



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월07일
(11) 등록번호 10-1508212
(24) 등록일자 2015년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0086769

(22) 출원일자 2013년07월23일

심사청구일자 2013년07월23일

(65) 공개번호 10-2015-0011606

(43) 공개일자 2015년02월02일

(56) 선행기술조사문헌

KR101047690 B1

KR1020100025988 A

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

박정규

대전 서구 월평북로 11, 108동 1003호 (월평동, 주공아파트1단지)

이승재

대전 서구 계룡로536번길 9, 104동 105호 (괴정동, 한신아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김은진

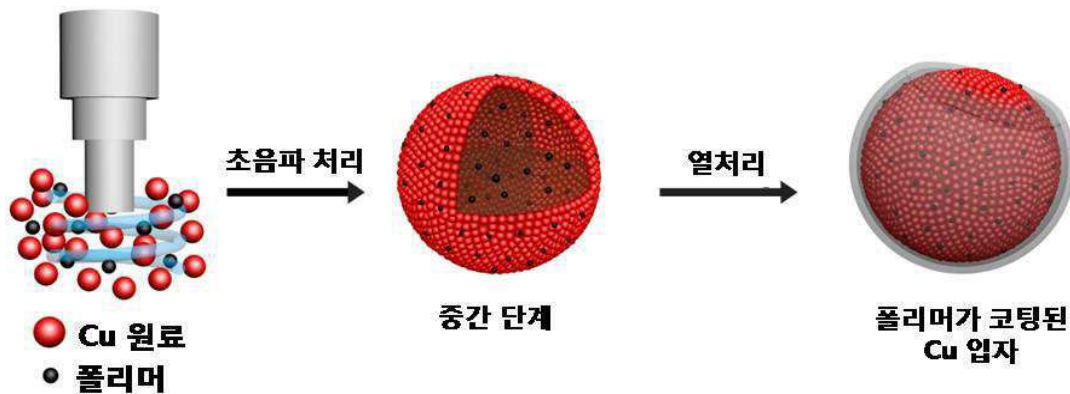
(54) 발명의 명칭 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법 및 이에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자

(57) 요약

본 발명은 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법 및 이에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자에 관한 것으로, 상세하게는 금속 전구체 용액 및 고분자 용액을 혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 2); 상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



후 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 금속계 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 고분자 셸을 포함하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법 및 이에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자는, 전구체 용액에 초음파 조사와 열처리만을 수행함으로써 음극활물질을 제조하여 비용이 저렴하고, 합성을 위한 반응 시간이 짧아 대량생산에 적합하다. 또한, 합성 조건을 변화시킴으로써 고분자 층의 두께조절이 가능하며 균일한 크기를 가진 입자를 제조 가능하다. 나아가, 본 발명에 따라 제조된 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자는 금속계 코어를 포함하여 종래의 탄소계 코어를 사용할 때보다 고용량의 전지를 제공하며, 고분자 셸을 포함하여 크랙발생, 부반응, 가스발생을 최소화함으로써 우수한 수명특성을 갖는 전지를 제공하는 효과가 있다.

(72) 발명자

장혜미

경북 예천군 예천읍 효자로 138-1,

정종진

경기 고양시 일산서구 일산로 488, 1302동 1102호
(일산동, 후곡마을13단지아파트)

박자영

대구광역시 북구 호암로 20 성광우방타운 105동
2001호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1307-B6
부처명 산업기술연구회
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 복합기능을 갖는 광-자성(Opto-Magnetic) 무기나노입자 개발
기여율 80/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1308
부처명 기획예산처
연구관리전문기관 한국화학연구원
연구사업명 정부출연 일반사업
연구과제명 초미세 분자이미징 기술 기반구축사업
기여율 10/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 II-1204
부처명 산업계
연구관리전문기관 (주)오렌지파워
연구사업명 산업계수탁과제
연구과제명 초음파 합성법을 이용한 금속/카본 나노 코어-셸 합성기술 개발
기여율 10/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

금속 전구체 용액 및 폴리 이미드의 프리폴리머 용액을 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 2);

상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한 후 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 금속계 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 폴리 이미드 셸을 포함하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 단계 1의 금속 전구체 용액의 금속 이온은 구리, 주석, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브데늄, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디움, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 단계 1의 금속 전구체 용액의 금속염은 질산염, 탄산염, 염화염, 산화염, 황산염, 아세트산염 및 아세틸아세토네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 단계 1의 폴리 이미드의 프리폴리머는 폴리 아미산(polyamic acid)인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 단계 3의 건조는 50 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 3 내지 24시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 단계 3의 열처리는 100 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 3 내지 48시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 이차 전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 열처리는 아르곤, 질소, 산소 및 수소로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 가스 분위기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법.

청구항 10

제2항의 제조방법에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법 및 이에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자에 관한 것으로, 상세하게는 금속 및 고분자 용액에 초음파 조사 후, 열처리하여 제조하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법 및 이에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0003]

이러한 요구를 충족시킬 수 있는 전지로서 리튬 이온 이차전지가 널리 사용되고 있으며, 현재 리튬 이온 이차전지의 양극 및 음극 재료는 1991년 소니에서 상용화했을 때 사용되던 전극활물질인 LiCoO₂와 흑연을 개량한 것이다. 전극활물질 중에서도 현재 사용되는 음극재의 96 %는 우수한 사이클 특성과 372 mAh/g의 이론용량을 가지는 탄소계 음극재료를 사용하고 있지만, 2000년대 들어서면서 IT 산업의 발전에 따라 리튬이온 이차전지의 용량의 증가가 필요하게 되고, 전기 자동차의 상용화에 의하여 고용량의 리튬이온 이차전지의 필요성이 점점 대두되면서 고용량화 기술개발을 위하여 500 mAh/g 이상의 용량을 가지는 비탄소계 음극재료(금속계)연구에 집중하고 있다.

[0004]

대표적인 금속계 음극재료로는 실리콘이나 주석계를 기반으로 하고 있다. 하지만, 금속과 리튬의 합금화를 이루기 때문에 충전, 방전시 급격한 부피변화에 의한 크래킹과 전해액과의 부반응으로 인해 사이클 특성이 매우 열악하다는 단점을 가진다. 이러한 단점을 극복하기 위해 종래에는 실리콘과 주석계에 카본이 코팅된음극재에 대한 연구가 주로 진행되고 있었다.

[0005]

예를 들어, 비특허문헌 1(Prashant N. Kumta et al., Electrochemistry Communications 11(2009) p235)에서는 카본 기지내에 균일하게 마이크로 실리콘 입자를 섞어 실리콘/카본 복합체를 합성하여 전지에 응용하는 방법에

대하여 개시하고 있다.

- [0006] 또한, 비특허문헌 2(Bruno Scrosati et al., Adv. Mater. 20(2008) p3169)에서는 리튬이온 아차전지용 나노구조의 주석-카본 복합체의 합성방법에 대하여 개시하고 있으며, 유기금속 전구체, 유기 레조르시놀(벤젠-1,3-디올)-폼알데하이드(메탄올) 겔(gel)을 사용하여 아르곤 분위기에서 열처리하여 합성하였다. 이렇게 합성된 주석-카본 나노 복합체를 리튬이온 이차전지에 응용한 결과 450mAh/g의 용량을 갖는 것으로 나타났다.
- [0007] 비특허문헌 3(Yanbao Fu et al., J Solid State Electrochem. 15(2011) p2639)에서는 구리 나노로드에 주석을 올려서 리튬이온 이차전지의 응용에 관하여 개시하고 있으며, AAO(anodic aluminum oxide)를 사용하여 구리 나노로드를 합성한 후 주석을 전착(electrodeposition)법을 사용하여 구리 나노로드 위에 올려서 전지에 응용하였으며, 이 경우 471 mAh/g의 용량을 갖는 것으로 나타났다.
- [0008] 코어-셸 구조의 이차전지용 전극활물질과 관련된 종래의 기술로서, 특허문헌 1(대한민국 공개특허 제10-2013-0057804호)에서는 리튬이차전지용 전극활물질의 제조방법이 개시된 바 있다. 구체적으로는, (a) 집전체 상에 주석을 포함하는 금속층을 전착(electrodeposition)하는 과정; 및 (b) 상기 금속층 상에 탄소를 전착하는 과정을 포함하되, 상기 (a) 과정과 상기 (b) 과정을 순차적으로 진행하는 리튬이차전지용 전극활물질의 제조방법이 개시된 바 있다.
- [0009] 이와 같이, 금속계 음극재료의 제조 방법은 고온반응, 졸-겔법, 수열 합성법, 전기화학법등이 알려져 있으나, 이러한 합성법의 경우 고가의 장비와 높은 온도가 요구되어 제조 비용이 상당히 비싸고, 반응 공정이 여러 단계이기 때문에 합성을 위한 반응 시간이 길어 대량생산에 불리하며, 단분산성과 입자크기의 조절 등이 어렵고, 응용 범위가 좁은 문제점이 있다. 그러나, 모든 면에서 뚜렷한 우위를 지니고 있는 금속계 음극재료의 제조기술은 현재까지 부족한 실정이다.
- [0010] 이에, 본 발명의 발명자들은 단순한 공정으로 고용량을 가진 금속계 음극활물질을 제조하는 연구를 수행하던 중, 전구체 용액을 혼합한 후, 단순히 초음파 조사와 열처리를 수행함으로써 금속에 고분자가 코팅된 음극활물질을 제조하는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 폴리이미드 셸을 가진 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0013] 나아가, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0015] 금속 전구체 용액 및 고분자 용액을 혼합하는 단계(단계 1);
- [0016] 상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 2);
- [0017] 상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한 후 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 금속계 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 고분자 셸을 포함하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 제공한다.

- [0018] 또한, 본 발명은,
- [0019] 금속 전구체 용액 및 폴리 이미드의 프리폴리머 용액을 혼합하는 단계(단계 1);
- [0020] 상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 2);
- [0021] 상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한 후 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 금속계 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 폴리 이미드 셸을 포함하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 제공한다.
- [0022] 나아가, 본 발명은,
- [0023] 상기 제조방법에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법은, 전구체 용액에 초음파 조사와 열처리만을 수행함으로써 음극활물질을 제조하여 비용이 저렴하고, 합성을 위한 반응 시간이 짧아 대량생산에 적합하다.
- [0025] 또한, 합성 조건을 변화시킴으로써 고분자 층의 두께조절이 가능하며 균일한 크기를 가진 입자를 제조 가능하다.
- [0026] 나아가, 본 발명에 따라 제조된 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자는 금속계 코어를 포함하여 종래의 탄소계 코어를 사용할 때보다 고용량의 전지를 제공하며, 고분자 셸을 포함하여 크랙발생, 부반응, 가스발생을 최소화함으로써 우수한 수명특성을 갖는 전지를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명에 따른 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자의 제조방법에 대한 모식도이고;
- 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 코어-셸 구조 나노입자를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 코어-셸 구조 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 코어-셸 구조 나노입자의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그래프이고;
- 도 5는 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조 나노입자의 air 조건에서의 열중량분석 결과를 나타낸 그래프이고;
- 도 6은 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조 나노입자의 차등열분석 결과를 나타낸 그래프이고;
- 도 7은 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조 나노입자에 대한 적외선 분광분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명은,
- [0029] 금속 전구체 용액 및 고분자 용액을 혼합하는 단계(단계 1);
- [0030] 상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 2);
- [0031] 상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한 후 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 금속계 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 고분자 셸을 포함하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 제공한다.
- [0032] 일례로, 도 1에 코어-셸 구조 나노입자의 제조방법에 대한 모식도를 나타내었으며, 이하, 본 발명에 따른 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

- [0033] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 금속 전구체 용액 및 고분자 용액을 혼합하는 단계이다.
- [0034] 본 발명의 제조방법의 코어-셸 구조 나노입자, 상세하게는 이차전지 음극활물질로서의 코어-셸 구조 나노입자를 제조하기 위한 것으로서, 상기 코어-셸 구조 나노입자는 금속계 코어 및 고분자 셸을 포함할 수 있다.
- [0035] 이와 같이 금속계 코어를 포함하는 나노입자는 이차전지의 음극활물질로 사용시, 탄소계 코어를 포함하는 나노입자와 비교하여 더욱 밀도가 높아 고용량의 전지를 제공할 수 있다. 또한, 고분자 셸을 포함하는 경우, 금속계 코어만이 사용되는 경우보다 크랙발생, 부반응, 가스발생을 최소화하여 우수한 수명특성을 갖는 전지를 제공할 수 있다.
- [0036] 한편, 본 발명의 제조방법 중, 상기 단계 1에서는 상기와 같은 코어-셸 구조 나노입자를 제조하기 위하여 금속 전구체 용액 및 고분자 용액을 혼합한다.
- [0037] 이때, 상기 금속 전구체 용액은 코어 부분의 금속에 해당하는 금속 이온을 포함하며, 상기 금속 이온은 구리, 주석, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브데늄, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 백금, 금, 납, 판타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀, 루테튬 등일 수 있으나, 상기 금속 이온이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 또한, 상기 금속 전구체 용액은 질산염, 탄산염, 염화염, 산화염, 황산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트 등의 금속염 일 수 있으며, 상기 금속 전구체 용액이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 또한, 상기 금속 전구체는 수화물형태인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 한편, 단계 1의 상기 고분자 용액은 고분자 물질을 유기용매에 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0041] 상기 단계 1의 고분자로는 폴리 아미드 이미드계, 폴리 술폰계, 폴리 옥시 술폰계, 폴리아크릴로 니트릴계 등을 사용할 수 있으나, 상기 고분자가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 또한, 상기 고분자 용액의 용매는 피롤리돈(노말 메틸 피롤리돈, 다이 메틸 피롤리돈), 다이 메틸 아세트 아미드, 다이 메틸 설펝사이드 등을 사용할 수 있으나, 상기 고분자 용액의 용매가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계이다.
- [0044] 종래에 금속계 음극활물질의 제조방법은 고온반응, 줄-겔법, 수열 합성법, 전기화학법 등이 사용되어 왔으며, 이들은 비용과 시간이 많이 소모되어 대량생산에 불리하고, 단분산성과 입자크기의 조절이 어려운 문제가 있었다. 반면, 본 발명에서는 초음파 조사라는 간단한 공정을 사용하여 코어-셸 구조 나노입자를 제조하며, 이에 따라 제조비용이 저렴하고, 합성을 위한 반응 시간이 짧아 대량생산에 적합한 장점이 있다.
- [0045] 또한, 초음파 조사의 조건을 변화시키면서 고분자 층의 두께 조절이 가능하며 균일한 크기의 코어-셸 나노입자를 합성할 수 있다.
- [0046] 이때, 상기 단계 2의 초음파는 2 내지 200kHz 의 주파수로 조사하는 것이 바람직하다.
- [0047] 만약, 주파수가 2kHz 미만인 경우 초음파를 통한 충분한 에너지가 공급되지 않아 나노입자의 생성이 저조한 문제점이 있고, 200kHz 이상의 주파수로 조사되는 경우에는 공급되는 에너지가 과도한 문제점이 있다.
- [0048] 또한, 상기 단계 2의 초음파는 1 내지 60분 동안 조사하는 것이 바람직하다.
- [0049] 만약, 초음파 조사가 1분 미만으로 수행되는 경우에는 초음파 조사가 충분히 이루어지지 않아 나노입자의 합성이 저조하다는 문제점이 있고, 60분을 초과하는 시간으로 초음파 조사가 수행되는 경우에는 과도한 에너지의 공

급으로 나노입자가 아닌 거대(bulk) 입자가 형성된다는 문제점이 있다.

- [0050] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한 후 열처리하는 단계이다.
- [0051] 상기 단계 2까지 수행됨에 따라, 금속 코어와, 고분자 셸을 포함하는 나노입자가 제조되면 단계 3에서는 고분자 셸을 포함하는 금속 나노입자를 합성하기 위하여, 나노입자를 건조 후 열처리하여 최종적으로 나노입자를 제조한다.
- [0052] 이때, 상기 단계 3의 건조는 50 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 3 내지 24 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0053] 만약, 상기 건조를 3시간 미만으로 수행하는 경우에는 용매가 충분히 휘발되지 않아 열처리를 수행하는 경우 부반응이 발생할 수 있는 문제점이 있고, 상기 건조를 24시간을 초과하여 수행하는 경우에는 고분자 셸이 변형될 수 있는 문제점이 있다.
- [0054] 또한, 상기 단계 3의 열처리는 100 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 3 내지 48시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0055] 만약, 열처리가 상기 온도 및 시간범위 미만으로 수행되는 경우에는 고분자 셸이 잘 형성되지 않는 문제점이 있고, 상기 온도 및 시간범위를 초과하여 열처리가 수행되는 경우에는 고온에 의하여 나노입자의 물성이 변화하고 집합체를 이뤄 단분산된 나노입자를 제조하는데 문제점이 발생할 수 있다.
- [0056] 나아가, 상기 단계 3의 열처리는 아르곤, 질소, 산소, 수소 등의 가스분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0057] 다만, 상기 열처리의 분위기 가스는 합성하는 금속 원료에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 황산구리5수화물($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)의 경우 수소가 사용될 수 있다. 그러나, 상기 분위기 가스가 이에 제한되는 것은 아니며, 금속 원료에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명은,
- [0059] 금속 전구체 용액 및 폴리 이미드의 프리폴리머 용액을 혼합하는 단계(단계 1);
- [0060] 상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계(단계 2);
- [0061] 상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한 후 열처리하는 단계(단계 3);를 포함하는 금속계 코어와, 상기 코어를 둘러싸는 폴리 이미드 셸을 포함하는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자 제조방법을 제공한다.
- [0062] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 금속 전구체 용액 및 폴리 이미드의 프리폴리머 용액을 혼합하는 단계이다.
- [0063] 한편, 본 발명의 제조방법 중, 상기 단계 1에서는 상기와 같은 코어-셸 구조 나노입자를 제조하기 위하여 금속 전구체 용액 및 고분자 용액을 혼합한다.
- [0064] 이때, 상기 금속 전구체 용액은 코어 부분의 금속에 해당하는 금속 이온을 포함하며, 상기 금속 이온은 구리, 주석, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브데늄, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 백금, 금, 납, 판타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀, 루테튬 등일 수 있으나, 상기 금속 이온이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 또한, 상기 금속 전구체 용액은 질산염, 탄산염, 염화염, 산화염, 황산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트 등의 금속염 일 수 있으며, 상기 금속 전구체 용액이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 또한, 상기 금속 전구체는 수화물형태인 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 한편, 단계 1의 상기 폴리 이미드의 프리폴리머 용액은 폴리 이미드의 프리폴리머를 유기용매에 혼합함으로써 제조할 수 있다.

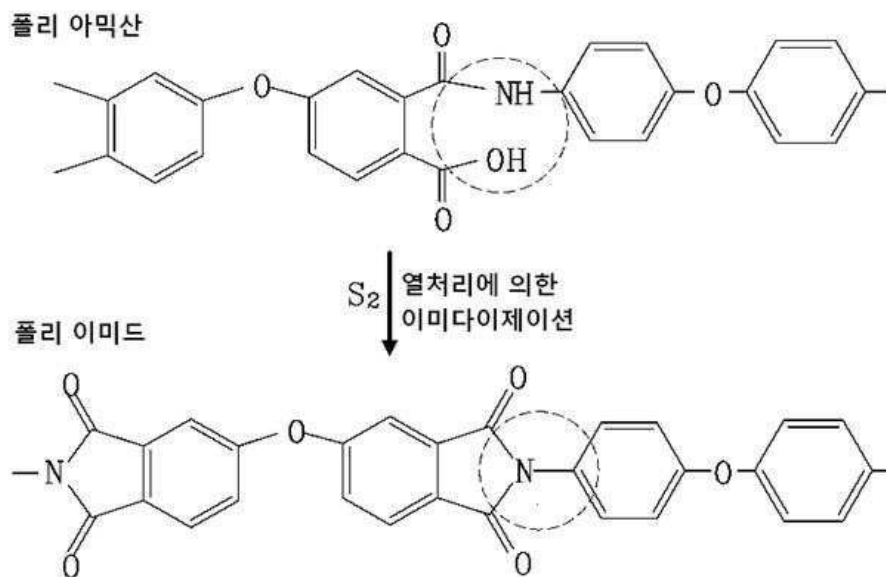
[0068] 상기 단계 1의 폴리 이미드의 프리폴리머는 폴리 아미산(polyamic acid)일 수 있으며, 상기 폴리 아미산은 1종 이상의 디아민계(diamine)와 1종 이상의 디엔하이드라이드계(dianhydride)의 결합에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0069] 이때, 상기 디아민계는 페닐렌디아민(phenylenediamine)과 그들의 유도체, 옥시디아닐린(oxydianiline)과 그들의 유도체가 될 수 있으며, 상기 디엔하이드라이드계는 피로멜리틱 디엔하이드라이드(pyromellitic dianhydride)와 그들의 유도체, 바이페닐 디엔하이드라이드 (biphenyl dianhydride)와 그들의 유도체가 될 수 있다.

[0070] 그러나, 상기 폴리 이미드의 프리폴리머가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 디엔하이드라이드계 화합물과 디아민계 화합물이 결합한 폴리이미드의 프리폴리머인 폴리 아미산을 유기용매에 혼합 후, 이 용액을 초음파 처리하여 코어-셸 구조를 만들고, 상기 코어-셸 구조에 열처리를 수행함으로써 폴리이미드계 고분자를 합성하여, 폴리이미드 셸을 형성할 수 있다.

[0072] [반응식 1]



[0073]

[0074] 한편, 상기 폴리 이미드의 프리폴리머 용액의 용매는 피롤리돈(노말 메틸 피롤리돈, 다이 메틸 피롤리돈), 다이 메틸 아세트 아마이드, 다이 메틸 설폭사이드 등을 사용할 수 있으나, 상기 폴리 이미드의 프리폴리머 용액의 용매가 이에 제한되는 것은 아니다.

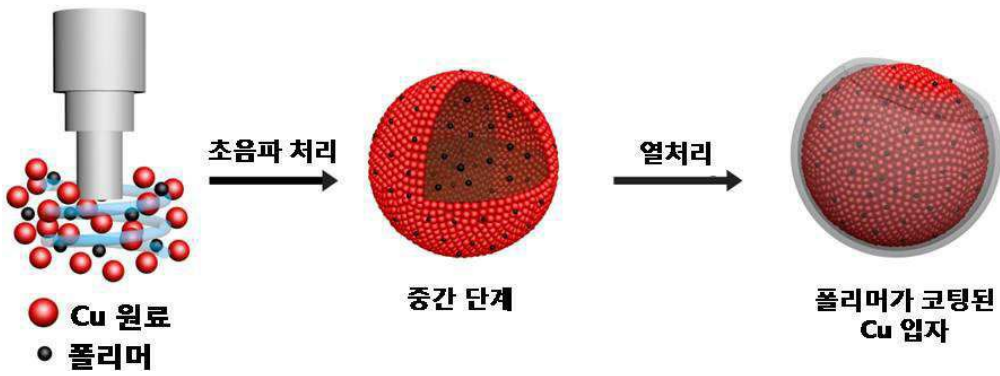
- [0075] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1의 혼합 용액에 초음파를 조사하는 단계이다.
- [0076] 이때, 상기 단계 2의 초음파는 2 내지 200kHz 의 주파수로 조사하는 것이 바람직하다.
- [0077] 만약, 주파수가 2kHz 미만인 경우 초음파를 통한 충분한 에너지가 공급되지 않아 나노입자의 생성이 저조한 문제점이 있고, 200kHz 이상의 주파수로 조사되는 경우에는 공급되는 에너지가 과도한 문제점이 있다.
- [0078] 또한, 상기 단계 2의 초음파는 1 내지 60분 동안 조사하는 것이 바람직하다.
- [0079] 만약, 초음파 조사가 1분 미만으로 수행되는 경우에는 초음파 조사가 충분히 이루어지지 않아 나노입자의 합성이 저조하다는 문제점이 있고, 60분을 초과하는 시간으로 초음파 조사가 수행되는 경우에는 과도한 에너지의 공급으로 나노입자가 아닌 거대(bulk) 입자가 형성된다는 문제점이 있다.
- [0080] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 초음파 조사된 용액을 건조한 후 열처리하는 단계이다.
- [0081] 상기 단계 2까지 수행됨에 따라, 금속 코어와, 고분자 셸을 포함하는 나노입자가 제조되면 단계 3에서는 고분자 셸을 포함하는 금속 나노입자를 합성하기 위하여, 나노입자를 건조 후 열처리하여 최종적으로 나노입자를 제조한다.
- [0082] 이때, 상기 단계 3의 건조는 50 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 3 내지 24시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0083] 만약, 상기 건조를 3시간 미만으로 수행하는 경우에는 용매가 충분히 휘발되지 않아 열처리를 수행하는 경우 부반응이 발생할 수 있는 문제점이 있고, 상기 건조를 24시간을 초과하여 수행하는 경우에는 고분자 셸이 변형될 수 있는 문제점이 있다.
- [0084] 또한, 상기 단계 3의 열처리는 100 ℃ 내지 400 ℃의 온도에서 3 내지 48시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 단계 3의 열처리를 통하여 금속 전구체 용액의 금속염이 제거되어 금속 코어가 형성되며, 폴리 아미산이 가수분해되어 폴리 이미드 셸이 형성된다.
- [0086] 만약, 열처리가 상기 온도 및 시간범위 미만으로 수행되는 경우에는 폴리 아미산의 가수분해가 되지 않아 고분자 셸이 잘 형성되지 않는 문제점이 있고, 상기 온도 및 시간범위를 초과하여 열처리가 수행되는 경우에는 고온에 의하여 나노입자의 물성이 변화하고 집합체를 이뤄 단분산된 나노입자를 제조하는데 문제점이 발생할 수 있다.
- [0087] 나아가, 상기 단계 3의 열처리는 아르곤, 질소, 산소, 수소 등의 가스분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 열처리의 분위기 가스는 합성하는 금속 원료 및 폴리 이미드의 프리폴리머에 따라 달라질 수 있으며, 상기 가스의 종류가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 예를 들어, 금속 원료가 황산구리5수화물 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)이고, 폴리 이미드의 프리폴리머가 폴리 아미산인 경우에는 수소와 질소 혼합가스 분위기가 사용될 수 있다.
- [0090] 그러나, 상기 분위기 가스가 이에 제한되는 것은 아니며, 금속 원료 및 폴리 이미드의 프리폴리머에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0091] 나아가, 본 발명은,
- [0092] 상기 제조방법에 따라 제조되는 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자를 제공한다.

- [0093] 상기 제조방법에 따라 이차전지 음극활물질용 코어-셸 구조 나노입자를 제조하는 경우, 비용이 저렴하고, 합성을 위한 반응 시간이 짧아 대량생산에 적합하며, 합성 조건을 변화시킴으로써 고분자 층의 두께조절이 가능하며 균일한 크기를 가진 입자를 제조 가능하다.
- [0094] 또한, 상기 나노입자는 금속계 코어를 포함하여 종래의 탄소계 코어를 사용할 때보다 고용량의 전지를 제공하며, 고분자 셸을 포함하여 크랙발생, 부반응, 가스발생을 최소화함으로써 우수한 수명특성을 갖는 이차전지를 제공하는 효과가 있다.
- [0095] 이하, 본 발명의 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0096] <실시예 1>
- [0097] 단계 1: 황산구리5수화물 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1 mmol을 증류수 (H_2O) 1 mL가 들어있는 플라스크에 투입하고 교반하여 금속 전구체 용액을 제조하였다.
- [0098] 폴리 아미산 (Polyamic acid) 0.2g을 N-디메틸 아세트아미드 (*n*-dimethyl acetamide) 9ml가 들어있는 플라스크에 투입하고 교반하여 고분자 용액을 제조하였다.
- [0099] 상기 금속 전구체 용액과 상기 폴리 아미산 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다.
- [0100] 단계 2: 상기 단계 1의 혼합용액에 초음파 조사기를 이용하여 20kHz의 주파수로 10분간 초음파를 조사하였다. 이 과정에서 초기 용액이 청색에서 시간이 지남에 따라 회색, 짙은 회색으로 바뀌었다.
- [0101] 상기 초음파 조사 후, 폴리아미산이 코팅된 황산구리 입자를 얻었다.
- [0102] 단계 3: 상기 반응용액을 원심분리에 의하여 분리하고 상층액을 제거하였다.
- [0103] 상기 폴리아미산이 코팅된 황산구리 입자를 50 °C에서 24시간 건조하였다.
- [0104] 상기 건조된 입자를 100 °C에서 10 시간, 150 °C에서 10시간, 200 °C에서 8시간 동안, 수소와 질소의 혼합 가스를 이용하여 단계별로 열처리하였다.
- [0105] 상기 열처리 수행 후, 폴리 이미드가 코팅된 구리(Cu) 입자를 얻었다.
- [0106] <비교예 1>
- [0107] 단계 1: 황산구리5수화물 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1 mmol을 증류수 (H_2O) 1 mL가 들어있는 플라스크에 투입하고 교반하여 금속 전구체 용액을 제조하였다.
- [0108] 폴리 아미산 (Polyamic acid) 0.2g을 N-디메틸 아세트아미드 (*n*-dimethyl acetamide) 9ml가 들어있는 플라스크에 투입하고 교반하여 고분자 용액을 제조하였다.
- [0109] 상기 금속 전구체 용액과 상기 폴리 아미산 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다.
- [0110] 단계 2: 상기 단계 1의 혼합용액에 초음파 조사기를 이용하여 20kHz의 주파수로 10분간 초음파를 조사하였다. 이 과정에서 초기 용액이 청색에서 시간이 지남에 따라 회색, 짙은 회색으로 바뀌었다.
- [0111] 상기 초음파 조사 후, 폴리아미산이 코팅된 황산구리 입자를 얻었다.
- [0112] 단계 3: 상기 반응용액을 원심분리에 의하여 분리하고 상층액을 제거하였다.

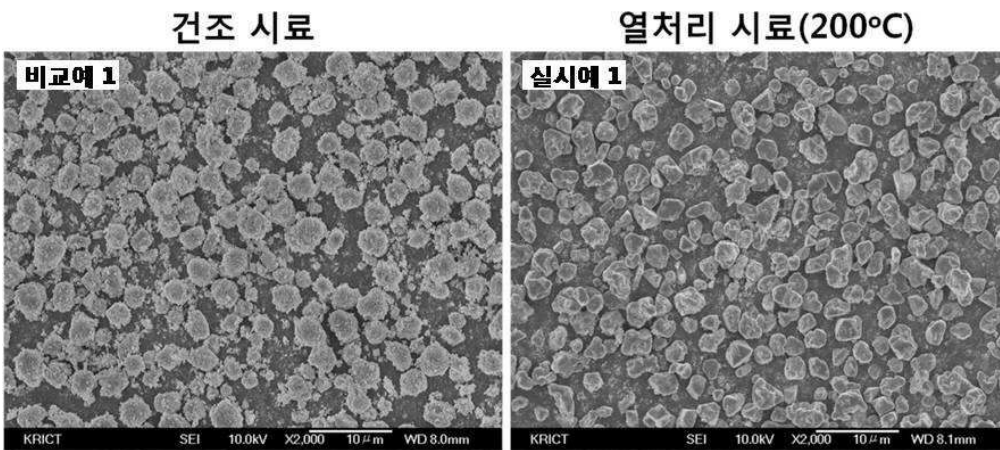
- [0113] 상기 폴리아믹산이 코팅된 황산구리 입자를 50 °C에서 24 시간 건조하였다.
- [0114] 상기 건조 수행 후, 폴리아믹산이 코팅된 황산구리 입자를 얻었다.
- [0115] <실험예 1> 코어-셸 구조 나노입자 관찰
- [0116] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코어-셸 구조 나노입자의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자 현미경과 투과전자 현미경을 이용하여 코어-셸 구조 나노입자를 관찰하였고, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [0117] 도 2에 나타낸 바와 같이, 열처리를 수행하지 않은 비교예 1보다 열처리를 수행한 실시예 1의 나노입자가 응집 현상을 보이지 않으면서, 더 고른 표면을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0118] 또한, 도 3에 나타낸 바와 같이, 비교예 1과 실시예 1에서 제조된 나노 입자의 표면에 모두 폴리머 층이 형성되어 있으나, 열처리를 수행한 실시예 1의 나노입자의 표면이 더 고르게 나타남을 확인할 수 있다.
- [0119] 이를 통해, 초음파 조사로 인해 합성된 코어-셸 나노입자에 열처리를 수행함으로써 폴리 아믹산의 가수분해 반응에 의해 폴리 이미드가 형성되면서 더 고른 표면을 가진 나노입자를 제조할 수 있음을 알 수 있고, 이를 이용하여 이차전지의 음극활물질을 제조하는 경우, 이차전지가 일관된 전기적 특성을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0120] <실험예 2> 코어-셸 구조 나노입자의 성분 분석
- [0121] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 코어-셸 나노입자의 성분을 분석하기 위해 X-선 회절분석 및 적외선 분광 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 4 및 도 6에 나타내었다.
- [0122] 도 4에 나타낸 바와 같이, 열처리를 수행하지 않은 비교예 1에서는 황산구리의 피크가 관찰되며, 열처리를 수행한 실시예 1에서는 순수한 구리(Cu)의 단일상의 피크가 관찰된다.
- [0123] 이를 통해, 초음파 조사 후, 건조만을 실시한 경우에는 황산구리의 형태로 코어가 존재하며, 열처리를 실시한 후에야 수소 가스에 의해 황산구리의 SO₄가 제거되어 순수한 구리로 합성됨을 확인할 수 있다.
- [0124] 또한, 도 6에 나타낸 바와 같이, 열처리를 실시한 실시예 1의 나노입자의 경우 적외선 분광 분석을 실시한 결과 1710/cm와 1192/cm에서 피크가 관찰되며, 이는 폴리 이미드를 나타내는 피크임을 알 수 있다.
- [0125] 이를 통해, 열처리를 수행함으로써 폴리 아믹산이 가수분해 반응에 의해서 폴리 이미드로 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0126]
- [0127] <실험예 3>
- [0128] 상기 실시예 1에서 제조한 코어-셸 나노입자의 온도에 따른 중량 분석을 위해 air조건에서 열중량분석과 차등열 분석을 실시하고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 도시하였다.
- [0129] 도 5에 도시한 바와 같이, 열중량분석에 따르면 217.96 °C에서 3.602%, 293.84 °C에서 4.391%, 358.09 °C에서 3.097%, 417.44 °C에서 7.234%, 574.08 °C에서 3.259%씩 증가하고, 약 700 °C에서 1.340% 감소함으로써 총 20.243%의 중량이 증가함을 알 수 있다.
- [0130] 도 6에 도시한 바와 같이, 차등열분석에서는 온도가 올라갈수록 서서히 열류량이 감소하며, 특히, 98.16 °C에서 105.97 °C, 178.55 °C에서 193.97 °C에서 두드러진 변화를 보여 발열반응이 일어남을 알 수 있다.
- [0131] 이를 통해, 코어-셸 구조 나노입자의 열처리를 통하여 폴리아믹산의 가수분해가 되면서 폴리이미드가 형성이 되고, 수소가스에 의해 SO₄가 제거되고 구리입자를 형성하면서, 중량이 증가하며 발열반응이 나타남을 알 수 있다.

도면

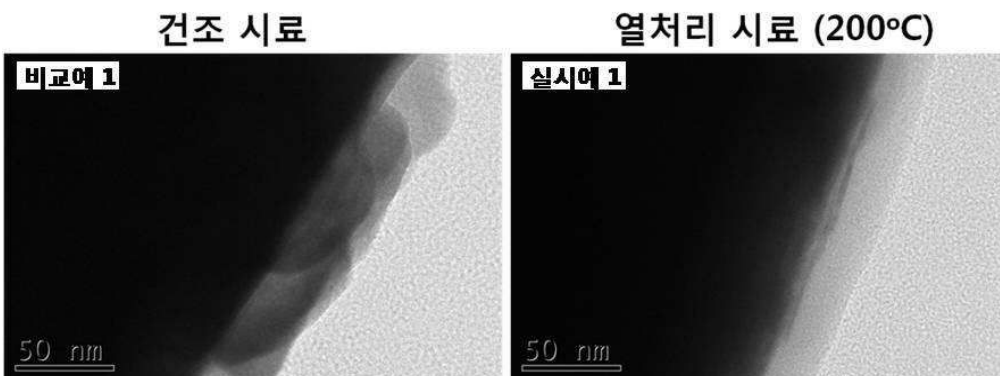
도면1



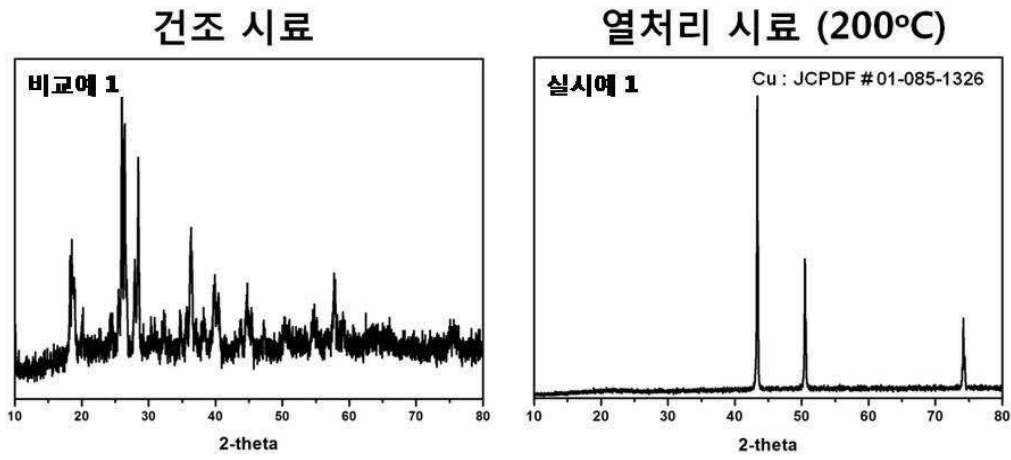
도면2



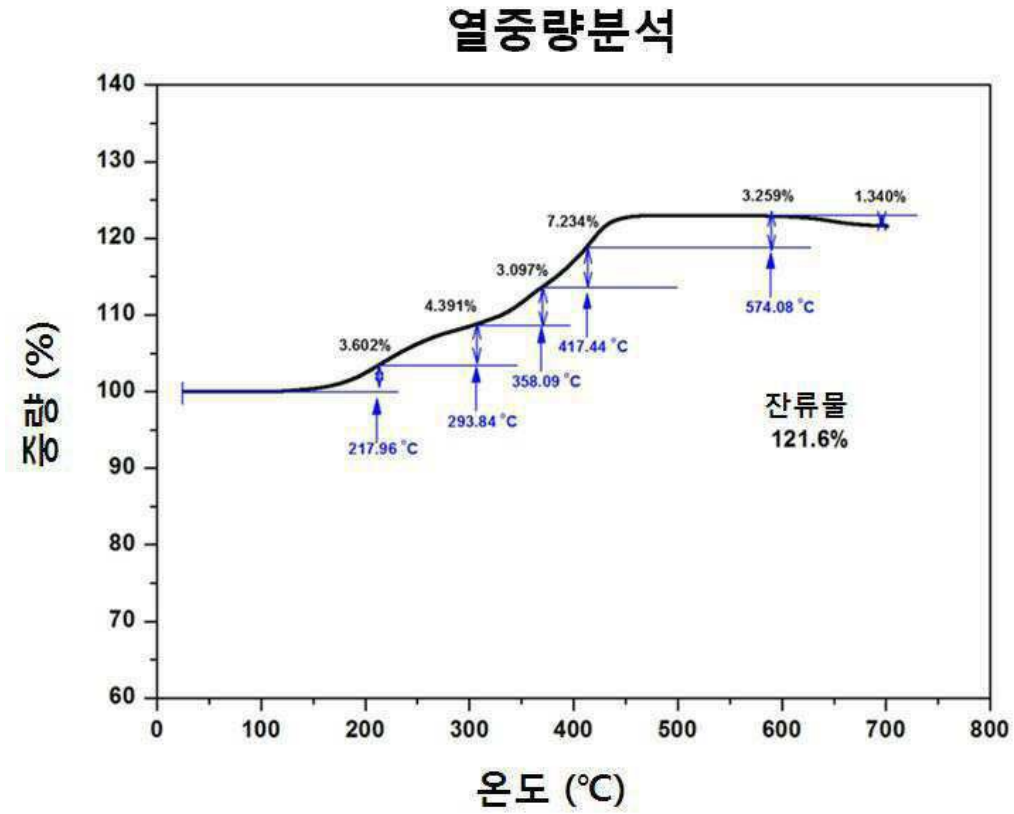
도면3



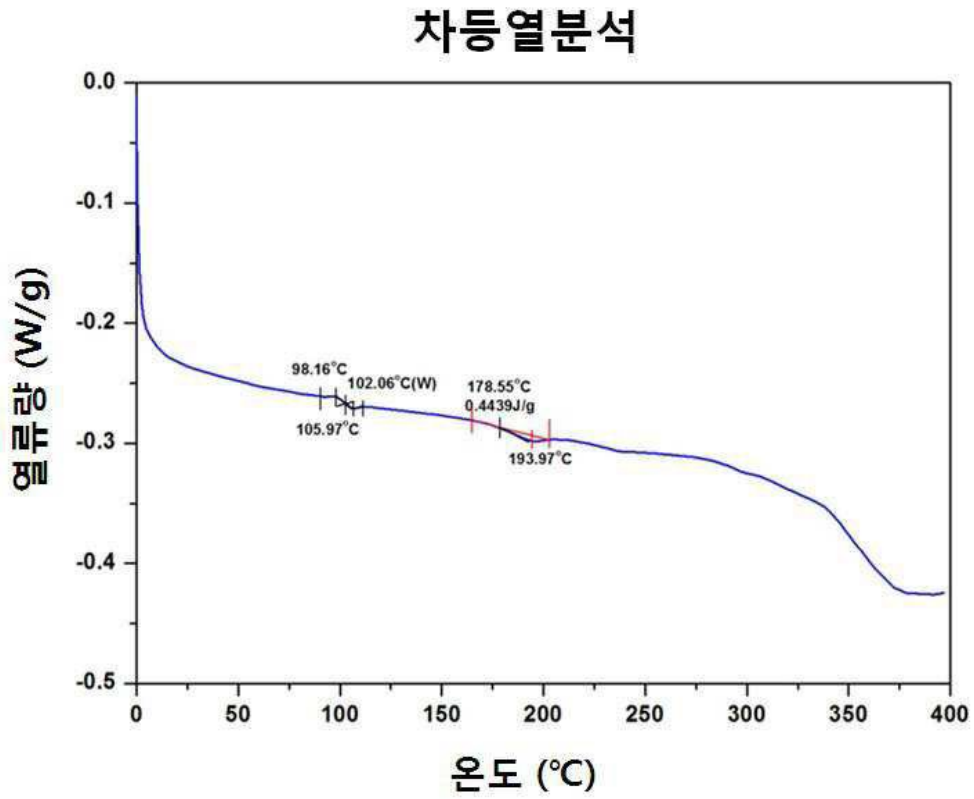
도면4



도면5



도면6



도면7

