(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0108957
(43) 공개일자 2018년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/15 (2017.01) *C23C 16/26* (2006.01)
C23C 2/04 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/36 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/80* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/15 (2017.08)
C23C 16/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0037100
(22) 출원일자 2017년03월23일
심사청구일자 2017년03월23일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
최진영
대구광역시 동구 장들로 36-8 B동 502호 (신천동, 석궁빌라)
이창섭
대구광역시 중구 대봉로 260 103동 804호 (대봉동,센트로팰리스아파트)
박희구
대구광역시 수성구 청호로 365 (가든하이츠3단지, 307동 103호)
(74) 대리인
김일환

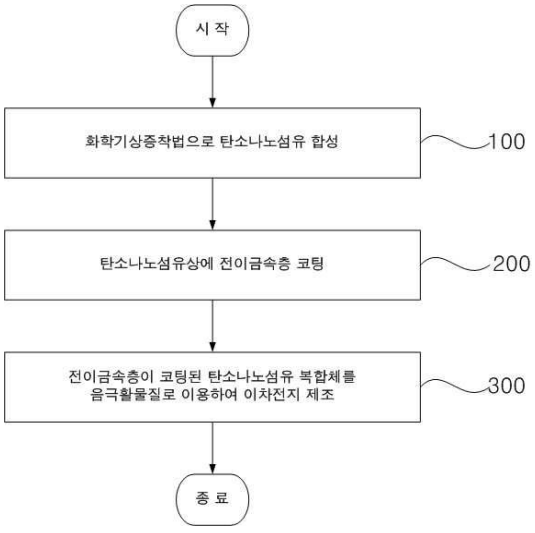
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계와, 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 딥코팅 방식으로 전이금속을 코팅하는 단계를 포함하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공할 뿐만 아니라, 상기 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 2/04 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/808 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015035858
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신창의인력양성사업
연구과제명 고에너지 리튬 이차전지용 전이금속화합물/실리콘/탄소나노섬유복합체 합성 및 고기능성 전해질 개발
기 여 율 1/1
주관기관 계명대학교 산학협력단
연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및

(b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 딥코팅 방식으로 전이금속을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속은 Fe, Co, Ni, Cu 중에서 어느 하나가 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 탄소나노섬유가 성장된 니켈 폼을 상기 전이금속의 수용액에 딥코팅하고 5분 동안 대기 건조 후, 80℃에서 12시간 이상 건조시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 전이금속의 수용액은 0.1M 이하의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 5

(a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계;

(b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 딥코팅 방식으로 전이금속을 코팅하는 단계; 및

(c) 상기 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 작업전극(working electrode)을 상기 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체로 제조하고, 상기 상대전극 및 기준전극은 Li 금속을 재질로 하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 전해질은,

에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)가 1:1의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 $LiClO_4$를 용해하여 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 전이금속은 Fe, Co, Ni, Cu 중에서 어느 하나가 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탄소나노섬유가 성장된 니켈 폼을 상기 전이금속의 수용액에 딥코팅하고 5분 동안 대기 건조 후, 80℃에서 12시간 이상 건조시키는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 전이금속의 수용액은 0.1M 이하의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화학기상증착방법으로 탄소나노섬유를 균일하게 성장시키고, 합성된 탄소나노섬유에 전이 금속인 Fe, Co, Ni, Cu를 코팅한 탄소나노섬유 복합체 및 이를 음극 재료로서 이용하여 높은 충전/방전 용량과 효율을 갖게 하는 이차 전지 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소는 sp, sp^2, sp^3의 혼성결합을 할 수 있는 원소로서, 분자 간의 결합 방식에 따라 다양한 동소체(흑연, 다이아몬드, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 그래핀 등)를 가진다. 탄소의 여러 동소체 중에서 탄소나노섬유는 탄소 함량이 90% 이상인 1㎛ 미만의 굵기를 가지는 섬유상의 탄소재료로서 herringbone, platelet, spiral등의 다양한 형태를 가진다.

[0003] 한편, 이차전지는 여러 번의 충전과 방전이 가능하여 재사용할 수 있는 전지로서, 리튬 이차전지가 나오기 전까지 주로 사용된 전지에는 납축전지와 Ni-Cd 전지가 있다. 이러한 이차전지는 메모리 효과와 환경오염문제라는 단점을 지니고 있다. 하지만, 리튬 이차전지는 고에너지 밀도와 높은 용량을 특성으로 유망한 전력원으로 각광받고 있다. 특히, 단위 부피당 에너지 밀도가 높으며 출력 밀도가 우수하여 높은 성능을 보이므로 긴 사이클 수명의 특성과 자기 방전 특성이 없어 많은 수요를 차지하고 있다. 또한, 전자산업의 급속한 발전으로 전자기기의 경량화, 소형화, 다양화 등이 요구되며, 고용량, 고성능, 고밀도의 특성을 가진 전지 개발에 대한 관심이 증가하는 추세이다.

[0004] 그러나, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 리튬 이차전지는 충전/방전을 반복 할 때 수지상(dendrite)의 결정이 발생하기 쉽고, 이로 인하여 단락의 위험성이 있기 때문에 리튬 이차전지의 음극재는 주로 흑연계 음극 활물질이 사용되고 있다.

[0005] 최근 리튬 이차전지 음극재로 연구되는 흑연계 음극 활물질은 그래핀(graphen), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소나노섬유(carbon nanofiber), 할로우 또는 포러스 카본(hollow or porous cabon) 등이 있다. 그 중에서 전술한 바와 같이, 탄소나노섬유는 화학적 안정성, 전기전도도 및 높은 에너지 효율을 가지며 일반 탄소 재료에 비해 넓은 비표면적을 가지고 있어 연료전지 전극, 흡착재, 에너지 저장 등에 적용이 가능하며, 합성 방법과 조건의 조절로 직경과 결합의 유무, 층의 수와 같은 물리화학적 성질을 가지기 때문에 구조적 한계가 있는 흑연계 음극 활물질을 대체할 수 있는 유망한 소재가 될 것으로 판단된다.

[0006] 이러한 탄소계 음극 재료의 문제점은 큰 비가역 용량으로 인한 낮은 충전/방전 용량과 효율을 가지는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0497775호(등록일자: 2004년02월27일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 화학기상증착방법으로 탄소나노섬유를 균일하게 성장시키고, 합성된 탄소나노섬유에 전이 금속인 Fe, Co, Ni, Cu를 코팅하여 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공하고, 이를 리튬 이차전지의 음극 재료로서 이용하여 높은 충전/방전 용량과 효율을 갖는 이차전지 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위해, 본 발명은, (a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및 (b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 딥코팅 방식으로 전이금속을 코팅하는 단계를 포함하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0010] 게다가, (c) 상기 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.

[0011] 바람직하게, 상기 전이금속은 Fe, Co, Ni, Cu 중에서 어느 하나가 선택될 수 있고, 상기 전이금속의 수용액은 0.1M 이하의 범위를 가질 수 있다.

[0012] 또한, 상기 탄소나노섬유가 성장된 니켈 폼을 상기 전이금속의 수용액에 딥코팅하고 5분 동안 대기 건조 후, 80℃에서 12시간 이상 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 작업전극(working electrode)을 상기 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체로 제조하고, 상기 상대전극 및 기준전극은 Li 금속을 재질로 하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 상기 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)가 1:1의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 $LiClO_4$를 용해하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 이와 같이, 본 발명은 리튬 이차전지의 음극 재료로서 화학적 안정성과 열전도성이 우수한 탄소나노섬유를 합성한 후, 전이 금속인 Fe, Co, Ni, Cu를 코팅하여 이차전지를 제조하게 한다. 이때, 탄소나노섬유는 비교적 저온에서 성장시킬 수 있어 대량 생산에 적합하고, 이러한 탄소나노섬유에 균일하게 코팅된 전이 금속층은 바람직하지 않은 전해액과 전극의 반응/분해를 완화시키며, 탄소나노섬유 표면의 전자 전도성을 향상시킬 수 있다.

[0016] 그 결과, 이차전지는 전해질의 부반응을 억제하고 유지 효율을 향상시킬 수 있으므로, 용량과 안정성이 개선되고 전극의 수명을 연장시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 음극 전극으로 사용한 3전극 이차전지의 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 적용되는 화학기상증착(CVD) 장치의 구성을 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속 코팅시의 딥코팅 과정을 나타낸 도며이고,

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체의 SEM 사진으로서, 각각 (a) CNFs-Fe, (b)CNFs-Co, (c)CNFs-Ni, (d)CNFS-Cu의 SEM 사진으로 나타낸 것이고,

도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체의 결정성을 조사하기 위하여 Raman Spectra 그래프로서, 각각 (a) CNFs-Fe, (b)CNFs-Co, (c)CNFs-Ni, (d)CNFS-Cu의 Raman Spectra 결과를 그래프로 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체에서 전이금속의 결합 에너지를 조사하기 위하여 XPS 분석을 수행한 결과를 나타낸 XPS spectra로서, 각각 (a) CNFs-Fe, (b)CNFs-Co, (c)CNFs-Ni, (d)CNFS-Cu의 XPS Spectra 결과를 그래프로 나타낸 것이고,

도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체에서 전해질로 1M $LiClO_4$를 사용하여 CV를 수행한 결과이고, 각각 (a) CNFs, (b)CNFs-Fe, (c)CNFs-Co, (d)CNFs-Ni, (e)CNFS-Cu의 CV 수행 결과를 그래프로 나타낸 것이고,

도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 제작한 전지의 30th 사이클 동안의 용량을 나타낸 결과이고, 각각 (a)CNFs, (b)CNFs-Fe, (c)CNFs-Co, (d)CNFs-Ni, (e)CNFS-Cu의 Cycle performance 수행결과를 그래프로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 통해 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 여기에서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 본 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0019] 도면들에 있어서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니며 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0020] 본 명세서에서 "및/또는"이란 표현은 전후에 나열된 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용된다. 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 "포함한다" 또는 "포함하는"으로 언급된 구성요소, 단계, 동작 및 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작, 소자 및 장치의 존재 또는 추가를 의미한다.

[0021] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체 제조과정 및 이를 음극 전극으로 사용한 3전극 이차전지의 제조과정을 나타낸 플로우차트이다.

[0023] 도 1에 나타낸 바와 같이, 먼저, 화학기상증착법을 이용하여 탄소계의 음극재로 사용할 탄소나노섬유를 합성한다(S100). 여기서, 탄소나노섬유의 합성에는 화학기상증착법(CVD)를 이용하기 때문에 대량 생산에 용이하므로 생산비를 절감할 수 있다.

[0024] 이어, 상기 합성된 탄소나노섬유에 균일하게 전이금속을 코팅한다(S200). 여기서, 전이 금속으로는 Fe, Co, Ni, Cu 중의 어느 하나가 이용될 수 있으며, 주로 저가의 전이금속을 이용하여 생산비를 절감하는 것이 바람직하다. 또한, 전이 금속 코팅시 딥코팅(dip-coating) 방식을 이용하는데, 피코팅재인 탄소나노섬유를 상기 전이금속 수용액에 담그어 상기 탄소나노섬유의 표면에 전구체를 형성한 후 소정의 온도로 소성하여 전이금속 코팅층을 형성하게 된다. 이와 같이, 딥코팅은 간편하여 공정을 단축시켜 생산비를 절감시킬 수 있고, 균일한 코팅층의 형성에 유리하므로 균일한 코팅층 형성으로 안정성을 향상시킬 수 있게 한다.

[0025] 이어, 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조한다(S300). 이처럼, 탄소나노섬유에 균일하게 코팅된 전이금속층은 상기 탄소나노섬유의 표면의 전자전도성을 향상시킬 수 있게 하므로, 리튬 이차전지의 용량 향상에 기여하게 된다.

[0026] 이하에서 도 2 내지 도 8을 참조하여 보다 자세히 살펴보면 다음과 같다.

[0027] **탄소나노섬유의 합성(S100)**

[0028] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 적용되는 화학기상증착법(CVD)을 위한 장치의 구성을 나타낸 도면이다.

[0029] 도 2에 나타낸 바와 같이, 탄소계 음극재로 사용할 탄소나노섬유는 수평 석영관 반응장치를 이용하여 화학기상증착법으로 성장시켰다. 이때, 상기 수평 석영관은 균일한 온도분포를 얻기 위해 3-zone으로 구성하였고, 전자식 MFC(Mass Flow Controller)로 반응 가스들의 유량을 조절하였으며, 탄소나노섬유를 성장시키기 위해 탄소원으로 에틸렌(Ethylene)을 사용하고, 기상반응 촉진가스로는 수소를, 캐리어 가스로 질소를 사용하였다.

[0030] 즉, 표 1을 참조하면, 탄소나노섬유 합성에 사용된 탄소 소스는 20% 에틸렌가스(C_2H_4/N_2, Korea standard gas), 기상반응 촉진 가스로는 20% 수소가스(H_2/N_2, Korea standard gas), 그리고 캐리어 가스로는 고순도 질소 가스(N_2, Korea standard gas)를 사용하였다.

표 1

Gas	Molecular formula	Specification	Manufactuer
N_2 gas	N_2	99%	Korea Standard Gas Co
H_2 gas	H_2	20%	Korea Standard Gas Co
C_2H_4 gas	C_2H_4	20%	Korea Standard Gas Co

[0031]

[0032] 탄소나노섬유의 합성 방법은, 먼저 석영관 보트에 탄소나노섬유를 성장시키기 위해 집전체로 사용된 니켈폼(Ni foam)을 반응로에 넣고, 이후 반응의 안정화를 위해 질소 분위기에서 10℃/min로 600℃까지 합성온도를 올려주었다. 이후, 30분간 수소 가스를 흘려주며 온도를 600℃로 유지한 다음, 10분간 에틸렌 가스를 수소 가스와 함께 흘려주어 탄소나노섬유를 성장시켰다. 반응이 끝난 후 질소 가스를 흘려주며 상온까지 냉각시켰다. 이처럼, 탄소나노섬유의 합성에는 화학기상증착법(CVD)를 이용하기 때문에 대량 생산에 용이하므로 생산비를 절감할 수 있다.

[0033] **탄소나노섬유상에 전이금속 코팅층 합성(S200)**

[0034] 탄소나노섬유는 리튬 이온의 삽입·탈리 과정에서 결정구조의 변화가 작아 리튬 이차전지가 우수한 수명을 나타낼 수 있는 기반을 제공하지만 작은 이론용량을 가진다. 이러한 단점을 해결하기 위해 본 발명에서는 탄소나노섬유에 전이금속을 코팅하여 합성하였다.

[0035] 도 3에 도시된 바와 같이, 탄소나노섬유에 코팅하기 위해 사용된 전이 금속은 Fe, Co, Ni 및 Cu 중 어느 하나의 수용액 상태에서 사용하였다. 즉, 화학기상증착법으로 합성한 탄소나노섬유를 0.1 M의 Fe, Co, Ni 및 Cu 중 어느 하나의 전이 금속 용액에서 딥코팅(dip-coating)하는 방법을 사용하였다. 가령, 탄소나노섬유가 성장된 니켈폼(Ni foam)을 전이 금속 용액에 딥코팅하고, 5분 동안 대기 건조 후, 80℃에서 12시간 이상 건조시켰다. 이때, 합성된 탄소나노섬유 복합체(CNFs)를 모두 같은 값의 몰농도를 갖는 전이금속 용액에 딥코팅하여 전이금속 용액의 몰농도를 조절하거나(가령, 0.1 M의 전이금속 용액에 사용하고), 딥코팅 시의 탄소나노섬유를 꺼내는 인출속도(withdrawl speed)를 조절하여 탄소나노섬유의 표면에 균일한 전이금속의 코팅층을 형성하도록 한다.

[0036] 이와 같이, 딥코팅은 간편하여 공정을 단축시켜 생산비를 절감시킬 수 있고, 균일한 코팅층을 형성하여 안정성을 향상시킬 수 있게 한다.

[0037] **이차 전지의 제조 및 전기화학적 특성 조사**

[0038] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 성장시키고, 4가지 전이금속으로 Fe, Co, Ni, Cu를 수용액으로 제조하여 성장된 탄소나노섬유에 딥코팅하는 방법으로 탄소나노섬유 복합체를 합성하였다.

[0039] 또한, 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하였다. 즉, 80℃ 건조기에서 12시간 이상 건조시켜 3전극 전지의 음극재로 사용하였다.

[0040] 3전극 전지는 Ar이 채워진 글로브 박스(glove box)에서 제조하였으며, 3전극 전지는 half cell로 제작하였으며, 작업전극(working electrode)으로는 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를, 상대(counter) 및 기준 전극(reference electrode)으로는 리튬 금속을, 분리막으로는 glass fiber separator를 사용하였다. 전해질로는 EC(ethylene carbonate): PC (propylene carbonate)가 1:1 무게비율로 혼합된 용액에 1M $LiClO_4$가 용해된 전해질을 사용하였다.

[0041] **분석기기**

[0042] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 성장시키고, 4가지 전이금속으로 Fe, Co, Ni, Cu를 수용액으로 제조하여 성장된 탄소나노섬유에 딥코팅하는 방법으로 탄소나노섬유 복합체를 합성하고, 합성된 탄소나노섬유 복합체의 물리화학적 성질을 다수개의 분석장비를 이용하여 분석하였고, 이 방법으로 제조된 복합체를 작업전극으로 하는 3극 전극의 이차전지를 제조하여, 전기화학적 특성을 조사하였는데, 이하에서 분석 장비 및 전기화학적 특성에 대해 설명하면 다음과 같다.

[0043] 먼저, 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체의 성장 유무와 섬유의 형태 및 크기를 Scanning electron microscopy(SEM, Hitachi, S-4800)으로 관찰하였다.

[0044] 또한, 결정구조 및 미세분석은 Raman spectroscopy(Raman, Horiba Jobin-Yvon, LabRam HR) 및 photoelectron spectroscopy(XRD, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000)으로 수행하였다. 이때, Raman의 경우 514 nm Ar+ laser를 사용하였으며, XRD는 10~80° 의 2Θ 범위에서 Cu Kα선을 사용하여 0.016의 scan step로 측정하였다. 합성된 탄소나노섬유에서 탄소와 Ni 및 Mo의 결합을 조사하기 위하여 Al Kα선을 이용하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000)를 측정하였다.

[0045] 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하여 조립한 3전극 전지의 가역성을 알아보기 위하여 전기화학적 특성(Electrochemical characteristics)(solartron, SI1287)을 이용하여 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)으로 0.01 ~ 2V의 전압에서 100mV/s의 주사속도로 전류를 인가하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 또한, Automatic battery cycler(WonATech Co.,Ltd, WBCS3000)를 사용하여 충·방전 용량 및 사이클(cycle) 특성을 조사하였다.

[0046] **결과 및 토의**

[0047] **SEM**

[0048] 성장된 CNFs에 네 가지의 전이 금속인 Fe, Co, Ni 및 Cu을 코팅한 후, 미시적인 형태를 조사하기 위해 SEM 측정을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0049] 도 4에서 알 수 있듯이, 합성된 CNFs를 모두 같은 농도인 0.1 M의 전이 금속 용액에 딥코팅한 후 SEM image를 측정한 결과, 도 4(a)의 경우 Fe의 코팅이 CNFs를 균일하게 감싸고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0050] 반면, 도 4(b)와 도 4(d)에서는 CNFs 위를 뭉쳐진 Co와 Cu가 큰 덩어리를 이루어 덮고 있으며 일부는 코팅이 되지 않은 CNFs가 노출되어 있다. 도 4(c)에서는 Ni이 큰 덩어리 없이 코팅되어 있으나 균일함은 Fe에 비하여 부족하였다. CNFs를 코팅하기 위해 사용된 전이 금속 중 Fe와 Ni은 비교적 균일하고 큰 덩어리가 없이 코팅이 되어 Li의 삽입·탈리 과과정에서 CNFs의 분해를 완화시킨다.

[0051] 이에 따라, 전이금속 용액의 종류에 따른 전이금속층의 코팅의 균일한 정도는 다음과 같은 우선 순위(Fe > Ni > Co=Cu)로서, Fe이 가장 우수함을 알 수 있다.

[0052] **Raman**

[0053] 전이 금속이 코팅된 CNFs의 결정성을 분석하기 위해 Raman spectroscopy를 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에서 볼 수 있듯이, 모든 Raman 데이터에서 합성된 CNFs 고유의 특성 피크로서 1,340cm^{-1} 근처에서 나타나는 G-band (Graphite-like band)와 1,580cm^{-1} 근처에서 나타나는 D-band (Defect-like band)가 관찰되었다. 도 5(a)의 경우 680cm^{-1}에서 FeO, 도 5(b)에서는 670cm^{-1}에서 CoO, 도 5(c)에선 550cm^{-1}에서 NiO, 도 5(d)에서는 260cm^{-1}에서 CuO가 나타남을 알 수 있다.

[0054] **XPS**

[0055] 전이 금속의 결합에너지(binding energy)를 조사하기 위해 XPS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 여기서, 결합 에너지는 전기음성도 차이에 따라 다르게 나타나는데, 큰 전기음성도를 가지는 원소는 전자를 강하게 당기기 때문에 상대적으로 낮은 결합에너지를 가지게 된다.

[0056] 도 6에서 네 가지 전이 금속의 결합에너지를 비교하면 Fe는 710~730eV의 결합에너지를 가지고, Co는 780~810eV, Ni은 850~890eV, 그리고 Cu는 930~960eV의 결합에너지를 가지고 있어 합성된 CNFs에 코팅된 전이 금속 중 Fe의 전기음성도가 가장 큰 결합에너지를 가지는 것으로 관찰되었다.

[0057] **전기화학적 특성**

[0058] 본 발명의 실시예에 따라 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체의 전기화학적 특성을 조사하였다. 이때, 전기화학적 특성에 대한 전해질의 영향을 알아보기 위해 EC(ethylene carbonate):PC(propylene carbonate)가 1:1의 무게비율로 혼합된 용액에 $LiClO_4$를 용해시킨 전해질을 사용하여 실험을 진행하였다.

[0059] **순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)**

[0060] 전이 금속이 코팅된 CNFs를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 순환전압저류법을 수행하였으며, 이를 도 7에 나타내었다.

[0061] 전극의 리튬 삽입·탈리 반응에서 에너지에 따라 산화, 환원 전위를 가지는 특정 자리가 달라지며, 완전한 가역반응일 경우 전위 변화 속도에 관계없이 산화, 환원 피크의 차이가 작아 CV(Cyclic Voltammetry)의 형태가 대칭적으로 나타난다.

[0062] 도 7(a)는 리튬 이차전지의 음극재로 합성한 CNFs를 자체로만 사용한 결과로서, 첫 번째 충전시 0.6V, 1.3V에서 환원 피크가, 그리고 방전 시에는 0.4V에서 산화 피크가 나타났으며, 두 번째 충전 시에는 0.7V에서 환원 피크가 그리고 방전 시에는 0.4V에서 산화 피크가 나타났다.

[0063] 도 7(b)는 CNFs-Fe에 대한 결과로서, 첫 번째 충전 시 0.5V, 1.7V에서 환원 피크가 그리고 방전 시에는 1.2V, 1.9V에서 산화 피크가 나타났으며, 두 번째 충전 시에는 0.6V, 1.3V에서 환원 피크가 그리고 방전 시에는 0.4V, 1.7V에서 산화 피크가 나타났다.

[0064] 도 7(c)는 CNFs-Co에 대한 결과로서, 첫 번째 충전 시 1.3V에서 환원 피크만 나타났고, 이후 충·방전에서 산화, 환원 피크가 나타나지 않았다.

[0065] 도 7(d)는 CNFs-Ni에 대한 결과로서, 첫 번째 충전 시 0.6V, 1V, 2.2V에서 환원 피크가 그리고 방전 시에는 1.1V, 1.8V, 2.2V에서 산화 피크가 나타났으며, 두 번째 충전 시 0.8V, 2.2V에서 환원 피크가 그리고 방전 시에는 1.1V, 1.7V, 2.2 V에서 산화 피크가 나타났다.

[0066] 도 7(e)는 CNFs-Cu에 대한 결과로서, 첫 번째 충전 시 1.4V에서 환원 피크가 그리고 방전 시에는 2.1V에서 산화 피크가 나타났으며, 두 번째 충전 시 0.8V에서 환원 피크가 방전 시에는 1.1V, 1.8V에서 산화 피크가 나타났다.

[0067] 충·방전 시 사라진 산화, 환원 피크는 전해질 분해 및 solid electrolyte interface(SEI) 생성과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한, CV(cyclic voltammetry) 그래프의 면적은 용량과 관련이 있으며, CNFs-Fe와 CNFs-Ni가 가장 큰 CV 면적을 나타내었고, 사이클 대비 용량과 비교했을 경우에도 가장 큰 효율을 보여주었다.

[0068] Cyclic performance(Galvanostatic charge-discharge)

[0069] 전이 금속이 코팅된 CNFs와 대조군으로 니켈폼에 성장시킨 CNFs를 음극 활물질로 사용하여 3전극 셀을 제조한 전지의 전기화학적 특성을 측정하였다.

[0070] 제조된 3전극 셀의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 100mA/g의 전류를 인가하여 충·방전 특성을 조사하였으며, 30th 사이클 동안 방전 용량과 효율을 측정하여 각각 도 8과 표 2에 나타내었다.

[0071] 표 2는 EC:PC가 1:1의 무게비율로 혼합된 용액에 1M $LiClO_4$를 용해시킨 전해질에서, 리튬 이차전지의 음극재로 각각 (a)CNFs, (b)CNFs-Fe, (c)CNFs-Co, (d)CNFs-Ni, (e)CNFS-Cu를 사용하여 제작한 전지의 30th 사이클 동안의 Cycle performance 수행결과를 나타낸 것이다.

[0072] 유지효율(Retention rate)(%)=30사이클 후 방전용량/최대 방전용량 ×100

표 2

[0073]

샘플	최대 방전용량 (mAh/g)	5사이클 후	30사이클 후	
		방전용량 (mAh/g)	방전용량 (mAh/g)	유지 효율 (%)
(a)	310	135	154	49.7
(b)	670	362	275	41
(c)	872	234	172	19.7
(d)	942	344	241	25.6
(e)	1028	387	136	13.2

[0074] 도 8과 표 2를 참조하면, 도 8(a)는 니켈 폼에 성장시킨 CNFs를 음극 활물질로 제조된 셀의 측정 결과로, 초기 용량 310mAh/g에서 30사이클 후 154mAh/g으로 감소하여 49.7%의 유지 효율을 보여주었다.

[0075] 도 8(b) 내지 도 8(e)는 전이 금속으로 코팅된 CNFs를 음극 활물질로 제조된 셀의 측정 결과이다. 전이 금속으

로 코팅된 대부분의 CNFs는 안정기를 거친 5 사이클 이후 360mAh/g부근으로 감소하였고, 그 중 CNFs-Co는 234mAh/g로 감소하였다.

[0076] 초기 용량은 CNF-Cu가 1,028mAh/g으로 가장 높았지만, 30사이클 후 136 mAh/g으로 감소하여 13.2%의 가장 낮은 유지 효율이 나타났다. 반면, 낮은 초기 용량을 가진 CNF-Fe는 670mAh/g에서 30 사이클 후 275mAh/g으로 감소하여 41%의 가장 높은 유지 효율을 나타내었다.

[0077] Cycle performances의 결과를 통해 CNFs에 비해 전이 금속을 코팅한 CNFs의 초기 용량이 뛰어남을 확인할 수 있었다. 하지만, 30사이클 후 용량은 CNFs-Co와 CNF-Cu의 경우 전이 금속이 균일하게 코팅되지 않아 CNFs와 비교했을 때 용량 차이가 없었고, 전이 금속이 균일하게 코팅된 CNFs-Fe과 CNFs-Ni의 경우는 CNFs보다 초기 용량과 30사이클 후 용량이 모두 향상된 것을 볼 수 있다. 특히 CNFs-Fe의 경우는 30사이클 후의 용량을 비교했을 때 CNFs 보다 78%의 용량 증가를 보였다. 이것으로 보아 전이 금속을 코팅하였을 때, CNFs의 낮은 용량을 보다 향상시킬 수 있으며, 전해질의 부 반응을 억제하여 유지 효율 또한 향상됨을 알 수 있었다.

[0078] **결론**

[0079] 본 발명에서는 화학기상증착법으로 합성된 탄소나노섬유를 전이 금속(Fe, Co, Ni, Cu) 수용액에 간편한 딥코팅 방법으로 코팅하여 전이금속이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를 제조하였다.

[0080] 상기 전이 금속이 코팅된 CNFs의 SEM image 결과를 보면, CNFs-Co와 CNFs-Cu는 전이 금속이 CNFs를 균일하게 코팅하지 못하고 뭉쳐 있음을 알 수 있었다. CNFs-Ni는 코팅의 두께가 불규칙하게 코팅되어 있으나 뭉쳐진 전이 금속은 발견할 수 없었다. 전이 금속이 코팅된 CNFs 가운데 CNFs-Fe가 가장 균일하게 코팅이 되었다.

[0081] CNFs에 코팅한 네 가지의 전이 금속 중 전기음성도가 높고 가장 균일하게 코팅된 CNFs-Fe를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 측정한 결과, CV(cyclic voltammogram)에서 충·방전 시 산화, 환원 피크가 대칭적인 그래프를 보여 가역적인 반응임을 알 수 있었다. 또한, CNF-Fe는 CNFs에 비하여 초기 용량이 향상되었으며, 30 cycle에서의 용량이 78% 증가된 것으로 나타났고, 네 가지 전이 금속 중에서 유지 효율이 41%로 가장 우수하였다.

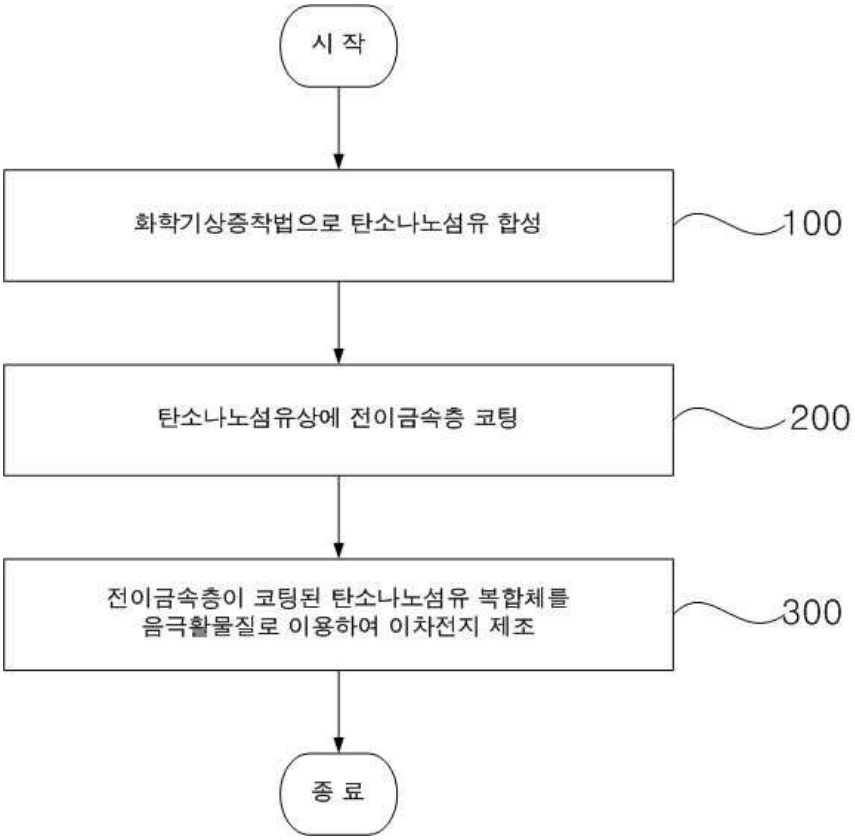
[0082] CNFs-Ni의 경우에도 Ni이 비교적 균일하게 코팅되었고 높은 초기 용량과 30 cycle에서 나타난 용량 또한 CNFs에 비해 56%의 증가를 보였다.

[0083] 이것으로 보아 CNF에 균일하게 코팅된 전이 금속은 표면의 전자 전도성을 증가시켜 CNFs의 낮은 충/방전 용량을 향상시킬 수 있으며, 바람직하지 않은 전극과 전해질 간의 부반응을 억제하여 유지 효율 또한 향상시킴을 알 수 있었다.

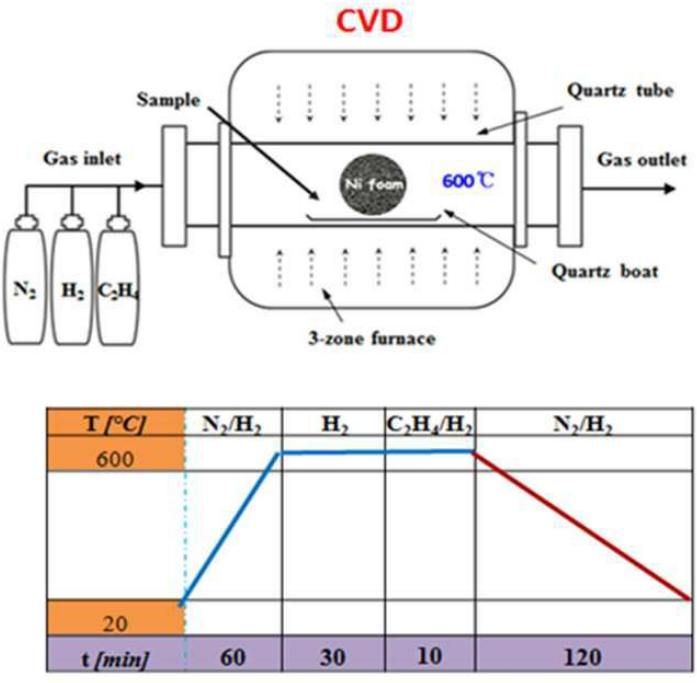
[0084] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능 하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

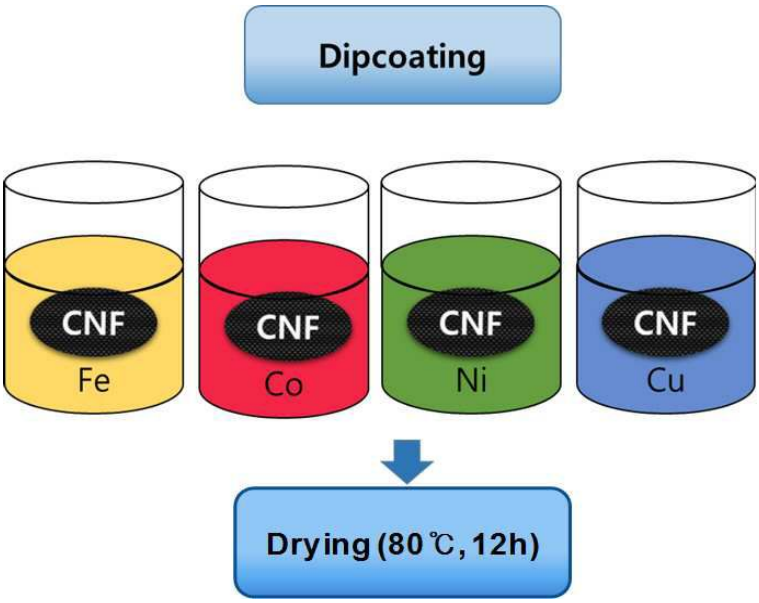
도면1


시 작
화학기상증착법으로 탄소나노섬유 합성
100
탄소나노섬유상에 전이금속층 코팅
200
전이금속층이 코팅된 탄소나노섬유 복합체를
음극활물질로 이용하여 이차전지 제조
300
종 료

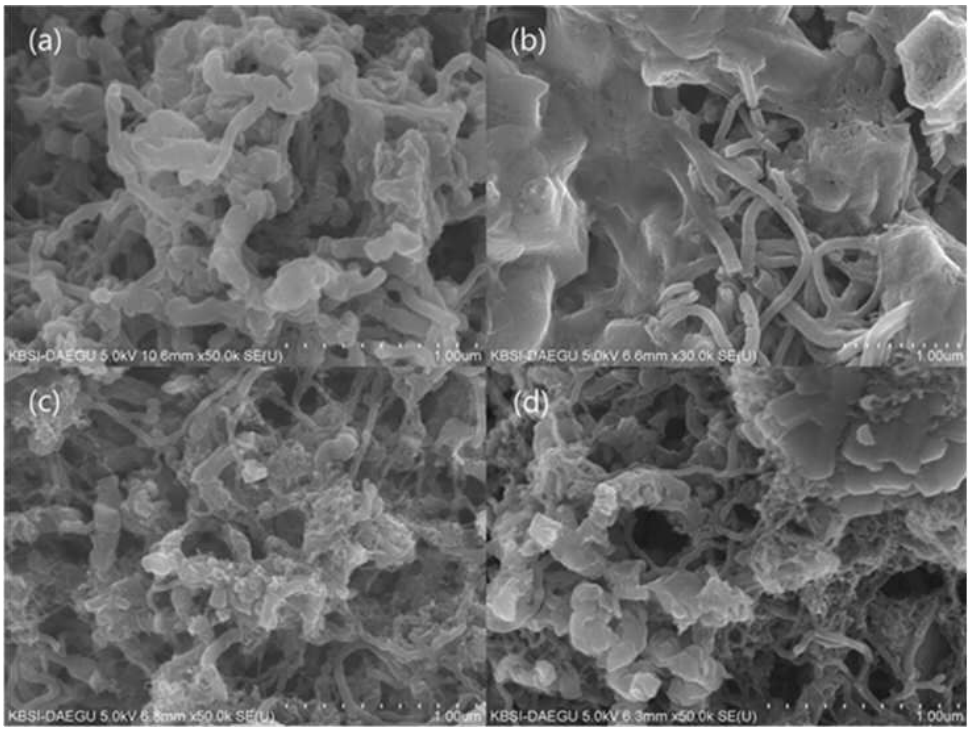
도면2


CVD
Sample
Quartz tube
Gas inlet
Gas outlet
Ni foam
600℃
Quartz boat
N2
H2
C2H4
3-zone furnace
T [°C]
N2/H2
H2
C2H4/H2
N2/H2
600
20
t [min]
60
30
10
120

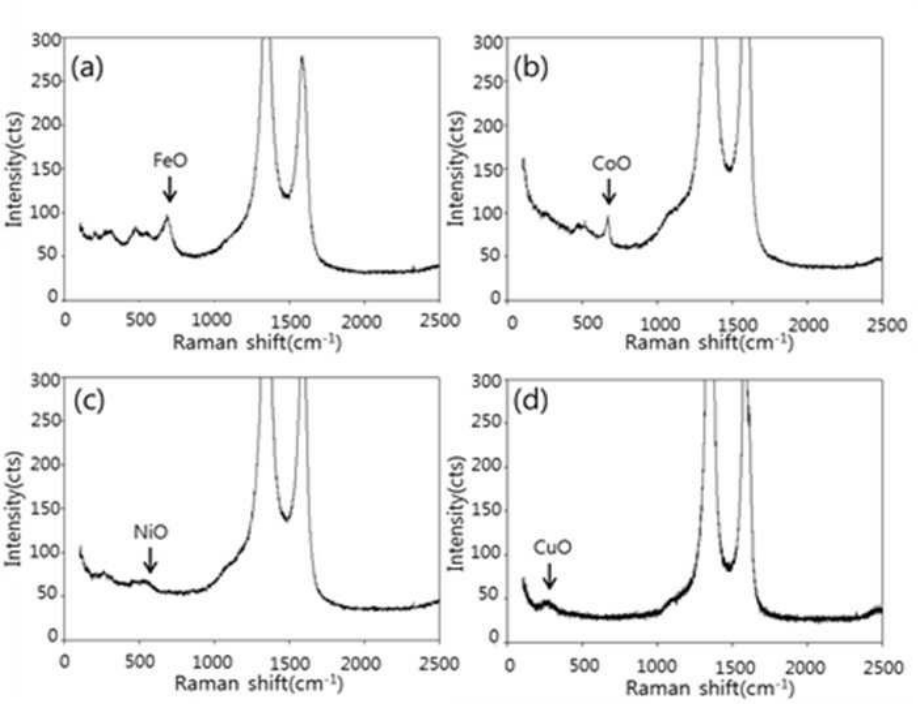
도면3



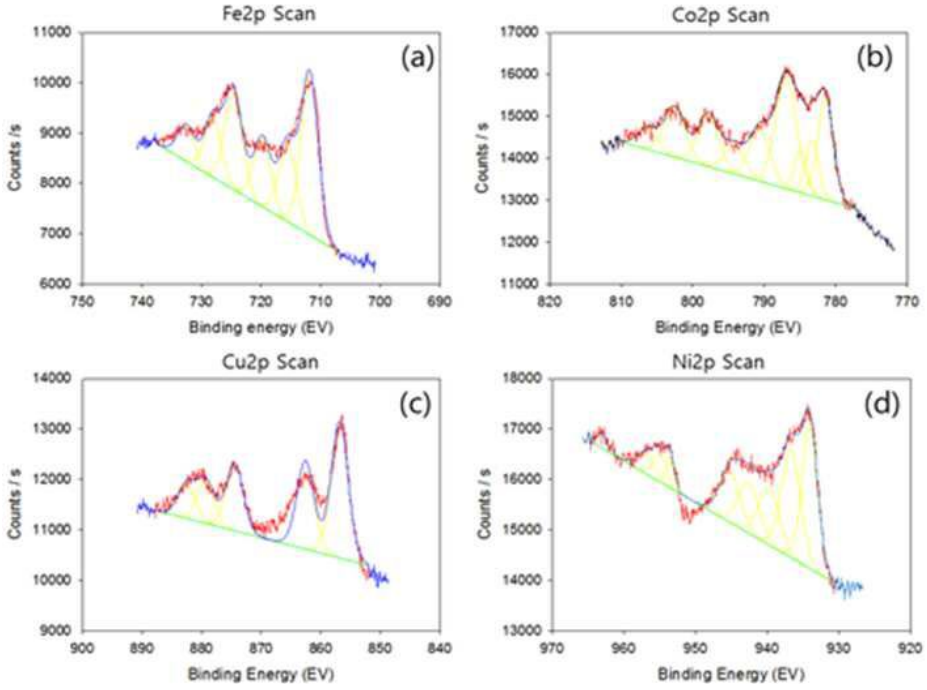
도면4



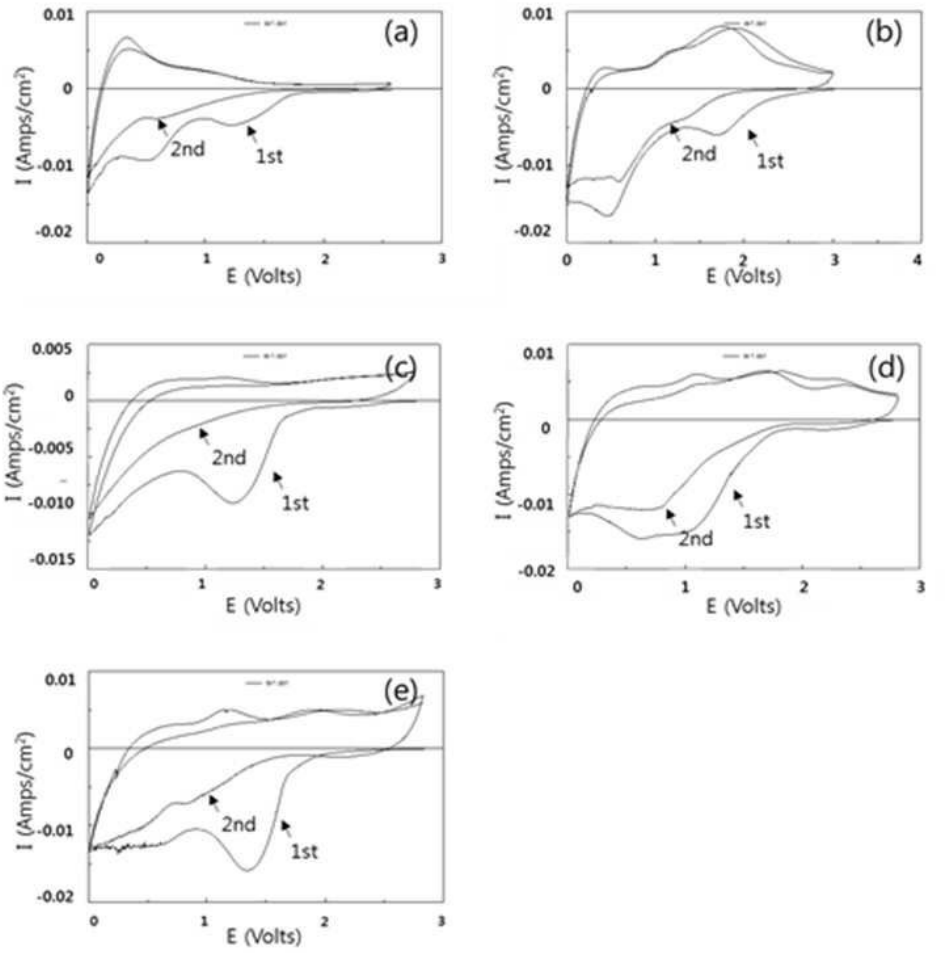
도면5


(a)
FeO
(b)
CoO
(c)
NiO
(d)
CuO
Intensity(cts)
Raman shift(cm-1)

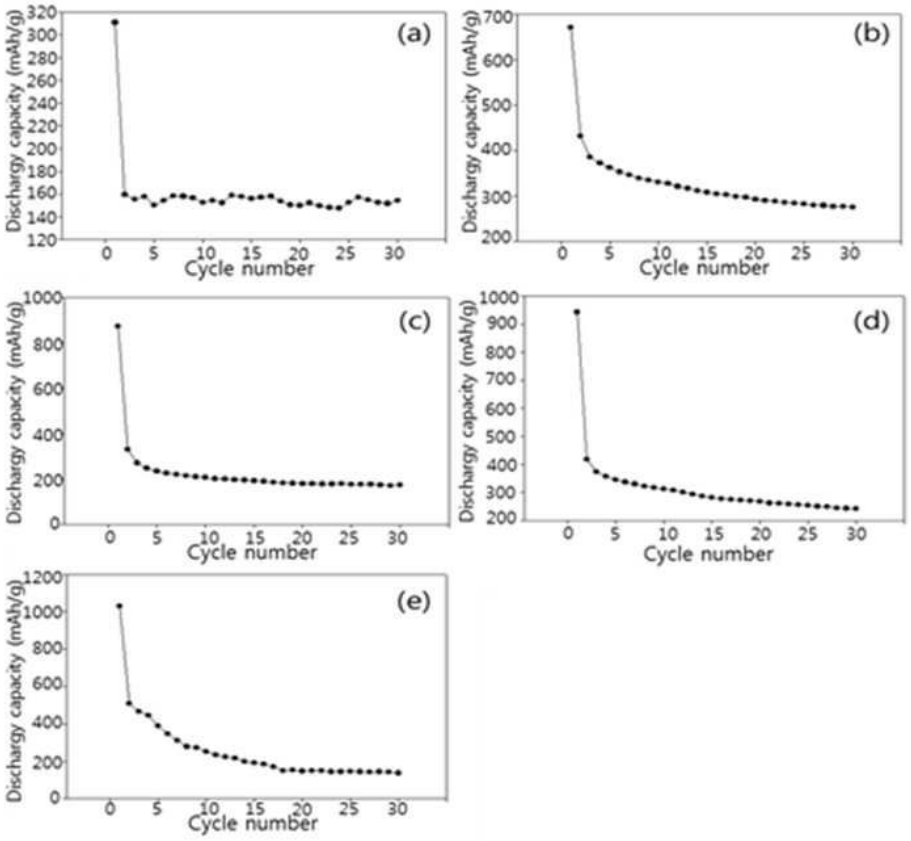
도면6


Fe2p Scan
(a)
Co2p Scan
(b)
Cu2p Scan
(c)
Ni2p Scan
(d)
Counts / s
Binding energy (EV)
Binding Energy (EV)

도면7



도면8


(a)
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
(b)
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
(c)
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
(d)
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
(e)
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number