



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0055017
(43) 공개일자 2016년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0154762

(22) 출원일자 2014년11월07일

심사청구일자 2014년11월07일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박수진

울산 남구 신정동 팔등로 85, 112동 2801호 (신정푸르지오)

최신호

부산 부산진구 당감로 79, 8동 601호 (부암동, 화승삼성아파트)

김지은

경남 통영시 용남면 남해안대로 416-7, 109호(동남진원맨션2차)

(74) 대리인

유미특허법인

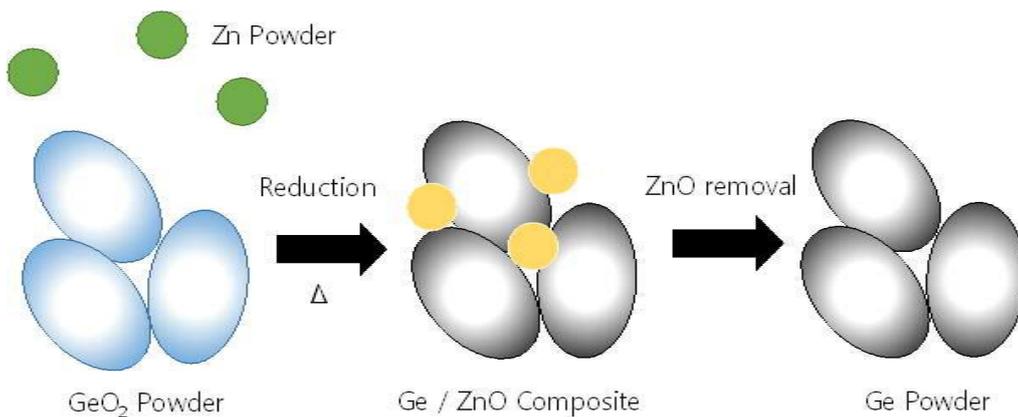
전체 청구항 수 : 총 29 항

(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, 아연이 도핑된 게르마늄 입자를 포함하고, 상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 5 중량%인 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있고, 게르마늄 산화물을 준비하는 단계; 상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하는 단계; 및 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계;를 포함하며, 상기 금속 분말은, 아연을 포함하는 것이고, 상기 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 금속 분말에 의해, 상기 게르마늄 산화물이 게르마늄으로 환원되고, 상기 게르마늄에는 상기 아연이 도핑되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있으며, 이러한 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10043606

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 그린에너지 소재기술 개발센터 구축사업

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

기여율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01~2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

아연이 도핑된 게르마늄 입자를 포함하고,
상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 5 중량%인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 도핑된 아연의 함량은,
0.001 내지 2 중량%인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 직경은,
20 nm 내지 100 μm 인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 형태는,
나노와이어(nanowire), 나노튜브(nanotube), 할로우 나노입자(hollow nanoparticle), 및 이들의 조합을 포함하
는 군에서 선택된 적어도 하나인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 형태는, 할로우 나노입자(hollow nanoparticle)이고,
상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 내부 직경은, 50 내지 800 nm인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 표면 상에,
전도성 물질로 이루어진 코팅층을 더 포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 전도성 물질은,
탄소, 구리, 주석, 티타늄, 니켈, 은, 백금, 금, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인
것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 8

게르마늄 산화물을 준비하는 단계;
상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계;
상기 혼합물을 열처리하는 단계; 및
아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계;를 포함하며,
상기 금속 분말은, 아연을 포함하는 것이고,
상기 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 금속 분말에 의해, 상기 게르마늄 산화물이 게르마늄으로 환원되고,
상기 게르마늄에는 상기 아연이 도핑되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 혼합물을 열처리하는 단계;에서,
상기 게르마늄 산화물의 환원 및 상기 게르마늄의 아연 도핑은 동시에 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 혼합물을 열처리하는 단계;에서,
상기 게르마늄 산화물의 형태가 유지되며 게르마늄으로 환원되고, 상기 게르마늄에는 아연이 도핑되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 혼합물을 열처리하는 단계;는,
400 내지 900 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,
상기 혼합물을 열처리하는 단계;는,
1 내지 6 시간 동안 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,
상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계;에서,
상기 혼합물 내 게르마늄 산화물 및 금속 분말의 함량 비율은,
상기 금속 분말에 대한 상기 게르마늄 산화물의 중량 비율로서, 1:1.3 내지 1:5인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 금속 분말 내 아연의 함량은,
상기 금속 분말의 전체 중량(100 중량%)에 대한 상기 아연의 중량%로서, 50 % 이상인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제8항에 있어서,
상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계;에서,
상기 혼합 방법은,
건식 혼합 또는 습식 혼합인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 혼합 방법은, 건식 혼합이고,
상기 혼합물은, 광물 첨가제를 더 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 광물 첨가제는,

염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘 (MgCl₂) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 혼합 방법은, 습식 혼합이고,

상기 혼합물은 수용성 고분자를 더 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 수용성 고분자는,

폴리아크릴산(PAA), 폴리닐알코올(PVA), 셀룰로오스(cellulose), 아가로스(agarose), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제8항에 있어서,

게르마늄 산화물을 준비하는 단계;는,

주석 전구체를 준비하는 단계;

상기 주석 전구체를 음과 처리하는 단계; 및

할로우 나노입자(hollow nanoparticle) 형태인 게르마늄 산화물을 수득하는 단계;를 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제8항에 있어서,

게르마늄 산화물을 준비하는 단계;는,

자연 광물로부터 수득된 게르마늄 산화물을 준비하는 것인,

리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제8항에 있어서,
상기 금속 분말은,
아연을 포함하고,
마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 금속을 더 포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제8항에 있어서,
상기 아연이 도핑된 게르마늄에서,
상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 5 중량%인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제8항에 있어서,
아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계;는,
상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 형성된 부산물을 제거하는 단계;를 포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,
상기 부산물의 제거 방법은,
선택적 식각인 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제24항에 있어서,
상기 부산물의 제거 방법은,
상기 아연이 도핑된 게르마늄을 산에 투입하고, 교반하는 것인,
리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 27

제24항에 있어서,
 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 형성된 부산물을 제거하는 단계; 이후에,
 감압 여과(Vacuum filtration)하는 단계;를 더 포함하는 것인,
 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 28

제8항에 있어서,
 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계; 이후에,
 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에, 전도성 물질로 이루어진 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함하는 것
 인,
 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 29

양극;
 음극; 및
 전해질;을 포함하고,
 상기 음극은, 제1항 내지 제28항 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

[0002] 최근 휴대용 기기 및 전기 자동차의 구동용 전원으로서 리튬 이차 전지가 주목 받고 있다.

[0003] 이는, 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있기 때문이다.

[0004] 이러한 리튬 이차 전지에 사용되는 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 재료가 활용될 수 있는데, 주로 인조, 천연 흑연, 하드 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 합금계 실리콘 음극 활물질이 제안된 바 있으며, 전지의 소형화 및 경량화의 측면에서도 그 장점을 인정 받았다. 그러나, 많은 양의 리튬을 저장할 수 있는 만큼 급격한 부피 변화가 유발되어, 전지의 충·방전을 거듭할수록 그 성능이 저하되는 문제점이 지적되었다. 이 뿐만 아니라, 탄소계 물질에 비하여 전기 전도도가 낮은 문제점도 지적되었다.

[0007] 이러한 합금계 실리콘 음극 활물질의 문제점을 해소하기 위하여, 그 표면을 다시 탄소계 물질 등으로 코팅하는 방법이 연구되고 있으나, 이와 같이 합금을 탄소계 물질로 코팅하기란 어려운 일이며, 코팅에 성공하더라도 그

계면에서 큰 저항이 발생하는 문제도 발생하는 것으로 알려져 있다.

- [0008] 이에, 합금계 실리콘 음극 활물질과 유사한 소재로서 게르마늄계 음극 활물질이 주목 받고 있다. 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, 게르마늄계 음극 활물질 역시 여전히 고용량 특성의 이면으로서 충·방전 시의 부피 변화가 문제될 뿐만 아니라, 그 제조 비용이 높은 문제로 인하여, 현재 상용화되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 최근 휴대용 기기 및 전기 자동차의 구동용 전원으로서 리튬 이차 전지가 주목 받고 있다.
- [0011] 이는, 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있기 때문이다.
- [0012] 이러한 리튬 이차 전지에 사용되는 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 재료가 활용될 수 있는데, 주로 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 널리 사용되고 있다.
- [0013] 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.
- [0014] 이에 따라, 탄소계 재료보다 고용량을 나타내는 합금계 실리콘 음극 활물질이 제안된 바 있으며, 전지의 소형화 및 경량화의 측면에서도 그 장점을 인정 받았다. 그러나, 많은 양의 리튬을 저장할 수 있는 만큼 급격한 부피 변화가 유발되어, 전지의 충·방전을 거듭할수록 그 성능이 저하되는 문제점이 지적되었다. 이 뿐만 아니라, 탄소계 물질에 비하여 전기 전도도가 낮은 문제점도 지적되었다.
- [0015] 이러한 합금계 실리콘 음극 활물질의 문제점을 해소하기 위하여, 그 표면을 다시 탄소계 물질 등으로 코팅하는 방법이 연구되고 있으나, 이와 같이 합금을 탄소계 물질로 코팅하기란 어려운 일이며, 코팅에 성공하더라도 그 계면에서 큰 저항이 발생하는 문제도 발생하는 것으로 알려져 있다.
- [0016] 이에, 합금계 실리콘 음극 활물질과 유사한 소재로서 게르마늄계 음극 활물질이 주목 받고 있다. 탄소계 물질에 비하여 고용량을 지닐 뿐만 아니라, 실리콘에 비해 소재 내 리튬 확산 속도가 100배 크며, 고속 충·방전에도 유리한 장점이 있기 때문이다.
- [0017] 그러나, 게르마늄계 음극 활물질 역시 여전히 고용량 특성의 이면으로서 충·방전 시의 부피 변화가 문제될 뿐만 아니라, 그 제조 비용이 높은 문제로 인하여, 현재 상용화되지 못하고 있는 실정이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 일 구현예에서는, 아연이 도핑된 게르마늄 입자를 포함하고, 상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 5 중량%인 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0019] 구체적으로, 상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 2 중량%일 수 있다.
- [0020] 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 직경은, 20 nm 내지 100 μm일 수 있다.
- [0021] 한편, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 형태는, 나노와이어(nanowire), 나노튜브(nanotube), 할로우 나노입자(hollow nanoparticle), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0022] 구체적으로, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 형태는, 할로우 나노입자(hollow nanoparticle)이고, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 내부 직경은, 50 내지 800 nm일 수 있다.

- [0023] 다른 한편, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 표면 상에, 전도성 물질로 이루어진 코팅층을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 구체적으로, 상기 전도성 물질은, 탄소, 구리, 주석, 티타늄, 니켈, 은, 백금, 금, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 게르마늄 산화물을 준비하는 단계; 상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하는 단계; 및 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계;를 포함하며, 상기 금속 분말은, 아연을 포함하는 것이고, 상기 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 금속 분말에 의해, 상기 게르마늄 산화물이 게르마늄으로 환원되고, 상기 게르마늄에는 상기 아연이 도핑되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 상기 혼합물을 열처리하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0027] 상기 게르마늄 산화물의 환원 및 상기 게르마늄의 아연 도핑은 동시에 수행되는 것일 수 있다.
- [0028] 구체적으로, 상기 게르마늄 산화물의 형태가 유지되며 게르마늄으로 환원되고, 상기 게르마늄에는 아연이 도핑되는 것일 수 있다.
- [0029] 400 내지 900 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0030] 1 내지 6 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0031] 한편, 상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0032] 상기 혼합물 내 게르마늄 산화물 및 금속 분말의 함량 비율은, 상기 금속 분말에 대한 상기 게르마늄 산화물의 중량 비율로서, 1:1.3 내지 1:5 인 것일 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 상기 금속 분말 내 아연의 함량은, 상기 금속 분말의 전체 중량(100 중량%)에 대한 상기 아연의 중량%로서, 50 % 이상인 것일 수 있다.
- [0034] 상기 혼합 방법은, 건식 혼합 또는 습식 혼합인 것일 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 상기 혼합 방법은 건식 혼합이고, 상기 혼합물은 광물 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 이때, 상기 광물 첨가제는, 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0037] 이와 독립적으로, 상기 혼합 방법은 습식 혼합이고, 상기 혼합물은 수용성 고분자를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 수용성 고분자는, 폴리아크릴산(PAA), 폴리닐알코올(PVA), 셀룰로오스(cellulose), 아가로오스(agarose), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0039] 각 원료 물질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0040] 게르마늄 산화물을 준비하는 단계;는, 주석 전구체를 준비하는 단계; 상기 주석 전구체를 음과 처리하는 단계; 및 할로우 나노입자(hollow nanoparticle) 형태인 게르마늄 산화물을 수득하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 이와 독립적으로, 자연 광물로부터 수득된 게르마늄 산화물을 준비하는 것일 수 있다.
- [0042] 상기 금속 분말은, 아연을 포함하고, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 금속을 더 포함하는 것일 수 있다.

- [0043] 상기 수득된 아연이 도핑된 게르마늄 및 그 수득 방법에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0044] 상기 아연이 도핑된 게르마늄에서, 상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0045] 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계;는, 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 형성된 부산물을 제거하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 구체적으로, 상기 부산물의 제거 방법은 선택적 식각일 수 있다.
- [0047] 보다 구체적으로, 상기 아연이 도핑된 게르마늄을 산에 투입하고, 교반하는 것일 수 있다.
- [0048] 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 형성된 부산물을 제거하는 단계; 이후에, 감압 여과(Vacuum filtration)하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계; 이후에, 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에, 전도성 물질로 이루어진 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 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

- [0051] 본 발명의 일 구현 예에 따르면, 게르마늄계 음극 활물질로서 고용량을 나타내면서도, 전지의 충·방전시의 부피 팽창이 완화된 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 금속 분말을 이용하는 하나의 공정에 의해 게르마늄 산화물을 게르마늄으로 환원시키면서 상기 게르마늄에는 아연을 도핑시킬 수 있어, 단순화된 공정에 의하여 제조 단가를 절감하고, 우수한 특성의 음극 활물질을 양산하는 데 기여하는, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 일 구현 예에 따르면, 고용량을 발현하면서도 충·방전 시 부피 팽창이 완화되어, 수명 특성 및 안정성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라 음극 활물질을 제조하는 과정을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3a 및 3b는, 본 발명의 일 실시예에서 사용된 원료 물질인, 게르마늄 산화물의 SEM 사진이다.
- 도 3c 및 3d는, 본 발명의 일 실시예에 있어서 600 °C에서 열처리된 음극 활물질의 SEM 사진이다.
- 도 3e 및 3f는, 본 발명의 일 실시예에 있어서 800 °C에서 열처리된 음극 활물질의 SEM 사진이다.
- 도 3g 및 3h는, 본 발명의 일 비교예에 있어서 700 °C에서 게르마늄 산화물과 마그네슘의 환원반응을 통해 얻은 음극 활물질의 SEM 사진이다.
- 도 4a는, 본 발명의 일 실시예에 있어서 600 °C 및 800 °C에서 열처리된 각 음극 활물질에 대한 XRD 분석 결과이다.
- 도 4b는, 본 발명의 일 비교예의 음극 활물질에 대한 XRD 분석 결과이다.
- 도 5는, 실시예 1에서 600 °C에서 열처리된 음극 활물질에 대한 ICP 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6a은, 본 발명의 일 실시예에 있어서 600 °C에서 열처리된 음극 활물질에 대한 첫 사이클의 충·방전 테스트 결과이다.

도 6b 및 6c는, 본 발명의 비교예들에서 제조된 음극 활물질에 대한 첫 사이클의 충·방전 테스트 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 7a은, 본 발명의 일 실시예에 있어서 600 °C에서 열처리된 음극 활물질에 대한 충·방전 테스트 결과이다.

도 7b 및 7c는, 본 발명의 비교예들에서 제조된 음극 활물질에 대한 충·방전 테스트 결과를 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 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.
- [0056] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지(이하, "리튬 이차전지"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.
- [0057] 일반적으로 리튬 이차전지는, 음극, 양극 및 세퍼레이터를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기에 수납하여 구성된다.
- [0058] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0059] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0060] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Ge, GeO_x(0 < x < 2), Ge-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 이들 중 적어도 하나와 GeO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0063] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0064] 또한, 이러한 결정성 탄소로는 메조페이스(mesophase) 구형 입자로부터 탄화 단계(carbonizing step) 및 흑연화 단계를 거쳐 제조된 탄소 물질 또는 섬유형 메조페이스 피치(mesophase pitch fiber)로부터 탄화 단계 및 흑연화 단계를 거쳐 제조된 섬유형 흑연(graphite fiber)을 사용할 수 있다.
- [0065] 그런데, 전술한 게르마늄(Ge)계 음극 활물질은, 전지의 충방전 시 게르마늄 부피 팽창으로 인해 구조가 깨지기 쉬운 문제점이 지적되므로, 본 발명의 일 구현예 및 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 구조적 문제점을 해

소한 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 그 제조 방법을 각각 제공하며, 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 이러한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하고자 한다.

- [0066] 우선, 본 발명의 일 구현예에서는, 아연이 도핑된 게르마늄 입자를 포함하고, 상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 5 중량%인 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0067] 이는, 게르마늄 입자의 표면을 코팅하지 않고 아연을 도핑한 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 해당되며, 이를 전지에 적용할 경우 고용량을 나타내면서도 충·방전 시의 부피 팽창은 완화되는 장점이 있다.
- [0068] 구체적으로, 상기 도핑된 아연의 함량이 0.001 내지 5 중량%일 경우, 게르마늄의 부피 팽창을 완충하는 작용에 의해 전지의 초기 효율을 증가시킬 뿐만 아니라, 충·방전 사이클 특성을 개선할 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 도핑된 아연의 경우에도 리튬과 반응성이 있지만, 그 단위 질량 당 용량은 약 400 mAh/g 정도로 낮기 때문에, 상기 음극 활물질의 용량 증대에 기여하기 위해서는 상기 범위 내에서 그 함량이 증가할수록 유리하다.
- [0070] 다만, 5 중량%를 초과할 경우에는 도핑의 특성이 아닌 합금계의 특성을 보일 수 있으며, 이 경우 전지의 초기 효율 및 수명 특성이 열위해질 수 있다.
- [0071] 이러한 합금계의 특성과 관련하여, 후술할 비교예 1에서는 합금계의 특성이 나타나는 게르마늄을 합성하였고, 이를 음극 활물질로서 전지에 적용하여 실험한 결과 그 초기 효율 및 수명 특성이 실시예 1에 비해 열위한 것으로 나타났으며, 이러한 결과로부터 상기 도핑된 아연의 함량을 5 중량% 이하로 한정해야 하는 이유가 추론될 수 있다.
- [0072] 이와 달리, 상기 도핑된 아연의 함량이 0.001 중량% 미만일 경우에는 그 함량이 지나치게 적어 전술한 도핑 특성이 거의 나타나지 않는 문제가 있는 바, 상기와 같이 도핑된 아연의 함량을 한정하는 바이다.
- [0073] 더욱 구체적으로, 상기 도핑된 아연의 함량은 0.001 내지 2 중량%일 수 있으며, 이 경우 전지의 초기 효율 증가 및 충·방전 사이클 특성 개선 효과가 더욱 증대될 수 있다.
- [0074] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관해 자세히 설명하기로 한다.
- [0075] 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 직경은, 20 nm 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0076] 다만, 100 μm 를 초과할 경우에는 그 직경이 지나치게 커서 음극 활물질로서의 유용성의 문제가 있으며, 20 nm 미만일 경우에는 그 직경이 매우 작아 전술한 도핑 효과를 기대하기 어려운 문제가 있는 바, 상기와 같이 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 직경을 한정하는 바이다.
- [0077] 한편, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 형태는, 이를 제조하기 위해 선택된 원료 물질의 형태에 따라 결정되며, 특별한 형태로 한정되지는 않는다.
- [0078] 예를 들면, 나노와이어(nanowire), 나노튜브(nanotube), 할로우 나노입자(hollow nanoparticle), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0079] 구체적으로, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 형태는, 할로우 나노입자(hollow nanoparticle)이고, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 내부 직경은, 50 내지 800 nm일 수 있다.
- [0080] 이처럼 할로우 나노입자의 형태일 경우, 상기 범위의 직경을 가지는 내부 공동(hollow)에 의해 게르마늄의 부피 팽창을 더욱 완충해줄 수 있다. 다만, 상기 내부 직경이 800 nm를 초과하는 할로우 나노입자는 합성하기 어려운 문제가 있고, 상기 내부 직경이 50 nm 미만인 경우에는 할로우 나노입자 간 뭉침 현상이 발생하므로, 상기와 같이 범위를 한정하는 바이다.
- [0081] 다른 한편, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 표면 상에, 전도성 물질로 이루어진 코팅층을 더 포함하는 것일 수 있다. 이 경우, 상기 코팅층에 의하여 전자 전도성을 더욱 부여할 수 있는 것이다.

- [0082] 구체적으로, 상기 전도성 물질은, 탄소, 구리, 주석, 티타늄, 니켈, 은, 백금, 금, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다. 이는 예시일 뿐, 상기와 같이 전자 전도성을 부여할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지는 않는다.
- [0083] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 게르마늄 산화물을 준비하는 단계; 상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하는 단계; 및 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계를 포함하며, 상기 금속 분말은, 아연을 포함하는 것이고, 상기 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 금속 분말에 의해, 상기 게르마늄 산화물이 게르마늄으로 환원되고, 상기 게르마늄에는 상기 아연이 도핑되는 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0084] 이는, 하나의 공정(즉, 상기 열처리)에 의해 게르마늄 산화물을 게르마늄으로 환원시키면서 상기 게르마늄에는 아연을 도핑시킬 수 있어, 단순화된 공정에 의하여 제조 단가를 절감하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법에 해당된다. 나아가, 이를 통해 제조된 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 전술한 우수한 특성을 갖추고 있어, 궁극적으로는 리튬 이차 전지의 성능 개선에 기여할 수 있는 것이기도 하다.
- [0085] 아울러, 전술한 일련의 과정을 1회만 수행할 수도 있으나, 2회 이상 반복하여 수행할 수도 있다. 이처럼 반복하여 수행할 경우, 상기 금속 분말 내 포함된 금속의 종류는 매회 교체 가능하다.
- [0086] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관해 자세히 설명하며, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0087] 상기 혼합물을 열처리하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0088] 우선, 상기 혼합물 내 금속 분말 및 게르마늄 산화물은, 상기 열처리에 의해 산화-환원 반응이 유발되며, 그 결과 상기 게르마늄 산화물은 게르마늄으로 환원될 수 있다.
- [0089] 구체적으로, 상기 산화-환원 반응에 의해, 상기 금속 분말은 산화되면서, 상기 게르마늄 산화물은 게르마늄으로 환원되는 것이다.
- [0090] 상기 금속 분말은 아연을 포함하므로, 상기 게르마늄 산화물의 환원 반응은 하기 반응식 1과 같이 일어날 수 있다.
- [0091] [반응식 1] $\text{GeO}_2 + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{ZnO} + \text{Ge}$
- [0092] 그런데, 상기 산화-환원 반응이 일어날 때, 반응물(즉, 게르마늄 및 금속 분말) 및 생성물(즉, 게르마늄 및 금속 산화물)은 혼재되어 있는 상태이므로, 상기 생성물 내 게르마늄은 상기 반응물 내 금속 분말과 반응할 수 있다.
- [0093] 구체적으로, 상기 반응물 내 금속 분말은 아연을 포함하는 것이므로, 상기 생성물 내 게르마늄에 상기 아연이 도핑될 수 있다.
- [0094] 이와 같이, 상기 게르마늄 산화물의 환원 및 상기 게르마늄의 아연 도핑은 동시에 수행되는 것일 수 있다.
- [0095] 이때, 상기 게르마늄 산화물의 형태가 유지되며 게르마늄으로 환원되고, 상기 게르마늄에는 아연이 도핑되는 것일 수 있다. 즉, 상기 열처리 과정에서 상기 게르마늄 산화물의 형태가 변화되지 않은 채 상기 환원 및 상기 도핑이 이루어지는 것일 수 있다.
- [0096] 한편, 상기 금속 분말 내 마그네슘이 포함된 경우, 상기 아연과 마찬가지로 상기 마그네슘 역시 게르마늄 산화물의 환원 반응에 기여할 수 있으며, 이러한 반응은 하기 반응식 2와 같이 일어날 수 있다.
- [0097] [반응식 2] $\text{GeO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Ge}$
- [0098] 다만, 상기 금속 분말이 상기 마그네슘으로만 이루어진 경우, 상기 환원된 게르마늄의 표면에는 Mg_2Ge 의 화학식으로 표시되는 합금계 물질이 쉽게 생성된다. 즉, 상기 아연의 도핑 현상이 유발되는 것과 달리, 상기 마그네슘의 경우에는 도핑보다는 합금 현상이 발생하는 것이다. 따라서, 상기 금속 분말에는 아연이 포함될 필요가 있다.

- [0099] 아울러, 위와 같은 사실은 후술할 실시예 1 및 비교예 1에 대한 실험 결과로부터 뒷받침된다.
- [0100] 또한, 상기 열처리는 400 내지 900 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0101] 이러한 온도 범위에서 상기 환원 및 상기 도핑이 이루어질 수 있으며, 상기 금속 분말 내 포함된 금속의 종류에 따라 상기 열처리 온도가 조절될 수 있다.
- [0102] 예를 들어, 금속의 용융 온도 보다 약간 높은 온도에서 열처리될 수 있다. 구체적으로, 아연의 경우 400 내지 800°C일 수 있으며, 마그네슘의 경우 700 내지 750°C일 수 있다.
- [0103] 다만, 900 °C를 초과하는 경우 상기 환원된 게르마늄이 증기화되는 문제가 있고, 400 °C 미만인 경우 상기 환원 반응이 일어나지 않는 문제가 있는 바, 상기 범위로 열처리 온도를 한정하는 바이다.
- [0104] 이와 독립적으로, 상기 열처리는 1 내지 6 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0105] 다만, 6 시간을 초과하는 경우 상기 환원된 게르마늄 간 뭉침 현상이 발생할 수 있고, 1 시간 미만인 경우 상기 환원 반응이 완전히 이루어지지 않는 문제가 있는 바, 상기 범위로 열처리 시간을 한정하는 바이다.
- [0106] 한편, 상기 게르마늄 산화물에 금속 분말을 혼합하여, 혼합물을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0107] 상기 혼합물 내 게르마늄 산화물 및 금속 분말의 함량 비율은, 상기 금속 분말에 대한 상기 게르마늄 산화물의 중량 비율로서, 1: 1.3 내지 1: 5인 것일 수 있다.
- [0108] 상기 중량 비율을 초과하여 상기 게르마늄 산화물이 포함될 경우에는 상기 환원 및 도핑 반응이 불완전하게 이루어지는 문제가 있고, 상기 중량 비율 미만으로 상기 게르마늄 산화물이 포함될 경우에는 상기 도핑된 아연의 함량이 지나치게 많아지는 문제가 있는 바, 상기와 같이 한정하는 바이다.
- [0109] 구체적으로, 상기 금속 분말 내 아연의 함량은, 상기 금속 분말의 전체 중량(100 중량%)에 대한 상기 아연의 중량%로서, 50 % 이상인 것일 수 있다.
- [0110] 물론, 상기 금속 분말 전량이 아연 분말일 수 있으며, 이 경우는 상기 금속 분말 내 아연의 함량이 100 중량%이다.
- [0111] 이와 달리, 상기 금속 분말 내 아연 외 다른 금속이 함유될 수 있으며, 이 경우에는 상기 금속 분말 내 아연의 함량이 50 중량% 이상일 필요가 있다. 만약 50 중량% 이하일 경우에는, 최종적으로 수득되는 음극 활물질 내 도핑된 아연의 함량이 0.001 중량% 미만일 수 있고, 이 경우 상기 도핑된 아연에 의한 효과를 기대하기 어렵다.
- [0112] 상기 혼합은, 50 내지 500 rpm의 교반 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0113] 이러한 범위에서 상기 금속 분말(특히, 상기 금속 분말 내 아연)이 상기 게르마늄 산화물과 고르게 혼합될 수 있다.
- [0114] 다만, 500 rpm 속도를 초과하는 경우 상기 금속 분말 및 상기 게르마늄 산화물이 부서질 수 있고, 50 rpm 미만인 경우 교반이 불충분하게 이루어지는 문제가 있는 바, 상기 범위로 교반 속도를 한정하는 바이다.
- [0115] 상기 혼합 방법은, 건식 혼합 또는 습식 혼합인 것일 수 있다.
- [0116] 구체적으로, 상기 혼합 방법은 건식 혼합이고, 상기 혼합물은 광물 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0117] 상기 광물 첨가제는, 상기 게르마늄 산화물 및 상기 금속 분말의 계면에서 급격히 발생하는 열을 분산시켜주는 역할을 할 수 있다. 이를 통해, 상기 게르마늄 산화물 및 상기 금속 분말을 혼합하는 과정에서 이들이 부분적 반응하여 폭발하는 현상을 방지함과 동시에, 이후 열처리 단계에서 상기 게르마늄 산화물 및 상기 금속 분말의 산화-환원 반응을 증대시켜, 최종적으로 수득되는 음극 활물질의 수율을 증대시키는 효과가 있다.
- [0118] 이때, 상기 광물 첨가제는 이온화 결합된 광물이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0119] 이와 독립적으로, 상기 혼합 방법은 습식 혼합이고, 상기 혼합물은 수용성 고분자를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0120] 상기 수용성 고분자는, 상기 습식 혼합 과정에서 분말 간의 균일한 혼합을 유지시켜 줄 수 있고, 이를 통해 상

기 환원 반응이 효율적으로 이루어지도록 유도하여, 반응 시간을 단축시키는 효과가 있다.

- [0121] 이때, 상기 수용성 고분자는 수용성이고, 특정 분자량을 초과하지 않는 고분자인 물질이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리아크릴산(PAA), 폴리닐알코올(PVA), 셀룰로오스(cellulose), 아가로오스(agarose), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0122] 각 원료 물질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0123] 전술한 바와 같이, 상기 게르마늄 산화물은 상기 열처리에 의해 환원 및 도핑되더라도, 그 형태를 유지하는 것일 수 있다. 이에 따라, 목적하는 음극 활물질의 형태에 따라, 상기 게르마늄 산화물의 형태를 적절히 선택할 수 있다.
- [0124] 예를 들면, 상기 게르마늄 산화물은 나노와이어(nanowire), 나노튜브(nanotube), 할로우 나노입자(hollow nanoparticle), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 형태를 가지는 것일 수 있다.
- [0125] 구체적으로, 상기 게르마늄 산화물을 준비하는 단계;는, 주석 전구체를 준비하는 단계; 상기 주석 전구체를 음극 처리하는 단계; 및 할로우 나노입자(hollow nanoparticle) 형태인 게르마늄 산화물을 수득하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0126] 이는, 상기 게르마늄 산화물을 할로우 나노입자의 형태로 제조하기 위한 일련의 과정에 해당된다. 구체적으로, 상기 주석 전구체를 ~~~처리함으로써, 상기 할로우 나노입자의 형태로 게르마늄 산화물을 얻을 수 있다.
- [0127] 상기 게르마늄 산화물이 할로우 나노입자의 형태일 경우, 최종 수득된 음극 활물질 역시 할로우 나노입자의 형태를 띄며, 이는 전지의 충·방전시 게르마늄의 부피 팽창을 더욱 완화할 수 있는 형태임을 전술하였다.
- [0128] 이와 독립적으로, 상기 게르마늄 산화물을 준비하는 단계;는, 자연 광물로부터 수득된 게르마늄 산화물을 준비하는 것일 수 있다.
- [0129] 즉, 앞서 설명한 일련의 과정에 따라 게르마늄 산화물을 준비하지 않고, 단지 자연 광물로부터 수득하여 시중에서 판매되는 게르마늄 산화물을 구입하여 준비할 수 있다.
- [0130] 한편, 상기 게르마늄 산화물 입자의 직경은, 20 nm 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0131] 만약 50 μm 를 초과할 경우에는 그 직경이 지나치게 커서 상기 환원 반응이 부분적으로 이루어지고, 그 결과 미반응된 게르마늄 산화물이 남게 되는 문제가 있다. 이와 달리, 20 nm 미만인 경우에는 그 직경이 지나치게 작아 상기 게르마늄 산화물 간 뭉침 현상이 유발되고, 최종적으로 균일한 활물질 입자를 수득하지 못하는 문제가 있는 바, 상기와 같이 게르마늄 산화물 입자의 직경을 한정하는 바이다.
- [0132] 상기 금속 분말은, 아연을 포함하고, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 금속을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0133] 상기 더 포함되는 금속의 종류에 따라, 상기 열처리 온도가 적절히 조절될 수 있는 것임을 전술하였다.
- [0134] 또한, 상기 금속 분말 입자의 직경은, 1 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0135] 만약 100 μm 를 초과할 경우에는 그 직경이 지나치게 커서 상기 혼합 단계에서 불균일하게 혼합 되어 상기 환원 반응이 불충분하게 이루어질 수 있고, 1 μm 미만인 경우에는 상기 금속 분말의 비표면적이 넓어져 반응 속도가 급격히 증가되며, 이를 제어하기 어려운 문제가 있는 바, 상기와 같이 금속 분말 입자의 직경을 한정하는 바이다.
- [0136] 상기 수득된 아연이 도핑된 게르마늄 및 그 수득 방법에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0137] 상기 아연이 도핑된 게르마늄에서, 상기 도핑된 아연의 함량은, 0.001 내지 5 중량%, 구체적으로는 0.001 내지 2 중량%일 수 있다. 이에 대한 자세한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0138] 또한, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 입자의 직경은, 20 nm 내지 100 μm 일 수 있다. 이에 대한 자세한 설명은 전술한 바와 같다.

- [0139] 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계;는, 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 형성된 부산물을 제거하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0140] 이는, 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에는 상기 반응식 1에 따라 생성된 산화아연 및/또는 반응하지 않은 아연이 존재할 수 있기 때문에, 이들 부산물을 제거하는 단계에 해당된다.
- [0141] 구체적으로, 상기 부산물의 제거 방법은 선택적 식각일 수 있다.
- [0142] 즉, 상기 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 존재하는 상기 부산물만을 선택적 식각하는 것일 수 있다.
- [0143] 보다 구체적으로, 상기 아연이 도핑된 게르마늄을 산에 투입하고, 교반하는 것일 수 있다.
- [0144] 이때, 상기 산은, 염산(HCl), 인산(H₃PO₄), 황산(HNO₃), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0145] 상기 염산을 선택할 경우, 상기 아연이 도핑된 게르마늄을 0.5 내지 2 M 농도의 염산(HCl: Hydrochloric acid)에 투입하고, 25 내지 130 °C의 온도 범위 내에서 교반하는 것일 수 있다.
- [0146] 상기 인산을 선택할 경우, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 3.57 내지 7.14 M 농도의 인산(H₃PO₄: Phosphoric acid)에 투입하고, 25 내지 130 °C의 온도 범위 내에서 교반하는 것일 수 있다.
- [0147] 상기 황산을 선택할 경우, 상기 아연이 도핑된 게르마늄 1 내지 4 M 농도의 황산(HNO₃: Nitric acid)에 투입하고, 25 내지 100 °C의 온도 범위 내에서 교반하는 것일 수 있다.
- [0148] 아울러, 상기 염산, 인산, 및 황산을 조합하여 상기 선택적 식각을 수행할 수도 있다.
- [0149] 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 형성된 부산물을 제거하는 단계; 이후에, 감압 여과(Vacuum filtration)하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0150] 이러한 경우, 최종적으로 수득된 음극 활물질의 순도를 더 높일 수 있다.
- [0151] 또한, 상기 감압 여과 이후에, 진공오븐(Vacuum oven)을 사용하여 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0152] 한편, 아연이 도핑된 게르마늄을 수득하는 단계; 이후에, 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에, 전도성 물질로 이루어진 코팅층을 형성시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0153] 이는, 상기 코팅층에 의해 음극 활물질의 전자 전도성을 더욱 부여하기 위한 것이며, 이에 대한 자세한 설명은 전술하였다.
- [0154] 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.
- [0155] 구체적으로, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0156] 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.
- [0157] 전술한 바와 같이, 상기 리튬 이차 전지의 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0158] 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같이 때문에 생략하도록 한다.
- [0159] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [0160] 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.
- [0161] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루

오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

- [0162] 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.
- [0163] 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.
- [0164] 상기 도전체는 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.
- [0165] 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.
- [0166] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬에이티드 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.
- [0167] $Li_aA_{1-b}X_bD_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $LiE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c(0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $LiE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c(0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_bE_cG_dO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $Li_aNi_bCo_cMn_dGe_eO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $Li_aNiG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aCoG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMnG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMn_2G_bO_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMnG_bPO_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $LiFePO_4$
- [0168] 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.
- [0169] 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 혼합물

을 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 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0170] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0171] 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.
- [0172] 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.
- [0173] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0174] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0175] 본 발명 일 구현예에 따른 비수계 전해질 이차전지에서, 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0176] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0177] 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.
- [0178] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0179] **실시예 1: 아연이 도핑된 게르마늄 입자를 포함하는 음극 활물질의 제조 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제작**
- [0180] **(1) 음극 활물질의 제조**
- [0181] 도 2는, 게르마늄 산화물 및 아연 분말을 혼합한 뒤, 열처리에 의해 상기 게르마늄 산화물의 환원 및 상기 아연 분말의 산화를 유도한 다음, 표면에 형성된 산화아연을 제거하여 게르마늄 분말을 수득하는 과정을 개략적으로 도시한 것이다.
- [0182] 물론, 상기 열처리에 의해 상기 게르마늄에는 아연이 도핑될 수 있으며, 이로 인해 상기 수득된 게르마늄 분말은 도핑된 아연을 포함하는 것임은 전술한 바와 같다.
- [0183] 이하, 도 2에 따른 음극 활물질의 제조 방법을 자세히 설명한다.
- [0184] 상기 게르마늄 산화물은, 상업적으로 이용 가능한 게르마늄 산화물 (시그마-알드리치에서 구입)을 준비하였다.

- [0185] 상기 게르마늄 산화물 0.5 g에 아연 분말 0.65 g을 혼합하여, 혼합물을 제조하였다. 또한 첨가제로는 염화나트륨 분말을 1 g 추가한 뒤, 이를 혼합하였다. 이때, 상기 혼합은 건식 혼합 방법에 따라 수행되었다.
- [0186] 상기 혼합물은 튜브형 반응로에서 열처리하였으며, 3 시간 뒤 상기 열처리를 종료하였다. 이때, 상기 열처리 온도를 달리하여 두 개의 음극 활물질을 제조하였는데, 상기 열처리 온도를 600 °C, 800 °C로 각각 설정한 것이다.
- [0187] 상기 열처리 시, 상기 아연 분말에 의하여 상기 게르마늄 산화물이 게르마늄으로 환원되며, 상기 게르마늄에는 아연이 도핑된다. 이와 더불어, 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에는 부산물(즉, 상기 반응식 1에 따라 생성된 산화아연)이 형성된다.
- [0188] 상기 열처리 후에는, 상기 아연이 도핑된 게르마늄의 표면에 형성된 부산물을 제거하였다. 구체적으로, 상기 아연이 도핑된 게르마늄을 0.5 M 농도의 염산(HCl: Hydrochloric acid)에 투입하고, 상온(25 °C)에서 교반함으로써, 상기 부산물을 선택적으로 식각하였다.
- [0189] 상기 부산물을 제거한 뒤, 감압 여과 (Vacuum filtration) 하여, 상기 아연이 도핑된 게르마늄을 분말 형태로 수득하였다.
- [0190] 상기 분말을 수득한 뒤, 70 °C에서 오븐(oven)을 사용하여 건조함으로써, 최종적으로 음극 활물질을 수득할 수 있었다.

[0191] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**

- [0192] 실시예 1에서 수득된 음극 활물질, 카본 블랙 도전제, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더의 중량 비율이 7:1.5: 1.5가 되도록 메틸 피로리돈 용매에서 균일하게 혼합하였다.
- [0193] 상기 혼합에 의한 슬러리를 알루미늄 호일에 고르게 도포한 후 150°C 진공오븐에서 2 시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다.
- [0194] 대극으로는 리튬 금속 박막을 사용하였고, 상기 전극들은 두께 20 μ m의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 합체 및 압축한 다음, 전해액을 주입하여 코인 타입(2016R-Type) 셀을 제작하였다.
- [0195] 상기 전해액으로는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸 카보네이트(DEC)의 혼합 용매(EC:DEC=3:7의 부피비)에 LiPF₆가 1.3M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.

[0196] **비교예 1: 아연 도핑을 포함하지 않는 음극 활물질의 제조 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제작**

[0197] **(1) 음극 활물질의 제조**

- [0198] 실시예 1의 아연 분말 대신 마그네슘 분말을 동일한 질량으로 사용하고, 튜브형 반응로의 열처리 온도를 700 °C로 설정한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.
- [0199] 다만, 상기 열처리 시, 상기 마그네슘 분말에 의하여 상기 게르마늄 산화물이 게르마늄으로 환원되며, 상기 게르마늄의 표면에는 Mg₂Ge의 화학식으로 표시되는 합금계 물질이 쉽게 생성된다. 즉, 실시예 1에서 아연 분말을 사용하는 경우 아연의 도핑 현상이 유발되는 것과 달리, 마그네슘 분말을 사용하는 경우에는 도핑보다는 합금 현상이 발현되는 것이다.

[0200] **(2) 리튬 이차 전지의 제작**

- [0201] 비교예 1의 (1)에서 수득된 음극 활물질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1의 (2)과 동일한 방법에 의하여 코인 타입(2016R-Type) 셀을 제작하였다.

- [0202] **비교예 2: 게르마늄 분말인 음극 활물질의 준비 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제작**
- [0203] (1) 음극 활물질의 준비
- [0204] HIGH PURITY CHEMICALS (Japan)로부터 구입한 게르마늄 분말을 음극 활물질로 사용하였다.
- [0205] (2) 리튬 이차 전지의 제작
- [0206] 비교예 2의 (1)에서 준비된 음극 활물질을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1의 (2)과 동일한 방법에 의하여 코인 타입(2016R-Type) 셀을 제작하였다.
- [0207] **실험예 1: 음극 활물질의 물성 평가**
- [0208] (1) 주사전자현미경(SEM) 분석
- [0209] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 표면 특성을 관찰하고자, 다음과 같이 SEM 사진을 분석하였다.
- [0210] 구체적으로, 도 3a 및 3b는, 실시예 1에서 사용된 원료 물질인, 게르마늄 산화물의 SEM 사진이다. 또한, 도 3g 및 3h는 각각 비교예 1 및 2의 음극 활물질에 대한 SEM 사진이다.
- [0211] 한편, 도 3c 및 3d는, 실시예 1에 있어서 600 °C에서 열처리된 음극 활물질의 SEM 사진이며, 뭉침 현상 없이 게르마늄으로의 환원 반응이 일어난 것을 확인할 수 있다.
- [0212] 아울러, 도 3e 및 3f는, 실시예 1에 있어서 800 °C에서 열처리된 음극 활물질의 SEM 사진이며, 뭉침 현상이 다소 발생한 것을 확인할 수 있으며, 게르마늄으로의 환원 반응 온도가 600 °C인 것이 보다 유리함을 알 수 있다.
- [0213] (2) 엑스레이 회절 분석(XRD)
- [0214] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 구조적 특성을 보다 명확히 파악하고자, 실시예 1 및 비교예 2의 각 음극 활물질에 대해 Rigaku D/MAX를 이용하여 XRD 분석을 실시하였다. 구체적으로, CuK α 광원을 이용하여 4000 V에서 측정하였으며, 그 결과를 도 4a 및 4b에 각각 나타내었다.
- [0215] 참고로, 도 4a 및 4b의 Y축은 임의의 스케일이라 단위의 의미는 없으며, 상대적인 피크의 위치가 의미를 가질 수 있다.
- [0216] 구체적으로, 도 4a를 살펴보면, 실시예 1에서 얻어진 음극 활물질의 XRD 피크는 (111), (220), (311), (400), (331) 및 (422) plane에서 보여지는 것으로 결정성 게르마늄을 보여주고 있으며, 800도에서 열처리한 샘플이 600도에서 열처리한 샘플보다는 결정성이 높은 것을 알 수 있다.
- [0217] 한편, 도 4b에 따르면, 비교예 2의 XRD 피크를 보여주며, 실시예 1에 비해 결정도가 높은 것을 알 수 있다.
- [0218] 이를 통해, 게르마늄 산화물은 600 °C 및 800 °C에서 각각 아연과 반응하여 게르마늄으로 환원된 것으로 추론할 수 있다.
- [0219] (3) 고주파 유도 결합 플라즈마(ICP, Inductively Coupled Plasma) 분석
- [0220] 도 5는, 실시예 1에서 600 °C에서 열처리된 음극 활물질에 대한 ICP 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0221] 도 5에 따르면, 실시예 1의 음극 활물질 내 도핑된 아연의 함량이 0.28 중량%인 것으로 확인된다.
- [0222] 이를 통해, 실험예 1의 (1)에서 확인된 표면 특성, 및 실험예 1의 (2)에서 확인된 구조적 특성은, 상기와 같은 함량으로 도핑된 아연에 의해 유발된 것임을 추론할 수 있다.

[0223] 실험예 2: 리튬 이차 전지의 전기화학적 특성 대비

[0224] (1) 초기 효율

[0225] 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제작된 각 리튬 이차 전지의 초기 용량을 비교하기 위하여, WonATech WBCS 3000 battery measurement system을 이용하여 첫 사이클의 충·방전 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 6a 내지 6c에 각각 나타내었다.

[0226] 이때, 상기 실시예 1에서 제작된 리튬 이차 전지는, 600 °C에서 열처리된 음극 활물질을 사용한 것이다.

[0227] 각 리튬 이차 전지를 제작한 뒤 하루 이상의 안정화 시간 후에 진행되었고, 충전 및 방전은 0.005 내지 1.5 V의 전위 영역에서 50 mA/g의 전류 밀도로 상온에서 수행하였다.

[0228] 도 6b에 따르면, 비교예 1의 경우 0.05 C의 속도의 첫 사이클에서 1188 mAh/g의 용량을 구현하며, 초기 효율이 73 %인 것으로 확인된다.

[0229] 또한, 도 6c에 따르면, 비교예 2의 경우 0.05 C의 속도의 첫 사이클에서 1219 mAh/g의 용량을 구현하며, 초기 효율이 93 %인 것으로 확인된다.

[0230] 그에 반면, 도 6a에 따르면, 실시예 1의 경우 0.05 C의 속도의 첫 사이클에서 1383 mAh/g 구현하며, 초기 효율이 89 %인 것으로 확인된다.

[0231] 이로써, 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 내 도핑된 아연에 의해, 전지의 초기 효율이 개선되는 효과가 있다고 평가할 수 있다. 구체적으로, 상기 도핑된 아연이 게르마늄의 부피 팽창을 완충하는 작용에 의해, 거듭된 충·방전에도 불구하고 안정적으로 구조를 유지함으로써, 게르마늄의 부피 팽창이 효과적으로 방지되어, 전지의 초기 효율이 개선된 것이다.

[0232] (2) 수명 특성의 대비

[0233] 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제작된 각 리튬 이차 전지의 수명 특성을 대비하고자, 실험예 2의 (1)과 동일한 장치를 이용하여 사이클을 지속하며 충·방전 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 7a 내지 7c에 각각 나타내었다.

[0234] 이때, 상기 실시예 1에서 제작된 리튬 이차 전지는, 600 °C에서 열처리된 음극 활물질을 사용한 것이다.

[0235] 충전 및 방전은 0.005 내지 1.5 V의 전위 영역에서 50 mA/g의 전류 밀도로 상온에서 수행하였다.

[0236] 도 7b에 따르면, 비교예 1의 경우 0.5C rate에서 100 사이클 후의 용량이 410 mAh/g까지 저하된 것으로 나타났다. 또한, 0.05C rate의 첫 사이클에서는 869 mAh/g의 용량을 구현하지만, 0.5C rate의 100 사이클 이후에는 약 410 mAh/g의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 47 %의 용량이 유지되는 것으로 확인된다.

[0237] 또한, 도 7c에 따르면, 비교예 2의 경우 0.5C rate에서 60 사이클 후의 용량이 200 mAh/g까지 저하된 것으로 나타났다. 또한, 0.05C rate의 첫 사이클에서는 1219 mAh/g의 용량을 구현하지만, 0.5C rate의 200 사이클 이후에는 약 200 mAh/g의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 15 %의 용량이 유지되는 것으로 확인된다.

[0238] 그에 반면, 도 7a에 따르면, 실시예 1의 경우 0.05 C rate의 첫 사이클에서 1412 mAh/g의 용량을 구현하며, 0.2 C rate의 100 사이클과 0.5C rate의 200 사이클을 거친 이후에도 약 1400 mAh/g 이상의 용량을 구현하여, 첫 사이클 대비 약 99 %의 높은 용량 유지율을 나타낸다.

[0239] 이로써, 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 내 도핑된 아연에 의해, 전지의 충·방전 사이클 특성이 개선되는 효과가 있다고 평가할 수 있다. 이 또한, 상기 도핑된 아연이 게르마늄의 부피 팽창을 완충하는 작용에 의해, 거듭된 충·방전에도 불구하고 안정적으로 구조를 유지함으로써, 게르마늄의 부피 팽창이 효과적으로 방지되어, 전지의 충·방전 사이클 특성이 개선된 것이다.

[0240] 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

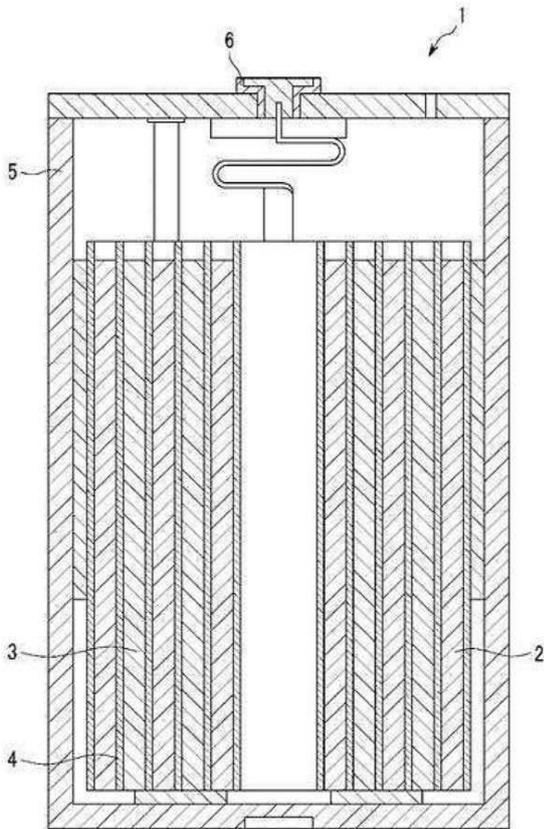
구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

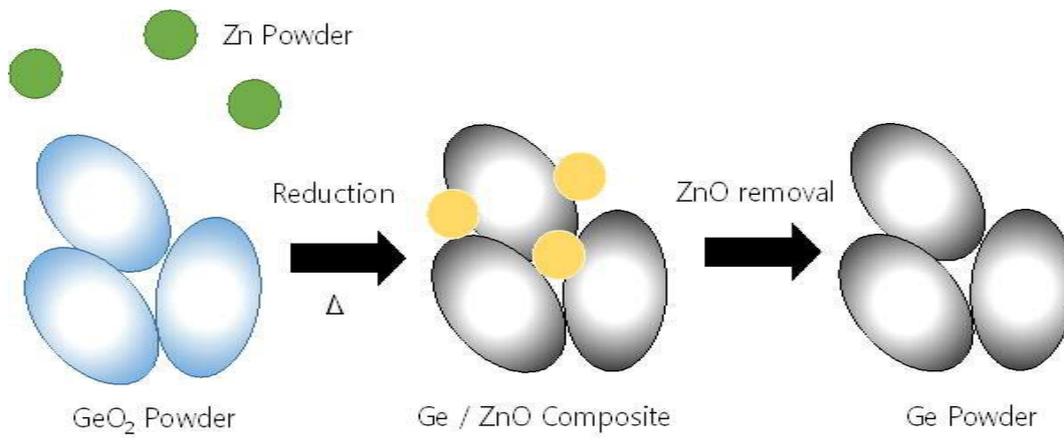
- [0241] 리튬 이차 전지(1)
- 음극(2)
- 양극(3)
- 세퍼레이터(4)
- 전지 용기(5)
- 봉입 부재(6)

도면

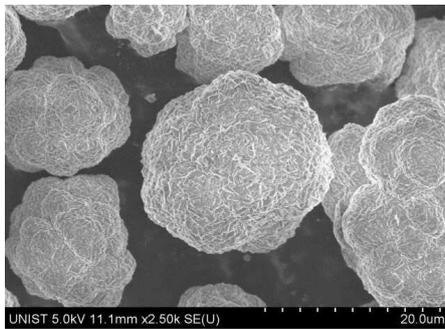
도면1



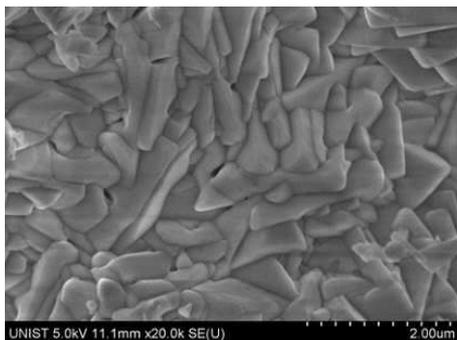
도면2



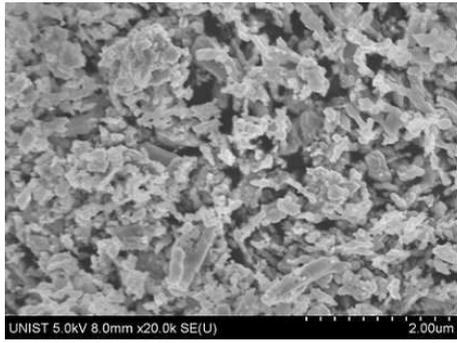
도면3a



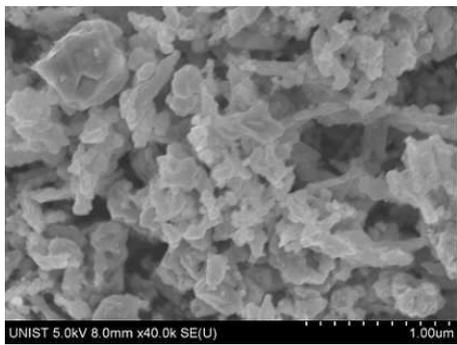
도면3b



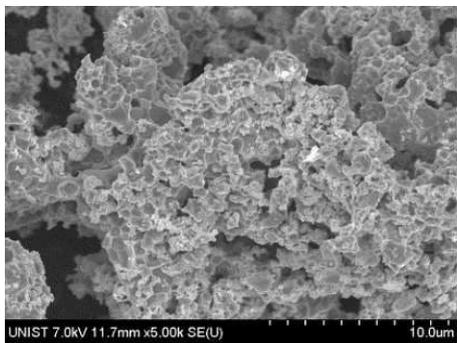
도면3c



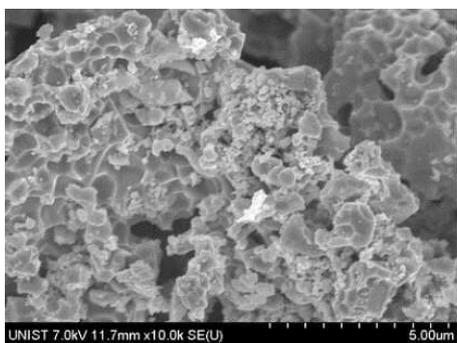
도면3d



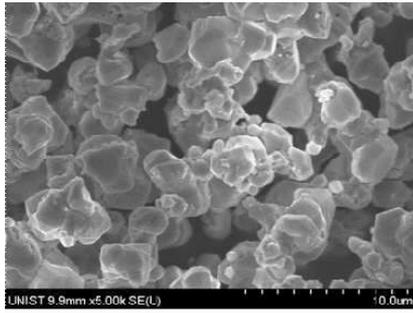
도면3e



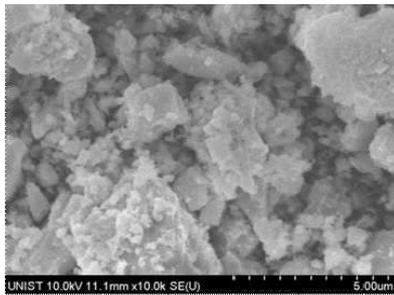
도면3f



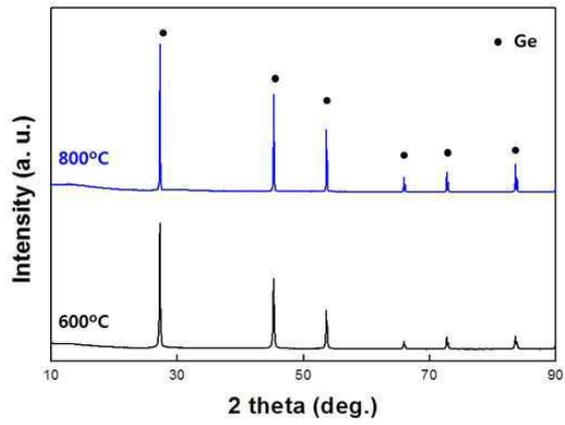
도면3g



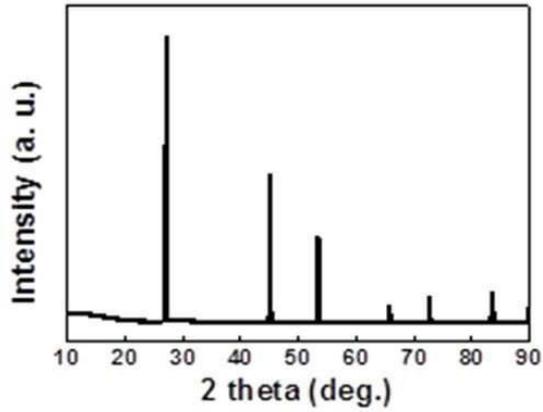
도면3h



도면4a



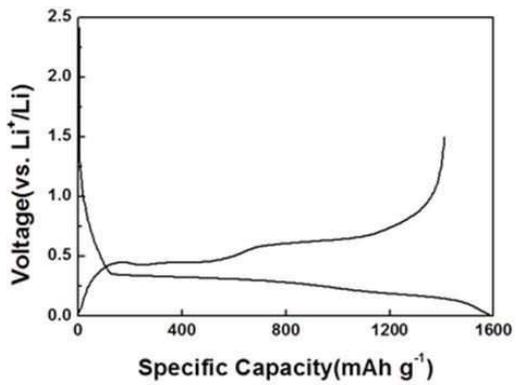
도면4b



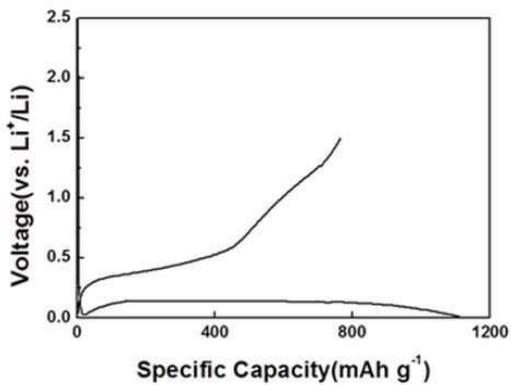
도면5

Sample (Samp)	4/3/2014, 3:47:48 PM	Tube 59					
Weight: 0.01	Volume: 50	Dilution: 1					
Label	Sol'n Conc.	Units	SD	%RSD	Int. (c/s)	Calc Conc.	DF
Zn 213.857	0.560	mg/kg	0.010	1.8	19776	2801 mg/kg	1.00

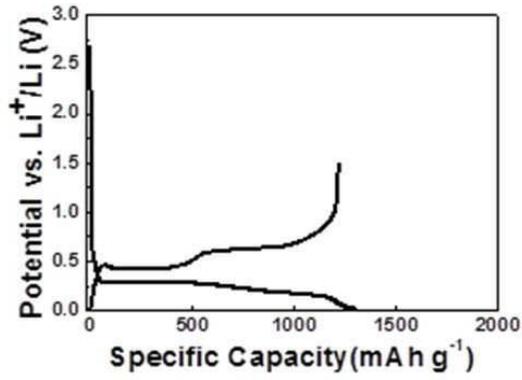
도면6a



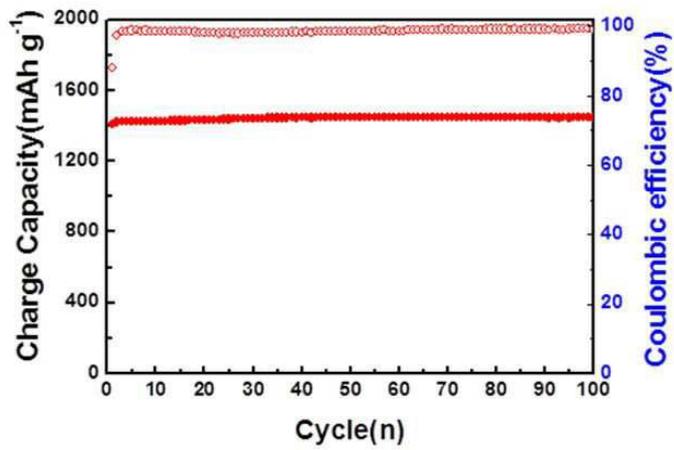
도면6b



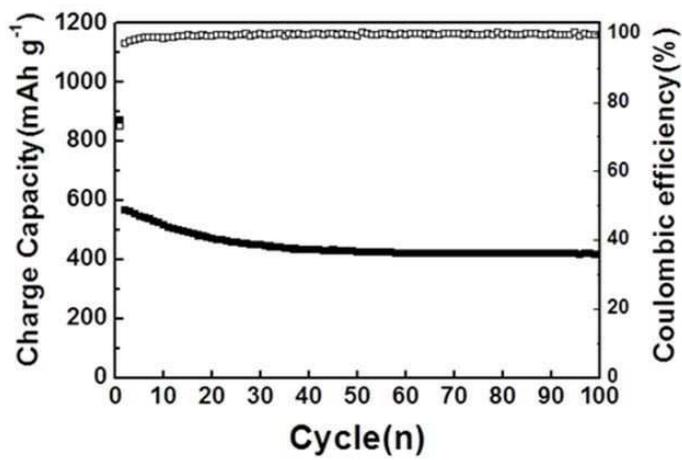
도면6c



도면7a



도면7b



도면7c

