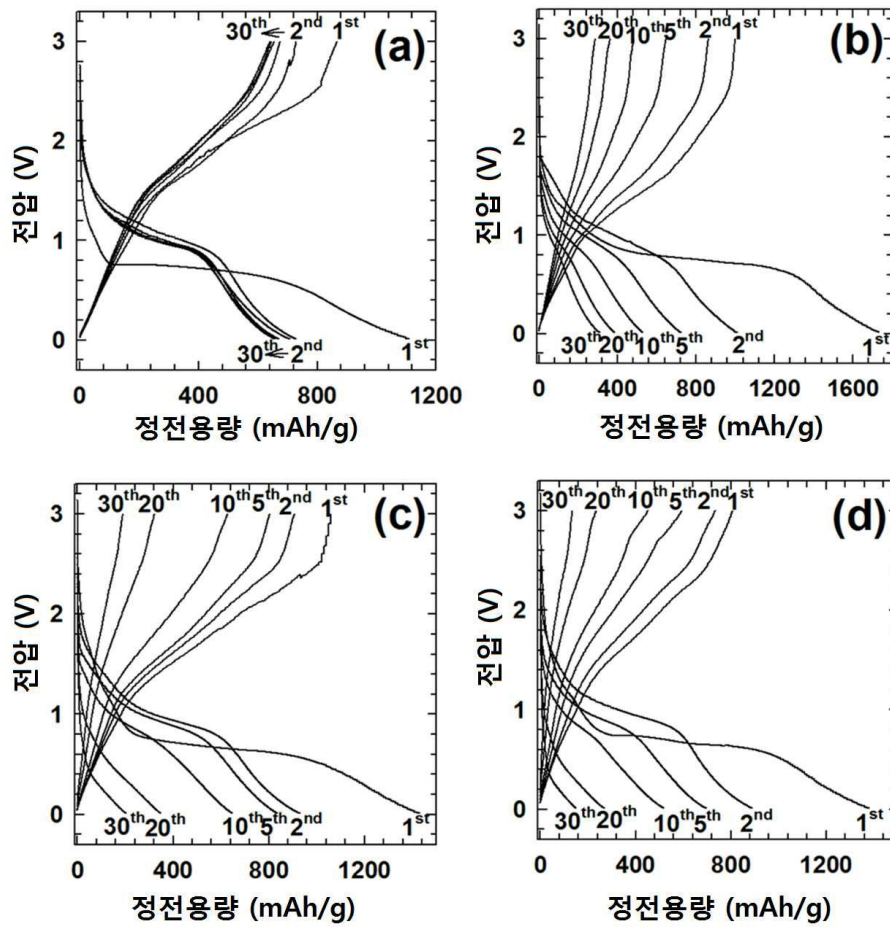
도면6



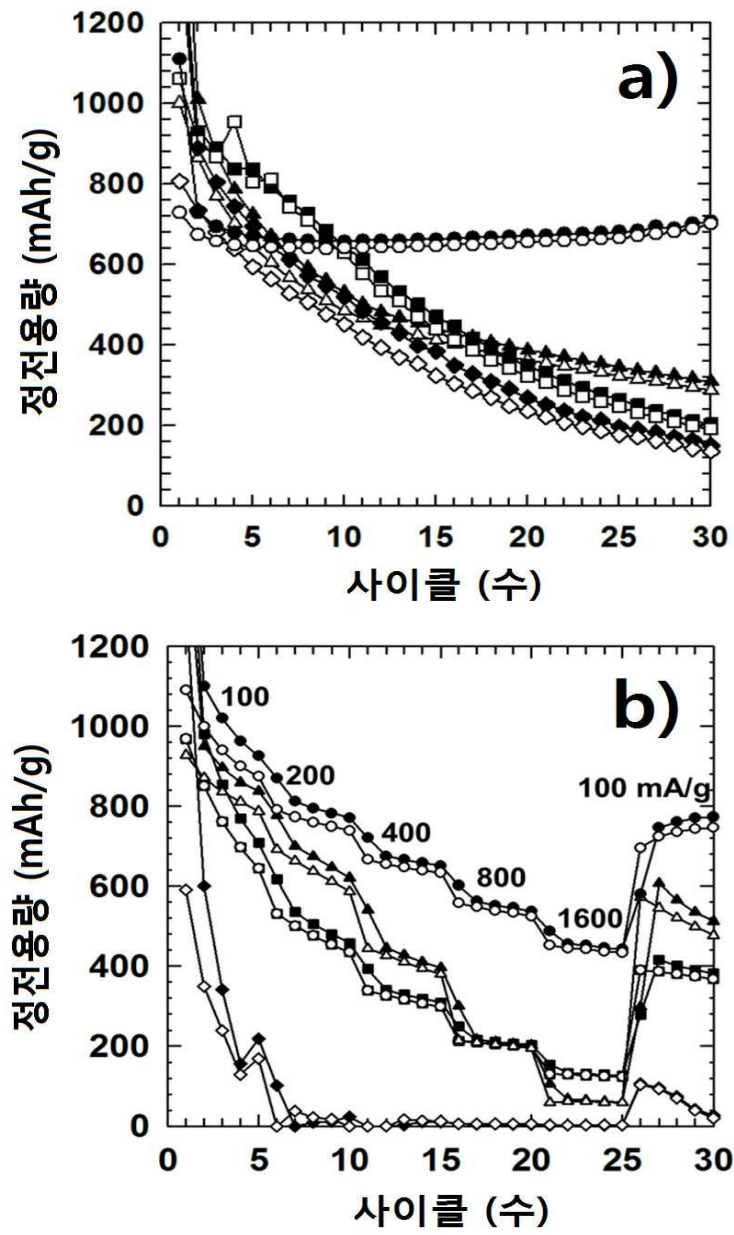
도면7



도면8



도면9



도면10

