



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월01일

(11) 등록번호 10-1608052

(24) 등록일자 2016년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0149365

(22) 출원일자 2014년10월30일

심사청구일자 2014년10월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140122008 A*

KR1020080111809 A*

KR1020030092902 A

KR1020000055681 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)

켄스코 주식회사

대구광역시 달서구 달서대로85길 74 (호림동)

(72) 발명자

장은이

대구 서구 문화로49길 26-11, 2층 (평리동)

박희구

대구광역시 수성구 청호로 365 (가든하이츠3단지, 307동 103호)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김일환

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 정명주

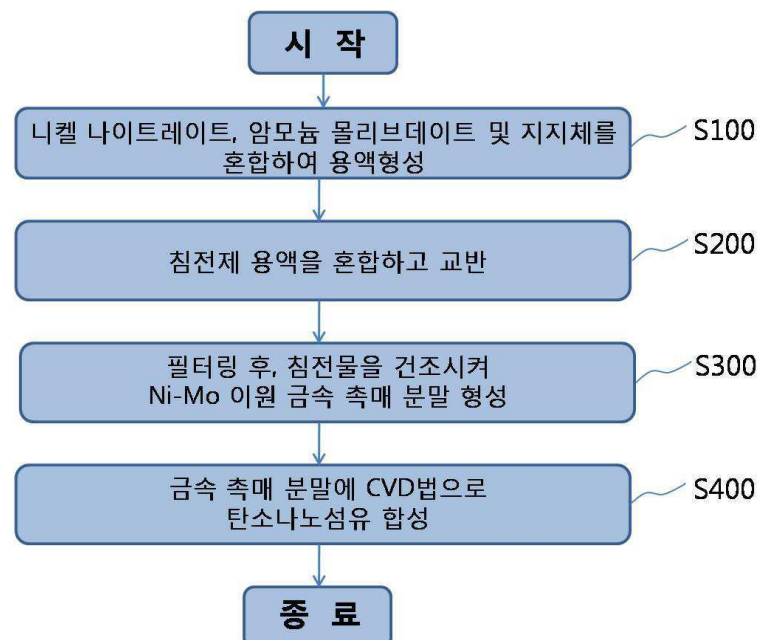
(54) 발명의 명칭 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법 및 이를 이용한 이차전지 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법 및 이를 이용한 이차전지 제조방법에 관한 것으로, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 일정한 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액에 증류수에 용해된 침전제 용액을 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 형성된 촉매 분말에 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명은 공침법(co-precipitation)으로 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하고, 화학기상증착법으로 용이하게 양질의 탄소나노섬유를 합성하는 방법을 제안함으로써, 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 탄소나노섬유가 합성방법 및 충방전 용량 효율이 높은 이차전지 제조방법을 제공한다.

(72) 발명자

정은진

대구광역시 서구 북비산로 59길 3 (평리동)

이창섭

대구 달서구 조암남로10길 21, 104동 1001호 (월성동, 월성자이아파트)

정재원

대구광역시 수성구 범안로 40 (범물동, 범물청아타운, 105동 1106호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012026209

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 전이금속촉매를 기반으로 한 탄소나노섬유의 합성과 전극재료로의 응용

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 일정한 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계;
- (b) 상기 용해된 용액에 증류수에 용해된 침전제 용액을 혼합하고 교반하는 단계;
- (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계;
- (d) 상기 형성된 금속 촉매 분말을 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노섬유를 합성하는 단계: 및
- (e) 상기 합성된 탄소나노섬유의 활물질을 니켈폼에 딥코팅하여, 전해질이 함유된 분리막을 사이에 위치시키고, 상기 탄소나노섬유의 활물질이 코팅된 니켈폼을 작업전극으로 하고, Li 금속을 상대전극 및 기준전극으로 하는 3전극 전지를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트의 몰 비율은, 6:4 또는 8:2인 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지지체는 알루미늄 나이트레이트인 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 침전제는 암모늄 카보네이트인 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질은,

에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 각각 1:1:3의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 LiPF_6 를 용해하여 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 탄소나노섬유 합성방법 및 이차 전지 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양질의 탄소나노섬유 및 이차 전지를 제공할 수 있는 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법 및 이를 이용한 이차전지 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

탄소 재료는 자연계에 여러 가지 형태로 널리 존재하며, 비금속 원소인 탄소가 주성분으로 되어 있다. 탄소는 sp , sp^2 , sp^3 의 혼성결합을 하기 때문에 높은 강도를 가지며, 흑연과 같은 우수한 전기 전도성, 열 전도성 및 화학적 안정성, 낮은 밀도와 열팽창 계수를 가지기 때문에 촉매용 담체, 전자파 차폐재, 전지의 전극소재, 건축용 보강재 등 다양한 용도로 활용되고 있다. 이러한 탄소재료는 분자간 결합방식 및 구조에 따라 여러 가지 동소체(흑연, 다이아몬드, 풀러렌, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀 등)를 가지며, 용도에 따라 분말, 섬유상, foam 형태 등으로 가공이 가능한 소재이다. 또한, 구조의 제어에 따라 큰 비표면적을 가질 수 있으며, 흑연구조의 배치 및 구성에 따라 초전도성까지 나타낼 수 있으므로 에너지 저장 소재분야에서 많은 관심을 받는 소재이다.

[0003]

탄소의 여러 동소체 중 탄소나노섬유는 탄소를 90 % 이상 포함하고 있는 $1\ \mu m$ 미만의 굵기를 가지는 섬유로써 straight, spiral, helical 등의 다양한 형태를 가지는데, 이는 합성 시 촉매의 종류, 촉매의 조성, 촉매의 제조 조건, 합성온도, 반응가스 등의 조건에 영향을 받는다.

[0004]

탄소나노섬유는 넓은 비표면적, 높은 전기 전도성, 높은 기계적 강도 등의 장점이 있으므로, 전자파 차폐, 정전기 방지용 전도성 코팅제, 선택적 흡착제, 축전기의 분극성 전극재 및 고성능 이차전지의 음극재 등 다양한 분야에 적용이 가능하다. 이러한 탄소나노섬유는 최근 화석에너지의 고갈 문제와 더불어 휴대용 전자기기의 보급에 따른 전지의 경량화, 소형화, 고용량화의 필요성을 해결할 수 있는 리튬 이차전지의 성능 개선을 위한 음극재의 재료로써 많은 발명자들의 관심을 끌고 있다.

[0005]

이러한 특성을 가지는 탄소나노섬유는 아크 방전, 전기방전법, 레이저 증발법, 열분해, 플라즈마 화학기상증착, 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 등의 방법으로 합성될 수 있는데, 화학기상증착법은 오래 전부터 사용되어 왔던 제조방법으로 탄소나노섬유를 비교적 저온에서 성장시킬 수 있고 대량 생산에 적합하다는 장점이 있다. 화학기상증착법에서 탄소나노섬유의 합성에 사용할 수 있는 탄소원으로는 일산화탄소(CO), 아세틸렌(C_2H_2), 에틸렌(C_2H_4), 에탄(C_2H_6)등이 있다. 아세틸렌의 경우 매우 불안정하여 온도나 압력의 상승에 민감하게 반응하여 폭발하는 경향이 있으나, 에틸렌은 액화상태로 공급받을 수 있어 취급하기에 상대적으로 안전한 장점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0497775호(등록일자: 2004년02월27일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 탄소나노섬유 합성방법을 제공하고, 이를 이용하여 높은 충방전 용량 효율을 갖는 이차 전지 제조방법을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1 특징은 탄소나노섬유 제조방법으로서, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 일정한 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액에 증류수에 용해된 침전제 용액을 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 형성된 촉매 분말에 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함한다.

[0009] 여기서, 상기 (a) 단계에서, 상기 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트의 몰 비율은, 6:4 또는 8:2인 것이 바람직하고, 상기 지지체는 알루미늄 나이트레이트인 것이 바람직하다.

[0010] 또한, 바람직하게는 상기 침전제는 암모늄 카보네이트인 것일 수 있고, 상기 (d) 단계는, 수평 석영관 반응장치를 이용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계인 것일 수 있다.

[0011] 그리고, 본 발명의 제2 특징은 상술한 방법으로 합성된 탄소나노섬유를 이용한 이차 전지 제조방법으로, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 일정한 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액에 증류수에 용해된 침전제 용액을 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; (d) 상기 형성된 촉매 분말을 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및 (e) 상기 합성된 탄소나노섬유의 활물질을 니켈폼에 딥코팅하여 형성된 작업전극, 전해질, 상대전극 및 기준전극으로 구성된 3전극 전지를 형성하는 단계를 포함한다.

[0012] 여기서, 상기 (a) 단계에서, 상기 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트의 몰 비율은, 6:4 또는 8:2인 것이 바람직하고, 상기 지지체는 알루미늄 나이트레이트인 것이 바람직하며, 상기 침전제는 암모늄 카보네이트인 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 상대전극 및 기준전극은 Li 금속을 재질로 하는 것이 바람직하고, 상기 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 각각 1:1:3의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 LiPF₆를 용해하여 형성되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0014] 이와 같은 본 발명은 공침법(co-precipitation)으로 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하고, 화학기상증착법으로 용이하게 양질의 탄소나노섬유를 합성하는 방법을 제안함으로써, 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 탄소나노섬유가 합성방법을 제공한다.

[0015] 또한, 이와 같은 방법으로 합성된 탄소나노섬유를 작업전극 활물질로 하여 충방전 용량 효율이 높은 이차전지 제조방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 또 다른 실시예로서, Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법을 이용한 이차 전지 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법에 적용되는 CVD 장치의 구성 모식도이고,

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 이차 전지 제조방법에 사용되는 3전극 이차 전지 제조 모식도이고,

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 온도에 따른 합성한 탄소나노섬유의 SEM 사진을 나타내고,

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 비율을 변화시켜 제조한 이원계 촉매로 합성된 탄소나노섬유의 SEM 사진이고,

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도 비율에 따라 합성된 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위하여 Raman 분석 결과이고,

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도 비에 따라 합성된 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 결과이고,

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 비율이 6:4인 촉매로 합성한 탄소나노섬유의 XPS spectra의 결과이고,

도 10은 Ni과 Mo의 비율이 6:4 및 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유의 CV(Cyclic Voltage) 결과이고,

도 11은 Ni과 Mo의 비율이 6:4, 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유를 이차전지의 음극재로 사용하여 제작한 전지의 20th cycle동안의 용량 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이고, 도 2는 본 발명의 또 다른 실시예로서, Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법을 이용한 이차 전지 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이다.
- [0022] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 합성방법은, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 일정한 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액에 증류수에 용해된 침전제 용액을 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 형성된 촉매 분말에 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하여 구성된다.
- [0023] 이처럼 본 발명은 공침법(co-precipitation)으로 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하고, 화학기상증착법으로 용이하게 양질의 탄소나노섬유를 합성하는 방법을 제안함으로써, 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 탄소나노섬유가 합성됨을 다수개의 분석장비를 이용하여 확인하였다.

[0024]

실험재료

[0025]

본 발명의 실시예에서 탄소나노섬유의 합성을 위한 촉매는 Nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, DEAJUNG C&M Co, 순도 96.0 %)와 Ammonium molybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, DEAJUNG C&M Co, 순도 98.0 %)를 사용하여 제조하였다. 전이금속촉매를 지지해주는 지지체로는 Aluminium nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, DEAJUNG C&M Co, 순도 98.0 %), 침전제로는 Ammonium carbonate ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, DEAJUNG C&M Co, 순도 30.0 %)를 사용하였다.

[0026]

그리고, 본 발명의 실시예에서 적용된 화학기상증착법(CVD)에서 탄소나노섬유의 합성을 위한 가스로는 탄소원으로 에틸렌 ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$, Korea Standard Gas Co, 순도 20 %)를, carrier gas로 질소 (N_2 , Korea Standard Gas Co, 순도 99.9 %)를, 기상반응 촉진 가스로는 수소 (H_2/N_2 , Korea Standard Gas Co, 순도 20 %)를 사용하였다.

[0027]

금속 촉매분말 형성

[0028]

본 발명의 실시예에서는 Ni-Mo 이원 금속 촉매를 제조하는데 공침법(co-precipitation method)를 사용하였으며, 탄소나노섬유 성장에 적합한 촉매의 조건을 알아보기 위해 Nickel nitrate와 Ammonium molybdate를 몰비 기준으로 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10으로 비율을 조절하여 제조하였다. 먼저, (a) 단계로서, 상기 비율대로 니켈 나이트레이트(Nickel nitrate), 암모늄 폴리리브데이트(Ammonium molybdate)를 알루미늄 나이트레이트(Aluminium nitrate)와 함께 증류수에 용해한 후(S100), (b) 단계로서, 금속입자의 침전을 위해 암모늄 카보네이트(Ammonium carbonate)를 증류수에 용해하여 천천히 첨가하고 1시간 동안 교반하여 용액을 안정화시켰다.(S200) 이 후 (c) 단계로서, 필터링하여 얻은 침전물을 100 °C의 건조기에서 24시간 이상 건조시켜 촉매 분말을 얻었으며(S300), 이를 탄소나노섬유 합성의 반응 촉매로 사용하였다.

[0029]

탄소나노섬유 합성

[0030]

(d) 단계로서, 탄소나노섬유의 합성은 수평 석영관 반응장치를 이용하여 화학기상증착법(CVD)으로 합성하였다. 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법에 적용되는 CVD 장치의 구성 모식도이다.

[0031]

도 3에 나타난 바와 같이, CVD 반응장치는 금속발열체와 80 mm(직경)× 1400 mm(길이)의 수평 석영 반응관으로 제작되었으며, 균일한 온도분포를 얻기 위하여 3-zone으로 나누어 구성되었다.

[0032]

반응 가스들의 유량은 전자식 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하였으며, 탄소나노섬유를 증착하기 위한 탄소원으로는 에틸렌 가스(C_2H_4)를 사용하였고, 기상반응촉진가스로 수소를, 반응의 안정화를 위해 질소를 사용하였다.

[0033]

석영관 보트에 제조한 금속촉매를 고르게 펼쳐 반응로에 넣은 후 질소분위기에서 10 °C/min로 온도를 올렸다. 목표합성온도에 도달하면 30분간 수소 분위기를 유지한 후 에틸렌 가스와 수소 가스를 1시간 동안 흘려주고, 반응이 끝난 후 즉시 에틸렌과 수소가스를 차단하였다. 그 후 질소분위기에서 상온으로 냉각하였다.

[0034]

본 발명의 또 다른 실시예로서, 도 2에 나타난 바와 같이, Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법을 이용한 이차 전지 제조방법은 도 1에 예시된 합성방법에 의해 합성된 탄소나노섬유를 활물질로 하는 작업전극(WE)을 형성하고, 전해질, 상대전극 및 기준전극을 형성하여 2차 전지를 형성한다.

[0035]

즉, 본 발명의 실시예에 따른 이차 전지 제조방법은, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리리브데이트를 일정한 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액에 증류수에 용해된 침전제 용액을 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; (d) 상기 형성된 촉매 분말을 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및 (e) 상기 합성된 탄소나노섬유의 활물질을 니켈폼에 딥코팅하여 형성된 작업전극, 전해질, 상대전극 및 기준전극으로 구성된 3전극 전지를 형성하는 단계를 포함하여 구성된다.

[0036] 이처럼, 본 발명의 실시예에 따른 이차 전지 제조방법은, 상술한 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 탄소나노섬유 합성방법을 이용하여 합성된 탄소나노섬유를 활물질로 하는 작업전극(WE)으로 구성하여 3전극 이차 전지를 제조함으로써, 간단하고 용이한 방법으로 방전 용량 효율이 높은 이차 전지 제조방법을 제공한다. 이하에서는 (a)단계 내지 (d) 단계는 도 1에 예시된 방법과 동일하여 설명을 생략하기로 한다.

[0037] 이차 전지 제조

[0038] 이차 전지 제조과정으로서 (e) 단계는, Ni-Mo 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유를 Li 이차전지의 음극재로 사용하기 위해 딥핑(dipping)법을 이용하여 3전극 전지를 제조하였다. 활 물질 시료(sample)와 바인더 PTFE (Polytetrafluoroethylene)를 8:2 wt%의 비율로 혼합하고 IPA (Isopropyl Alcohol)로 점성을 조절하여 2000 rpm에서 20분 동안 원심혼합기로 교반시켜 딥핑(dipping) 용액을 제조하였다. 교반한 전극 용액은 전류 집전체인 Ni foam에 딥핑(dipping)법으로 코팅하였다. 활 물질이 코팅된 Ni 폼(foam)은 상온에서 대기 건조 후, 100 °C 건조기에서 24시간 건조시켰다.

[0039] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 이차 전지 제조방법에 사용되는 3전극 이차 전지 제조 모식도이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 전지는 반전지(half cell)로 제작하였으며 작업전극(WE:working electrode)으로는 합성된 탄소나노섬유의 활 물질이 코팅된 니켈폼을, 상대전극(CE:counter electrode) 및 기준전극(RE:reference electrode)로 리튬 금속(Li metal)을, 분리막으로 전해질이 wetting 된 유리섬유 분리막(glass fiber separator)를 사용하였다. 전해질로는 에틸렌 카보네이트(EC:ethylene carbonate): 프로필렌 카보네이트(PC:propylene carbonate) : 에틸메틸 카보네이트(EMC: ethyl methyl carbonate)가 각각 1:1:3의 무게 비율로 혼합된 용액에 1M LiPF₆를 용해하여 사용하였으며, 3전극 전지의 조립은 Ar이 채워진 글로브 박스(glove box)에서 실시하여 전기화학적 실험을 수행하였다.

[0040] 분석

[0041] 이원계 금속촉매를 기반으로 합성한 탄소나노섬유의 성장유무와 섬유의 형태 및 크기를 Scanning electron microscopy (SEM, Hitachi, S-4800)으로 관찰하였으며, 탄소나노섬유의 특정 부분을 Energy dispersive spectroscopy (EDS, Horiba, 7593-H)로 정성·정량 분석하였다. 합성된 탄소나노섬유의 결정구조 및 미세분석은 Raman spectroscopy (Raman, Horiba Jobin-Yvon, LabRam HR) 및 X-ray diffraction (XRD, PANalytical, X'pert PRO-MPD)으로 수행하였으며, 합성된 탄소나노섬유에서 탄소와 니켈 및 몰리브덴의 결합을 조사하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000)를 사용하였다. 탄소나노섬유의 비표면적은 Specific surface area analyzer (BET, Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 측정하였다.

[0042] 합성된 탄소나노섬유를 음극재로 사용하여 조립한 3전극 전지의 가역성을 알아보기 위하여 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)으로 0.01~2V의 전압에서 100 mA/g의 전류를 인가하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 또한 탄소나노섬유로 만든 음극재를 automatic battery cyclor (WonATech Co.,Ltd, WBCS3000)를 사용하여 충·방전 용량 및 cycle 특성을 조사하였다.

[0043] 온도에 따른 탄소나노섬유의 특성

[0044] 탄소나노섬유는 화학기상증착법으로 합성하였으며, 합성 시 반응온도가 탄소나노섬유에 미치는 영향을 조사하기 위하여 합성온도를 조절하였다. Ni과 Mo의 몰 비율이 5:5인 시료(sample)를 기반으로 에틸렌 가스를 사용하여 화학기상증착법으로 각각 600 °C, 700 °C, 800 °C에서 반응시켜 제조한 탄소나노섬유의 형태변화를 관찰하고 성분을 분석하였다.

[0045] SEM

[0046] 도 5는 온도에 따라 합성된 탄소나노섬유의 SEM 사진을 나타낸다. 도 5에 나타난 바와 같이, 관찰된 탄소나노섬유의 직경은 20~40 nm로 비슷하였지만 형태와 성장에 있어 온도의 영향이 나타났다. 600 °C에서는 합성한 (a)와 700 °C에서 합성한 (b)는 둘 다 구부러진 형태를 보였지만, (a)는 탄소나노섬유가 잘 성장하지 않았고, (b)는 비교적 많이 성장하였으며, 800 °C에서 합성한 (c)는 곧은 형태의 섬유가 잘 성장한 것을 알 수 있었다.

[0047]

EDS

[0048]

SEM으로 관찰한 탄소나노섬유의 특정부분을 EDS를 사용하여 정성·정량 분석하였으며 그 결과를 [표 1]에 나타내었다. 세 가지 다른 온도에서 합성한 탄소나노섬유에서 탄소 원소의 평균값은 합성 온도가 600 ℃, 700 ℃ 및 800 ℃인 경우, 각각 36.28 %, 34.15 % 및 88.94 %로 나타났다. EDS 결과를 비교해 보았을 때 600 ℃와 700 ℃에서 합성된 탄소나노섬유에서 탄소 원소의 조성비가 상대적으로 낮았으며, 800 ℃에서 합성한 탄소나노섬유의 경우 탄소 원소의 함량이 가장 높았다. 따라서 이 후 탄소나노섬유를 합성하는 모든 실험은 합성온도를 800 ℃로 하여 실험을 수행하였다.

표 1

Sample	C	O	Ni	Mo	Al
600 ℃	36.28	41.14	2.83	0.55	19.20
700 ℃	34.15	46.17	1.22	1.08	17.39
800 ℃	88.94	8.76	0.30	0.49	1.51

[0049]

[0050]

금속촉매의 비율에 따른 탄소나노섬유의 특성

[0051]

본 발명의 실시예에서는 이원계 촉매의 비율이 탄소나노섬유의 합성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Ni과 Mo 촉매의 조성비에 따라 실험을 수행하였다. 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하였으며 합성 온도는 800 ℃로 하였다. 탄소 소스로는 에틸렌 가스를 사용하였으며 반응가스를 수송하기 위한 carrier gas로는 수소와 질소를 사용하였다.

[0052]

SEM

[0053]

Ni과 Mo의 비율을 변화시켜 제조한 이원계 촉매로 합성된 탄소나노섬유의 SEM 이미지를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타낸 바와 같이, (a)는 직경이 50nm인 구부러진 형태의 탄소나노섬유가 관찰되었으며, (b)의 경우 직경이 50-70nm인 곧은 형태의 탄소나노섬유가 관찰되었고, (c), (d) 및 (e)의 경우 직경이 50nm인 곧은 형태의 섬유가 균일하게 잘 성장된 것을 확인할 수 있었다. Ni과 Mo의 비율이 2:8인 (f)에서는 섬유가 잘 성장되지 않았으며, Ni과 Mo의 비율이 0:10인 (g)의 경우는 탄소나노섬유가 전혀 성장되지 않았다. 따라서 순수한 Mo만 사용한 경우 촉매의 활성이 나타나지 않았으며, Mo은 주촉매인 Ni의 활성을 돕는 조촉매의 역할을 하는 것으로 사료된다.

[0054]

EDS

[0055]

SEM으로 관찰한 탄소나노섬유의 특정부분을 EDS로 정성·정량 분석하였으며, Ni과 Mo의 농도비율에 따른 각 원소의 평균값을 [표 2]에 나타내었다. 탄소 원소의 평균값은 Ni:Mo의 비율이 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10인 경우, 각각 84.50 %, 88.96 %, 84.31 %, 88.94 %, 85.22 %, 87.00 %, 33.59 %로 나타났다. SEM과 EDS 결과를 비교해 보았을 때, Figure 3에서 (a), (b), (c), (d), (e) 및 (f)와 같이 탄소나노섬유가 잘 성장한 경우는 탄소 원소의 평균값이 84.31 %-88.94 %로 상대적으로 높았지만, (g)와 같이 탄소나노섬유가 잘 성장되지 않은 경우는 탄소 원소의 평균값이 33.59 %로 낮게 나타났다.

표 2

Sample	C	O	Ni	Mo	Al
Ni:Mo=10:0	84.50	11.67	1.29	0	2.54
Ni:Mo=8:2	88.96	5.35	2.35	1.17	2.18
Ni:Mo=6:4	84.31	11.32	1.18	0.76	2.43
Ni:Mo=5:5	88.94	8.76	0.30	0.49	1.51
Ni:Mo=4:6	85.22	9.62	0.88	1.22	3.06
Ni:Mo=2:8	87.00	7.18	0.70	3.89	1.23
Ni:Mo=0:10	33.59	44.25	0	2.67	19.49

[0056]

[0057]

Raman

[0058]

Ni 과 Mo의 농도 비율에 따라 합성된 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위하여 Raman 분석을 하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 나타낸 바와 같이, Raman spectra는 1340 cm^{-1} 과 1580 cm^{-1} 에서 D-band와 G-band가 나타났다. D-band는 탄소나노섬유 이외의 탄소질의 불순물이나 graphite의 구조적 결함에 의한 band이고, G-band는 흑연 결정체로 흑연화된 탄소나노섬유를 나타내는 band이다.

[0059]

여기서 D-band의 intensity/G-band의 intensity 비(D/G ratio)를 무정형도라고 하며, 이로써 상대적 결정성을 평가할 수 있다. 측매비에 따라 합성한 탄소나노섬유의 Raman spectra에서 D/G ratio를 계산하여 [표 3]에 나타내었다. [표 3]에서 볼 수 있듯이, Ni만 사용한 경우는 D/G 비가 1.04로 가장 높았으며, Ni과 Mo의 농도비율을 6:4로 하였을 때 D/G 비가 0.67로 가장 낮게 나타났다. 따라서 Ni과 Mo의 비율이 6:4인 경우 가장 결정성이 우수한 탄소나노섬유가 합성됨을 알 수 있었다.

표 3

Sample	D/G
Ni:Mo=10:0	1.04
Ni:Mo=8:2	0.70
Ni:Mo=6:4	0.67
Ni:Mo=5:5	0.84
Ni:Mo=4:6	0.81
Ni:Mo=2:8	0.95

[0060]

[0061]

XRD

[0062]

Ni 과 Mo의 농도 비에 따라 합성된 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 실험을 수행하였으며, 측정 결과를 도 8에 나타내었다. 측매의 농도 비에 따라 피크의 세기(intensity)에는 차이가 있지만 모두 $2\theta=26^\circ$ 부근에서 흑연의 결정구조를 나타내는 피크가 나타났으며, 특히 Ni과 Mo의 농도비율이 10:0, 8:2, 6:4 및 4:6인

경우 피크의 세기가 상대적으로 높게 나타났다.

[0063] 이로써 탄소나노섬유의 결정성에 촉매의 농도비율이 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. XRD 결과를 Raman 결과와 비교해 보았을 때 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 경우에서 D/G 값이 가장 낮으며 흑연의 결정구조를 나타내는 피크의 세기가 높은 결정성이 가장 우수한 탄소나노섬유가 합성되는 것을 알 수 있었다.

XPS

[0065] Raman과 XRD의 결과를 바탕으로 결정성이 가장 우수한 탄소나노섬유가 합성된 조건인 Ni과 Mo의 비율이 6:4인 촉매로 합성한 탄소나노섬유의 XPS spectra를 도 9에 나타내었으며, 그 결과를 [표 4]에 정리하였다. 도 9에 나타낸 바와 같이, C1s에서 가장 낮은 결합에너지인 284.22 eV는 CNFs의 C-C(sp²) 결합을 나타내며, 285.57 eV는 CNFs의 C-C(sp³)결합을 나타낸다. 또한 287.09 eV는 C-O결합을 나타내며, 289.53 eV는 C=O결합을 나타낸다. 도 9의 O1s에서 532.89 eV는 C=O결합을 나타내며, 534.27 eV는 C-O결합, 531.02 eV는 Al₂O₃ 결합, 535.08 eV는 N₂O-Al 결합, 529.9 eV는 촉매와 관련된 MoO₂결합을 나타낸다.

표 4

Name	Peak BE	Analysis
C1s Scan A	285.57	C-C Of CNF (sp ³)
C1s Scan B	284.22	C-C of CNF (sp ²)
C1s Scan C	287.09	C-O combination
C1s Scan D	289.53	C=O combination
O1s Scan A	532.89	C=O combination
O1s Scan B	534.27	C-O combination
O1s Scan C	531.02	Al ₂ O ₃ combination
O1s Scan D	535.08	N ₂ O-Al combination
O1s Scan E	529.9	MoO ₂ combination

[0066]

[0067] BET

[0068] Ni과 Mo의 농도 비에 따라 합성한 탄소나노섬유의 비표면적(surface area)를 측정한 BET 결과를 [표 5]에 나타내었다. [표 5]에 나타낸 바와 같이, Ni과 Mo의 비율이 4:6 인 경우 비표면적이 101 m²g⁻¹로 가장 높게 나타났으며, Ni과 Mo의 비율이 10:0인 경우에는 surface area 값이 37 m²g⁻¹로 가장 낮은 값을 나타내었다.

표 5

Sample	Surface area (m ² g ⁻¹)
Ni:Mo=10:0	37
Ni:Mo=8:2	92
Ni:Mo=6:4	68
Ni:Mo=5:5	94
Ni:Mo=4:6	101
Ni:Mo=2:8	69

[0069]

[0070]

Cyclic Voltammetry

[0071]

본 발명의 실시예의 실험에서 측정한 Raman과 XRD 결과, 가장 우수한 결정성을 가지는 Ni과 Mo의 비율이 6:4인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유와, 결정성이 우수하며 BET도 높은 Ni과 Mo의 비율이 8:2인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유를 대상으로 전기화학적 실험을 수행하였다. 선택한 촉매로 합성한 탄소나노섬유를 음극재로 사용하여 조립한 3전극 전지의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 0.01~2 V (vs. Li/Li+)의 전위구간에서 100 mA/g의 전류를 인가하여 Cyclic voltammetry를 수행하였다.

[0072]

도 10은 Ni과 Mo의 비율이 6:4 및 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유의 CV결과를 각각 나타내었다. Ni과 Mo의 비율이 6:4인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 경우, 첫 번째와 두 번째 방전 cycle에서 0.2 V 부근에 산화 피크가 나타났다.

[0073]

첫 번째 충전 사이클에서는 1 V와 0.5 V 부근에 환원 피크가 나타났지만, 두 번째 충전 cycle에서는 환원 피크가 나타나지 않았다. Ni과 Mo의 비율이 8:2인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 경우는 첫 번째와 두 번째 방전 cycle에서 0.2 V와 1.6 V 부근에 산화 피크가 나타났으며, 첫 번째 충전 cycle에서는 1.1 V와 0.5 V 부근에 환원 피크가 나타났지만 두 번째 충전 cycle에서는 1.1 V와 0.5 V 부근에서 환원 피크가 나타나지 않았다. 또한 Ni과 Mo의 비율이 6:4, 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유 모두 첫 번째 충전 cycle에서는 환원 피크가 나타났지만 두 번째 cycle에서는 환원 피크가 나타나지 않았는데, 이는 solid electrolyte interface (SEI)층의 형성으로 인한 비가역적 반응 때문인 것으로 생각된다.

[0074]

Galvanostatic charge-discharge

[0075]

Ni과 Mo의 비율이 6:4, 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유를 이차전지의 음극재로 사용하여 제작한 전지의 20th cycle동안의 용량을 도 11에 나타내었다. Ni과 Mo의 촉매비율이 6:4인 경우는 초기 용량 570 mAh/g에서 20 cycle 후 85 mAh/g으로 15.05 %의 retention rate을 나타냈다. 또한 Ni과 Mo의 촉매비율이 8:2인 경우, 초기 용량 527 mAh/g에서 20 cycle 후 39 mAh/g으로 7.4 %의 retention rate를 보여주었다. 두 경우 모두 초기용량은 500 mAh/g 정도였지만 cycle이 진행됨에 따라 용량이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 초기 cycle에서 용량이 급격히 감소하는 것은 CV결과에서 알 수 있듯이 SEI층의 형성으로 인한 비가역적 용량 증가에 의한 것으로 보인다.

[0076]

결론

[0077]

이처럼 본 발명에서는 Ni-Mo 이원계 촉매를 비율 별로 제조하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하여 물리화학적 특성을 조사하였으며, 이를 리튬 이차전지의 음극재로 하였을 때의 전기화학적 특성을 조사하였다.

[0078]

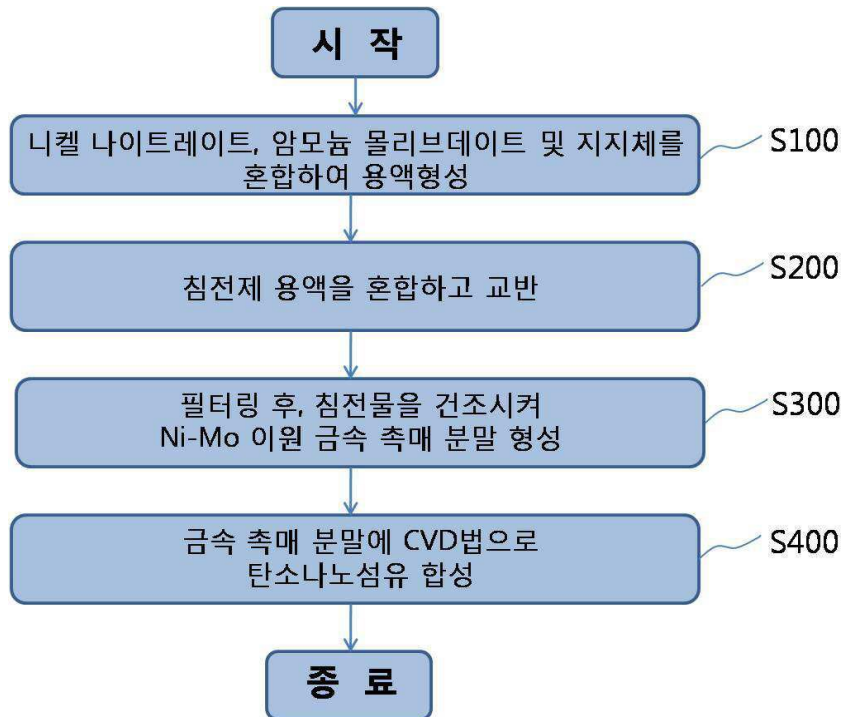
1) SEM 측정 결과, Ni:Mo의 비가 5:5인 촉매를 사용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하였을 때 800

℃에서 직경이 40 nm로 가장 균일한 탄소나노섬유가 성장하였다. Ni과 Mo의 농도를 변화시켰을 때, Ni과 Mo의 농도비율이 6:4, 5:5, 4:6일 때 직경이 50 nm인 균일한 탄소나노섬유가 성장하였다.

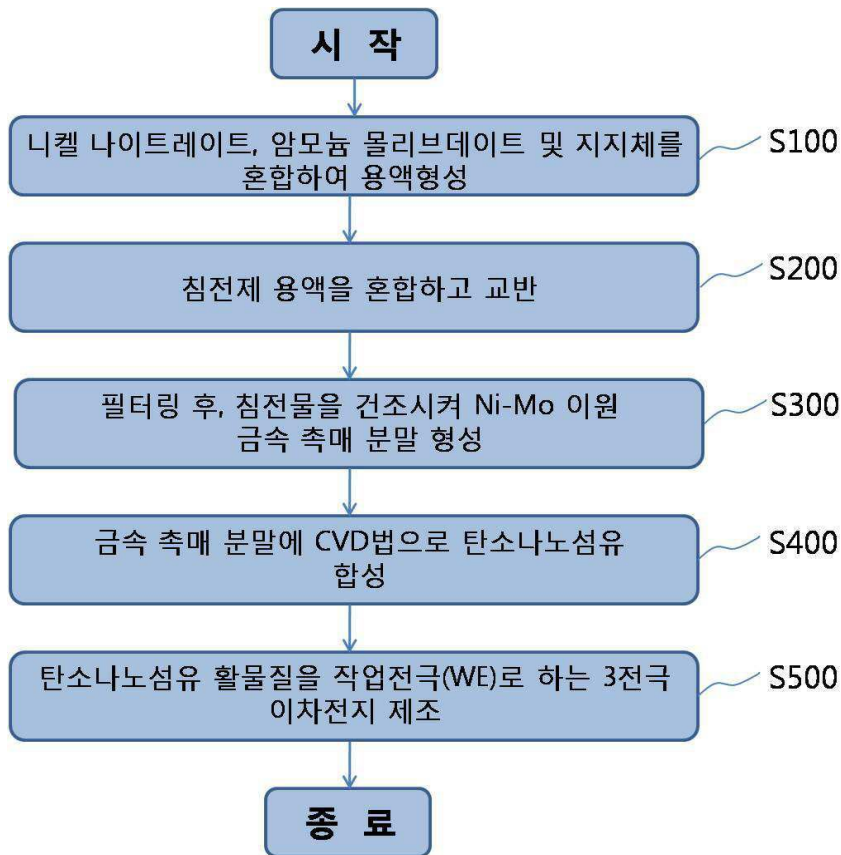
- [0079] 2) EDS 분석 결과, 합성 온도를 변화시켰을 때 800 ℃에서 합성한 경우가 88.94%로 가장 높은 탄소원소의 평균 값을 나타냈다. 또한 합성온도 800 ℃에서 Ni과 Mo의 비율을 변화시켰을 때 Ni:Mo이 8:2~2:8인 범위에서 84.31%~88.96 %로 높은 탄소원소 평균값을 나타냈다.
- [0080] 3) Raman spectra에서는 Ni과 Mo의 비율이 6:4일 때 합성한 탄소나노섬유의 D/G 값이 0.67로 무정형도가 가장 낮으며 결정성이 가장 우수하다는 것으로 나타났다.
- [0081] 4) XRD결과, $2\theta=26^\circ$ 부근에서 탄소나노섬유의 흑연구조를 나타내는 결정성피크가 모두 관찰되었으며, 특히 Ni과 Mo의 농도비율이 10:0, 8:2, 6:4 및 4:6인 경우 특성 피크의 intensity가 높게 나타났다. Raman 결과와 비교하면 Ni과 Mo의 농도 비율이 6:4인 경우 Raman의 D/G값이 가장 낮으며 흑연의 결정성 피크도 높은 탄소나노섬유가 합성됨을 알 수 있었다.
- [0082] 5) Ni과 Mo의 농도 비율이 6:4인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 XPS 분석 결과, C1s scan에서 CNFs의 sp² 및 sp³의 C-C 결합을 나타내는 피크가 284.22 eV 및 285.57 eV 에서 관찰되었다.
- [0083] 6) BET 측정 결과, Ni과 Mo의 비율이 4:6인 경우 비표면적이 $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났으며, Ni과 Mo의 비율이 10:0인 경우에는 surface area 값이 $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다.
- [0084] 7) Cyclic Voltammetry 측정 결과, Ni과 Mo의 비율이 6:4인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 경우, 0.2 V 부근에 산화 피크가 나타났고, 1 V와 0.5 V 부근에 환원 피크가 나타났다. Ni과 Mo의 비율이 8:2인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 경우, 0.2 V와 1.6 V 부근에 산화 피크가 나타났고, 1.1 V와 0.5 V 부근에 환원 피크가 나타났다.
- [0085] 8) Galvanostatic Charge-discharge 결과, Ni과 Mo의 촉매비율이 6:4인 경우 초기 용량 570 mAh/g에서 20 cycle 후 85 mAh/g으로 15.05 %의 방전 효율을 보여주었다. 또한 Ni과 Mo의 촉매비율이 8:2인 경우 초기 용량 527 mAh/g에서 20 cycle 후 39 mAh/g으로 7.4 %의 방전 용량 효율을 보여주었다.
- [0086] 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

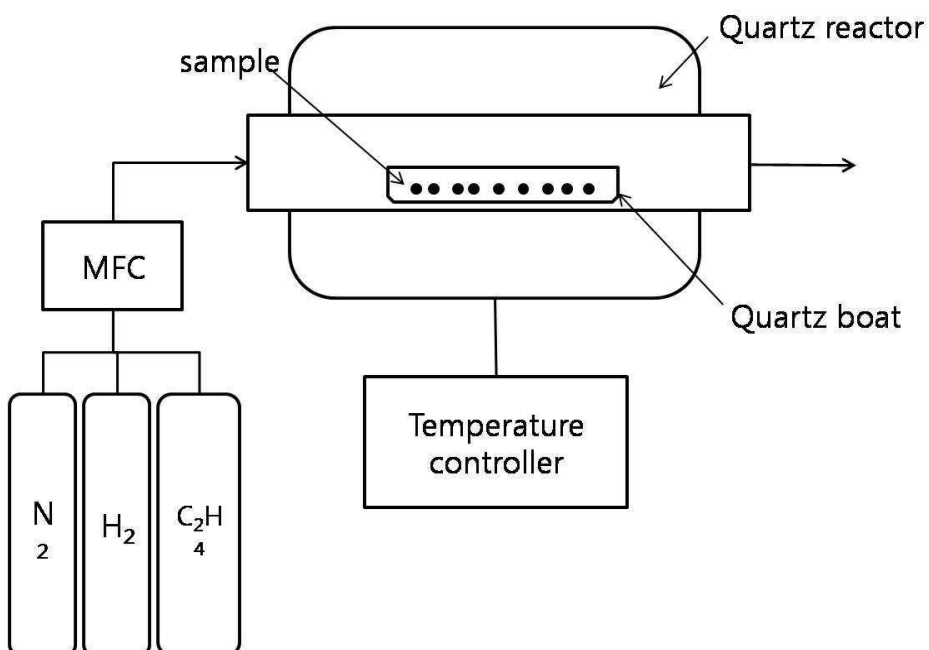
도면1



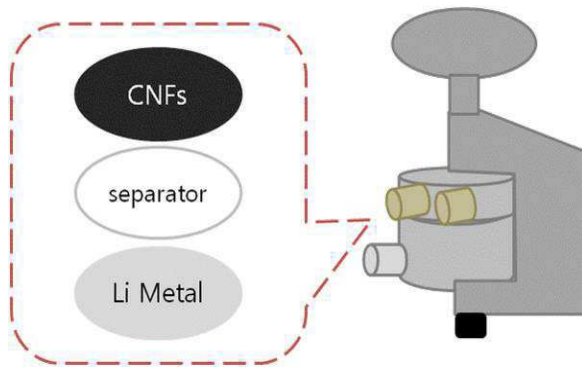
도면2



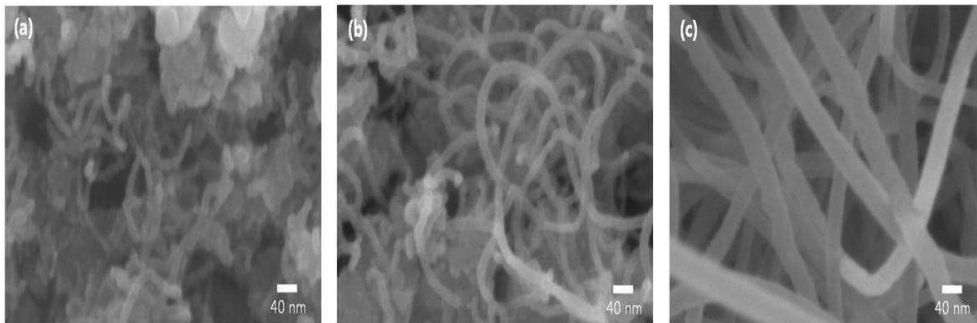
도면3



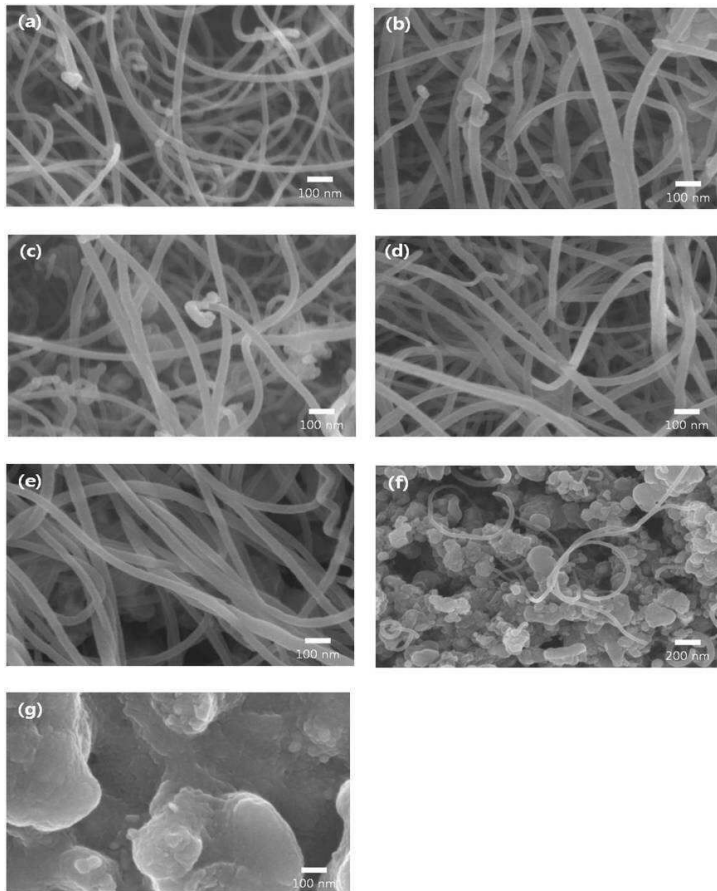
도면4



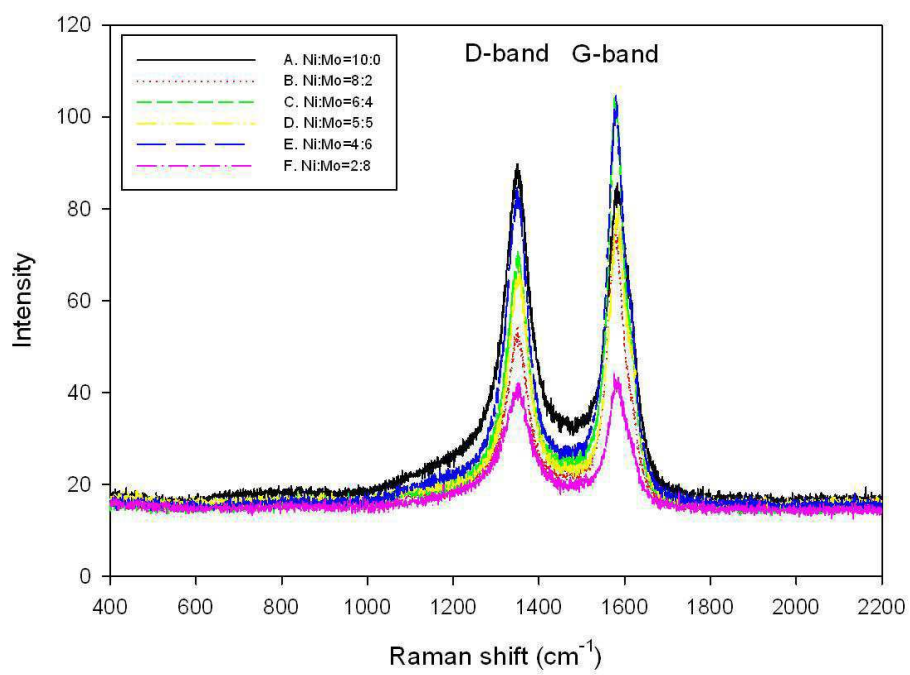
도면5



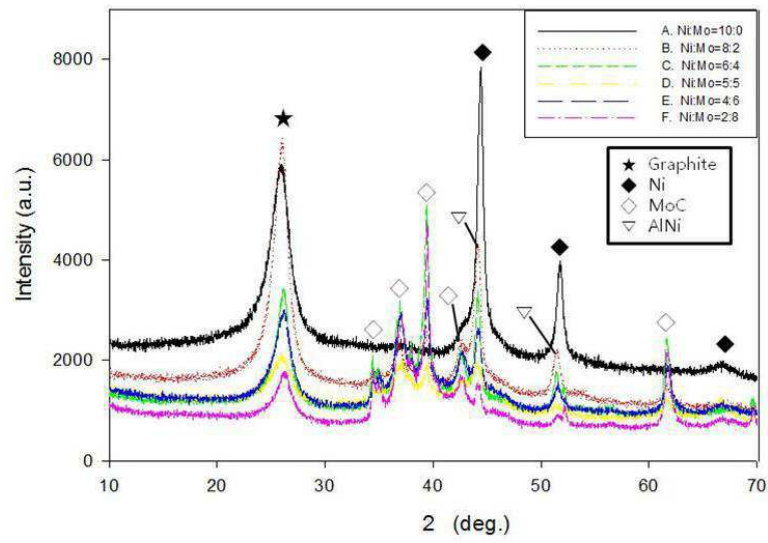
도면6



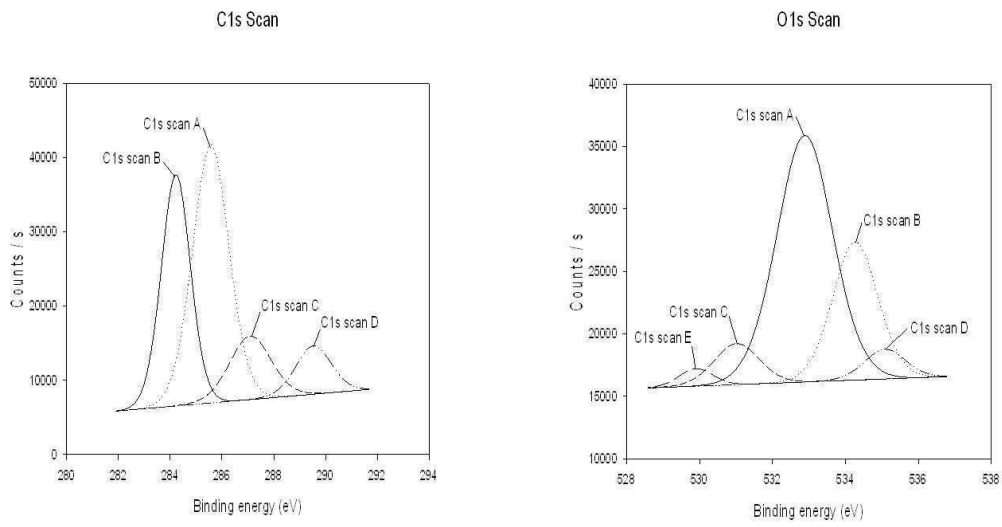
도면7



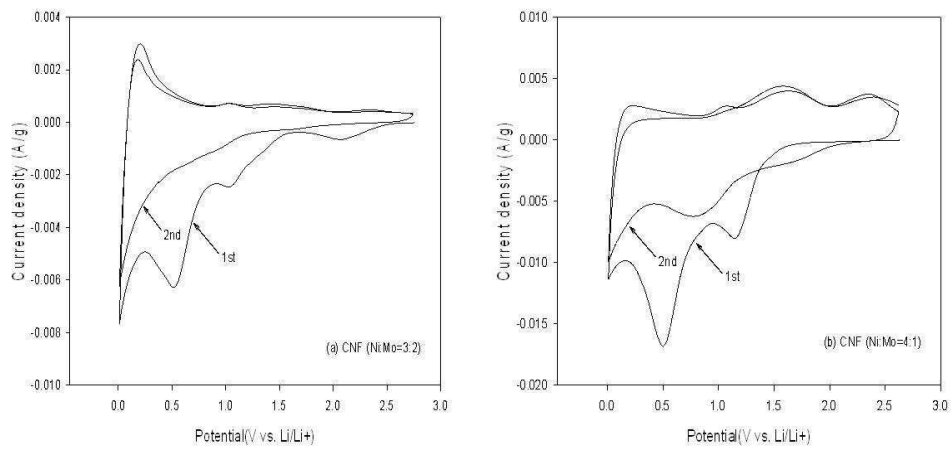
도면8



도면9



도면10



도면11

