



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월13일
(11) 등록번호 10-0907486
(24) 등록일자 2009년07월06일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01) H01M 4/60 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0062957

(22) 출원일자 2008년06월30일

심사청구일자 2008년06월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR100836627 B1

KR100812357 B1

KR100701627 B1

KR1020080098261 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자

김일두

서울특별시 동작구 대방동 501번지 대림아파트
107동 1305호

홍재민

서울 성북구 안암동5가 159-4

(74) 대리인

박장원

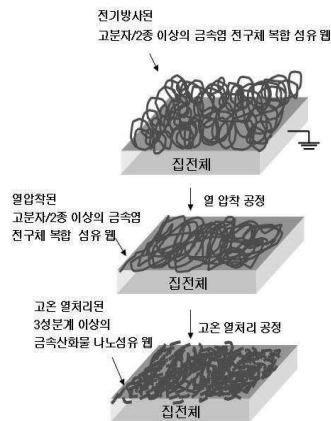
심사관 : 박진

(54) 다성분계 금속산화물 나노섬유 웹 구조의 음극 활물질을구비한 이차전지용 음극 및 이를 이용한 이차전지와, 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 사이클 특성 및 수명 특성이 개선되고, 특히 대전류로 충·방전시 안전성이 향상된 다성분계 금속산화물 나노섬유 웹 구조의 음극 활물질을 구비한 이차전지용 음극 및 이를 이용한 이차전지와, 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 본 발명은 음극 집전체 위에, 2중 이상의 금속염 전구체와 고분자를 혼합한 용액을 방사하여 상기 2중 이상의 금속염 전구체와 상기 고분자가 혼합된 복합 섬유 웹을 형성하는 공정과; 상기 복합 섬유의 웹을 열 압착 또는 열 가압하는 공정과; 상기 열 압착 또는 열 가압된 복합 섬유의 웹을 열처리하여 상기 복합 섬유의 웹으로부터 고분자를 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

음극 집전체 및 이 집전체의 적어도 일면에 압착 형성된 음극 활물질을 포함하여 이루어지며,

상기 음극 활물질은, 2종 이상의 금속염 전구체와 고분자가 혼합된 용액이 방사되어 형성된 금속염 전구체-고분자 복합 섬유의 웹이 열 압착 또는 열 가압된 후 열처리되어 형성된 납작한 벨트 (belt) 형태의 금속산화물 나노섬유의 웹 박층이고,

상기 나노섬유는 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노입자는,

- (1) 2종 이상의 금속산화물의 고용체,
- (2) 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상 및
- (3) 2종 이상의 금속산화물로 이루어진 화합물 중 적어도 하나를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 2종 이상의 금속산화물은 SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, Co₃O₄, CaO, MgO, CuO, ZnO, In₂O₃, NiO, MoO₃, MnO₂ 및 WO₃로 이루어진 군에서 2 이상 선택된 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 나노입자는,

- (1) 3성분계의 금속산화물 복합체인 Sn_{1-x}Ti_xO₂, (ZnO)_{1-x}(SnO₂)_x, (CoO)_{1-x}(SnO₂)_x, (CaO)_{1-x}(SnO₂)_x, (ZnO)_{1-x}(CoO)_x, (MgO)_{1-x}(SnO₂)_x 및 (MnO)_{1-x}(SnO₂)_x (여기서, x=0.01~0.99)과, 화합물 형태인 Zn₂SnO₄, CoSnO₃, Ca₂SnO₄, CaSnO₃, ZnCo₂O₄, Co₂SnO₄, Mg₂SnO₄ 및 Mn₂SnO₄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 조성비를 갖거나, 혹은
- (2) 4성분계의 금속산화물 복합체인 (ZnO)_x(SnO₂)_y(CoO)_z, (ZnO)_x(SnO₂)_y(CaO)_z, (TiO)_x(SnO₂)_y(CaO)_z, (TiO)_x(SnO₂)_y(ZnO)_z, (MgO)_x(SnO₂)_y(ZnO)_z 및 (MnO)_x(SnO₂)_y(ZnO)_z (여기서, x+y+z=1)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 조성비를 갖거나, 혹은
- (3) 5성분계의 금속산화물 복합체인 (NiO)_a(ZnO)_b(Fe₂O₃)_c(TiO₂)_d(SnO₂)_e (a+b+c+d+e=1)의 조성비를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 나노섬유의 평균 직경은 50~900 nm이고, 상기 나노입자의 평균 크기는 1~100 nm인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 집전체는,

- (1) 백금 (Pt), 금 (Au), 팔라듐 (Pd), 이리듐 (Ir), 은 (Ag), 로듐 (Rh), 루테튬 (Ru), 니켈 (Ni), 스테인리스 스틸, 알루미늄 (Al), 몰리브덴 (Mo), 크롬 (Cr), 구리 (Cu), 티타늄 (Ti) 또는 텅스텐 (W) 재질이거나, 혹은
- (2) ITO (In doped SnO₂) 또는 FTO (F doped SnO₂) 재질이거나, 혹은

(3) Si 웨이퍼에 형성된 금속 재질인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 7

음극 집전체 및 이 집전체의 적어도 일면에 압착 형성된 음극 활물질을 구비하는 음극과, 전해질과, 양극을 포함하여 이루어지며,

상기 음극 활물질은, 2종 이상의 금속염 전구체와 고분자가 혼합된 용액이 방사되어 형성된 금속염 전구체-고분자 복합 섬유의 웹이 열 압착 또는 열 가압된 후 열처리되어 형성된 납작한 벨트 (belt) 형태의 금속산화물 나노섬유의 웹 박층이고,

상기 나노섬유는 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 나노입자는,

- (1) 2종 이상의 금속산화물의 고용체,
- (2) 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상 및
- (3) 2종 이상의 금속산화물로 이루어진 화합물 중 적어도 하나를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 9

음극 집전체 위에, 2종 이상의 금속염 전구체와 고분자를 혼합한 용액을 방사하여 상기 2종 이상의 금속염 전구체와 상기 고분자가 혼합된 복합 섬유의 웹을 형성하는 공정과;

상기 복합 섬유의 웹을 열 압착 또는 열 가압하는 공정과;

상기 열 압착 또는 열 가압된 복합 섬유의 웹을 열처리하여 상기 복합 섬유의 웹으로부터 고분자를 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 2종 이상의 금속염 전구체는 주석 (Sn), 니켈 (Ni), 철 (Fe), 코발트 (Co), 티타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 망간 (Mn), 칼슘 (Ca), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 인듐 (In), 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W) 이온을 함유하는 전구체로 이루어진 군에서 2 이상 선택된 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 고분자는 폴리우레탄, 폴리에테르우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리메틸메스아크릴레이트 (PMMA), 폴리메틸아크릴레이트 (PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 (PVAc), 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜 (PVA), 폴리퍼플루오랄콜 (PPFA), 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (PPO), 폴리에틸렌옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트 (PC), 폴리비닐클로라이드 (PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아마이드, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 피치 (pitch) 및 페놀 수지 (phenol resin)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 방사는 전기방사 (electro-spinning), 멜트 블로운 (melt-blown), 플래쉬 방사 (flash spinning) 또는 정전 멜트 블로운 (electrostatic melt-blown)법에 의한 방사인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 열 압착 공정은, 상기 고분자의 유리 전이 온도 이상의 온도에서 압력을 가하여 상기 고분자를 부분 또는 전체적으로 용융하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 열 압착 시 압력은 0.01~20 MPa인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 열 가압 공정은, 상기 고분자의 유리 전이 온도 이상의 온도에서 가열 과정을 통해 고분자의 용융을 유도하거나, 혹은 상기 고분자의 유리 전이 온도 이상의 온도를 갖는 압축 공기를 이용하여 가압하여 고분자의 용융을 유도하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 열처리는 400~1,000 °C의 온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 사이클 특성 및 수명 특성이 개선되고, 특히 대전류로 충·방전시 안전성이 향상된 다성분계 금속산화물 나노섬유 웹 구조의 음극 활물질을 구비한 이차전지용 음극 및 이를 이용한 이차전지와, 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 2000년대에 들어오면서 MP3 플레이어, 디지털 카메라, 휴대 전화, 디지털 캠코더, PDA, 노트북 등과 같은 전자 제품의 휴대화 및 소형화가 가속화됨에 따라 전력 공급원으로 사용되는 이차전지의 소형화, 경량화 및 고 효율화에 대한 요구가 증대되고 있다.

<3> 또한, 최근 들어서는, 석유 자원의 고갈 및 환경 오염 등을 이유로 기존의 내연기관 자동차를 전기 자동차(Electric Vehicle; EV) 또는 하이브리드 전기 자동차(Hybrid Electric Vehicle; HEV)로 대체하려는 노력도 꾸준히 진행중인데, 이를 위해서는 단시간에 큰 출력(높은 C-rate 특성)을 발휘하고, 에너지 밀도가 높으며, 대전류로 충전과 방전을 반복하여도 안정성이 우수한 환경 친화적인 전지가 요구된다.

<4> 일반적으로, 전지는 양극(cathode), 음극(anode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator)으로 구성되어 있는데, 양극과 음극을 구성하는 각각의 활물질(active material)이 전지 특성에 가장 큰 영향을 미친다.

<5> 이 중 음극 활물질로, 리튬 금속, 리튬 금속 합금, 탄소 재료, 실리콘, 주석산화물 및 전이금속산화물 등 다양한 물질이 보고되고 있지만, 현재는 리튬의 삽입과 방출 반응에 대해 전위 변화가 작고 가역성이 우수한 탄소 재료가 상용화되고 있다.

<6> 그러나, 현재 상용화되어 사용되고 있는 탄소 소재(흑연, graphite)는 이론적으로 6개의 탄소 원자당 하나의 리튬(LiC₆)을 삽입함으로써 이론적 최대 용량이 372 mAh/g으로 제한되어 용량 증대에 한계가 있다. 특히, 고출·입력 특성에 대해 안정적이고, 긴 사이클 수명 특성을 달성하기 위해서는, 대전류에 의한 펄스 충전 혹은 방전시에 용량 열화 및 내부저항의 증가가 적고, 부피 팽창이 적은 음극 활물질이 요구되는데, 기존의 탄소 소재는 이러한 특성을 만족시키지 못하고 있다.

<7> 2세대 전지를 이끌 수 있는 음극 활물질 소재로서, 실리콘, 주석, 또는 그들의 합금 및 산화물을 들 수 있다. 특히, 루타일(rutile) 구조(a=4.7372 Å, c=3.816 Å)를 가진 SnO₂(Bulk SnO₂로서 이론 용량이 1,494 mAh/g)는 충·방전 메커니즘이 일반적인 삽입/방출(intercalation/deintercalation)이 아닌 합금/탈합금(alloying/dealloying) 메커니즘으로 알려져 있다.

- <8> 그러나, 합금/탈합금 과정에서 부피 변화로 인한 상당한 스트레스가 유도되며, 이러한 스트레스에 의해 활물질이 전극으로부터 분리되거나 내부 구조가 무너지면서 전기적인 콘택 (electrical contact)이 저하되어 전극 특성이 열화되는 문제점이 있다.
- <9> 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 카본 분말에 주석산화물 분말을 첨가하여 음극 소재를 제조하는 방법 (한국 공개특허번호 제2005-0087609호) 및 모노머가 캡핑되어 있는 주석계 나노분말의 제조 방법 (한국 공개특허번호 제2007-0005149호) 등을 통해 사이클 특성 개선 및 장기 안전성 확보에 많은 노력을 기울이고 있지만, 주목할 만한 결과는 얻지 못하고 있다.
- <10> 한편, 최근 들어 기능성 나노섬유의 제조공정 기법의 하나로서 전기방사에 대한 관심이 고조되고 있다. 전기방사법을 통해 얻어진 나노섬유의 경우 기공도가 높고, 부피 대비 표면적 비가 크게 증대됨으로써 보다 개선된 물성을 기대할 수 있다. 그러나, 전기방사를 통해 얻어진 금속산화물-고분자 복합 섬유 웹의 경우, 450 ℃ 이상의 고온 열처리를 거치는 과정에서 고분자들의 분해 동안 급격한 부피 수축이 동반되면서, 균열 (crack)이 생기거나 섬유 웹이 하부 기판과 쉽게 탈리되는 현상이 관찰된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <11> 본 발명은 이러한 종래의 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은,
- <12> 첫째, 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 나노섬유의 웹 (web) 구조를 통해 비표면적 (반응 면적)을 크게 증대시켜 고 에너지 밀도 및 대전류 하에서의 고속 충·방전이 가능한 음극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하고,
- <13> 둘째, 충·방전 과정에서 발생하는 음극 활물질의 부피 팽창 및 수축을 최소화시켜 사이클 특성의 극대화를 달성하고, 장기 수명 안정성을 향상시키고, 고속 충·방전 및 고출력 (high C-rate)이 가능한 음극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하며,
- <14> 셋째, 음극 활물질과 집전체 사이의 접촉성을 크게 증대시켜 기계적, 열적, 전기적 안정성이 높은 이차전지용 음극 및 이를 이용한 이차전지를 제공하고,
- <15> 넷째, 간단하고 저렴하면서 빠른 공정을 통해 박막에서부터 후막까지 적용이 가능하여 상업화 가능성이 높은 차세대 음극 활물질 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

과제 해결수단

- <16> 이러한 목적들을 달성하기 위하여,
- <17> 본 발명은, 음극 집전체 및 이 집전체의 적어도 일면에 압착 형성된 음극 활물질을 포함하여 이루어지며, 상기 음극 활물질은, 2종 이상의 금속염 전구체와 고분자가 혼합된 용액이 방사되어 형성된 금속염 전구체-고분자 복합 섬유의 웹이 열 압착 또는 열 가압된 후 열처리되어 형성된 납작한 벨트 (belt) 형태의 금속산화물 나노섬유의 웹 박층이고, 상기 나노섬유는 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극을 제공한다.
- <18> 또한, 본 발명은, 음극 집전체 및 이 집전체의 적어도 일면에 압착 형성된 음극 활물질을 구비하는 음극과, 전해질과, 양극을 포함하여 이루어지며, 상기 음극 활물질은, 2종 이상의 금속염 전구체와 고분자가 혼합된 용액이 방사되어 형성된 금속염 전구체-고분자 복합 섬유의 웹이 열 압착 또는 열 가압된 후 열처리되어 형성된 납작한 벨트 (belt) 형태의 금속산화물 나노섬유의 웹 박층이고, 상기 나노섬유는 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.
- <19> 본 발명에 있어서, 상기 나노입자는, (1) 2종 이상의 금속산화물의 고용체, (2) 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상 및 (3) 2종 이상의 금속산화물로 이루어진 화합물 중 적어도 하나를 포함하여 이루어질 수 있다.
- <20> 한편, 본 발명은, 음극 집전체 위에, 2종 이상의 금속염 전구체와 고분자를 혼합한 용액을 방사하여 상기 2종 이상의 금속염 전구체와 상기 고분자가 혼합된 복합 섬유의 웹을 형성하는 공정과; 상기 복합 섬유의 웹을 열 압착 또는 열 가압하는 공정과; 상기 열 압착 또는 열 가압된 복합 섬유의 웹을 열처리하여 상기 복합 섬유의

웹으로부터 고분자를 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

효 과

- <21> 본 발명에 의해 제조된 음극 활물질은 초미립 크기의 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자들을 포함하여 이루어진 1차원의 나노섬유 웹 구조를 가지므로 비표면적이 크게 증대되고, 부피 변화에 잘 견딜 수 있다. 이에 따라, 금속산화물 기반 음극 활물질에서 흔히 관찰이 되는 사이클 증가에 따른 용량 저하를 최소화하고, 반복적인 충·방전 반응에서 발생하는 체적 변화를 최소화하여, 수명 특성을 크게 개선할 수 있고, 특히 대전류로 충·방전 시에도 안전성이 높은 이차전지용 음극 활물질을 얻을 수 있다. 따라서, 고용량 고출력 전지를 얻을 수 있다.
- <22> 또한, 열 압착 또는 열 가압 과정을 통해 집전체와 음극 활물질 층 간의 접착성이 크게 향상되고, 방사 시간을 조절하여 음극 활물질 층의 두께를 손쉽게 조절할 수 있다.
- <23> 특히, 2종 이상의 금속염 전구체의 비율을 손쉽게 조절할 수 있으므로, 요구되는 사양에 따라 다양한 특성을 갖는 이차전지를 손쉽게 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <24> 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법은 크게 (1) 방사 용액의 제조 단계, (2) 2종 이상의 금속염 전구체/고분자 복합 섬유 웹의 제조 단계, (3) 3성분계 이상의 금속산화물 나노섬유 웹의 제조 단계로 구분할 수 있다. 이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명하겠다.

방사 용액의 제조

- <25> 먼저, 방사 (spinning)를 위하여, 2종 이상의 금속염 전구체 ('금속산화물 전구체'라고도 함)와, 고분자와, 용매를 포함하는 혼합 용액 (이하, '방사 용액' 또는 '전기방사 용액'과 혼용됨)을 준비한다.
- <26> 본 발명에서 사용되는 2종 이상의 금속염 전구체는 주석 (Sn), 니켈 (Ni), 철 (Fe), 코발트 (Co), 티타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg), 망간 (Mn), 칼슘 (Ca), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 인듐 (In), 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W) 이온을 함유하는 전구체로 이루어진 군에서 2 이상 선택될 수 있다. 다만, 본 발명이 상기 전구체의 종류로 한정되는 것은 아니고, 2종 이상의 금속염 전구체가 고분자 및 용매와 혼합되어 방사된 후 고온 (예컨대, 400 ℃ 이상) 열처리를 통해 3성분계 이상의 금속산화물 복합체를 형성할 수 있는 것이면 특정 전구체에 제약을 두지는 않는다.
- <27> 상기 고분자의 역할은 혼합 용액의 점도를 증가시켜 방사시 섬유상을 형성시키고, 금속염 전구체와의 상용성에 의해 방사된 섬유의 구조를 제어하는 것이다. 이러한 고분자로는 폴리우레탄, 폴리에테르우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리메틸메스아크릴레이트 (PMMA), 폴리메틸아크릴레이트 (PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 (PVAc), 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜 (PVA), 폴리퍼플루오랄콜 (PPFA), 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (PPO), 폴리에틸렌옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트 (PC), 폴리비닐클로라이드 (PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아마이드, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 피치 (pitch), 페놀 수지 (phenol resin) 등이 하나 이상 사용될 수 있다. 다만, 본 발명이 위에서 열거한 고분자의 종류에 한정되는 것은 아니다.
- <28> 본 발명에서 사용되는 용매로는 디메틸포름아미드 (dimethylformamide; DMF), 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔 또는 이들의 혼합 용매가 사용될 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <29> 방사 용액의 제조 과정의 일례를 살펴보면, 먼저 주석 전구체인 틴 아세테이트 (tin acetate) 및 티타늄 전구체인 티타늄 프로폭사이드 (titanium propoxide)와 친화력이 우수한 폴리비닐아세테이트를 디메틸포름아미드 용매에 용해시켜 5~20 중량%의 고분자 용액을 제조한다. 이때, 폴리비닐아세테이트는 무게평균분자량이 100,000~1,500,000 g/mol인 것이 바람직하다. 다음으로, 상기 고분자 용액에 틴 아세테이트와 티타늄 프로폭사이드를 상기 고분자 용액에 대하여 1~60 중량%의 양으로 첨가하고, 촉매로서 아세트산을 틴 아세테이트에 대하여 0.01~60 중량%의 양으로 첨가한 후, 상온에서 1~10시간 반응시킨다. 필요시에는 Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)를 넣고 수분 간 교환해준다. 여기서, CTAB는 금속염 전구체의 전하 특성을 조절해 줌으로써, 방사를 원활하게 해주는 첨가제 역할을 한다.

<31> **2중 이상의 금속염 전구체/고분자 복합 섬유 웹의 제조**

- <32> 다음으로, 위에서 얻은 혼합 용액을 음극 집전체 위에 방사하여, 상기 2중 이상의 금속염 전구체와 상기 고분자 간의 상 분리 또는 상호 혼합 과정에 의하여, 2중 이상의 금속염 전구체/고분자 복합 섬유의 웹 (이하, "복합 섬유 웹"과 혼용됨)을 형성한다 (도 1 참조).
- <33> 상기 복합 섬유 웹을 형성하기 위해, 전기방사 (electro-spinning)법 이외에, 멜트 블로운 (melt-blown), 플래쉬 방사 (flash spinning) 또는 정전 멜트 블로운 (electrostatic melt-blown)법 등에 의한 방사를 이용할 수도 있다.
- <34> 예컨대, 전기방사시 전압 5~30 kV를 인가하고, 용액의 토출 속도를 10~50 $\mu\text{l}/\text{분}$ 으로 조절하여 섬유의 직경이 50~1000 nm인 초극세 복합 섬유 웹을 제조할 수 있는데, 복합 섬유 웹 층이 0.1~60 μm 의 두께로 집전체 위에 형성될 때까지 전기방사를 실시한다. 전기방사에 의한 줄-겔 반응은 수분에 의해 좌우되므로, 방사장치 주위의 온도 및 습도가 중요한 공정 변수로 작용한다.
- <35> 본 발명에서 사용되는 음극 집전체는 (1) 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸, 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 구리(Cu), 티타늄(Ti) 또는 텅스텐(W) 재질이거나, 혹은 (2) ITO(In doped SnO_2) 또는 FTO(F doped SnO_2) 재질이거나, 혹은 (3) Si 웨이퍼에 형성된 금속 재질일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<36> **3성분계 이상의 금속산화물 나노섬유 웹의 제조**

- <37> 다음으로, 방사된 복합 섬유 웹을 고분자의 유리 전이 온도 이상의 온도에서 열 압착 또는 열 가압한 후 열처리하여 3성분계 이상의 금속산화물 나노섬유의 웹 (이하, "나노섬유 웹"과 혼용됨)을 제조한다 (도 1 참조).
- <38> 상기 열 압착의 압력, 온도 및 시간은 사용된 고분자의 종류 및 고분자의 유리 전이 온도 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 고분자로서 폴리비닐아세테이트를 사용할 경우, 70~120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30초~10분간 0.01~20 MPa의 압력으로 열 압착을 하는 것이 바람직하다.
- <39> 이 과정에서 전기방사시 상 분리된 금속염 전구체와 고분자 간의 유동이 억제되고, 이후 열처리 과정을 거쳐 나노미터 크기의 입자를 포함하는 납작한 벨트 (belt) 형태의 나노섬유 웹이 형성된다.
- <40> 만일, 압착 없이 고분자의 부분 및 전체 용융을 유도할 수 있다면, 유리 전이 온도보다 약간 높은 온도에서 열을 가하거나, 뜨거운 압축 공기를 이용하여 가압하는 것도 가능하다 (본 발명에서는 이를 '열 가압'이라 함). 이때, 고분자의 급격한 휘발 과정을 억제하기 위해, 저온 (예컨대, 100~200 $^{\circ}\text{C}$)에서 단계별 열처리 과정을 거친 후 고온에서 열 가압을 실시할 수도 있다.
- <41> 이렇게 열 압착 또는 열 가압 공정을 거침으로써, 복합 섬유 내에 있는 고분자를 부분 또는 전체적으로 용융 (melting)시키고, 집전체와의 접촉성을 향상시켜 주며, 열처리 후에 비표면적 및 단위 부피당 밀도가 크게 향상된 독특한 구조를 지닐 수 있게 된다. 이에 따라, 고풍력 (high C-rate) 밀도를 가진 음극 활물질을 얻을 수 있다. 열 압착 공정을 거치지 않는 3성분계 이상의 금속산화물 나노섬유 웹은 열처리 후에 쉽게 기관에서 탈리된다.
- <42> 그 다음, 열 압착 또는 열 가압된 복합 섬유 웹을 열처리하여 복합 섬유 웹으로부터 고분자를 분해 및 제거하면, 3성분계 이상의 금속산화물 나노섬유 웹을 얻을 수 있다 (도 1 참조).
- <43> 이 열처리 온도와 시간은 사용된 금속산화물의 결정화 및 소성 온도를 고려하여 결정한다. 열처리는, 금속염 전구체의 종류에 따라 400~800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 이루어질 수 있다. 경우에 따라서는, 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 의 저온 열처리 과정을 통해 비정질 구조 내지는 초미세한 나노입자를 가진 금속산화물 나노섬유 웹을 얻음으로써 사이클 특성의 개선을 얻을 수도 있다.
- <44> 이와 같이 하여 얻어진 이차전지용 음극 활물질은 다공성 금속산화물 박층으로서, 음극 집전체의 적어도 일면에 압착 형성되며, 열 압착 또는 열 가압에 의해 납작한 벨트 형태를 지니고 금속산화물 박층과 집전체 간의 접촉성이 크게 향상됨과 동시에, 초미세한 3성분계 이상의 금속산화물 나노입자를 포함하여 이루어진 나노섬유의 웹 구조를 가지게 되므로 비표면적 및 반응 면적이 극대화된다.
- <45> 여기서, 상기 나노섬유의 평균 직경은 50~900 nm이고, 상기 나노섬유를 구성하는 나노입자의 평균 크기는 1~100 nm이며, 이 나노입자들 사이에는 1~100 nm 크기의 기공이 형성되어 있다. 이러한 나노입자의 크기는 열처리 온

도에 의해 변화된다. 필요에 따라서는, 고분자의 점도 및 용매의 조절을 통해 1~3 μm 직경의 마이크로섬유의 제조도 가능하다.

- <46> 상기 나노입자의 미세 구조를 살펴보면, 상기 나노입자는, 사용되는 2종 이상의 금속염 전구체의 상대비에 따라, 2종 이상의 금속산화물의 고용체 (solid solution), 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상 (mixed phase), 2종 이상의 금속산화물로 이루어진 화합물을 포함하여 이루어질 수 있다.
- <47> 즉, 2종 이상의 금속염 전구체의 상대비가 고용한도 (이하, '고용한계'와 혼용됨) 내라면, 상기 나노입자는 2종 이상의 금속산화물의 고용체로 이루어지게 된다. 또한, 상대비가 고용한도를 초과하면, 고용한도를 넘어서는 비율에서는 상 분리가 일어나게 되어, 상기 나노입자는 상기 고용체와 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상으로 이루어지게 된다. 또한, 사용되는 2종 이상의 금속염 전구체가 서로 고용체를 형성하지 않는 경우라면, 상기 나노입자는 상 분리된 2종 이상의 금속산화물 상들의 혼합 상으로 이루어지게 된다. 나아가, 사용되는 2종 이상의 금속염 전구체가 특정 조성비를 가질 경우에는, 상기 나노입자는 특정 조성비를 갖는 새로운 화합물로 이루어질 수 있다.
- <48> 예컨대, Zn염 전구체와 Sn염 전구체를 고분자 및 용매와 혼합하여 방사하고 열 압착 과정을 거쳐 열처리된 나노섬유 웹의 경우, Zn염 전구체와 Sn염 전구체의 상대 함량에 따라서, 고용체, 혼합 상, 화합물 단독으로 또는 이들이 혼재되어 있는 상으로 이루어지게 된다. ZnO와 SnO₂ 사이의 고용한계가 10 at%라고 가정한다면, 고용체를 구성하기 위해서는, 헥사고날 우루자이트 (Hexagonal Wurtzite) 구조를 가진 ZnO와 루타일 (Rutile) 구조를 가진 SnO₂가 각각의 구조 내에 고용되어 질 수 있는 Sn_{1-x}Zn_xO (X=0.9~1) 와 Zn_{1-x}Sn_xO₂ (X=0.9~1)의 조성비로 이루어지게 된다. 상기 조성 범위를 넘어서는 영역에서는 고용한계를 넘어서기 때문에, 상 분리에 의해 ZnO와 SnO₂가 함께 존재하는 (ZnO)_{1-x}(SnO₂)_x (X=0.1~0.9)의 혼합 상이 형성된다. 상기 혼합 상의 조성 중에서 [Zn]:[Sn]의 원자비가 2:1을 형성하는 조성비에서는 징크 스테네이트 (Zinc Stannate)로 불리는 Zn₂SnO₄ 화합물 (compound)이 형성된다. Zn₂SnO₄는 0.8657 nm의 격자 크기 (lattice parameter)를 가지는 스피넬 (spinel) 구조를 가진다.
- <49> 상기 2종 이상의 금속산화물은 SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, Co₃O₄, CaO, MgO, CuO, ZnO, In₂O₃, NiO, MoO₃, MnO₂ 및 WO₃로 이루어진 군에서 2 이상 선택될 수 있다. 또한, 상기 나노입자는, (1) 3성분계의 금속산화물 복합체인 Sn_{1-x}Ti_xO₂, (ZnO)_{1-x}(SnO₂)_x, (CoO)_{1-x}(SnO₂)_x, (CaO)_{1-x}(SnO₂)_x, (ZnO)_{1-x}(CoO)_x, (MgO)_{1-x}(SnO₂)_x 및 (MnO)_{1-x}(SnO₂)_x (여기서, x=0.01~0.99)과, 화합물 형태인 Zn₂SnO₄, CoSnO₃, Ca₂SnO₄, CaSnO₃, ZnCo₂O₄, Co₂SnO₄, Mg₂SnO₄ 및 Mn₂SnO₄로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 조성비를 갖거나, 혹은 (2) 4성분계의 금속산화물 복합체인 (ZnO)_x(SnO₂)_y(CoO)_z, (ZnO)_x(SnO₂)_y(CaO)_z, (TiO)_x(SnO₂)_y(CaO)_z, (TiO)_x(SnO₂)_y(ZnO)_z, (MgO)_x(SnO₂)_y(ZnO)_z 및 (MnO)_x(SnO₂)_y(ZnO)_z (여기서, x+y+z=1)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 조성비를 갖거나, 혹은 (3) 5성분계의 금속산화물 복합체인 (NiO)_a(ZnO)_b(Fe₂O₃)_c(TiO₂)_d(SnO₂)_e (a+b+c+d+e=1)의 조성비를 가질 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 사용되는 금속염의 종류에 따라 다양한 복합체의 구성이 가능하다.
- <50> 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.
- <51> [실시예 1] 틴·티타늄 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹의 열 압착 공정 및 후열처리 과정을 통한 틴·티타늄산화물 나노섬유 웹 제조
- <52> 폴리비닐아세테이트 (Mw: 1,000,000) 1.5 g을 디메틸포름아미드 7.5 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액과, 틴 아세테이트 (Sn(CH₃COO)₄)와 티타늄 프로폭사이드 (Ti(OCH(CH₃)₂)₄)를 일정 비율에 맞춰 Sn과 Ti의 비가 각각 1:9, 4:6, 5:5, 6:4, 9:1의 비율이 되도록 디메틸포름아미드 (DMF) 7.5 ml에 용해시킨 용액을 혼합하였다. 이때, 원활한 방사를 위해 아세트산과 Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)를 소량 첨가할 수 있다.
- <53> 반응이 이루어진 프리커서를 실린지에 옮겨 담고 전기방사 장비에 장착한 후, 실린지 끝에 달린 팁과 집전체 사이에 전압을 걸어 틴·티타늄 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹을 얻었다 (도 1 참조). 여기서, 전압은 12 kV, flow rate는 30 $\mu\text{l}/\text{min}$, 총 토출량은 500~10,000 μl , 팁과 집전체 사이의 거리는 10 cm 정도였다. 특히, 졸-겔 반응을 위해 사용된 아세트익시드의 함량에 따라서 (Sn,Ti)O₂ 나노섬유의 미세구조 변화를 관찰할 수

있었다. 전기방사에 의해 제조된 티·티타늄 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹에는 고분자와 티·티타늄 전구체가 혼합되어 있었다.

- <54> 위에서 얻은 고분자-티·티타늄 전구체 복합 섬유 웹이 적층된 집전체를 120 ℃로 가열된 프레스에서 1.5 kgf/cm² (21.34 psi)의 압력으로 5분간 열 압착하였다 (도 1 참조). 이때, 가해진 압력 정도에 따라라도 표면 구조가 바뀔 수 있었다. 또한, 사용되는 고분자에 따라 다른 열 가압 온도를 정할 수도 있었다. 열 압착 과정에서 일어나는 고분자 (PVAc)의 전체적인 용융 과정을 통해 티·티타늄전구체/PVAc 복합 섬유가 서로 연결된 구조를 보이게 된다.
- <55> 도 2는 열 압착 과정을 거쳐 450~900 ℃에서 30분간 열처리를 한 후에 얻어진 (Sn_{1-x}Ti_x)O₂ (X=0.1~0.9)의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 조성 분석 결과 (Sn_{0.1}Ti_{0.9})O₂, (Sn_{0.4}Ti_{0.6})O₂, (Sn_{0.5}Ti_{0.5})O₂, (Sn_{0.6}Ti_{0.4})O₂, (Sn_{0.9}Ti_{0.1})O₂의 조성비가 열처리 후에 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 초기 방사 용액을 만들 때 넣어주게 되는 티 아세테이트 (Sn(CH₃COO)₄)와 티타늄 프로폭사이드 (Ti(OCH(CH₃)₂)₄) 전구체의 비율에 의해 정해지게 된다. 도 2에서 보이듯이, 열 압착 처리 후의 열처리 온도가 450 ℃에서 900 ℃로 증가하게 되면, 나노 섬유 웹을 구성하는 나노입자의 크기가 크게 증가됨을 확인할 수 있다. 따라서, 열처리 온도의 조절을 통해 (Sn_{1-x}Ti_x)O₂ (X=0.1~0.9)의 입자 크기를 조절할 수 있음을 알 수 있다.
- <56> 도 3은 열 압착 과정을 거쳐 450 ℃에서 열처리된 티·티타늄산화물 (Sn_{0.5}Ti_{0.5}O₂) 나노섬유 웹의 투과전자현미경 (TEM) 사진으로서 입자 크기가 2~15 nm 전후로 성장된 티·티타늄산화물 나노입자들을 뚜렷이 보여주고 있다.
- <57> (Sn_{1-x}Ti_x)O₂ (X=0.01~0.99)의 비에 따라서, SnO₂와 TiO₂가 완전히 혼합되어 있는 고용체 (solid solution)를 이룰 수도 있고, 고용한도를 넘어서는 비율에서는 서로 상이 분리되어 혼합된 상 (mixed phase)으로 존재할 수도 있게 된다. 이러한 상 분리는 각 물질의 상태도에 따라서 결정되며, 각각의 금속산화물의 음극 활물질 특성을 기대할 수 있기 때문에, 새로운 조성비의 재료 설계가 가능해질 수 있다.
- <58> [실시예 2] 코발트·티 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹의 열 압착 공정 및 후열처리 과정을 통한 코발트·틴산화물 나노섬유 웹 제조
- <59> 폴리비닐아세테이트 (Mw: 1,000,000) 2.4 g을 디메틸포름아미드 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액과, 코발트 클로라이드 (Co(II)Cl₂) 1.6 g과 티 아세테이트 (Sn(CH₃COO)₄) 4.4 g을 디메틸포름아미드 (DMF) 15 ml에 용해시킨 용액을 혼합하였다.
- <60> 반응이 이루어진 과란색의 프리커서를 실린지에 옮겨 담고 전기방사 장비에 장착한 후, 실린지 끝에 달린 팁과 집전체 사이에 전압을 걸어 코발트·티 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹을 얻었다. 여기서, 전압은 10.5 kV, flow rate는 10 μl/min, 총 토출량은 500~10,000 μl, 팁과 집전체 사이의 거리는 12.5 cm 정도였다. 본 실시예에서는 아세트익시드를 따로 사용하지는 않았다. 전기방사에 의해 제조된 코발트·티 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹에는 고분자와 코발트·티 전구체가 혼합되어 있었다.
- <61> 위에서 얻은 고분자-코발트·티 전구체 복합 섬유 웹이 적층된 집전체를 120 ℃로 가열된 프레스에서 1.5 kgf/cm² (21.34 psi)의 압력으로 5분간 열 압착하였다. 이때, 가해진 압력 정도에 따라라도 표면 구조가 바뀔 수 있었다. 또한, 사용되는 고분자에 따라 다른 열 가압 온도를 정할 수도 있었다. 열 압착 과정에서 일어나는 고분자 (PVAc)의 전체적인 용융 과정을 통해 코발트·티 전구체/PVAc 복합 섬유가 서로 연결된 구조를 보이게 된다.
- <62> 도 4는 집전체 위에 전기방사에 의해 형성된 코발트·티 전구체/PVAc 복합 섬유 웹을 120 ℃에서 5분간 1.5 Kg/cm² (21.34 psi)의 압력으로 열 압착을 한 후에 450 ℃에서 열처리한 후에 관찰한 주사전자현미경 (SEM) 사진으로, 다공성 CoSnO₃ 나노섬유 웹 구조가 잘 형성되어 있음을 보여준다. 도 5 및 도 6은 각각 도 4의 확대된 주사전자현미경 사진으로서, 매우 미세한 나노입자로 구성된 CoSnO₃ 나노섬유 웹 구조를 명확히 보여준다.
- <63> 도 7은 열 압착 과정을 거쳐 450 ℃에서 열처리된 코발트·틴산화물 (CoSnO₃) 나노섬유 웹의 투과전자현미경 (TEM) 사진으로서 입자 크기가 5~15 nm 전후로 성장된 코발트·틴산화물 나노입자의 모습을 뚜렷이 보여주고 있으며, 도 8은 도 7의 코발트·틴산화물의 회절 패턴 (diffraction pattern)으로, 결정화가 약하게 이루어진 미

세구조를 보여주고 있다.

- <64> 코발트·틴산화물의 경우에도 전술한 실시예 1의 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ ($X=0.01\sim 0.09$)처럼 코발트 클로라이드 (Co(II)Cl_2)와 틴 아세테이트 ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$) 전구체의 비율을 조절하여 $(\text{CoO})_{1-x}(\text{SnO}_2)_x$ ($X=0.01\sim 0.99$) 형태의 고용체 내지는, 고용한도를 넘어서는 비율에서는 서로 상이 분리되어 혼합된 상 (mixed phase)으로 존재할 수도 있고, 또는 특정 조성비의 스테네이트(stannate) 화합물인 CoSnO_3 , Co_2SnO_4 로 존재할 수도 있게 된다.
- <65> [실시예 3] 징크·틴 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹의 열 압착 공정 및 후열처리 과정을 통한 징크·틴산화물 나노섬유 웹 제조
- <66> 폴리비닐아세테이트 (Mw: 1,000,000) 2.4 g을 디메틸포름아미드 15 ml에 넣어 하루 정도 용해시킨 고분자 용액과, 초산아연 전구체 (Zinc Acetate Dehydrate) 3.318 g과 주석 전구체 (틴 아세테이트, $(\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4)$) 2.682 g을 디메틸포름아미드 (DMF) 15 ml에 용해시킨 용액을 혼합하였다.
- <67> 반응이 이루어진 프리커서를 실린지에 옮겨 담고 전기방사 장비에 장착한 후, 실린지 끝에 달린 팁과 집전체 사이에 전압을 걸어 징크·틴 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹을 얻었다. 여기서, 전압은 9.5 kV, flow rate는 10 $\mu\text{l}/\text{min}$, 총 토출량은 700~10,000 μl , 팁과 집전체 사이의 거리는 15 cm 정도였다. 본 실시예에서는 아세틱액시드를 따로 사용하지는 않았다. 전기방사에 의해 제조된 징크·틴 전구체-폴리비닐아세테이트 복합 섬유 웹에는 고분자와 징크·틴 전구체가 혼합되어 있었다.
- <68> 위에서 얻은 고분자-징크·틴 전구체 복합 섬유 웹이 적층된 집전체를 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 프레스에서 1.5 kgf/cm² (21.34 psi)의 압력으로 5분간 열 압착하였다. 이때, 가해진 압력 정도에 따라서도 표면 구조가 바뀔 수 있었다. 또한, 사용되는 고분자에 따라 다른 열 가압 온도를 정할 수도 있었다.
- <69> 도 9는 집전체 위에 전기방사에 의해 형성된 징크·틴 전구체/PVAc 복합 섬유 웹을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 1.5 kgf/cm² (21.34 psi)의 압력으로 열 압착한 후 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 후에 관찰한 징크·틴산화물 나노입자로 이루어진 다공성 Zn_2SnO_4 웹의 주사전자현미경 사진으로, 미세한 나노입자로 이루어진 나노섬유 웹 구조가 형성되어 있음을 알 수 있다. 징크·틴 전구체/PVAc 복합 섬유 웹의 열 압착 과정에서 고분자의 용융 정도에 따라서, 열처리 후에 나노섬유 웹의 형태가 달라질 수 있다. 예를 들어, 고분자의 유리 전이 온도보다 높은 온도에서, 열 압착 시간을 길게 하거나, 가압 압력을 높게 하는 경우, 열 압착 후의 고분자의 완전한 용융으로 인해, 열처리 후에 나노섬유 웹의 형태가 잘 관찰이 되지 않을 수도 있다. 이러한 경우 미세한 나노입자의 네트워크로 구성이 된다. 이러한 나노섬유 웹의 미세 구조는 제조 과정에서 손쉽게 조절이 가능하다. 도 10은 도 9에 보여진 징크·틴산화물 나노입자로 이루어진 다공성 나노섬유 웹의 확대된 이미지로, 5~20 nm 크기의 미세한 나노입자로 구성되어 있음을 알 수 있다.
- <70> 도 11은 열 압착 과정을 거쳐 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리된 나노입자로 이루어진 다공성 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹의 투과전자현미경 (TEM) 사진으로서 미세한 그레인 내지는 입자로 구성이 되어 있음을 알 수 있으며, 도 12는 도 11의 징크·틴산화물의 회절 패턴으로, 결정화가 아주 약한 결정질 내지 비정질로 이루어진 미세구조를 보여주고 있다.
- <71> 도 13은 집전체 위에 전기방사에 의해 형성된 징크·틴 전구체/PVAc 복합 섬유를 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 1.5 kgf/cm² (21.34 psi)의 압력으로 열 압착한 후 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리 후에 관찰한 징크·틴산화물 나노입자로 이루어진 다공성 나노섬유 웹의 주사전자현미경 사진으로, 미세한 나노입자로 이루어진 나노섬유 웹 구조가 형성되어 있음을 알 수 있다. 도 14는 도 13에 보여진 징크·틴산화물 나노섬유 웹의 확대된 이미지로, 600 $^{\circ}\text{C}$ 열처리를 통해 입자가 확대되어 10~40 nm 크기의 나노입자로 구성되어 있음을 알 수 있다.
- <72> 징크·틴산화물의 경우에도 전술한 실시예 1의 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ ($X=0.01\sim 0.99$)처럼 초산아연 전구체와 주석 전구체의 비율을 조절하여 $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SnO}_2)_x$ ($X=0.01\sim 0.99$) 형태의 고용체 내지는, 고용한도를 넘어서는 비율에서는 서로 상이 분리되어 혼합된 상으로 존재할 수도 있게 된다. 또는, 특정 조성비의 스테네이트 (stannate) 화합물인 Zn_2SnO_4 로 존재할 수도 있게 된다.
- <73> 상기 실시예 1 내지 3에서는, Sn 전구체에 Ti 전구체, Zn 전구체, Co 전구체를 혼합하여 형성되는 3성분계의 복합체에 대한 실시예를 보여주었다. 그러나, 주석 (Sn), 니켈 (Ni), 철 (Fe), 코발트 (Co), 티타늄 (Ti), 마그네

슘 (Mg), 망간 (Mn), 칼슘 (Ca), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 인듐 (In), 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W) 중 2종 이상을 포함하여 이루어질 수 있는 고용체 형태의 산화물, 복합체 형태의 산화물 및 특정 조성비에서 새로운 상을 형성하는 화합물이면 특정 물질에 제약을 두지는 않는다.

<74> [실험 결과 1] 틴·티타늄산화물 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 리튬 이차전지의 특성 평가

<75> 실시예 1에 따라 스테인리스 스틸 기판 위에 형성된 틴·티타늄산화물 (조성비 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$) 나노섬유 웹의 음극 활물질로의 특성을 확인하기 위해, 다음과 같이 코인 셀 (CR2032-type coin cell) 구조를 제조하였다. 셀의 구성에 있어서 전해질로는 1 M의 LiPF_6 가 용해된 EC/DEC (1/1 volume%)용액을 사용하였다. 기준 전극과 상대 전극으로 사용한 음극으로는 순도 99.99%의 금속 리튬 호일 (Foote Mineral Co.)을 사용하였고, 작동 전극으로 실시예 1 (450 °C에서 열처리한 예)을 통해 얻은 틴·티타늄산화물 (조성비 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$) 나노섬유 웹 박층을 사용하였다. 음극과 양극 사이에 전기적인 단락을 막아줄 분리막으로는 폴리프로필렌 필름 (Celgard Inc.)을 사용하였으며, 이와 같은 셀의 제작은 VAC 사의 글러브 박스 내에서 아르곤 (Ar) 분위기를 만든 후 시행하였다.

<76> 여기서 사용된 충·방전 실험 장치는 WonATech 사의 WBCS3000 모델로서, 16개의 보드를 첨가하여 16채널로 측정이 가능하도록 한 MPS (Multi Potentiostat System)로 정전류 하에서 전압의 변화를 살펴보았다. 충·방전시 사용된 전류 밀도의 세기는 각 물질의 이론 용량을 계산하여 2 C-rate 기준으로 하였다. 틴·티타늄산화물 (조성비 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$) 나노섬유 웹의 경우 cut off 전압은 0.1~1.1 V이었다.

<77> 도 15는 실시예 1 (450 °C에서 열처리하고 조성비가 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 인 예)에 의해 얻은 틴·티타늄산화물 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 경우의 사이클 수에 대한 방전 용량의 변화를 2 C에서 측정한 결과를 보여준다. 300 mAh/g 이상의 높은 용량 값이 500 사이클까지 관찰이 되는 특성을 보여주고 있다. C-rate은 용량을 1시간 만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의가 된다. 따라서, C-rate가 높을수록 순간적으로 출력할 수 있는 최대 전류의 크기가 높다고 할 수 있다. 이는 순간적으로 고출력이 요구되는 전자 및 기계 장치의 전력 공급으로 아주 중요한 요소가 된다. 따라서, 상기 틴·티타늄산화물 나노섬유 웹을 고용량뿐만 아니라 고출력 이차전지의 음극 소재로 활용할 수 있음을 알 수 있다.

<78> [실험 결과 2] 코발트·틴산화물 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 리튬 이차전지의 특성 평가

<79> 실시예 2에 따라 스테인리스 스틸 기판 위에 형성된 코발트·틴산화물 (조성비 CoSnO_3) 나노섬유 웹의 음극 활물질로의 특성을 확인하기 위해, 다음과 같이 코인 셀 (CR2032-type coin cell) 구조를 제조하였다. 셀의 구성에 있어서, 전해질로는 1 M의 LiPF_6 가 용해된 EC/DEC (1/1 volume%)용액을 사용하였다. 기준 전극과 상대 전극으로 사용한 음극은 순도 99.99%의 금속 리튬 호일 (Foote Mineral Co.)을 사용하였고, 작동 전극으로는 실시예 2를 통해 얻어진 코발트·틴산화물 (조성비 CoSnO_3) 나노섬유 웹 박층을 사용하였다. 음극과 양극 사이에 전기적인 단락을 막아줄 분리막으로는 폴리프로필렌 필름 (Celgard Inc.)을 사용하였으며, 이와 같은 셀의 제작은 VAC 사의 글러브 박스 내에서 아르곤(Ar) 분위기를 만든 후 시행하였다.

<80> 충·방전 실험 장치로서 WonATech 사의 WBCS3000 모델의 MPS를 사용하여 정전류 하에서 전압의 변화를 살펴보았다. 충·방전시 사용된 전류 밀도의 세기는 각 물질의 이론 용량을 계산하여 2 C-rate부터 32 C-rate을 기준으로 하였다. 코발트·틴산화물 나노섬유 웹의 경우 cut off 전압은 0.1~2.5 V이었다.

<81> 도 16 내지 도 20은 실시예 2에 의해 얻은 코발트·틴산화물 (CoSnO_3) 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 각각 2 C, 4 C, 8 C, 16 C, 32 C에서 측정한 결과를 보여준다. 첫 번째 방전 반응에서 1500 mAh/g 이상의 높은 용량 값을 보여주고 있다. 또한, 첫 번째 사이클에서의 비가역적 용량 감소를 볼 수 있으며, 두 번째 사이클부터는 안정된 사이클 특성을 보이고 있다. 도 16에 의하면, 2 C에서 측정된 경우 100 사이클 이후에도 방전 용량이 500 mAh/g의 값을 보여주고 있고, 도 20에서 보이듯이, 32 C에서 측정된 경우 100 사이클 이후에도 230 mAh/g 이상의 용량 값을 유지함으로써, 높은 C-rate에서도 우수한 용량 특성을 보여주고 있다.

<82> 도 21은 실시예 2에 의해 얻은 코발트·틴산화물 (CoSnO_3) 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 경우의 사이클 수에 대한 방전 용량의 변화를 2 C, 4 C, 8 C, 16 C, 32 C에서 측정한 결과를 보여준다. C-rate가 높아질수록 초기 방전 용량이 감소함을 알 수 있으며, 사이클 수가 증가할수록 방전 용량이 점진적으로 감소함을 알 수 있다. 그러나 2~32 C의 높은 C-rate 특성에서도, 100 사이클 이후 230 mAh/g 이상의 고용량을 유지하는 특성은 주

목적만하다. 따라서, 상기 코발트·틴산화물 나노섬유 웹을 고용량뿐만 아니라 고출력 이차전지의 음극 소재로 활용하는 것이 가능하다.

- <83> [실험 결과 3] 징크·틴산화물 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 리튬 이차전지의 특성 평가
- <84> 실시예 3에 따라 스테인리스 스틸 기판 위에 형성된 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹의 음극 활물질로의 특성을 확인하기 위해, 다음과 같이 코인 셀 (CR2032-type coin cell) 구조를 제조하였다. 셀의 구성에 있어서, 전해질로는 1 M의 $LiPF_6$ 가 용해된 EC/DEC (1/1 volume%) 용액을 사용하였다. 기준 전극과 상대 전극으로 사용할 음극은 순도 99.99%의 금속 리튬 호일 (Foote Mineral Co.)을 사용하였고, 작동 전극으로는 실시예 3 (450 °C에서 열처리한 예)을 통해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹 박층을 사용하였다. 음극과 양극 사이에 전기적인 단락을 막아줄 분리막으로는 폴리프로필렌 필름 (Celgard Inc.)을 사용하였으며, 이와 같은 셀의 제작은 VAC 사의 글러브 박스 내에서 아르곤 (Ar) 분위기를 만든 후 시행하였다.
- <85> 충·방전 실험 장치로서 WonATech 사의 WBCS3000 모델의 MPS를 사용하여 정전류 하에서 전압의 변화를 살펴보았다. 충·방전시 사용된 전류 밀도의 세기는 각 물질의 이론 용량을 계산하여 2 C-rate부터 8 C-rate를 기준으로 하였다. 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹의 경우 cut off 전압은 0.05~3.0 V이었다.
- <86> 도 22 내지 도 24는 실시예 3 (450 °C에서 열처리한 예)에 의해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 각각 2 C, 4 C, 8 C에서 측정된 결과를 보여준다. 도 22에서 보이듯이 2 C에서 측정된 경우, 첫 번째 방전 반응에서 1500 mAh/g 정도의 높은 용량 값을 보여주고 있다. 또한, 첫 번째 사이클에서의 비가역적 용량 감소를 볼 수 있으며, 두 번째 사이클부터는 안정된 사이클 특성을 보이고 있으며, 100 사이클 이후에도 방전 용량이 350 mAh/g의 값을 보여주고 있다. 도 24에서 보이듯이 8 C에서 측정된 경우, 100 사이클 이후에도 240 mAh/g 이상의 용량 값을 유지함으로써, 높은 C-rate에서도 우수한 용량 특성을 보여주고 있다.
- <87> 도 25 내지 도 27은 실시예 3 (600 °C에서 열처리한 예)에 의해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹을 음극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 각각 2 C, 4 C, 8 C에서 측정된 결과를 보여준다. 600 °C에서 열처리된 경우는 450 °C로 열처리된 경우보다 나노입자의 크기가 더 커진다 (도 10 및 도 14 참조). 도 25에서 보이듯이 2 C에서 측정된 경우, 첫 번째 방전 반응에서 1000 mAh/g 정도의 용량 값을 보여주고 있다. 또한, 450 °C에서 열처리된 징크·틴산화물과 같이 첫 번째 사이클에서의 비가역적 용량 감소를 볼 수 있으며, 두 번째 사이클부터는 안정된 사이클 특성을 보이고 있다. 100 사이클 이후에도 방전 용량이 220 mAh/g의 값을 보여주고 있다. 또한, 도 27에서 보이듯이 8 C에서 측정된 경우, 100 사이클 이후에도 80 mAh/g의 용량 값을 유지함을 보여주고 있다. 이와 같이 열 압착을 거쳐 열처리된 나노섬유 웹 구조에서 열처리 온도에 따른 입자 크기에 따라 이차전지 특성이 크게 바뀌게 됨을 알 수 있다.
- <88> 이상, 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

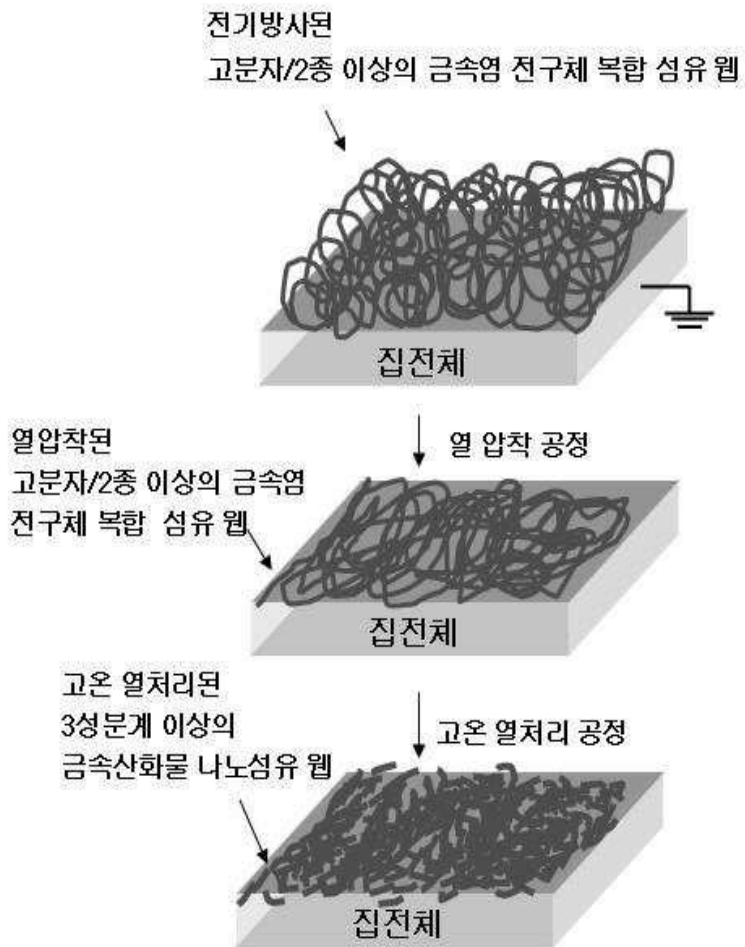
도면의 간단한 설명

- <89> 도 1은 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- <90> 도 2는 실시예 1에 따라 방사 용액 내 틴 전구체와 티타늄 전구체의 비율을 달리하고, 열처리 온도를 각각 450 °C와 900 °C로 하여 얻은 $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ ($x=0.1\sim0.9$) 나노섬유 웹의 주사전자현미경 (SEM) 사진들이다.
- <91> 도 3은 실시예 1 (열처리 온도가 450 °C인 예)에 의해 얻은 틴·티타늄산화물 ($Sn_{0.5}Ti_{0.5}O_2$) 나노섬유 웹의 투과전자현미경 (TEM) 사진이다.
- <92> 도 4는 실시예 2에 의해 얻은 코발트·틴산화물 ($CoSnO_3$) 나노섬유 웹의 주사전자현미경 (SEM) 사진이고, 도 5 및 도 6은 각각 도 4의 확대된 SEM 사진이다.
- <93> 도 7은 실시예 2에 의해 얻은 코발트·틴산화물 ($CoSnO_3$) 나노섬유 웹의 투과전자현미경 (TEM) 사진이다.
- <94> 도 8은 실시예 2에 의해 얻은 코발트·틴산화물 ($CoSnO_3$)의 회절 패턴이다.

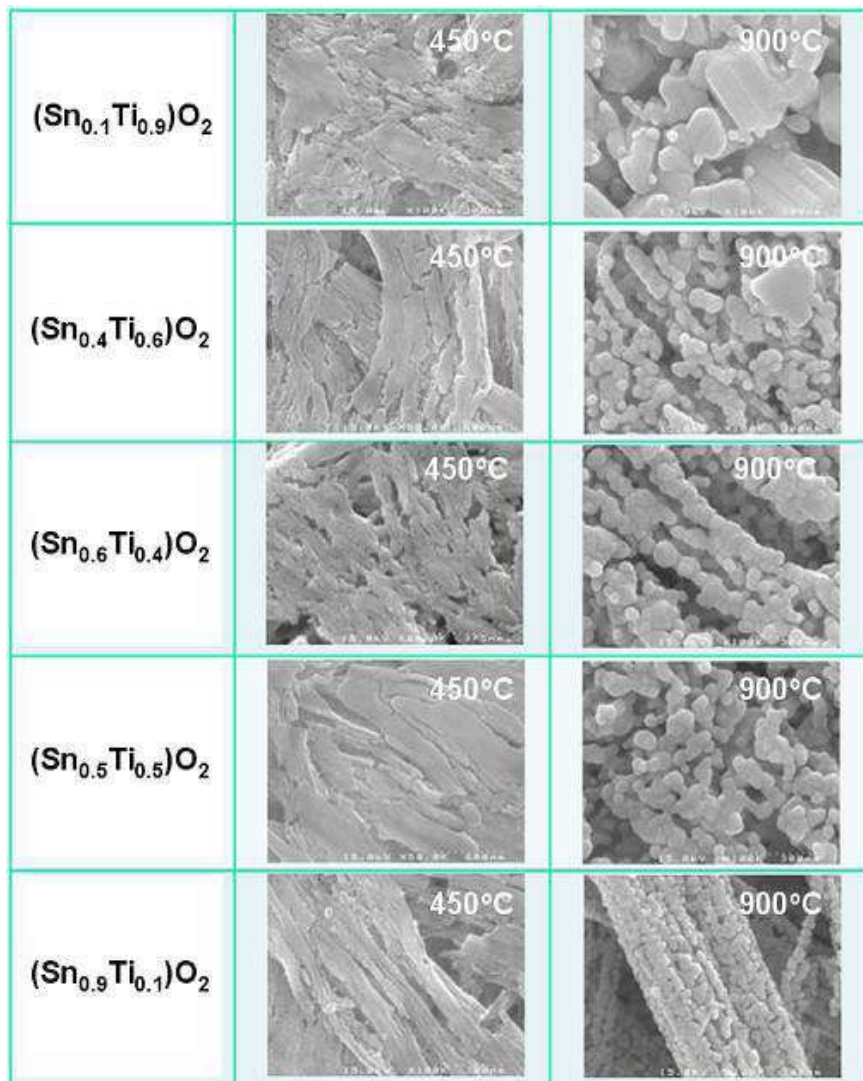
- <95> 도 9는 실시예 3 (열처리 온도가 450 ℃인 예)에 의해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹의 주사전자현미경 (SEM) 사진이고, 도 10 및 도 11은 각각 도 9의 확대된 SEM 사진이다.
- <96> 도 12는 실시예 3 (열처리 온도가 450 ℃인 예)에 의해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4)의 회절 패턴이다.
- <97> 도 13은 실시예 3 (열처리 온도가 600 ℃인 예)에 의해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹의 주사전자현미경 (SEM) 사진이고, 도 14는 도 13의 확대된 SEM 사진이다.
- <98> 도 15는 실시예 1 (열처리 온도가 450 ℃인 예)에 의해 얻은 틴·티타늄산화물 ($Sn_{0.4}Ti_{0.6}O_2$) 나노섬유 웹 박층을 음극 활물질로 사용한 경우의 사이클 수에 대한 방전 용량의 변화를 2 C에서 측정한 결과를 보여준다.
- <99> 도 16 내지 도 20은 실시예 2에 의해 얻은 코발트·틴산화물 ($CoSnO_3$) 나노섬유 웹 박층을 음극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 각각 2 C, 4 C, 8 C, 16 C, 32 C에서 측정한 결과를 보여준다.
- <100> 도 21은 실시예 2에 의해 얻은 코발트·틴산화물 ($CoSnO_3$) 나노섬유 웹 박층을 음극 활물질로 이용한 경우의 사이클 수에 대한 방전 용량의 변화를 2 C, 4 C, 8 C, 16 C, 32 C에서 측정한 결과를 보여준다.
- <101> 도 22 내지 도 24는 실시예 3 (열처리 온도가 450 ℃인 예)에 의해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹 박층을 음극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 각각 2 C, 4 C, 8 C에서 측정한 결과를 보여준다.
- <102> 도 25 내지 도 27은 실시예 3 (열처리 온도가 600 ℃인 예)에 의해 얻은 징크·틴산화물 (Zn_2SnO_4) 나노섬유 웹 박층을 음극 활물질로 이용한 경우의 충·방전 사이클 특성으로서, 각각 2 C, 4 C, 8 C에서 측정한 결과를 보여준다.

도면

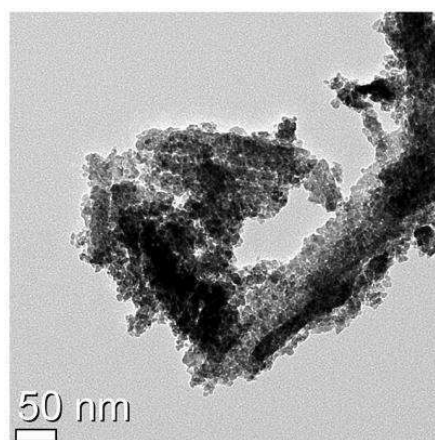
도면1



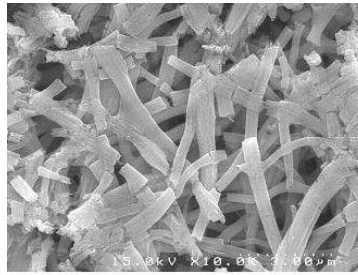
도면2



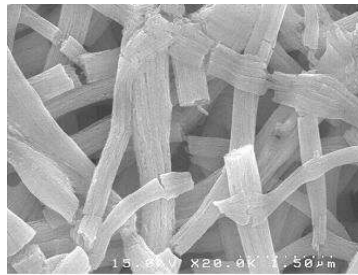
도면3



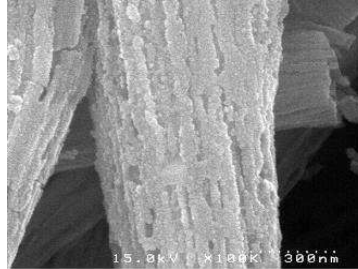
도면4



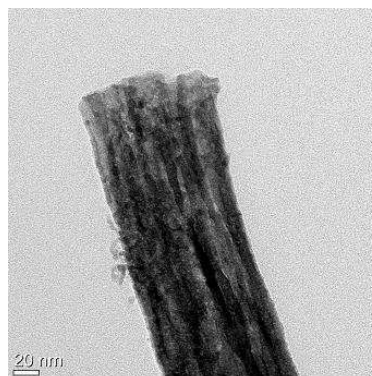
도면5



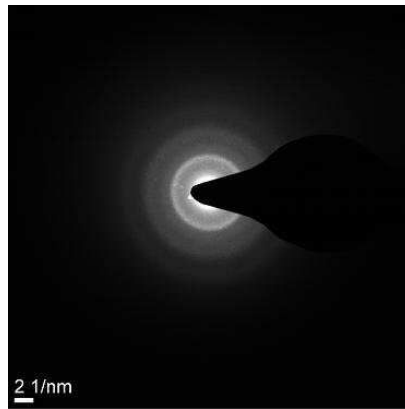
도면6



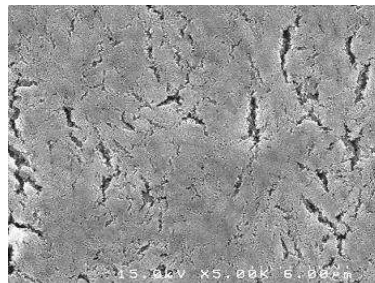
도면7



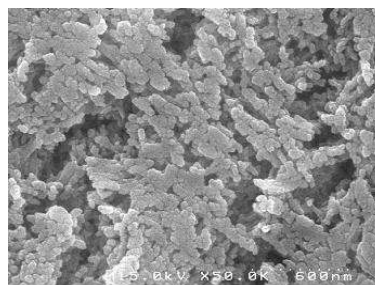
도면8



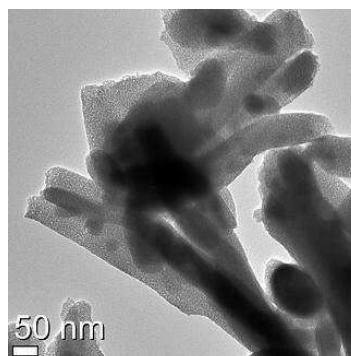
도면9



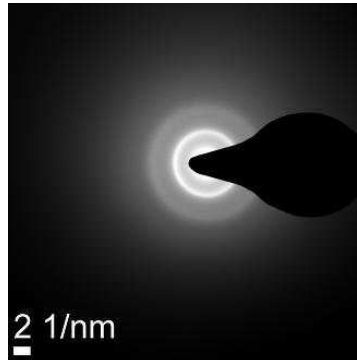
도면10



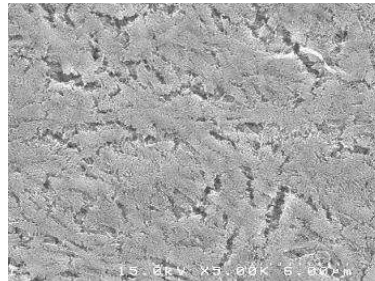
도면11



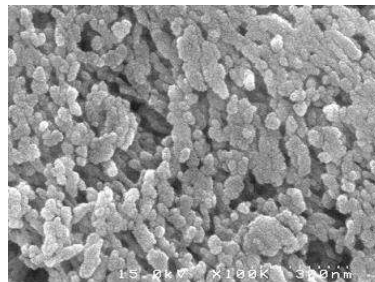
도면12



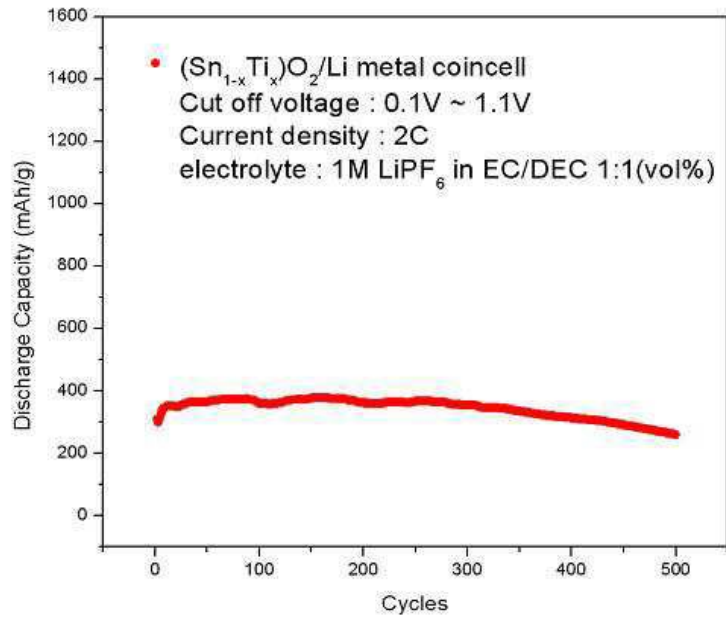
도면13



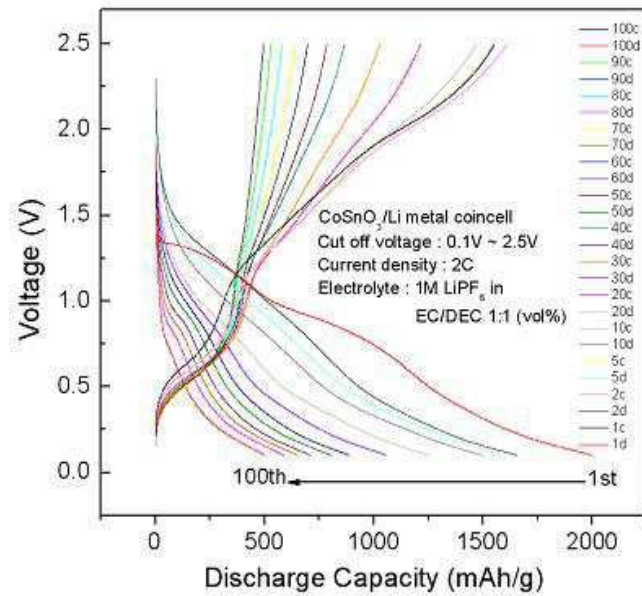
도면14



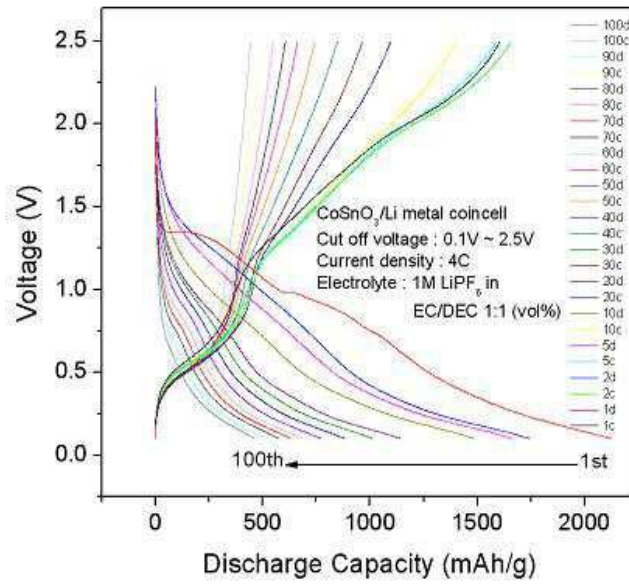
도면15



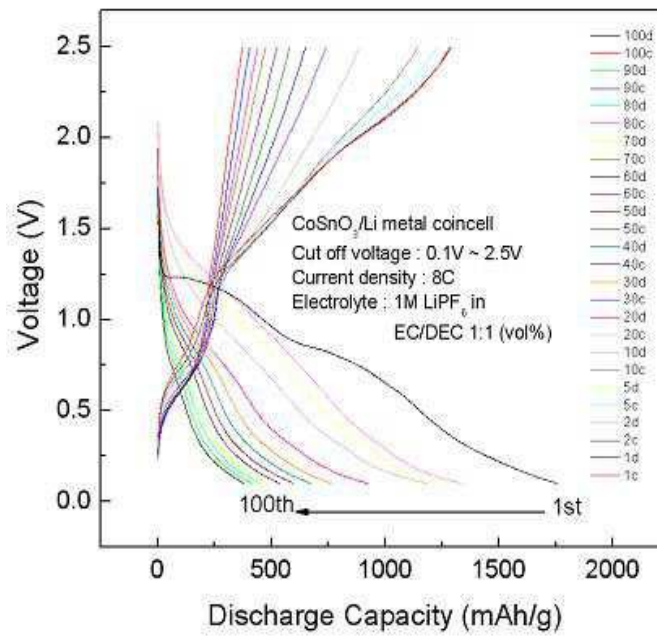
도면16



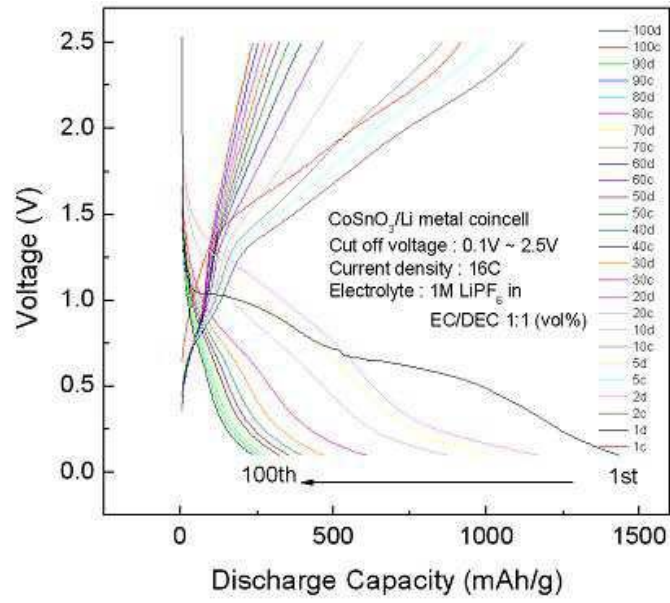
도면17



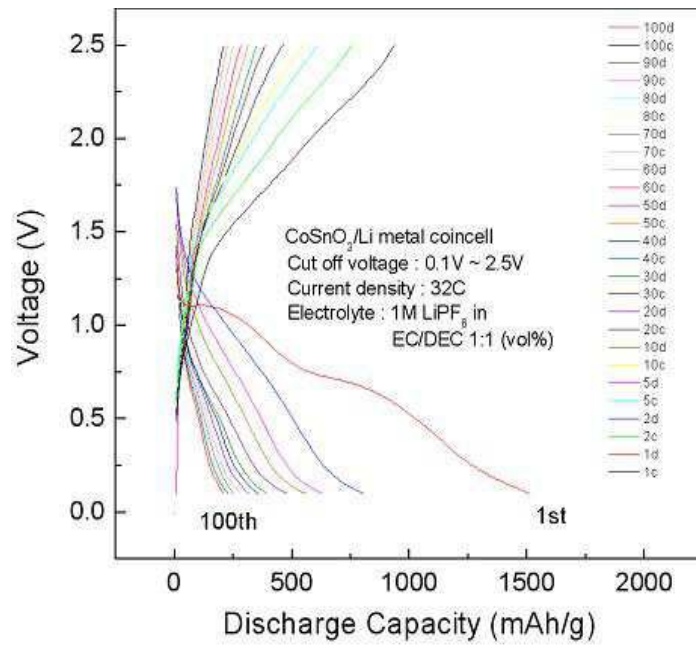
도면18



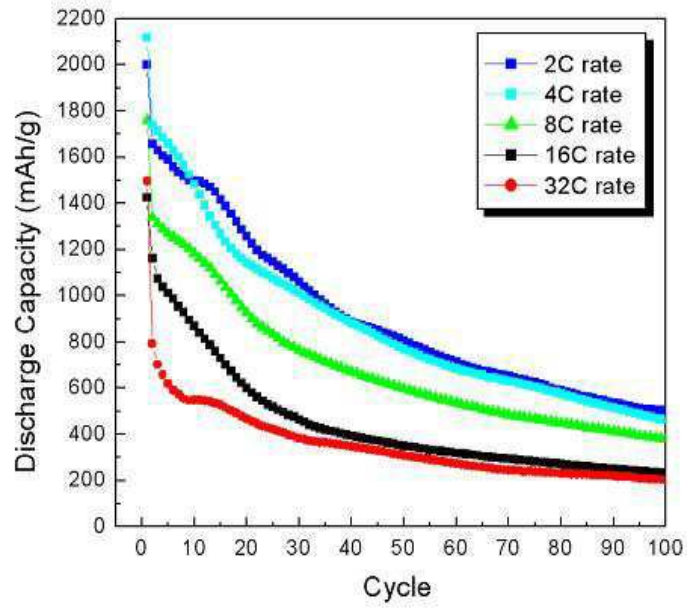
도면19



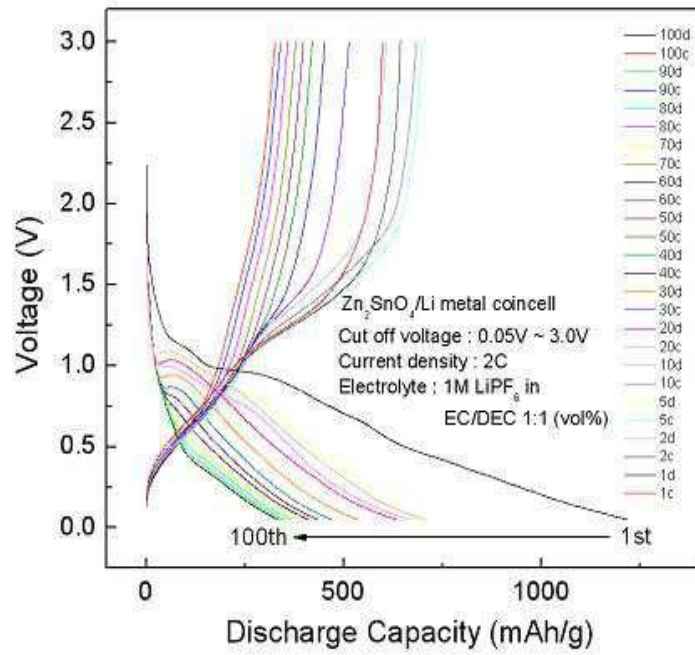
도면20



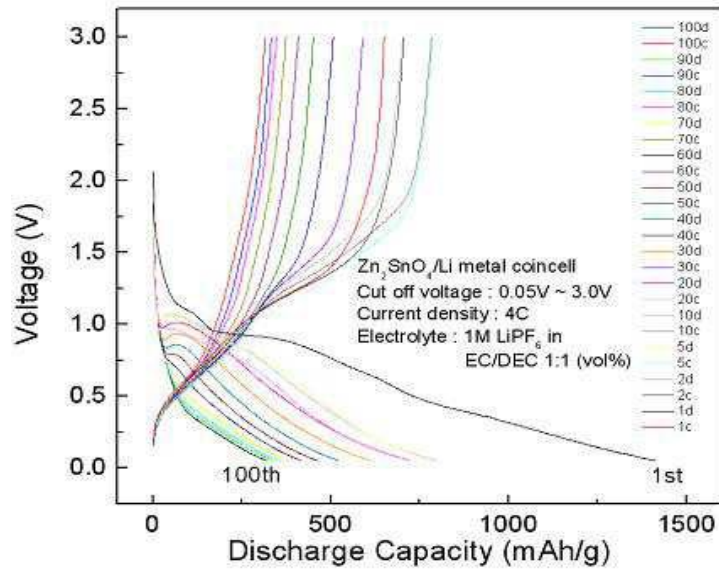
도면21



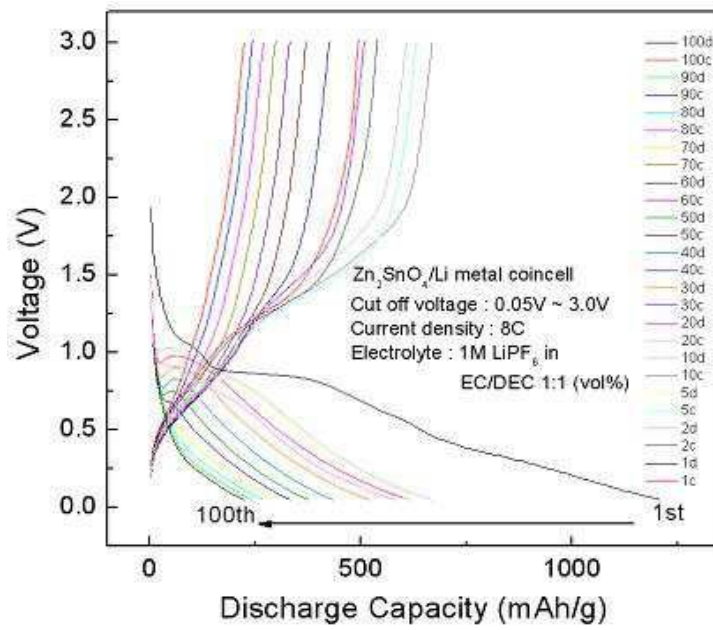
도면22



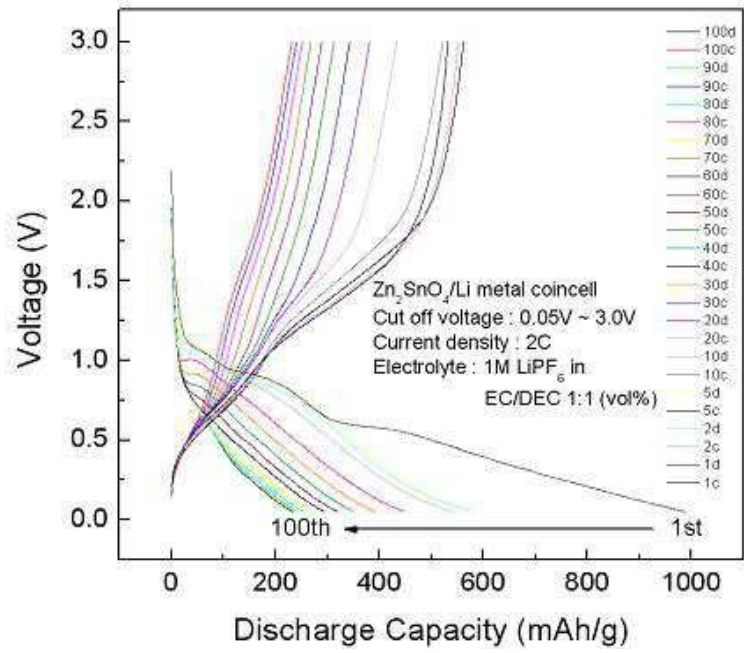
도면23



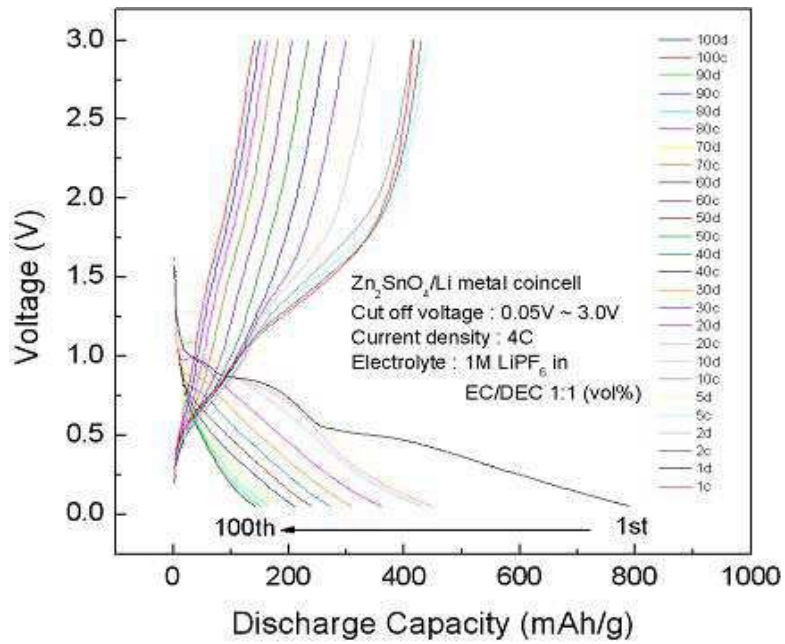
도면24



도면25



도면26



도면27

