



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월19일
(11) 등록번호 10-1400341
(24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0018279
(22) 출원일자 2012년02월23일
심사청구일자 2012년02월23일
(65) 공개번호 10-2013-0097251
(43) 공개일자 2013년09월03일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000195503 A*
KR100818263 B1*
KR1020090015036 A*
KR1020110052595 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
박문정
경북 포항시 남구 지곡로 155, 8동 1001호 (지곡동, 교수아파트)
조규하
부산광역시 사상구 감전동 145-19번지
(74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김민조

(54) 발명의 명칭 **고용량 및 고속 충/방전 특성을 가지는 리튬-고분자 전지를 위한 바인더를 사용하지 않는 게르마늄 나노입자/탄소 복합 음극물질**

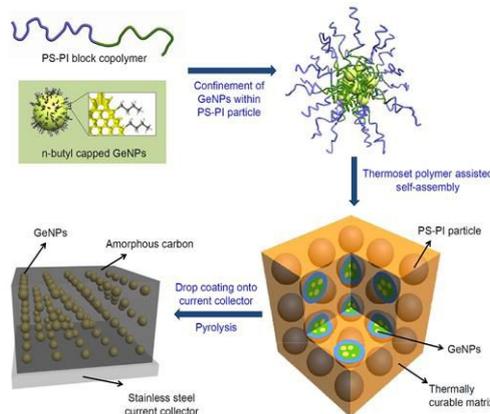
(57) 요약

고용량 및 고속 충/방전 특성을 가지는 리튬-고분자 전지용 음극 활물질 및 이를 이용한 리튬-고분자 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 바인더를 사용하지 않는 게르마늄 나노입자/탄소 복합 음극물질 및 이를 이용한 고용량 및 고속 충/방전 특성을 가지는 리튬-고분자 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬-고분자 2차 전지는 비탄소계 나노 입자를 포함하는 고분자 입자들이 고분자 수지에 분산된 복합체를 탄화시켜 제조된 음극 활물질을 포함한다.

본 발명에 따른 음극 활물질은 바인더가 없이도 비탄소계 나노 입자들을 탄화체에 분산 고정시킬 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

집전체에 게르마늄 나노 입자와 블록 공중합체 및 열경화성 수지를 혼합하여 코팅하고, 이를 경화시켜 탄화시키는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 게르마늄 나노입자는 표면이 유기작용기로 개질된 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 유기 개질기와 친화성이 있는 블록을 포함하는 자기 조립성 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼합은 게르마늄 나노 입자와 블록 공중합체를 혼합하여 게르마늄 나노 입자를 포함하는 블록 공중합체를 제조하는 단계; 및 상기 게르마늄 나노 입자를 포함하는 블록 공중합체와 열경화성 수지를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 게르마늄 나노 입자를 포함하는 블록 공중합체와 열경화성 수지는 20:80~80:20의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 게르마늄 나노 입자는 1-40 nm인 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극 제조 방법.

청구항 8

집전체; 상기 집전체의 표면에 게르마늄 나노 입자들이 분산된 전도성 탄화막이 형성되고, 상기 전도성 탄화막은 게르마늄 나노 입자들이 분산된 열경화성 박막이 탄화된 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제8항에 있어서, 전도성 탄화막은 게르마늄 나노 입자들을 포함하는 블록 공중합체가 열경화성 수지에 분산되어 경화된 박막이 탄화된 것임을 특징으로 하는 2차 전지용 음극.

청구항 12

집전체의 표면에 게르마늄 나노 입자들이 분산된 전도성 탄화막이 형성된 음극, 상기 전도성 탄화막은 게르마늄 나노 입자들이 분산된 열경화성 박막이 탄화; 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬폴리머전지.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 전해질은 PS-PEO 블록 공중합체와 PEO가 혼합된 폴리머를 Li 이온으로 도핑하여 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬폴리머전지.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

게르마늄 나노 입자를 유기 작용기로 개질하는 단계;

개질된 게르마늄 나노 입자를 포함하는 고분자 입자를 제조하는 단계, 여기서 고분자 입자는 유기 작용기와 상용성이 있는 블록 공중합체이며;

상기 고분자 입자를 열경화성 수지와 혼합하여 코팅액을 제조하는 단계;

상기 코팅액을 집전체에 코팅하여 박막을 형성하고, 건조시키는 단계; 및

상기 박막을 경화시켜 탄화시키는 단계

를 포함하는 2차 전지용 음극 제조 방법.

청구항 20

삭제

명세서

기술분야

[0001] 고용량 및 고속 충/방전 특성을 가지는 리튬-고분자 전지용 음극 활물질 및 이를 이용한 리튬-고분자 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 바인더를 사용하지 않는 게르마늄 나노입자/탄소 복합 음극물질 및 이를 이용한 고용량 및 고속 충/방전 특성을 가지는 리튬-고분자 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 에너지 위기에 대한 대중의 관심이 점점 더 늘어나면서 화석연료를 대체할만한 새로운 고효율의 에너지자원에 대한 수요가 증가하고 있다. 이는 이차 전지, 특히 리튬이온전지에 대한 연구 역시 장려하고 있다[1]. 현재 리튬이온전지는 소형 전자제품들에 사용되기 위한 용도로서 널리 연구되어져 왔으나[2,3], 전기가동차나 에너지 저장을 위한 중대형의 목적에 대한 개발은 아직도 많은 개선을 필요로 한다. 리튬이온전지의 성능을 향상시키기 위해서 불연성 전해질[4,5], 높은 전기용량[6], 긴 전지수명[7-10], 그리고 고속 충/방전 능력[11-14]과 같은 특성을 가지는 새로운 물질을 개발하는 것이 집중적으로 연구되고 있다. 이러한 노력의 일환으로 전기용량을 늘리기 위해 탄소(이론적 전기용량 372mAh/g)에 비해 높은 이론적 전기용량을 가지는 새로운 음극물질들이 개발되어왔다 [14-24]. 4족 원소(실리콘, 게르마늄, 주석, 안티모니 등), 특히 실리콘과 게르마늄의 경우 약

4200 mAh/g [21]과 1600 mAh/g [22]이라는 높은 이론적 전기용량을 가지기 때문에 가장 높은 가능성을 지닌 차세대 음극물질로서 각광받고 있다. 실리콘과 게르마늄을 기반으로 한 음극물질은 다양한 방식으로 연구되어 왔는데 [14-20], 그 중에서도 리튬의 전달을 촉진하는 형태로의 디자인 역시 포함되어있다 [25-27]. 실리콘과 게르마늄 모두에 대해 활성물질의 크기를 나노미터 수준으로 줄이는 것이 가역적인 전기용량을 얻을 수 있는 가장 효과적인 방법이라는 것이 이미 밝혀졌으며, 이는 빠른 충전속도[28]와 입체장애의 완화[29]때문이다. 예를 들어, 실리콘 나노와이어에 대해서 느린 충/방전 속도에서 3000mAh/g 이상의 높은 전기용량을 가진다는 것이 보고되었다 [30].

- [0003] 실리콘이 게르마늄에 비해 높은 전기용량을 가진다는 강점에도 불구하고, 리튬이온의 확산속도가 느리다는 사실 때문에 충/방전 속도에 대해 제한적인 발전 가능성을 가진다 [31, 32]. 빠른 충/방전 속도를 견뎌낼 수 있는 특성은 고용량의 리튬이온전지를 개발하는 데에 필수적인 요소이기 때문이다. 그런 면에서 게르마늄은 실리콘에 비해 수백 배 빠른 리튬의 확산계수를 가지고 있으며, 이는 상당한 강점으로서 작용한다 [28]. 게르마늄을 리튬이온전지에 사용하기 위해서 순수한 게르마늄을 사용하거나 [18,19,22], 다른 원소와의 합금을 만드는 방식 [30,33]이 사용되어 왔다. 특히 충/방전이 지속되면서 전극이 기계적 물성을 잃거나 나노크기의 게르마늄이 서로 엉겨 붙는 문제를 해결하기 위해 게르마늄의 표면을 탄소로 뒤덮는 방법이 한가지 대안으로서 떠오르고 있는데, 이는 껍질 역할을 하는 탄소가 충/방전 동안의 부피변화에 대해 완충작용을 하기 때문이다 [18,19]. 그러나, 활성물질을 탄소기반에 균일하게 분산시킬 수 있는 방안이 없어 이에 대한 요구가 계속되고 있다.
- [0004] 본 발명에서 참조 문헌으로 사용되는 문헌들은 다음과 같다.
- [0005] [1] *Advances in Lithium-Ion Batteries* (Eds: W. van Schalkwijk, B. Scrosati), Kluwer Academic/Plenum, Boston **2004**.
- [0006] [2] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature***2008**, 451, 652
- [0007] [3] C.-X. Zu, H. Li, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2614.
- [0008] [4] T. Achiha, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Aoyama, *J. Electrochem. Soc.***2010**, 157, A707.
- [0009] [5] I. Choi, H. Ahn, M. J. Park, *Macromolecules*, **2011**, 44(18), 7327.
- [0010] [6] B. Key, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 503
- [0011] [7] X.-L. Wang, W.-Q. Han, H. Chen, J. Bai, T. A. Tyson, X.-Q. Yu, X.-J. Wang, X.-Q. Yang, *J. Am. Chem. Soc.***2011**, 133, 20692.
- [0012] [8] X.-L. Wu, L.-Y. Jiang, F.-F. Cao, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Adv. Mater.***2009**, 21, 2710.
- [0013] [9] S. W. Lee, N. Yabuuchi, B. M. Gallant, S. Chen, B.-S. Kim, P. T. Hammond, Y. Shao-Horn, *Nat. Nanotech.***2010**, 5, 531.
- [0014] [10] J.-Y. Luo, W.-J. Cui, P. He, Y.-Y. Xia, *Nat. Chem.***2010**, 2, 760.
- [0015] [11] M.-H. Park, Y. Cho, K. Kim, J. Kim, M. Liu, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.***2011**, 50, 9647.
- [0016] [12] J. Popovic, R. Demir-Cakan, J. Tornow, M. Morcrette, D. S. Su, R. Schlogl, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Small***2011**, 7(8), 1127
- [0017] [13] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, H.-M. Cheng, *ACS Nano*,**2011**, 5(7), 5463.
- [0018] [14] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.***2004**, 151, A698.
- [0019] [15] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotech.***2008**, 3, 31.
- [0020] [16] M. H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, *Nano Lett.* **2009**, 9(11), 3844.
- [0021] [17] L. F. Cui, Y. Yang, C. M. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.* **2009**, 9(9), 3370.
- [0022] [18] H. Lee, H. Kim, S. G. Doo, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154(4), A343.

- [0023] [19] M.-H. Seo, M. Park, K. T. Lee, K. Kim, J. Kim, J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 425
- [0024] [20] R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T.-M. Lu, P. N. Kumta, N. Koratkar *Small***2009**, 5(20), 2236
- [0025] [21] S. Cahen, R. Janot, L. Laffont-Dantras, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.***2008**, 155, A512.
- [0026] [22] G. Cui, L. Gu, L. Zhi, N. Kaskhedikar, P. A. van Aken, K. Müllen, J. Maier, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3079
- [0027] [23] G. Derrien, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2336.
- [0028] [24] P. Meduri, C. Pendyala, V. Kumar, G. U. Sumanasekera, M. K. Sunkara, *Nano Lett.* **2009**, 9(2), 612.
- [0029] [25] L. Baggetto, E.J.M. Hensen, P.H.L. Notten, *Electrochimica Acta***2010**, 55, 7074.
- [0030] [26] L. Baggetto, P. H. L. Notten, *J. Electrochem. Soc.***2009**, 156, A169.
- [0031] [27] N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, N. Dudney, S. V. Kalinin, *Nat. Nanotech.***2010**, 5, 749.
- [0032] [28] C. S. Fuller, J. C. Severiens, *Physical Review***1954**, 96, 21
- [0033] [29] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, 6, A194.
- [0034] [30] X. Chen, K. Gerasopoulos, J. Guo, A. Brown, C. Wang, R. Ghodssi, J. N. Culver, *Adv. Funct. Mater.***2011**, 21, 380.
- [0035] [31] I. Lahiri, S.-W. Oh, J. Y. Hwang, S. Cho, Y.-K. Sun, R. Banerjee, W. Choi, *ACS Nano* **2010**, 4, 3440.
- [0036] [32] M.-S. Kim, B. Fang, J. H. Kim, D. Yang, Y. K. Kim, T.-S. Bae, J.-S. Yu, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19362.
- [0037] [33] V. A. Sethuraman, K. Kowolik, V. Srinivasan, *J. Power Sources* **2011**, 196, 393
- [0038] [34] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. J. Pitsikalis, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211.
- [0039] [35] L. Li, K. Matsunaga, J. Zhu, T. Higuchi, H. Yabu, M. Shimomura, H. Jinnai, R. C. Hayward, T. P. Russell, *Macromolecules***2010**, 43, 7807.
- [0040] [36] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2930.
- [0041] [37] Ji, H.-X.; Wu, X.-L.; Fan, L.-Z.; Krien, C.; Fiering, I.; Guo, Y.-G.; Mei, Y.; Schmidt, O. G. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4591.
- [0042] [38] G. Ning, B. Haran, B. N. Popov, *Journal of Power Sources***2003**, 117, 160.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0043] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 탄소기반에 잘 제어된 분포를 가지는 비탄소 입자, 특히 게르마늄 나노 입자를 간편하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [0044] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 탄소로 표면이 뒤덮인 게르마늄 나노 입자가 추가적인 탄소와 바인더에 의해 마구잡이로 엉겨붙는 것을 방지할 수 있도록 바인더를 사용하지 않고서 탄소 기반에 잘 분포된 게르마늄 나노 입자를 제공하는 것이다.
- [0045] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 가역적 전기용량인 $1600 \pm 50 \text{mAh/g}$ 을 가졌으며, 1C, 2C, 5C, 10C의 충/방전 속도로 진행된 실험을 통해 고속 충/방전 능력을 보여주는 새로운 게르마늄 기반의 리튬 폴리머 2차 전지 음극물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0046] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 따른 2차 전지용 음극 제조 방법은 집전체에 비탄소계 나노 입자와 블록 공중합체 및 열경화성 수지를 혼합하여 코팅하고, 이를 경화시켜 탄화시키는 것을 특징으로 한다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 집전체는 도전성 금속으로 이루어지며, 탄화에 견딜 수 있도록 구리나 알루미늄과 같은 금속으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 비탄소계 나노 입자는 실리콘, 게르마늄, 및 안티몬과 같은 입자들이며, 바람직하게는 리튬 이온에 대한 확산 속도가 빠른 게르마늄 입자이거나 게르마늄 입자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 비탄소계 나노 입자는 비탄소계 나노 입자와 블록 공중합체의 상용성을 높일 수 있도록 표면이 유기 작용기로 개질되는 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 개질용 유기 작용기로는 C_nH_m (여기서, 상기 n 및 m은 1 이상의 정수)으로 표시되는 유기기를 들 수 있고, 구체적으로 지방족 유기기, 지환족 유기기 및 방향족 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 작용기를 들 수 있다. 예를 들어, 상기 지방족 유기기는 탄소수 1 내지 30의 지방족 유기기로서, 탄소수 1내지 30의 알킬기, 구체적으로는 탄소수 1 내지 15의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 구체적으로는 탄소수 2 내지 18의 알케닐기; 또는 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 구체적으로는 탄소수 2 내지 18의 알키닐기일 수 있고, 상기 지환족 유기기는 탄소수 3 내지 30의 지환족 유기기로서, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 구체적으로는 탄소수 3 내지 18의 사이클로알킬기; 탄소수 3 내지 30의 사이클로알케닐기, 구체적으로는 탄소수 3 내지 18의 사이클로알케닐기; 또는 탄소수 3 내지 30의 사이클로알키닐기, 구체적으로는 탄소수 5 내지 18의 사이클로알키닐기 일 수 있으며, 상기 방향족 유기기는 탄소수 6 내지 30의 방향족 유기기로서, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 구체적으로는 탄소수 6 내지 18의 아릴기일 수 있다. 상기 유기 작용기의 더욱 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 사이클로 프로필기, 사이클로 부틸기, 사이클로 펜틸기, 사이클로 헥실기 및 페닐기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 작용기를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 비탄소계 물질을 유기 작용기로 개질하는 공정은 당해 분야에 널리 알려진 공정이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하나, 이에 대하여 당업자에게 쉽게 이해될 수 있음은 자명하다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 상기 블록 공중합체는 유기 개질기와 친화성이 있는 블록을 포함하는 자기 조립성 블록 공중합체로 이루어지는 것이 바람직하다. 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 고분자 입자의 내측으로 조립되는 블록이 외측으로 조립되는 블록에 비해 비탄소계 나노 입자에 대해 더 높은 친화성을 가짐으로써, 블록 공중합체의 내부에 비탄소계 나노입자가 위치하게 된다. 발명의 일 실시예에 있어서, 비탄소계 나노 입자의 표면이 부틸기로 개질된 경우, 블록 공중합체는 부틸기와 친화성이 있는 블록, 일 예로 폴리이소프렌 블록을 포함하게 된다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 상기 유기 개질기와 블록 공중합체의 친화성은 용해도 상수의 유사성의 차이로 판단될 수 있으며, 통상 용해도 상수의 차이가 약 $4 \text{ MPa}^{1/2}$ 이하일 경우 친화성 또는 상용성이 있다는 것을 의미한다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 상기 열경화성 수지는, 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 비탄소계 나노 입자가 블록 공중합체에 의해서 탄화과정에서 분산된 상태를 유지할 수 있도록 사용되며, 페놀 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지와 같은 다양한 수지를 사용할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 비탄소계 나노 입자와 블록 공중합체 및 열경화성 수지의 혼합은 비탄소계 나노 입자의 분산성을 높일 수 있도록 비탄소계 나노 입자와 블록공중합체를 혼합하여 비탄소계 나노입자를 포함하는 블록 공중합체를 제조하고, 이를 열경화성 수지와 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비탄소계 나노 입자를 포함하는 블록 공중합체와 열경화성 수지는 20:80~80:20의 범위에서 2차 전지의 충전 용량 또는 제조 환경에 따라서 적절히 조절될 수 있으며, 70:30 정도의 무게 비가 바람직하다. 발명의 실시예에 있어서, 상기 비탄소계 나노 입자와 블록 공중합체 또한 2차 전지의 충전 용량 또는 제조 환경에 따라서 10:90~90:10의 범위로 조절될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 상기 코팅은 비탄소계 나노 입자와 블록 공중합체 및 열경화성 수지의 혼합 용액을 집전체에 코팅하고, 용액을 건조시키는 방식으로 이루어진다. 상기 열경화성 수지의 경화는 혼합, 경화, 코팅, 및 추가 경화 공정을 통해서 이루어질 수 있다. 경화는 통상의 경화 온도에서 가능하며, 60 °C 정도에서 코팅된 한 시간, 코팅 후 3 시간 정도 경화하는 것이 좋다.
- [0057] 본 발명에 있어서, 상기 탄화는 통상의 탄화 공정과 유사하게 800 °C 근방에서 이루어질 수 있으며, 불활성 기

체 분위기 하에서 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0058] 본 발명은 일 측면에 있어서, 2차 전지용 음극은 집전체의 표면에 비탄소계 나노 입자들이 분산된 전도성 탄화막이 형성된 특징으로 한다.
- [0059] 본 발명에 있어서, 상기 전도성 탄화막은 별도의 결합제나 바인더와 혼합되지 않고, 탄화막을 집전체의 표면에 형성함에 있어 바인더를 사용하지 않는, 실질적으로 비탄소계 나노입자와 탄화물로 이루어진 막을 의미한다.
- [0060] 본 발명에 있어서, 비탄소계 나노 입자는 리튬 이온의 확산성이 높은 게르마늄 입자를 사용하는 것이 바람직하며, 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 게르마늄 입자는 결정성 게르마늄 입자이다.
- [0061] 본 발명에 있어서, 상기 탄화막은 비탄소계 나노 입자들이 분산된 열경화성 박막이 탄화된 박막이며, 여기서, 상기 열경화성 박막은 열경화성 수지를 포함하는 박막이 경화된 후, 탄화된 박막이다.
- [0062] 본 발명에 실시예에 있어서, 상기 박막은 비탄소계 나노 입자들을 포함하는 블록 공중합체가 열경화성 수지에 분산되어 경화된 박막일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 비탄소계 나노 입자는 1-40 nm, 바람직하게는 10-30 nm 정도의 크기를 가지며, 상기 비탄소계 나노 입자를 포함하는 블록 공중합체 입자는 50-500 nm, 바람직하게는 100-200 nm 정도의 크기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0064] 본 명세서에서, "충방전 실시 후"와 같은 명시적인 다른 기재가 없는 한, 상기 나노 입자의 직경은 리튬 이차 전지의 충방전이 실시되기 전의 상태에서 나노 입자가 초기 특성을 의미할 수 있다.
- [0065] 본 발명은 다른 일 측면에서, 집전체의 표면에 비탄소계 나노 입자들이 분산된 탄화막이 형성된 음극; 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬폴리머전지를 제공한다.
- [0066] 본 발명에 있어서, 상기 양극은 리튬 폴리머 2차 전지에 사용되는 통상의 양극을 사용할 수 있다. 발명의 실시예에서, 상기 양극은 양극 활물질, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조하며, 이를 알루미늄 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 양극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조할 수 있다. 이때 양극 활물질 조성물은 필요한 경우에는 도전제를 더욱 함유할 수 있다. 상기 양극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고, 상기 양극 활물질로는 금속 산화물, 리튬 복합 금속 산화물, 리튬 복합 금속 황화물 및 리튬 복합 금속 질화물 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 본 발명에 있어서, 상기 전해질은 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등을 사용할 수 있으며, 리튬염이 용해된 것을 사용할 수 있다. 상기 비수성 전해질의 용매로는 에틸렌카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤 등의 에스테르류, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들을 단독으로 또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [0068] 또한 전해질로는, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li₃N 등의 무기 고체 전해질을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때 리튬염으로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전해질로는 PS:PEO 블록 공중합체와 PEO가 혼합된 폴리머를 사용하고, Li 이온으로 도핑된 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 상기 전해질은 본원 발명의 출원에서 참고 문헌으로 결합되는 대한민국 특허 출원 제10-2011-27733호, 제10-2011-27739 호를 참조할 수 있다.
- [0070] 본 발명은 다른 일 측면에서, 게르마늄 나노 입자를 포함하는 고분자 입자가 열경화성 박막에 분산된 것을 특징으로 하는 박막을 제공한다.
- [0071] 본 발명은 다른 일 측면에서, 게르마늄 나노 입자와 블록 공중합체 및 열경화성 수지를 포함하는 박막 제조용 조성물을 제공한다.

[0072] 본 발명은 다른 일 측면에서, 유기 작용기로 개질된 비탄소계 나노 입자를 유기 작용기와 유사한 용해도 상수를 가지는 블록 공중합체로 혼합하여 고분자 박막에 분산시키는 방법을 제공한다.

[0073] 본 발명은 다른 일 측면에서, 비탄소계 나노 입자를 유기 작용기로 개질하는 단계; 개질된 비탄소계 나노 입자를 상기 유기 작용기와 상용성이 있는 블록 공중합체와 혼합하는 단계; 비탄소계 나노입자와 블록 공중합체의 혼합물을 열경화성 수지와 혼합하는 단계; 집전체에 박막을 형성하여 경화시키는 단계; 및 박막을 탄화시키는 단계를 포함하는 리튬 폴리머 2차 전지를 제조하는 방법을 제공한다.

[0074] 본 발명은 일 측면에서, 비탄소계 나노 입자를 포함하는 고분자 입자들이 열경화성 수지에 분산된 것을 특징으로 하는 복합 박막 및 그 제조 방법을 제공한다. 상기 복합 박막은 탄화과정을 거쳐 전도성을 띄게 되며, 도전성 박막에 형성되어 2차 전지의 음극으로 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0075] 본 발명을 통해서, 탄소기반에 잘 분포된 게르마늄 나노입자를 자기조립성 고분자와 경화성 고분자를 사용하여 한번의 탄화과정만으로 얻어내는 새로운 방식을 제시하였다.

[0076] 제작된 게르마늄 나노입자/탄소 복합전극은 고분자 전해질을 사용하여 진행된 반쪽전지 실험에서 1C의 충방전 속도에서 50사이클 동안 1600±50 mAh/g의 전기용량을 보여주었으며, 90%이상의 쿨롱효율을 가졌다. 또한, 상당히 빠른 충/방전 속도인 10C에서도 98%의 쿨롱 효율을 보이면서 사이클이 진행 될 수 있다는 놀라운 결과를 보여주었다. 특히, 절연성인 고분자 바인더를 사용하지 않음으로써 리튬이온전지의 전극물질에 대한 새로운 장을 열었다고 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0077] 도 1. 게르마늄 나노입자/탄소 복합전극을 제작하는 방법을 나타낸 모식도. 각각의 단계는 게르마늄 나노입자를 PS-PI에 분포시키고 경화성 고분자를 사용하여 나노구조를 고정하며, 스테인리스 집전체에 코팅하여 탄화시키는 것을 표현하고 있다.

도 2. 열분해 전의 게르마늄 나노입자/PS-PI/경화성 고분자 혼합 물질에 대한 대표적인 bright field TEM 이미지. 약 120nm의 반지름을 가지는 PS-PI입자 안에 5~8개의 게르마늄 입자가 고정되어있는 것을 볼 수 있다. PI영역은 OsO₄를 사용한 착색을 통해 대비를 향상시켰다.

도 3은 탄화과정을 거친 복합전극의 FIB-TEM실험을 통해 얻은 세로단면의 이미지. 고배율에서 얻은 TEM이미지와 그림에 삽입된 히스토그램을 통해 탄소기반에 잘 분포된 10nm크기의 게르마늄 나노입자를 확인할 수 있다.

도4. (a) 탄화 이전과 (b) 탄화 이후의 XRD 실험 결과. 탄화 이전에는 게르마늄 입자가 비결정성을 나타내며, 탄화 이후 그림에서 표시한 것과 같은 결정성 게르마늄의 특성 피크들을 관측할 수 있었다. (b)에 삽입된 HRTEM에서도 결정성 게르마늄 나노입자가 탄소에 뒤덮여있는 것을 볼 수 있다.

도 5. (a) 게르마늄 나노입자/탄소 복합전극과 (b) 고분자를 사용하지 않고 게르마늄 나노입자만을 탄화시킨 전극에 대한 반쪽전지 실험결과. 1C에서 0.01~2.5V사이에서 LiClO₄로 도핑된 고분자 전해질을 사용하여 리튬금속에 대해 진행되었다. (c) 1C에서 진행된 반쪽전지 실험에서 복합전극과 고분자를 사용하지 않은 전극에 대한 충/방전 용량. 복합전극의 쿨롱효율은 오른쪽 축에 나타내었다. (d) 1C, 2C, 5C, 10C, 그리고 다시 1C에서 진행된 복합전극의 충/방전 실험의 전기용량. 모든 실험은 65 °C에서 진행되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 이하 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 발명을 상세하게 설명하는 것이지만, 발명을 한정하기 위한 것은 아니며, 본 발명을 예시하기 위한 것이다.

[0079] 실시예

전지 제작

n-부틸기로 표면 치환된 게르마늄 나노입자의 합성

[0082] 무수 glyme (1,2-dimethoxyethane)은 알드리치에서 구매했으며, 추가적인 정제과정은 거치지 않았다. 아르곤으로 채워진 클로르박스 안에서 GeCl₄ (1.2g)을 glyme (50mL)에 녹였다. 환원제로서 사용된 Sodium naphthalide는

나트륨 (0.69g; 30mmol)과 나프탈렌 (2.6g; 20mmol)을 glyme (150mL)에 녹인 후, 2시간 이상 저어서 진한 녹색의 용액의 형태로 얻었다. 이후 sodium naphthalide용액은 희석된 GeCl_4 solution에 주사되었으며, 2시간 동안 저어주었다. 이 과정을 통해 환원된 게르마늄이 얻어지게 되고, 이는 맑은 주황색 용액과 검은 갈색의 침전이 얻어지는 것으로서 확인할 수 있다. 주황색 용액을 새로운 둥근 바닥 플라스크에 옮긴 후, 6 mL의 2.0M n-butyllithium 용액을 주사하였으며, 그 순간 용액의 색이 흰색침전을 동반한 맑은 노란색으로 변했다. 합성된 n-부틸기로 표면 치환된 게르마늄 나노입자는 n-hexane으로 추출되었으며, 남아있는 나프탈렌은 승화를 통해 제거되었다. 이 과정은 점도가 있는 투명한 노란 액체를 얻을 때까지 반복되었다.

[0084] 게르마늄 나노입자/탄소 혼합 음극 활성 물질의 합성

[0085] poly(styrene-b-isoprene) (PS-b-PI, 46-b-25 kg mol⁻¹, Mw/Mn=1.04)을 고진공 음이온 중합반응을 통해 합성하였다[34]. 폴리이소프렌(PI)의 경우 게르마늄 나노입자의 부틸기와 비슷한 용해도상수를 가지기 때문에 높은 선택성을 가진다는 점을 활용하여 게르마늄 나노입자를 나노구조를 가지는 PS-PI에 도입하는 데에 사용된다. 미리 정량된 PS-PI와 n-부틸기로 표면 치환된 게르마늄 나노입자는 톨루엔과 n-hexane (70:30 vol.%)을 사용하여 녹였다. 경화성 고분자는 polyscience에서 구매한 0.4g의 2, 4, 6-tris(dimethylamino methyl)phenol, 4.4g의 nadic methyl anhydride, 5.4g의 dodecenylsuccinic anhydride, 그리고 10.2g의 Poly/Bed 812를 섞음으로써 준비되었다. 게르마늄 나노입자를 포함하고 있는 PS-PI에 경화성 고분자를 70:30의 질량 비로 섞어주었으며, THF를 추가로 사용하여 녹였다. 이 용액을 격하게 저어주면서, 65 °C에서 한 시간 동안 경화시킨 후, 표면이 매끄럽게 처리된(mirror-polished stainless steel) 스테인리스 기판(SS)에 떨어뜨려서 용매를 증발시켜주었다. 이렇게 얻어진 박막은 추가로 3시간 동안 65 °C에서 경화되었으며, 이후 800°C에서 아르곤과 수소를 흘려주면서 한 시간 동안 탄화시켰다. 이 과정에서 온도를 증감시키는 속도는 분당 20°C로 고정하였다.

[0086] 고분자 전해질의 제작

[0087] poly(styrene-b-ethylene oxide) (PS-b-PEO, 22-b-35 kg mol⁻¹, Mw/Mn=1.08)을 고진공 음이온 중합반응을 통해 합성하였다 [34]. 이후 PS-PEO와 PEO homopolymer (3.4 kg/mol, purchased from Aldrich)를 80:20의 무게비율로 섞어주었으며, PEO부분은 $[\text{Li}^+]/[\text{EO}]=0.056$ 의 고정된 비율로 LiClO_4 를 사용하여 도핑 하였다. 도핑을 위해 LiClO_4 와 고분자들을 THF와 메탄올 1:1 혼합용매로 녹여주었다. 용액은 실온에서 하루 동안 저어주었으며, 건조된 전해질은 2000 psi, 80°C에서 200 μm 의 두께로 눌러주었다. 준비된 고분자 전해질의 Through-plane conductivity는 직접 제작한 cell을 사용하여 측정하였으며, 측정장비로는 Solartron 1260 frequency response analyzer를 Solartron 1296 dielectric interface에 연결된 것을 사용하였다. 모든 과정은 아르곤으로 채워진 글로브박스 안에서 수분의 존재비율이 0.1 ppm인 상태로 진행되었다.

[0088] 코인형 전지를 사용한 반쪽전지실험

[0089] 열분해과정을 통해 합성된 바인더를 사용하지 않은 게르마늄 나노입자와 탄소 복합 음극 활성 물질이 반쪽전지 실험에 사용되었다. 자체 제작된 코인형 전지를 사용한 반쪽전지실험이 합성된 음극물질과 고분자전해질, 금속 리튬 박막을 사용하여 진행되었다. 1C 부터 10C ($1\text{C}=1600\text{mA g}^{-1}$) 까지의 충/방전 속도에 대해서 반쪽전지 실험이 65°C에서 진행되었다.

[0090] 미시 구조 분석

[0091] 미시구조 분석을 위해서, n-부틸기로 표면 치환된 게르마늄 나노입자와 PS-PI, 경화성 고분자의 혼합물질을 경화시켜서 나노구조를 고정 한 시료(열분해 이전단계)를 RMC Boeckeler PT XL Ultramicrotome 장비를 사용하여 -120 °C에서 80~120nm 두께의 시편으로 제작하였다. 이 시편의 전기적 대비를 높여주기 위해 osmium tetroxide (OsO_4) vapor를 사용하여 50분 동안 착색하였다. 열분해 이후 게르마늄 나노입자와 탄소, 그리고 SS로 이루어진 음극물질의 세로단면 시편을 30 keV에서 갈륨 이온빔을 사용하는 FEI Strata 235 Dual Beam focused-ion beam (FIB) 장비를 사용하여 제작하였다. 이렇게 제작된 시편들은 JEOL JEM-2100F microscope operated을 사용하여 200 kV의 가속전압에서 TEM실험을 진행하였다. 음극물질의 X-ray diffraction 분석은 POSTECH (Rigaku D/MAX-2500, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54\text{\AA}$)에서 진행하였다. 고분자 전해질의 구조분석을 위한 Synchrotron SAXS실험이 10C SAXS

beam line at Photon Factory, Japan 에서 진행되었다.

[0092] 충방전 실험

[0093] 게르마늄 나노입자/탄소 복합 음극물질의 전기적 특성을 알아보기 위해 정전류 충/방전 실험이 진행되었다 (galvanostatic discharge/charge experiments). 반쪽전지 실험에는 리튬 금속 박막과 고분자 전해질, 그리고 합성한 복합전극이 사용되었다. 리튬 금속 박막과 고분자 전해질의 두께는 각각 380 μ m와 200 μ m였다. 고분자 전해질의 경우 PS-PEO (22-35 kg/mol)와 PEO (3.4 kg/mol) homopolymer를 8:2의 비율로 섞어서 사용하였으며, 이때 PEO부분은 $[Li^+]/[EO]=0.056$ 의 고정된 비율로 LiClO₄를 사용하여 도핑 하였다. 도핑된 고분자 전해질은 라벨 라구조를 가졌으며, 31.4nm의 domain 사이즈를 가졌다. PS-PEO (22K-35K)/PEO (3.4K) 혼합물의 도핑 전/후의 SAXS실험을 실시하였다. 반쪽전지실험은 65 $^{\circ}$ C에서 진행되었으며, 이 온도에서 고분자 전해질의 전도도는 4×10^{-4} S/cm 였다.

[0094] 게르마늄 나노입자/탄소 복합전극의 충전(리튬과 음극물질의 결합)과 방전(음극에서 리튬의 해리)은 1C rate (1C = 1600 mA/g, 충/방전의 속도는 같음)에서 0.01-2.5V의 전압 범위 하에 50번의 충/방전 사이클이 진행되었으며, 용량과 전압에 따른 충/방전 그래프를 도 5a에 나타내었다. 2096 mAh/g이 첫 번째 충전에서 얻어졌으며, 두 번째 사이클부터는 충전용량이 1655 mAh/g으로 줄어들었으며, 이후 1600 \pm 50 mAh/g의 범위 내에서 90% 이상의 쿨롱 효율을 나타내었다.

[0095] 비교실험

[0096] 같은 반쪽전지 실험을 PS-PI와 경화성 고분자 없이 단순히 게르마늄 나노입자를 탄화시켜서 진행해보았으며, 상당히 다른 전기적 특성을 보여주었다. 도 5b에서 나타난 것과 같이 첫번째 충/방전 용량이 탄소와의 복합전극과 비교하였을 때 상대적으로 낮은 값인 1227/646 mAh/g을 가졌다. 첫 번째 충/방전에서 쿨롱효율의 경우 53%였다. 충/방전 실험이 진행되면서, 점차적으로 전기용량의 감소가 발생하는 것을 볼 수 있으며, 50번째 사이클에 이르러서는 상당히 낮은 전기용량을 보여주었다.

[0097] 50회 충/방전 시험

[0098] 도 5c에서는 게르마늄 나노입자/탄소 복합전극과 탄화된 게르마늄 나노입자에 대해서 50번의 충/방전실험을 진행한 결과를 나타내었다. 복합전극의 경우 초반의 몇사이클 동안 쿨롱효율이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 결국 91 \pm 2% 정도의 값으로 안정화되는 것을 볼 수 있다. 50번째 사이클에서 전극물질은 충/방전 용량이 1550과 1389 mAh/g을 각각 가지며, 90%의 쿨롱 효율을 보여준다. 반면에 도 5c에 나타난 것처럼, 게르마늄 나노입자가 탄소로 덮여있다고 할지라도 고분자 없이 단순히 탄화과정만 거친 게르마늄 나노입자의 경우는 12번째 사이클까지 비교적 안정적인 충/방전이 진행된 후 지속적으로 전기용량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그 결과 50번째 사이클에서는 24%에 불과한 전기용량만이 남아있다.

[0099] 고속 충방전 시험

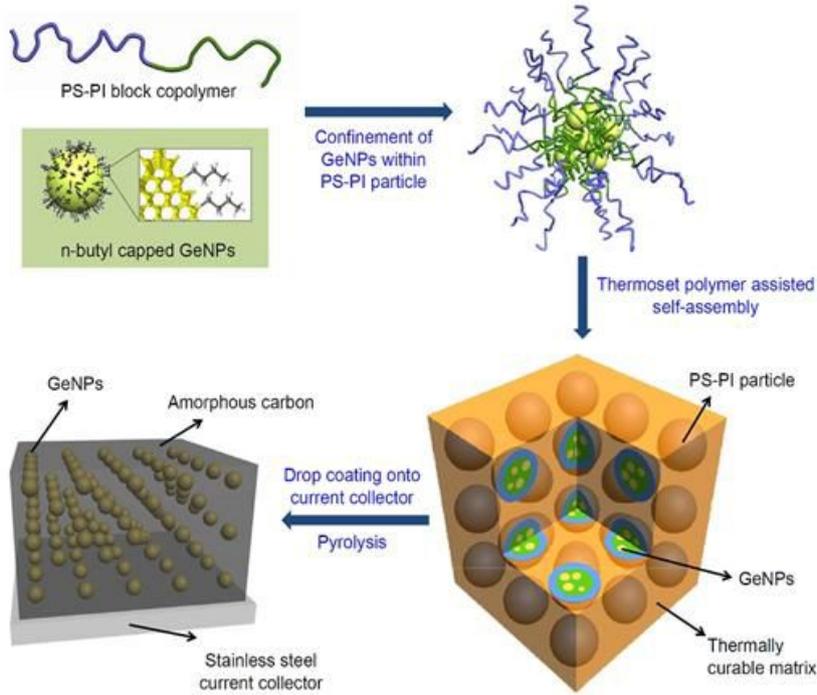
[0100] 게르마늄 나노입자/탄소 복합전극이 빠른 충/방전 속도인 10C를 견뎌낼 수 있다는 상당히 놀라운 수준의 결과를 얻을 수 있었다. 도 4d는 1C에서부터 2C, 5C, 10C까지 충/방전 속도를 늘려준 후 다시 1C의 속도로 돌아온 실험 결과를 보여준다. 각각의 충/방전 속도에서 10번의 사이클이 진행되었다. 충/방전 속도가 1C에서 2C로 늘어났을 때, 충전 용량이 1614에서 1426 mAh/g으로 감소하는 것이 관측되었다. 이후 10C까지 진행된 충/방전 실험에서, 전기용량이 54%이상 유지되는 결과를 얻었으며, 이때의 쿨롱 효율은 98%로서 매우 높은 값을 보여주었다. 40번의 사이클이 진행 된 후 다시 1C로 돌아왔을 때, 전기용량은 1557 mAh/g까지 복구되었으며, 이는 처음 1C로 사이클이 진행되었을 때에 비해 96%의 값이다.

[0101] FIB-TEM 시현

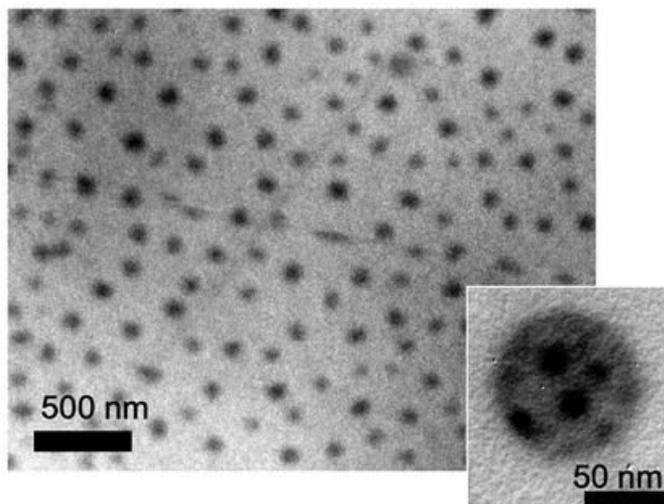
[0102] 반쪽전지실험을 완료한 이후 진행된 FIB-TEM실험에서, 반복적인 리튬과의 결합과 해리에 의해 게르마늄 나노입자가 결정성에서 비결정성으로 변화했음에도 게르마늄 나노입자/탄소 복합전극의 내부구조가 변하지 않았음이 확인되었다. 반면, 고분자 없이 단순히 탄화과정을 거친 게르마늄 나노입자의 경우 응집현상이 발생하였다.

도면

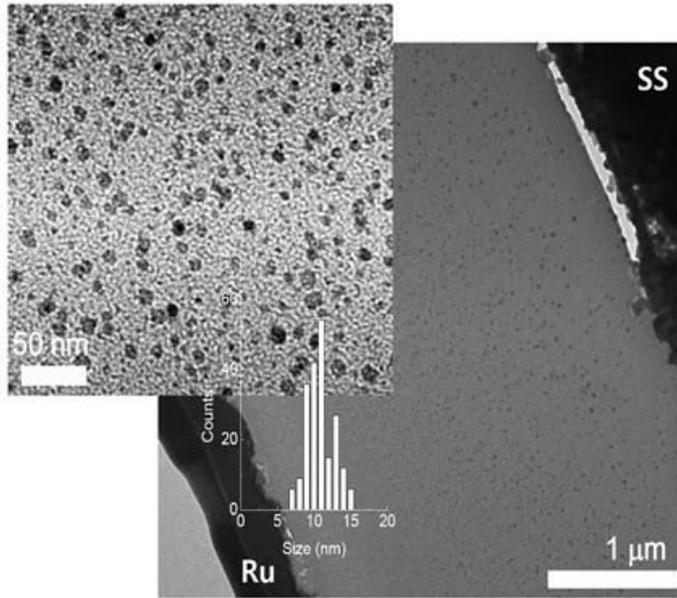
도면1



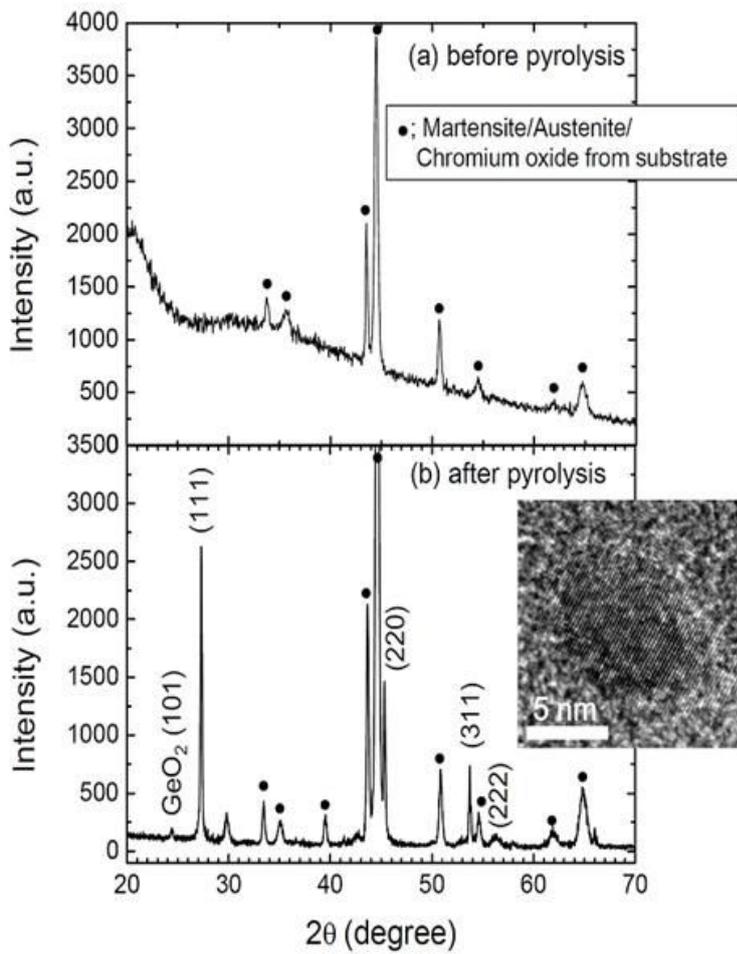
도면2



도면3



도면4



도면5

