

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0119365
(43) 공개일자 2019년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01) D06M 11/49 (2006.01)
D06M 11/74 (2006.01) D06M 11/79 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
C23C 16/0281 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0042715

(22) 출원일자 2018년04월12일

심사청구일자 2018년04월12일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

이창섭

대구광역시 중구 대봉로 260, 103동 804호 (대봉
동, 센트로팰리스아파트)

황은정

울산광역시 동구 바드래길 125, 101동 801호 (전
하동, 삼전아이필)

(74) 대리인

김일환

전체 청구항 수 : 총 15 항

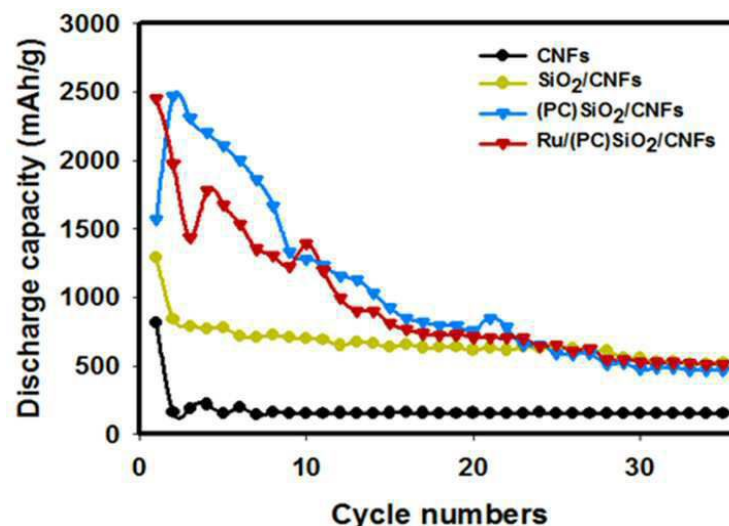
(54) 발명의 명칭 Ru / PC / SiO₂ / 탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이를 이용한 리튬이차전지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, (a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; (b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 실리카를 코팅하여 SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계; (c) 상기 합성된 SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅하여 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계; 및 (d) 상기 합성된 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 소정 농도의 RuCl₃ 용액에 담그어 딥코팅하여 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

또한, 상기 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체 또는 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도15



(52) CPC특허분류

C23C 16/26 (2013.01)

D06M 11/49 (2013.01)

D06M 11/74 (2013.01)

D06M 11/79 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계;
- (b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 실리카를 코팅하여 SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계; 및
- (c) 상기 합성된 SiO_2 /탄소나노섬유 복합체의 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅하여 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (d) 상기 합성된 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 소정 농도의 RuCl_3 용액에 담그어 딥코팅하여 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2$ /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 RuCl_3 용액은 0.1M ~ 0.2M의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 양극으로는 카본 전극을, 음극으로는 탄소나노섬유를 사용하는 전기영동 증착법을 이용하여, 상기 탄소나노섬유에 Cu를 선 증착시킨 후에 Ni를 후 증착시켜 이원계 촉매를 제조하고, 상기 이원계 촉매를 이용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

0.001 M의 Copper(II) Acetate monohydrate 수용액에서 5V의 전압으로 10분간 Cu를 선 증착시킨 후, 0.025 M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에서 5V의 전압으로 10분간 Ni를 후 증착시켜 상기 이원계 촉매를 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

(b-1) 상기 탄소나노섬유의 표면에 SiO_2 를 코팅하기 위한 가교 그룹으로 히드록시기를 도입하기 위해 80℃의 질산에서 30분 동안 산화과정을 거친 후 증류수로 복수회 세척하는 단계; 및

(b-2) 에탄올과 증류수 혼합 용액에 TEOS를 용해시키고, 용액에 상기 탄소나노섬유를 담그고 암모니아수를 첨가하여 60℃에서 6시간 동안 반응시키고 80℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

탄소소스 가스로 에틸렌 가스를 사용하고, 기상반응촉진 가스로 수소를 사용하고, 반응의 안정화를 위해 아르곤을 사용하며, 900℃까지 아르곤 분위기에서 10℃/min로 승온시킨 후 온도가 900℃에 도달하였을 때 상기 에틸렌 가스와 수소 가스를 함께 30분 동안 흘려 상기 SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 표면에 탄소 막을 열분해 코팅하고, 다시 아르곤 가스로 변경하여 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 10℃/min로 상온까지 냉각하는 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 8

(a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계;

(b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 실리카를 코팅하여 SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계;

(c) 상기 합성된 SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅하여 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계; 및

(d) 상기 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하고, 음극을 작업 전극으로, Li-금속을 상대 전극 또는 기준 전극으로 사용하는 이차전지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

(e) 상기 합성된 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 소정 농도의 RuCl₃ 용액에 담그어 딥코팅하여 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계를 더 포함하고,

상기 (d) 단계에서 상기 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 대체하여 상기 Ru(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 상기 음극재로 사용하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 RuCl₃ 용액은 0.1M ~ 0.2M의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지제조방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 양극으로는 카본 전극을, 음극으로는 탄소나노섬유를 사용하는 전기영동 증착법을 이용하여, 상기 탄소나노섬유에 Cu를 선 증착시킨 후에 Ni를 후 증착시켜 이원계 촉매를 제조하고, 상기 이원계 촉매를 이용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

0.001 M의 Copper(II) Acetate monohydrate 수용액에서 5V의 전압으로 10분간 Cu를 선 증착시킨 후, 0.025 M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에서 5V의 전압으로 10분간 Ni를 후 증착시켜 상기 이원계 촉매를 제조하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

(b-1) 상기 탄소나노섬유의 표면에 SiO₂를 코팅하기 위한 가교그룹으로 히드록시기를 도입하기 위해 80℃의 질산에서 30분 동안 산화과정을 거친 후 증류수로 복수회 세척하는 단계; 및

(b-2) 에탄올과 증류수 혼합 용액에 TEOS를 용해시키고, 용액에 상기 탄소나노섬유를 담그고 암모니아수를 첨가하여 60℃에서 6시간 동안 반응시키고 80℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 14

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

탄소소스 가스로 에틸렌 가스를 사용하고, 기상반응촉진 가스로 수소를 사용하고, 반응의 안정화를 위해 아르곤을 사용하며, 900℃까지 아르곤 분위기에서 10℃/min로 승온시킨 후 온도가 900℃에 도달하였을 때 상기 에틸렌 가스와 수소 가스를 함께 30분 동안 흘려 SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 표면에 탄소 막을 열분해 코팅하고, 다시 아르곤 가스로 변경하여 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 10℃/min로 상온까지 냉각하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 15

제8항 또는 제9항에 있어서,

전해질은, 프로필렌 카보네이트(PC)와 에틸렌 카보네이트(EC)가 무게비 1:1로 혼합된 용액에 1M의 LiClO₄를 용해하여 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 천연흑연물질보다 불순물의 함량이 낮고 결정성이 높은 탄소나노섬유를 화학기상증착법으로 합성하여 실리카와 복합소재를 형성하고, 표면에 열분해 탄소 및 루테튬을 코팅하여 리튬 이차전지의 음극재로 적용하여 리튬 이차전지의 충·방전 용량, 유지 효율 및 수명을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현대사회에서는 전자기기의 급격한 발전에 따라 휴대형 전자기기, 스마트 기기 및 전기자동차가 빠르게 보급되고, 이와 더불어 경량화, 소형화, 고 안정성, 고 용량화 및 충전시간 단축 등의 성능 개선이 필요한 새로운 이차전지의 출현이 요구되어왔다. 리튬 이차전지는 1991년 일본 소니사에 의해 처음 상품화되어 기존에 개발, 사용되어왔던 다른 전지들에 비해 높은 작동전압(3~4 V)과 에너지 밀도(350 Wh/L, 140 Wh/kg)를 가져 차세대 이동식 전원으로서 주목받고 있다.

[0003] 현재 사용되고 있는 이차 전지는 납 축전지, 나트륨-황 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬 폴리머 전지, 리튬 이온전지 등이 있는데, 리튬이온 이차전지가 나오기 전까지 주로 사용된 납축전지와 니켈-카드뮴 전지는 메모리 효과와 환경오염문제라는 단점을 지니고 있어 점차 리튬이온 이차전지로 바뀌고 있는 추세이다. 리튬이온 이차전지는 다른 이차전지에 비하여 환경적으로 안전하며 에너지 밀도가 높아 같은 무게 또는 체적을 기준으로 더 오래 사용할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문이다. 따라서, 리튬 이차전지는 성능이 향상되고 시장이 급속도로 확대되어 시장 규모 면에서 다른 전지들을 제치고 소형전지의 주역이 되었다.

[0004] 이러한 리튬이온 이차전지는 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 이루어져 있다. 그 중 양극으로는 리튬을 함유하는 전이금속산화물계 물질을 많이 사용하고 있으며, 음극재로는 초기에 리튬 금속을 사용하였으나, 표면층의 상태에 따라 리튬이 수지상으로 성장하여 전지 내부의 단락을 유발하면서 안전성이 문제가 되어 새로운 음극재 연구가 필요해졌다.

[0005] 현재 리튬 이차전지의 음극재로 가장 활발하게 연구되고 있는 재료는 탄소 재료로 이는 크게 흑연계 탄소 재료와 비 결정성계 탄소 재료로 구분할 수 있다. 이 중 흑연계 탄소 전극은 탄소의 층상 구조가 잘 발달되어 있으며, 이들 층 간에 리튬이 이상적으로 삽입되어 LiC₆를 형성하며 372 mAh/g의 이론 용량을 갖는다. 그러나 충·방전이 진행됨에 따라 이러한 이론 용량만큼의 에너지를 충분히 활용하지 못하고 있고, 이러한 문제점을 해결하기 위해 탄소재료의 물리적 특성을 개선하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다.

[0006] 탄소재료의 하나인 탄소나노섬유는 탄소 함량 90% 이상의 무기섬유를 말하며, 높은 인장강도, 탄성 계수, 높은 열 및 전기 전도성 등의 장점을 가지고 있고, 다양한 온도와 압력의 범위에 걸쳐 기계적 안정성과 내구성이 우수하여 전극으로서의 효율 면에서도 우수한 소재이다. 탄소나노섬유는 화학기상증착법을 사용하여 합성할 수 있으며, 화학기상증착법은 소스 가스인 탄화수소 가스를 촉매 상에서 고온으로 열분해하여 탄소나노섬유를 제조하는 방식으로 비교적 빠른 시간 안에 탄소나노섬유를 합성할 수 있다. 또한, 생산단가가 저렴하고 대량으로 합성이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만, 탄소나노섬유는 흑연계 탄소로서 전극의 이론 용량이 372 mAh/g으로 한계가 있기 때문에, 이보다 훨씬 높은 4,200 mAh/g의 용량을 지니고 있는 실리콘계 물질을 도입하면 용량적 성능을 개선할 수 있다.

[0007] 그러나, 실리콘은 높은 이론용량을 지니고 있지만, 리튬이 삽입되고 탈리되는 과정에서 400% 이상의 부피팽창이 발생해 그 용량이 10 cycle 이내에 대부분 퇴화되는 단점을 지니고 있다. 그와 반면에 실리콘의 산화물인 실리카의 경우, 이론 용량이 1,945 mAh/g로 실리콘에 비해 절반 정도이지만, 충·방전 시 생기는 부피 팽창이 적어 실리콘보다 우수한 용량 유지율과 안정성을 지니고 있다. 이 때문에 실리콘에 비해 이론용량은 다소 낮지만 비교적 높은 용량을 가지고 용량 유지율이 우수한 실리카와 탄소 소재를 접목시켜 탄소나노 복합소재를 합성하고, 합성한 탄소나노 복합소재에 전이 금속을 코팅하면 전해질의 부 반응을 억제하여 고체-전해질 계면 층 형성을 방지함으로써 용량과 충·방전 유지 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2006-0018472호(공개일자: 2006년3월2일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 기존 리튬 이차전지에 사용되고 있는 천연흑연물질보다 불순물의 함량이 낮고 결정성이 높은 탄소나노섬유를 화학기상증착법으로 합성하여 실리카와 복합소재를 형성하고, 표면에 열분해 탄소 및 루테튬을 코팅하여 리튬 이차전지의 음극재로 적용함으로써 리튬 이차전지의 충·방전 용량, 유지 효율 및 수명을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 이를 위해, 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; (b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 실리카를 코팅하여 SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계; 및 (c) 상기 합성된 SiO_2 /탄소나노섬유 복합체의 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅하여 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0011] 바람직하게, (d) 상기 합성된 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 소정 농도의 RuCl_3 용액에 담그어 딥코팅하여 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2$ /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, (a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; (b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 실리카를 코팅하여 SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계; (c) 상기 합성된 SiO_2 /탄소나노섬유 복합체의 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅하여 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계; 및 (d) 상기 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 음극재로 사용하고, 음극을 작업 전극으로, Li-금속을 상대 전극 또는 기준 전극으로 사용하는 이차전지를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 바람직하게, (e) 상기 합성된 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 소정 농도의 RuCl_3 용액에 담그어 딥코팅하여 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2$ /탄소나노섬유 복합체를 합성하는 단계를 더 포함하고, 상기 (d) 단계에서 상기 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 대체하여 상기 $\text{Ru}(\text{PC})\text{SiO}_2$ /탄소나노섬유 복합체를 상기 음극재로 사용하는 것을 특징으로 한다.

- [0014] 여기서, 상기 RuCl_3 용액은 0.1M ~ 0.2M의 범위를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 (a) 단계에서, 양극으로는 카본 전극을, 음극으로는 탄소나노섬유를 사용하는 전기영동 증착법을 이용하여, 상기 탄소나노섬유에 Cu를 선 증착시킨 후에 Ni를 후 증착시켜 이원계 촉매를 제조하고, 상기 이원계 촉매를 이용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 0.001 M의 Copper(II) Acetate monohydrate 수용액에서 5V의 전압으로 10분간 Cu를 선 증착시킨 후, 0.025 M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에서 5V의 전압으로 10분간 Ni를 후 증착시켜 상기 이원계 촉매를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 (b) 단계에서, (b-1) 상기 탄소나노섬유의 표면에 SiO_2 를 코팅하기 위한 가교 그룹으로 히드록시기를 도입하기 위해 80℃의 질산에서 30분 동안 산화과정을 거친 후 증류수로 복수회 세척하는 단계; 및 (b-2) 에탄올과 증류수 혼합 용액에 TEOS를 용해시키고, 용액에 상기 탄소나노섬유를 담그고 암모니아수를 첨가하여 60℃에서 6시간 동안 반응시키고 80℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 (c) 단계에서, 탄소소스 가스로 에틸렌 가스를 사용하고, 기상반응촉진 가스로 수소를 사용하고, 반응의 안정화를 위해 아르곤을 사용하며, 900℃까지 아르곤 분위기에서 10℃/min로 승온시킨 후 온도가 900℃에 도달하였을 때 상기 에틸렌 가스와 수소 가스를 함께 30분 동안 흘려 상기 SiO_2 /탄소나노섬유 복합체의 표면에 탄소 막을 열분해 코팅하고, 다시 아르곤 가스로 변경하여 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 10℃/min로 상온까지 냉각하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 전해질은, 프로필렌 카보네이트(PC)와 에틸렌 카보네이트(EC)가 무게비 1:1로 혼합된 용액에 1M의 LiClO_4 를 용해하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 이와 같이, 본 발명은 기존 리튬 이차전지에 사용되고 있는 천연흑연물질보다 불순물의 함량이 낮고 결정성이 높은 탄소나노섬유를 화학기상증착법으로 합성하여 실리카와 복합소재를 형성하고, 표면에 열분해 탄소 및 루테튬을 코팅하여 리튬 이차전지의 음극재로 적용함으로써 리튬 이차전지의 충·방전 용량, 유지 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0021] 즉, 방전 용량과 용량 유지율을 모두 고려하였을 때, 용량 유지율은 탄소나노섬유가 가장 우수하지만 방전 용량이 가장 낮고, 탄소나노섬유 복합소재들의 방전 용량은 탄소나노섬유의 방전 용량에 비해 3배 정도 높았으며, 사이클이 안정화되고 난 이후의 용량유지율 또한 최대 79.51%로 리튬 이차전지 음극재로서 탄소나노섬유보다 탄소나노섬유 복합소재들이 더 우수함을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에서 탄소나노섬유 상에 금속 촉매를 증착시키는데 사용되는 전기영동 증착장치에 대한 모식도,
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에서 합성된 (PC) SiO_2 /탄소나노섬유 복합체를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 3전극 전지를 조립한 개략도,
- 도 3(a)는 본 발명의 바람직한 실시예에서 순수 C-fiber textiles SEM 이미지, 도 3(b)는 C-fiber textiles 상에 Ni-Cu 촉매를 증착하고 난 이후의 SEM 이미지이고,
- 도 4(a)는 본 발명의 바람직한 실시예에서 순수 C-fiber textiles SEM/EDS 결과 이미지, 도 4(b)는 C-fiber textiles 상에 Ni-Cu 촉매를 증착하고 난 이후의 SEM/EDS 결과 이미지이고,
- 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에서 C-fiber textiles 상에 촉매를 증착한 후 화학기상증착법으로 성장시킨 탄소나노섬유를 서로 다른 배율로 관찰한 SEM 이미지이고,
- 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에서 C-fiber textiles 상에 성장된 탄소나노섬유의 구조를 나타낸 TEM 이미지로서, 각각 도 6(a) 및 도 6(d)는 CNFs TEM 이미지이고, 도 6(b) 및 도 6(e)는 SiO_2 /CNFs TEM 이미지이고, 도 6(c) 및 도 6(f)는 (PC) SiO_2 /CNFs TEM 이미지이고,

도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에서 SiO_2/CNFs 의 TEM/EDS 매핑 이미지와 정성 분석 결과를 나타낸 도면이고,
 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에서 $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 의 TEM/EDS 매핑 이미지와 정량분석 결과를 나타낸 도면이고,
 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에서, 각각 도 9(a)는 CNFs SEM 이미지이고, 도 9(b)는 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 복합체의 SEM 이미지이고,
 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에서, CNFs, SiO_2/CNFs , $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$, $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 등의 다양한 탄소나노섬유 복합체들의 XPS 서베이 스펙트럼 도면이고,
 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에서, 도 11(a) 및 도 11(b)는 SiO_2/CNFs 복합체 XPS 그래프이고, 도 11(c) 및 도 11(d)는 $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 복합체의 XPS 도면이고,
 도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에서 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 복합체의 Ru3d Scan을 나타낸 XPS 도면이고,
 도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에서 CNFs, SiO_2/CNFs , $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$, $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 등의 다양한 탄소나노섬유 복합체들의 라만 스펙트럼 도면이고,
 도 14는 본 발명의 바람직한 실시예에서 CNFs, SiO_2/CNFs , $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$, $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 등의 다양한 탄소나노섬유 복합체들의 cyclic voltammogram 도면이고,
 도 15는 본 발명의 바람직한 실시예에서 CNFs, SiO_2/CNFs , $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$, $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{CNFs}$ 등의 다양한 탄소나노섬유 복합체들의 Galvanostatic 충·방전 테스트 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 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.
- [0026] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 본 발명은 기존 리튬 이차전지에 사용되고 있는 천연흑연물질보다 불순물의 함량이 낮고 결정성이 높은 탄소나노섬유를 화학기상증착법으로 합성하여 실리카와 복합소재를 형성하고, 표면에 열분해 탄소 및 루테튬을 코팅하여 리튬 이차전지의 음극재로 적용함으로써 리튬 이차전지의 충·방전 용량, 유지 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0028] 이를 위해, 본 발명에 따른 탄소나노섬유 복합체의 제조방법은, (a) 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계(S100); (b) 상기 합성된 탄소나노섬유의 표면에 실리카를 코팅하여 $\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체를 합성하는 단계(S200); (c) 상기 합성된 $\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체의 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅하여 $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체를 합성하는 단계(S300); 및 (d) 상기 합성된 $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체를 소정 농도의 RuCl_3 용액에 담그어 딥코팅하여 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체를 합성하는 단계(S400)를 포함한다.
- [0029] 또한, 상기 $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체 또는 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체를 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.
- [0030] 이하에서 실험과정을 통해 보다 자세히 설명한다.

[0031]

1. 실험

[0032]

1.1 탄소나노섬유 합성(S100)

[0033]

먼저, 전기영동 증착법을 이용하여 탄소나노섬유 성장을 위한 촉매를 제조하였다. 전기영동 증착에 쓰인 양극으로는 카본 전극을, 음극으로는 C-fiber textiles을 사용하였고, 극간 간격은 85mm로 증착을 진행하였다. 전기영동 증착 장치에 대한 모식도를 도 1에 나타내었다.

[0034]

도 1을 참조하면, 촉매 증착은 C-fiber textiles에 Cu를 선 증착시킨 후에 Ni를 후 증착시켰다. 0.001 M의 Copper(II) Acetate monohydrate 수용액에서 5 V의 전압으로 10분간 Cu를 선 증착시킨 후, 0.025 M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에서 5 V의 전압으로 10분간 Ni를 후 증착시켜 이원계 촉매를 제조하였다. 촉매 증착 과정 후 관 가마(Tube furnace)를 이용하여 화학기상증착법으로 C-fiber textiles 상에 탄소나노섬유를 성장시켰다. 이때, 탄소나노섬유를 성장시키기 위한 탄소 소스 가스로는 에틸렌 가스를 사용하였고, 기상반응 촉진가스(promoting gas)로 수소를, 반응의 안정화를 위해 아르곤을 사용하였다. 가스의 유량은 Mass Flow Controller(MFC)를 통해서 조절을 하였다. C-textiles를 Tube furnace에 넣고 아르곤 분위기를 유지하며 상온에서 700℃까지 온도를 올려주었다. 목표 합성온도에 도달하면 수소(H₂) 가스로 전환시켜 30분 간 표면에 남아 있는 히드록시기(hydroxyl group)를 환원시키고, 에틸렌(C₂H₄), 수소 및 아르곤 가스를 1시간 동안 흘려 탄소나노섬유를 합성하였다. 합성 후 아르곤 분위기를 유지하며 천천히 온도를 상온으로 하강시켰다. 이처럼, 화학기상증착법은 소스 가스인 탄화수소 가스를 촉매 상에서 고온으로 열분해하여 탄소나노섬유를 제조하는 방식으로 비교적 빠른 시간 안에 탄소나노섬유를 합성할 수 있으며, 생산단가가 저렴하고 대량으로 합성이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0035]

1.2 SiO₂/탄소나노섬유 복합소재의 합성(S200)

[0036]

탄소나노섬유의 표면에 SiO₂를 코팅하기 위한 가교 그룹으로 히드록시기를 도입하였으며, 이를 위해 80℃의 질산에서 30분 동안 산화과정을 거친 후 증류수로 여러 번 세척하였다. 탄소나노섬유에 SiO₂를 코팅하여 복합소재를 합성하기 위해 에탄올과 증류수 혼합 용액에 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 용해시켰다. 이 용액에 C-fiber textile 상에서 성장시킨 탄소나노섬유를 담그고 암모니아수를 첨가하여 60℃에서 6시간 동안 반응시키고 80℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0037]

1.3 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재의 합성(S300)

[0038]

SiO₂가 코팅된 탄소나노섬유의 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅(Pyrolytic carbon, PC)을 하기 위해 탄소나노섬유를 Tube furnace에 넣고 화학기상증착법을 수행하였다. 이때 탄소소스 가스로 에틸렌 가스를 사용하였고, 기상반응촉진 가스로 수소를, 반응의 안정화를 위해 아르곤을 사용하였다. 900℃까지 아르곤 분위기에서 10℃/min로 승온시킨 후 온도가 900℃에 도달하였을 때 에틸렌 가스와 수소 가스를 함께 30분 동안 흘려 SiO₂/탄소나노섬유 복합소재 표면에 탄소 막을 열분해 코팅하였다. 다시 아르곤 가스로 변경하여 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 10℃/min로 상온까지 냉각하였다.

[0039]

1.4 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재의 합성(S400)

[0040]

합성된 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재를 0.1 ~0.2 M의 RuCl₃ 수용액에 담그어 딥코팅(dip-coating) 함으로써 Ru를 코팅하였으며, 그 후 80℃의 온도에서 12시간 건조하였다.

[0041]

이때, 합성된 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합 소재를 0.1M 농도를 갖는 RuCl₃ 수용액에 딥코팅하여 RuCl₃ 수용액의 몰농도를 조절하거나(가령, 0.1 M ~0.2M의 범위에서 RuCl₃ 수용액에 사용하고), 딥코팅 시의 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재를 꺼내는 인출속도(withdrawl speed)를 조절하여 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재의 표면에 균일한 Ru 금속 코팅층을 형성하도록 한다.

[0042]

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

[0043]

또한, (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재는 리튬 이온의 삽입·탈리 과정에서결정구조의 변화가 작아 리튬 이차전지가 우수한 수명을 나타낼 수 있는 기반을 제공하지만 작은 이론용량을 가지는 단점이 있으므로, 이러한 단점

을 해결하기 위해 본 발명에서는 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재에 Ru 금속을 코팅하여 합성하였다.

[0044] 1.5 이차 전지의 제조(3전극 셀 조립)(S500)

[0045] 본 발명에서는, 도 2에서와 같이, 합성된 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체 또는 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하였고, 이를 통해 합성된 탄소나노섬유 복합체의 전기화학적 특성을 분석하였다. 3전극 셀에 사용된 음극은 C-fiber textile 상에 합성된 탄소나노 복합소재, 즉 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재 또는 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재를 사용하였다. 즉, 80℃ 건조기에서 12시간 이상 건조시켜 3전극 전지의 음극재로 사용하였다. 이 음극을 작업 전극으로, Li-금속을 상대 전극 및 기준 전극으로 사용하였고, 분리막은 Glass fiber separator에 전해질을 적셔서 사용하였다. PC (Propylene carbonate)와 EC (Ethylene carbonate)를 1:1로 혼합한 용액에 LiClO₄를 용해시킨 전해질을 사용한 3전극 전지를 Ar이 채워진 글로브 박스(Glove box)에서 조립하였고, 3전극 전지는 half cell로 제작하였다.

[0046] 2. 결과 및 토의

[0047] 2.1 촉매의 증착

[0048] 2.1.1 SEM

[0049] 전기영동 증착법을 이용하여 C-fiber textiles 표면에 촉매를 증착시켰다. 증착은 Cu를 선 증착시킨 후 Ni을 후 증착하였다. 이와 같은 증착법을 사용한 이유는 Cu의 자기 확산계수가 $3.05 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이고, Ni의 자기 확산계수는 $2.88 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이기 때문에 Ni 보다 Cu의 자기확산계수가 높아 간단한 열처리로 Cu 원자가 외각의 Ni 촉매로 확산하여 이원계 촉매를 형성함으로써, 단순히 Ni이나 Ni-Cu 혼합 촉매의 경우와는 다른 탄소나노섬유가 성장할 것으로 기대하였기 때문이다.

[0050] 도 3은 촉매를 증착하고 난 이후의 SEM 이미지로서, 도 3(a)는 어떠한 처리도 하지 않은 순수한 C-fiber textiles이고, 도 3(b)는 C-fiber textiles의 표면에 Cu와 Ni을 5V의 인가전압에서 10분 간 증착하고 난 이후의 SEM 이미지이다.

[0051] 도 3(a)에 비하여 도 3(b)의 C-fiber 표면에 촉매가 증착된 모습과 함께 fiber 가닥에 크랙(crack)이 관찰되었는데, 이는 Cu와 Ni 촉매 증착 전 C-fiber textile을 전 처리할 때 90℃의 질산에서 1시간 30분 세척을 하는 과정에서 생긴 크랙으로 사료된다. 질산으로 세척을 하는 이유는 표면에 존재하는 불순물을 제거함과 동시에 C-fiber를 산화시켜 촉매가 더 잘 증착되도록 하기 위함이다. Cu와 Ni 또한 C-fiber textiles에 균등하게 증착되었음을 확인하였다.

[0052] 2.1.2. EDS

[0053] C-fiber textiles 상에 증착된 촉매를 정성 및 정량 분석하기 위하여 SEM/EDS 분석을 수행하였다.

[0054] 도 4(a)는 순수한 C-fiber textiles에 대한 결과이미지이고, 도 4(b)는 5V의 인가 전압을 10분 간 걸어주어서 Cu와 Ni가 증착된 C-fiber textiles에 대한 결과이미지이다. 각 원소들에 대한 EDS 분석 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

탄소나노섬유			Ni-Cu 촉매가 증착된 탄소나노섬유		
원소(element)	wt%	Atomic%	원소(element)	wt%	Atomic%
C	77.43	84.90	C	17.59	37.46
F	21.38	14.82	O	22.91	36.62
Si	0.06	0.03	Ni	59.50	25.92
Ni	1.13	0.25			
Total:	100.00	100.00	Total:	100.00	100.00

[0056] 도 4를 참조하면, 촉매 증착 후 도 4(a)에 비하여 도 4(b)에서의 Ni 함량이 59.5 wt%로 증가하였으며, 도 4(b)에서 산소의 함량이 22.91 wt%로 나타난 것은 촉매 증착을 하기 위해 전처리 과정으로 C-fiber textiles를 질산

으로 산화시켰기 때문이다. 또한, 선 증착한 Cu의 함량이 나오지 않은 것은 Cu와 Ni의 몰 비가 1:25로 Cu의 양이 Ni에 비하여 상대적으로 매우 적은 양이었기 때문이다.

2.2 탄소나노섬유의 성장

2.2.1 SEM

도 5는 C-fiber textiles 상에 촉매를 증착한 후 화학기상증착법으로 성장시킨 탄소나노섬유를 서로 다른 배율로 관찰한 SEM 이미지이다.

도 5를 참조하면, 성장된 탄소나노섬유는 곧은 형태가 아닌 구부러진 형태로 성장하였으며, 직경은 340nm였다. 또한, 섬유의 말단에는 성장 핵으로 사용된 Ni 촉매 입자가 남아있는 것으로 나타났다.

2.3 탄소나노 복합소재의 합성

2.3.1 TEM

C-fiber textiles 상에 성장된 탄소나노섬유의 구조와 합성한 탄소나노 복합소재에서 SiO₂ 코팅층과 Pyrolytic carbon 코팅층의 구조를 확인하기 위하여 TEM 이미지를 관찰하였으며, 이를 도 6에 나타내었다.

먼저, 도 6(a) 및 도 6(d)에서, 탄소나노섬유의 TEM 사진은 중심에 미세한 hollow가 있는 탄소나노섬유로 나타났다. 또한, 도 6(b) 및 도 6(d)의 SiO₂/탄소나노섬유 복합소재에서의 TEM 이미지는 TEOS의 가수분해 반응에 의해 형성된 SiO₂가 탄소나노섬유의 표면에 직경 22nm의 미세한 구의 형태로 코팅이 된 것으로 나타났다. 그리고, 도 6(c) 및 도 6(f)의 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재를 보면 SiO₂/탄소나노섬유 복합소재의 울퉁불퉁한 표면과는 달리 매끄러운 표면으로 나타났는데, 이는 울퉁불퉁했던 표면을 Pyrolytic carbon 코팅층이 형성되면서 SiO₂ 입자들 사이의 공간을 채웠기 때문이다.

2.3.2 TEM/EDS 매핑(mapping)

도 7과 표 2는 SiO₂/탄소나노섬유의 TEM/EDS mapping 이미지와 정성 분석 결과이고, 표2는 SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 EDS 결과값을 나타낸 것이다.

도 7에서 EDS mapping 이미지를 보면, 탄소나노섬유 표면에 Si 및 O가 전체적으로 골고루 분포되어 있음을 볼 수 있었는데, 이로써 SiO₂가 탄소나노섬유 표면에 균일하게 코팅되어있음을 알 수 있었다. 또한, SiO₂/탄소나노섬유의 표면에 Si와 O의 atomic %는 각각 2.49 % 및 7.18 %로 나타났으며, 탄소의 atomic %는 90.33 %로 나타났다.

표 2

원소(element)	wt%	Atomic%
C	85.46	90.33
O	9.05	7.18
Si	5.49	2.49
Total:	100.00	100.00

다음으로 (PC)SiO₂/탄소나노섬유의 TEM/EDS mapping 이미지와 정량분석 결과를 도 8 및 표 3에 나타내었고, 표 3은 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 EDS 결과값을 나타낸 것이다.

도 8의 mapping 이미지를 보면 SiO₂/탄소나노섬유와는 달리 표면 전체에 Si와 O가 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이는 Pyrolytic carbon 코팅층이 SiO₂층을 덮음으로써 Si와 O가 감소한 것으로 생각된다. 또한, SiO₂/탄소나노섬유의 Si와 O의 atomic %가 각각 2.49 % 및 7.18 %로, (PC)SiO₂/탄소나노섬유의 Si와 O의 atomic %는 각각 0.61 % 및 1.42 %로 나타나, Si는 1.88 %, O는 5.76 %만큼 표면 조성이 감소함으로써 SiO₂/탄소나노섬유의 표면에 Pyrolytic carbon 코팅층이 형성되었음을 알 수 있었다.

표 3

원소(element)	wt%	Atomic%
C	96.70	97.96
O	1.87	1.42
Si	1.42	0.61
Total:	100.00	100.00

2.3.3 SEM

SEM을 이용하여 탄소나노섬유와 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재의 이미지를 비교하였으며, 이를 도 9에 나타내었다.

도 9(a)는 탄소나노섬유 SEM 이미지이며, 도 9(b)는 (PC)SiO₂/탄소나노섬유를 Ru 수용액에 딥코팅 한 것으로 SEM 이미지이다.

이를 통해, 탄소나노섬유 가닥들이 뭉쳐져 있는 도 9(a)에 비하여 도 9(b)는 탄소나노섬유 표면에 Ru이 아일랜드 형상으로 넓게 분포되어 있으며, Ru 코팅층 아래로 미세하게 탄소나노섬유가 관찰되는 것으로 보아 Ru 코팅층이 탄소나노섬유 상에 얇게 형성되었음을 확인할 수 있었다.

2.3.4 XPS

탄소나노섬유 및 탄소나노섬유 복합체들의 결합에너지를 확인하기 위하여 XPS를 측정하였으며 이들의 survey spectra를 도 10에 나타내었다.

도 10을 참조하면, 탄소나노섬유의 survey spectra에서 C1s의 피크는 탄소의 sp^2 와 sp^3 의 결합을 나타낸다. SiO₂/탄소나노섬유에서는 Si2p 및 O1s 피크가 나타났고, 이는 탄소나노섬유 위에 SiO₂가 코팅되었음을 의미한다. (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 Si2p 및 O1s 피크와 SiO₂/탄소나노섬유 복합체에서의 Si2p 및 O1s 피크를 비교하면, (PC)SiO₂/탄소나노섬유의 Si2p 및 O1s 피크 강도가 낮아지고, 더불어 SiO₂/탄소나노섬유의 C1s 피크에 비해 (PC)SiO₂/탄소나노섬유의 C1s 피크의 강도가 더 증가한 것으로 보아, SiO₂/탄소나노섬유의 표면에 Pyrolytic carbon 층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

도 11은 SiO₂/탄소나노섬유 복합체와 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 코팅 층을 형성하는 결합 양상을 조사하기 위하여 XPS를 측정하였으며, 이를 도 11로 나타내었다.

도 11(a)와 도 11(b)에서 알 수 있듯이, SiO₂/탄소나노섬유 복합체의 O1s Scan에서 C-OH(533.22 eV) 결합과 SiO₂(531.99 eV)의 결합이 관찰되고, Si2p Scan에서는 SiO, SiO₂, SiO₂의 Silicate 형태가 나타나 코팅층이 Siloxane 네트워크를 이루고 있음을 의미한다.

또한, 도 11(c)와 도 11(d)는 (PC)SiO₂/탄소나노섬유의 표면에 Pyrolytic carbon 코팅층의 결합 양상을 보기 위하여, 도 11(c)를 참조하면 C1s Scan을 통해 탄소들이 C-C 단일 결합, C-O 단일 결합, C=O 이중결합 및 COO 결합을 하고 있음을 알 수 있었으며, 도 11(d)를 참조하면 Si2p Scan을 통해 104.36 eV에서 SiO₂가 관찰되어 Pyrolytic carbon 코팅층과 SiO₂ 코팅층이 형성되어있음을 알 수 있었다.

도 12는 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유의 Ru3d Scan을 나타낸 것이다. survey spectra에서 관찰되지 않았던 Ru이 딥코팅 후 고온으로 건조하면서 산화되어, Ru3d Scan 결과 281.08 eV에서 RuO₂의 형태로 관찰되어 PC층 위에 Ru 코팅층이 형성되었음을 알 수 있었다.

2.3.5 Raman

탄소나노물질은 탄소 동소체에 따라 Diamond, Graphite, CNT(Carbon nanotube), CNF(Carbon nanofiber) 등 다양한 탄소 나노 구조를 가지며, 이때 탄소 나노 구조들은 방향성만 다른 C-C 결합으로 구성되어있고, 이는 Raman 분석을 통해 C-C결합의 방향성을 확인할 수 있다. 따라서, 합성된 탄소나노섬유와 탄소나노 복합소재의

결정성을 확인하기 위하여 Raman spectroscopy 분석을 실시하였으며, 측정 결과를 도 13에 나타내었다.

[0085] 도 13을 참조하면, $1,350\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 D-band는 disordered graphite를 나타내며, $1,590\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 G-band는 ordered graphite를 나타낸다. D-band는 C sp^3 로 탄소나노섬유 외의 불순물이나 graphite의 구조적 결함을 의미하며, G-band는 C sp^2 인 흑연구조로서, 흑연화된 탄소나노섬유를 의미한다. D-band/G-band의 세기 비(D/G 비)로 탄소의 무정형도를 계산할 수 있으며, 일반적으로 D/G 비의 증가는 D-band의 증가로 탄소에 불순물이나 구조적 결함이 높다는 것을 나타내는 동시에, 탄소의 결정화도의 감소를 의미한다. 본 실험 결과 탄소나노섬유, $\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$, $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$, $\text{Ru}(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 의 D/G 비는 각각 1.37, 1.14, 0.91, 1.10으로 $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 의 결정화도가 가장 높은 것으로 나타났다.

[0086] 이어서, 본 발명의 실시예에 따라 다양한 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.

[0087] 2.3.6 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)

[0088] 도 14는 0.1 ~ 2.7 V의 potential window 와 1 mV/s 에서 탄소나노 복합소재를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하였을 때 측정된 cyclic voltammogram 이다.

[0089] 도 14에서 볼 수 있듯이, 탄소나노섬유의 첫 번째 충·방전에서는 0.5 V에서 산화 피크가 나타났으며, 0.5 V와 1.2 V에서 두 개의 환원 피크가 나타났다. $\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체의 첫 번째 충·방전에서는 0.9 V에서 산화 피크가 나타났고, 0.7 V와 1.2 V에서 환원 피크가 나타났다. $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체에서는 전체 충전과 방전에서 0.6 V와 1.1V 두 개의 산화 피크가 나타났고, 첫 번째 방전에서는 0.5 V와 1.1 V에서 환원 피크가 나타났다. $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체의 경우, 첫 번째 충·방전에서는 0.5 V에서 산화 피크가 관찰되었고, 0.3 V와 0.5 V에서 환원 피크가 관찰되었다.

[0090] 특히, $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 의 경우, 사이클이 진행되면서 0.6 V에서 1.1 V로 산화 피크가 이동되는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 초기에 Pyrolytic carbon 층으로부터 빠져나온 리튬 이온이 많은 반면, 사이클이 진행될수록 SiO_2 코팅층에서 빠져나온 리튬 이온의 양이 더 많아 산화피크들이 이동된 것으로 사료된다. 환원 피크의 감소 및 사라진 환원 피크는 탄소나노섬유 복합체와 리튬의 비가역적 반응에 의한 것으로 전해질 분해 및 solid electrolyte interface (SEI) 생성과 관련이 있다.

[0091] 2.3.7 Cyclic performance(Galvanostatic charge-discharge)

[0092] 탄소나노섬유와 여러 가지 탄소나노섬유 복합체를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하였을 때의 전기화학적 특성과 사이클 안정성을 조사하기 위하여 Galvanostatic 충·방전 테스트를 수행하였으며, 100 mA/g의 전류를 인가하여 35 사이클 진행하였고, 이를 도 15에 나타내었다.

[0093] 도 15에서 볼 수 있듯이, 탄소나노섬유의 최초 방전용량은 약 809 mAh/g을 보였으며, 2 사이클 이후 거의 일정한 방전용량을 보여 높은 사이클 안정성을 나타내었다. $\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 의 경우, 최초의 방전 용량은 1,289 mAh/g으로 나타났으며, 2 사이클 이후 감소하기 시작하여 5 사이클 이후에는 방전 용량의 변동 범위가 감소한 것으로 보아 5 사이클 이후 사이클 안정성이 나타남을 확인했다. $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 의 경우 최초 방전 용량은 1,580 mAh/g이지만 최대 방전 용량은 2469 mAh/g으로 탄소나노섬유 복합소재들 중 가장 높았으며, 15번째 사이클까지 불안정한 상태를 보이다 16번째 사이클부터 안정화되었다. $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 의 최초 방전 용량은 2,451 mAh/g이며, 15번째 사이클까지 불안정한 상태를 보이다가 16번째 사이클부터 안정화되었다. 탄소나노섬유, $\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$, $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 및 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 의 최종 방전 용량은 각각 153 mAh/g, 520 mAh/g, 470 mAh/g 및 512 mAh/g로 측정되었다.

[0094]

[0095] 다양한 탄소나노섬유 복합소재들, 즉, 탄소나노섬유, $\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$, $(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 및 $\text{Ru}/(\text{PC})\text{SiO}_2/\text{탄소나노섬유}$ 복합체의 방전 용량과 용량유지율(Retention rate(%))을 표 4에 나타내었다.

[0096] 용량 유지율(Retention rate)(%)= 방전용량/최대 방전용량 ×100

표 4

[0097]

샘플	최대 방전용량 (mAh/g)	15사이클 후		30사이클 후	
		방전용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)	방전용량 (mAh/g)	용량 유지율 (%)
CNFs	809	156	19.28	153	98.07
SiO ₂ /CNFs	1,289	634	49.18	520	79.51
(PC)SiO ₂ /CNFs	2,469	922	37.34	470	55.29
Ru/(PC)SiO ₂ /CNFs	2,451	810	33.04	512	67.10

[0098]

각 탄소나노섬유 복합소재들이 안정화되기까지 15 사이클이 소요된다고 판단하여 용량 유지율을 불안정한 상태인 1 사이클에서 15 사이클까지 조사하고, 안정화되고 난 이후 16 사이클에서 35 사이클까지의 용량 유지율을 조사하였다. 탄소나노섬유, SiO₂/탄소나노섬유, (PC)SiO₂/탄소나노섬유 및 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유의 15번째 사이클까지의 용량 유지율은 각각 19.28%, 49.18%, 37.34%, 33.04%로 탄소나노섬유의 용량 유지율이 제일 낮게 측정되었지만, 이후 35번째 사이클까지 용량 유지율은 98.07%, 79.51%, 55.29%, 67.10%로 탄소나노섬유의 용량 유지율이 가장 높게 나타났다. 그러나, 다른 탄소나노섬유 복합소재들의 방전 용량이 각각 520 mAh/g, 470 mAh/g, 512 mAh/g으로 153 mAh/g인 탄소나노섬유의 최종 방전용량보다 3배 증가하여 용량적인 면에서 탄소나노섬유 복합소재들이 더 우수한 것으로 나타났다. 또한, 초기 1번째 사이클부터 15번째 사이클까지 탄소나노섬유에 비하여 탄소나노섬유 복합소재의 용량 유지율이 다소 낮지만, 사이클이 안정화되고 난 이후의 용량 유지율에서는 79.51%, 55.29%, 67.10%로 원만한 용량 유지율을 보이고 있다. 최종 방전용량과 용량 유지율을 고려했을 때 탄소나노섬유에 비하여 탄소나노섬유 복합소재들이 리튬 이차전지 음극재로서 성능이 더 우수함을 알 수 있었다.

[0099]

3. 결론

[0100]

본 발명은 C-fiber textiles 상에 Ni 및 Cu 촉매를 기반으로 CVD법을 이용하여 탄소나노섬유를 성장시켰으며, 여기에 TEOS를 가수분해하여 SiO₂를 탄소나노섬유에 코팅하였다. 합성한 SiO₂/탄소나노섬유에 에틸렌 가스를 흘려 표면에 열분해 코팅을 하여 (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재를 합성하였으며, (PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재를 Ru 수용액에 담그 코팅하여 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유 복합소재를 합성하였다. 합성한 탄소나노섬유 및 탄소나노섬유 복합소재의 특성을 SEM, TEM, EDS, XPS 및 Raman 으로 분석하였다. 이 물질들을 리튬 이차 전지의 음극재로 3전극 셀을 구성하여, Galvanostatic 충·방전, cyclic voltammetry로 전기화학적 특성을 조사하였으며, 이를 바탕으로 다음과 같은 결론을 도출하였다.

[0101]

Cu가 선 증착 된 C-fiber textiles에 Ni를 후 증착시킨 촉매 상에서 꼬인 형태의 평균 직경 340nm의 가장 균일한 탄소나노섬유가 성장되었다. TEM, EDS 및 XPS 분석 결과, TEOS가 가수분해되어 SiO₂가 탄소나노섬유 상에 직경 22nm의 미세한 구의 형태로 코팅되었음을 알 수 있었으며, 또한 에틸렌 가스를 열분해 시킨 Pyrolytic carbon 코팅층도 형성됨을 확인하였다. SEM/EDS 및 XPS 분석을 통해 (PC)SiO₂/탄소나노섬유의 표면에 RuO₂의 형태로 Ru이 코팅되었음을 확인하였다. Raman spectroscopy 분석 결과, 탄소나노섬유와 SiO₂/탄소나노섬유, (PC)SiO₂/탄소나노섬유 및 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유의 D/G 비가 각각 1.37, 1.14, 0.91, 1.10으로 (PC)SiO₂/탄소나노섬유의 무정형도가 가장 낮아 결정성이 제일 우수한 것으로 나타났다. Cyclic voltammetry 결과, 탄소나노섬유에 비하여 탄소나노섬유 복합소재들의 충·방전 용량이 증가하였음을 확인하였다.

[0102]

Galvanostatic 충·방전 결과, 탄소나노섬유와 SiO₂/탄소나노섬유, (PC)SiO₂/탄소나노섬유 및 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유의 최대 방전 용량은 각각 809mAh/g, 1289 mAh/g, 2469 mAh/g 및 2451 mAh/g이며, 최종 방전 용량은 각각 153 mAh/g, 520 mAh/g, 470 mAh/g 및 512 mAh/g으로 탄소나노섬유에 비하여 탄소나노섬유 복합소재들의 용량이 약 3배 우수한 것으로 나타났다. 또한, Galvanostatic 충·방전 결과, 탄소나노섬유와 SiO₂/탄소나노섬유, (PC)SiO₂/탄소나노섬유 및 Ru/(PC)SiO₂/탄소나노섬유의 방전용량 유지율은 1번째 사이클에서 사이클이 안정화되는 15 사이클까지 각각 19.28%, 49.18%, 37.34%, 33.04% 였으며, 사이클이 안정된 이후의 방전용량 유지율

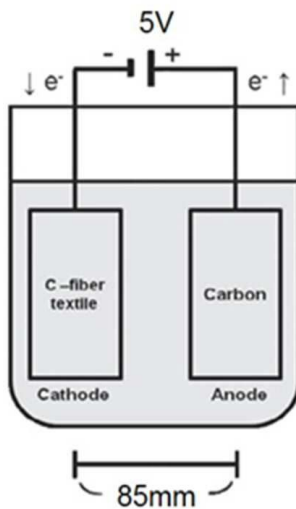
은 각각 98.07%, 79.51%, 55.29% 및 67.10%였다.

[0103] 따라서, 방전 용량과 용량 유지율을 모두 고려하였을 때, 용량 유지율은 탄소나노섬유가 가장 우수하지만 방전 용량이 가장 낮고, 탄소나노섬유 복합소재들의 방전 용량은 탄소나노섬유의 방전 용량에 비해 3배 정도 높았으며, 사이클이 안정화되고 난 이후의 용량유지율 또한 최대 79.51%로 리튬 이차전지 음극재로서 탄소나노섬유보다 탄소나노섬유 복합소재들이 더 우수하였다.

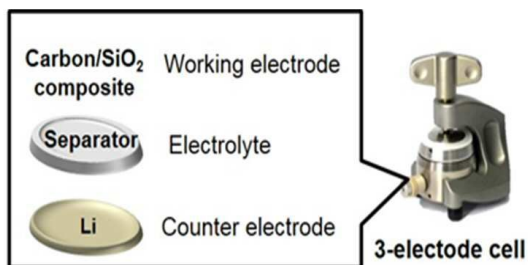
[0104] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

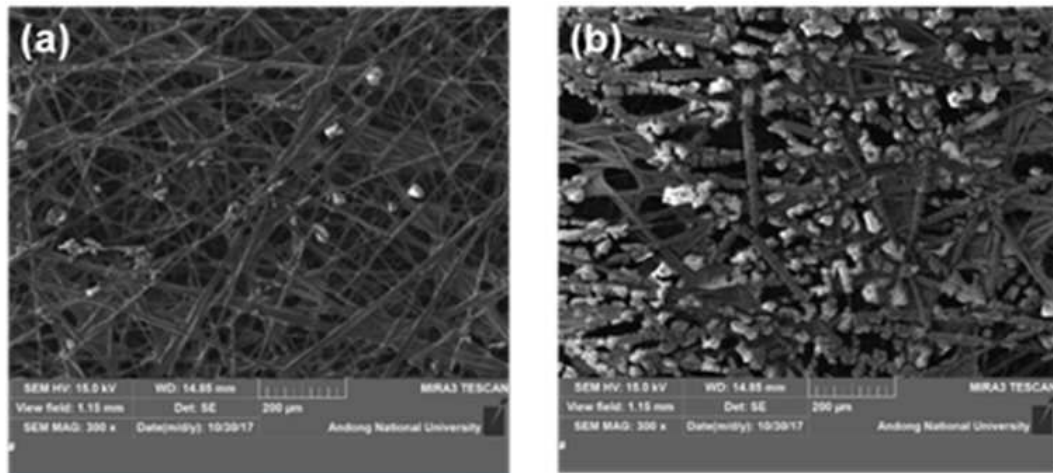
도면1



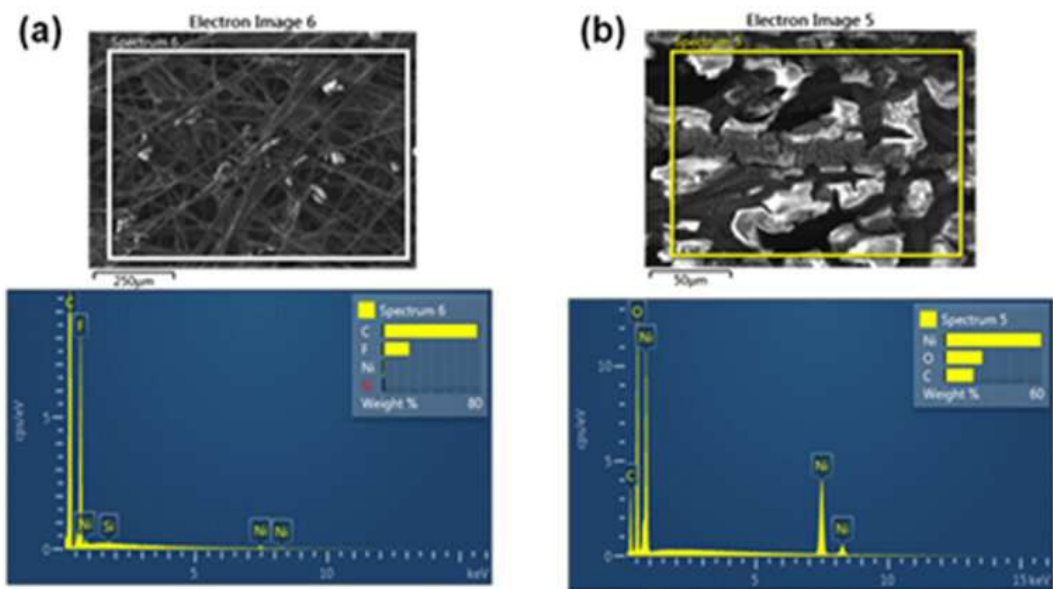
도면2



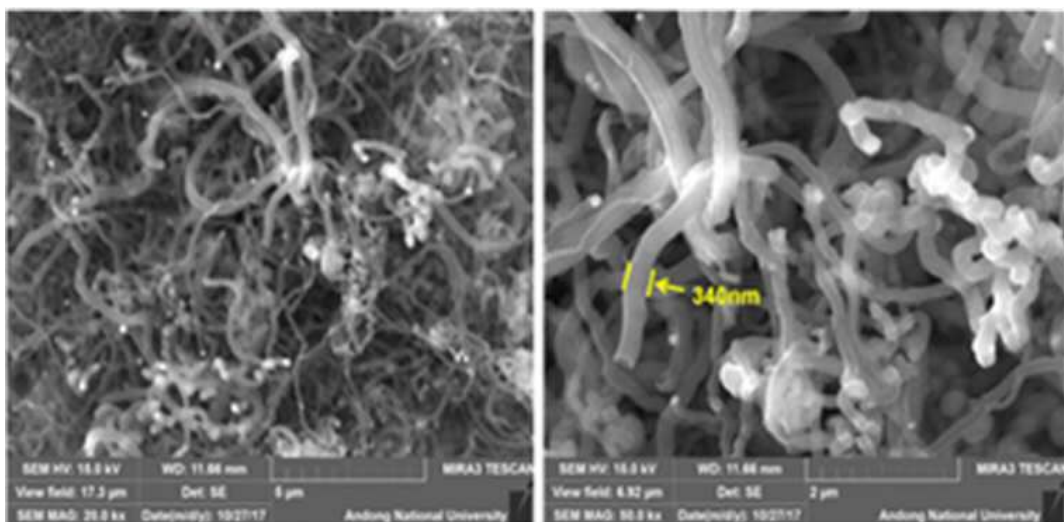
도면3



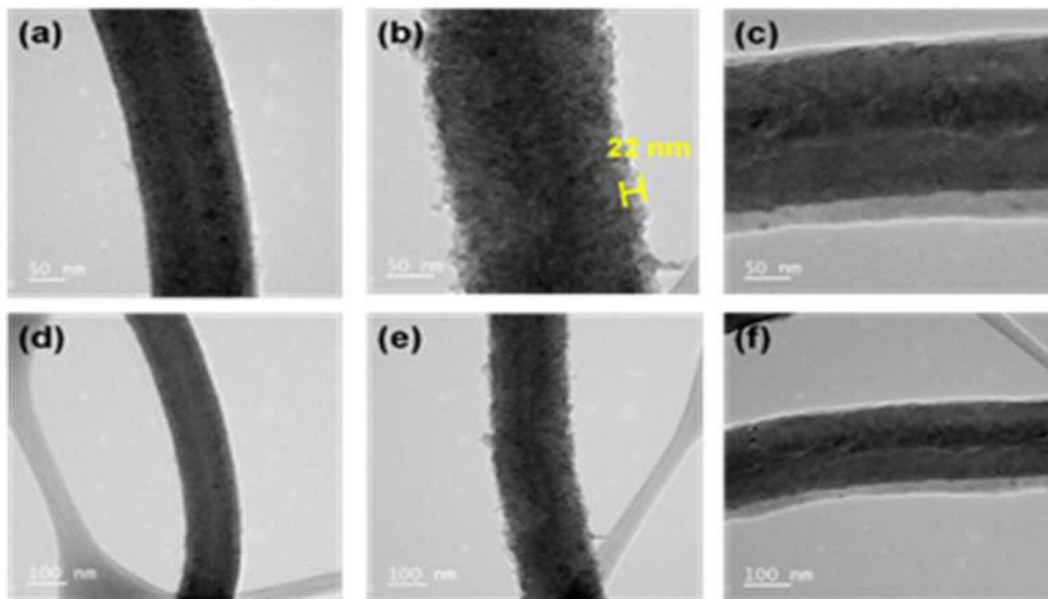
도면4



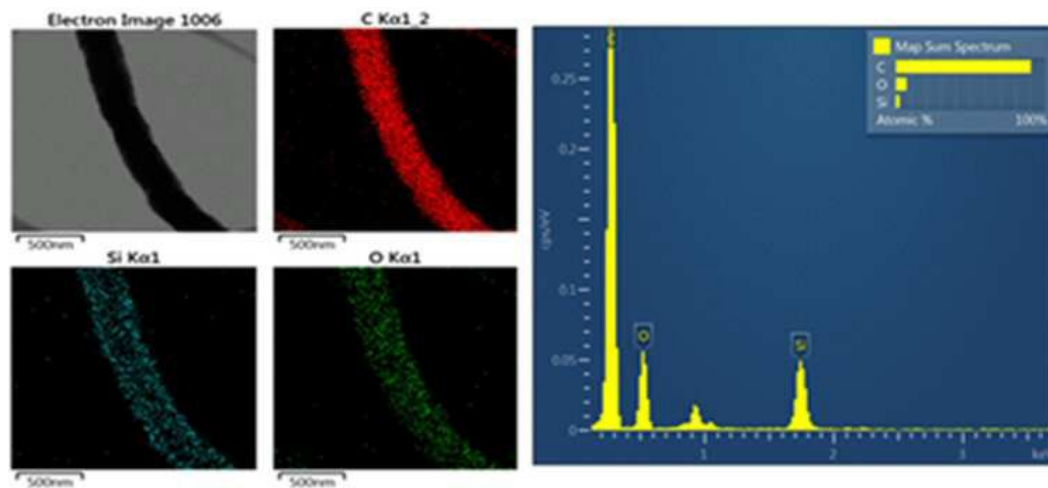
도면5



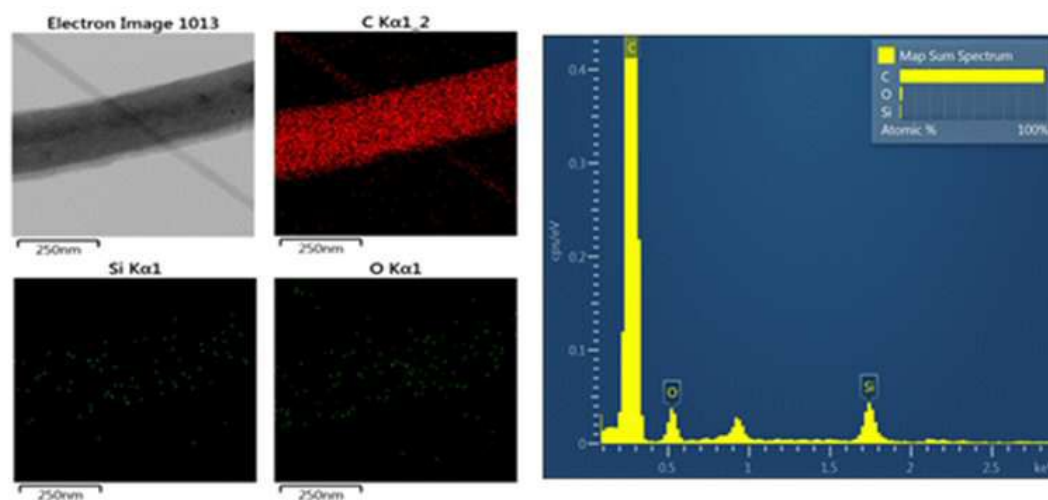
도면6



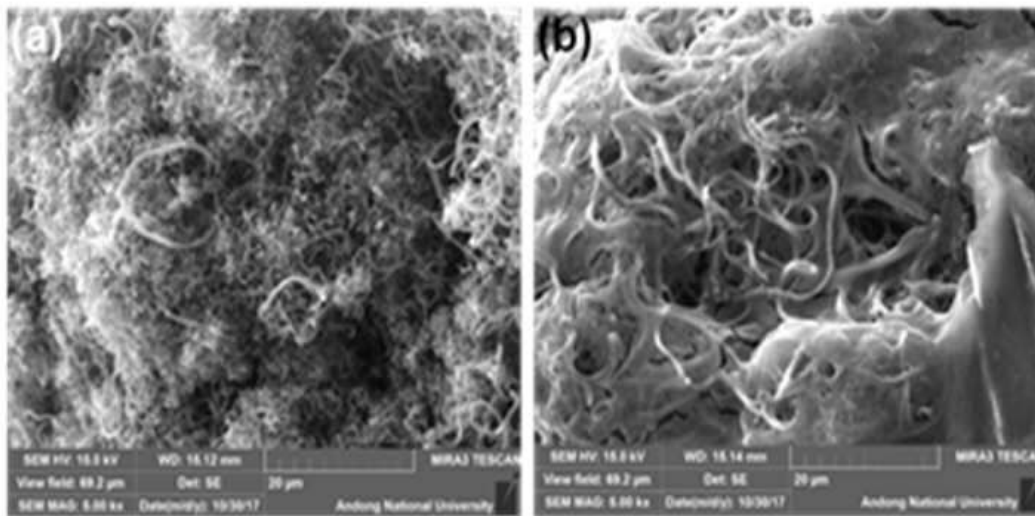
도면7



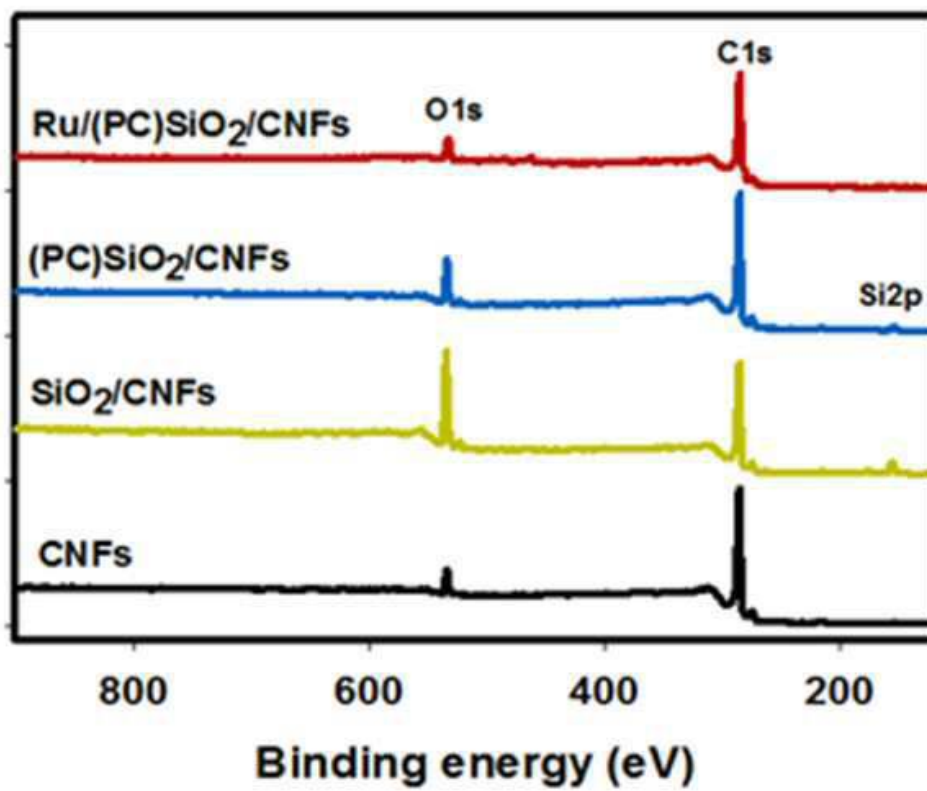
도면8



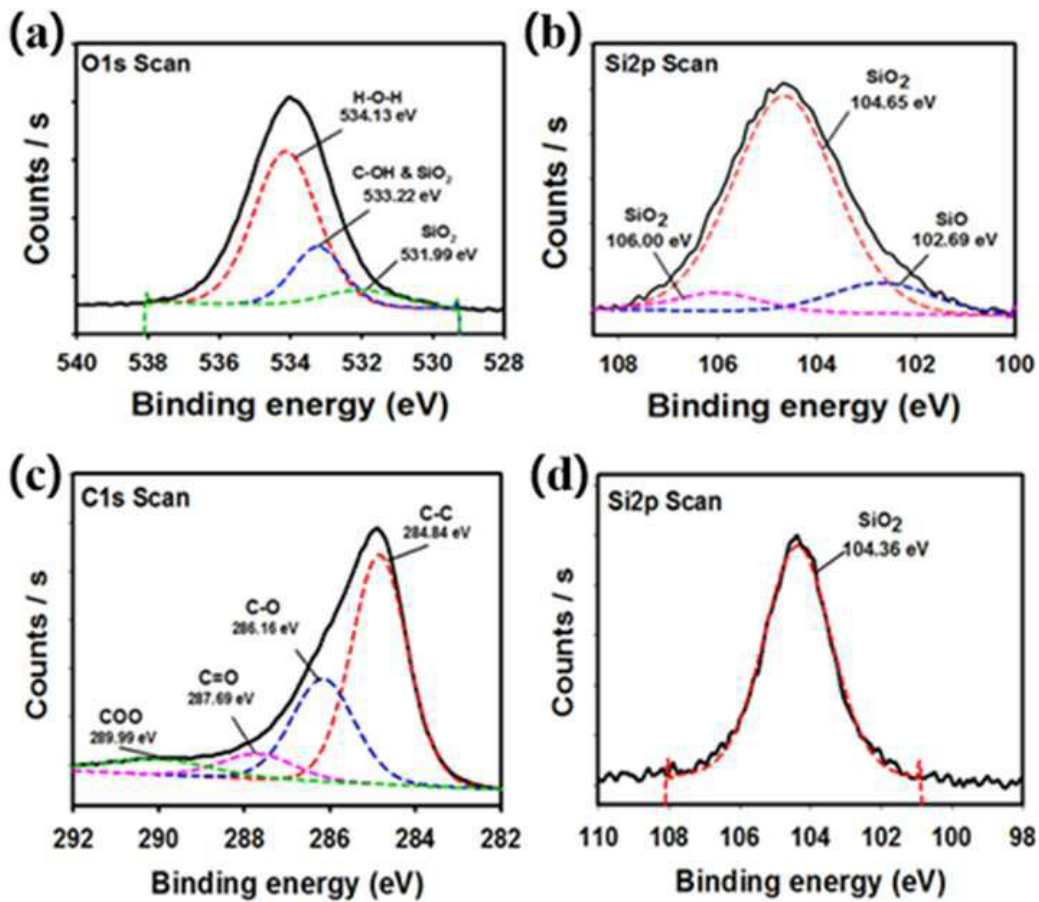
도면9



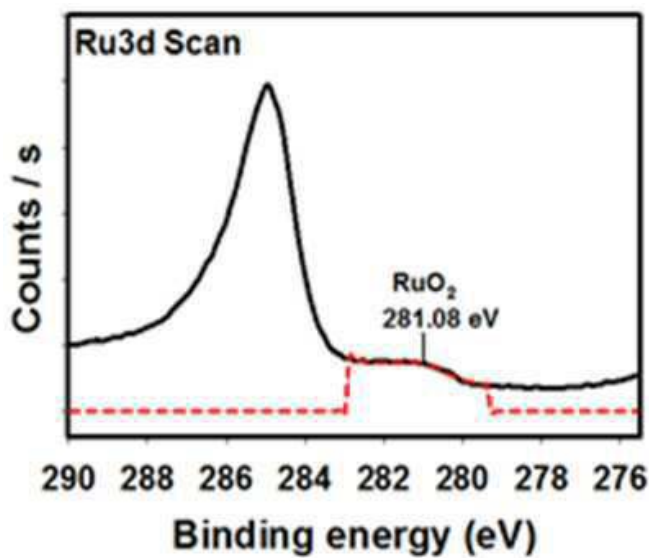
도면10



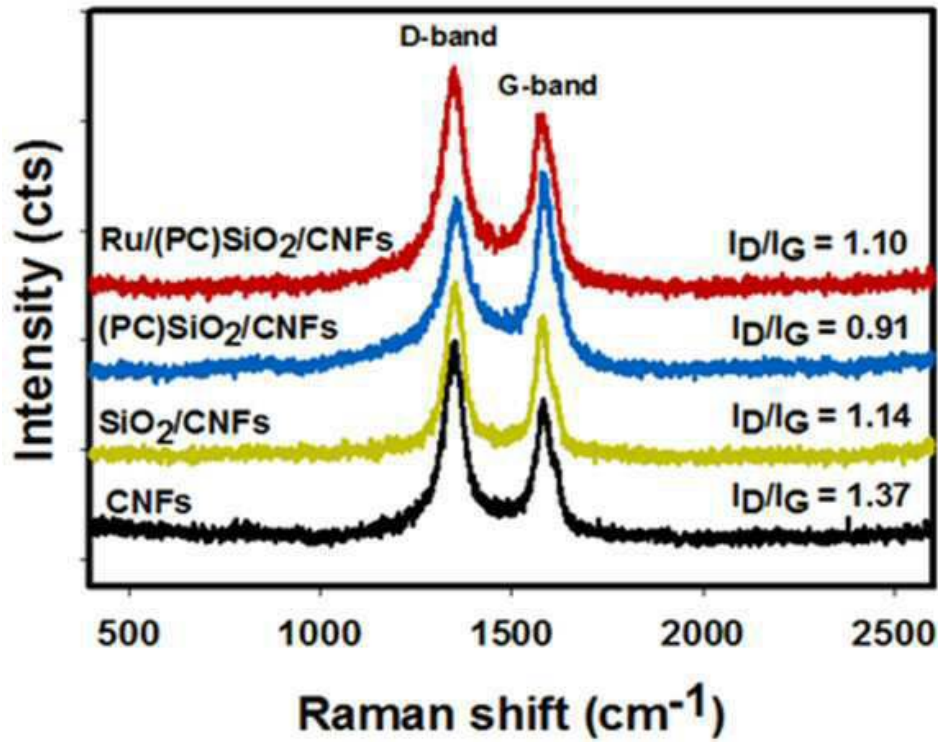
도면11



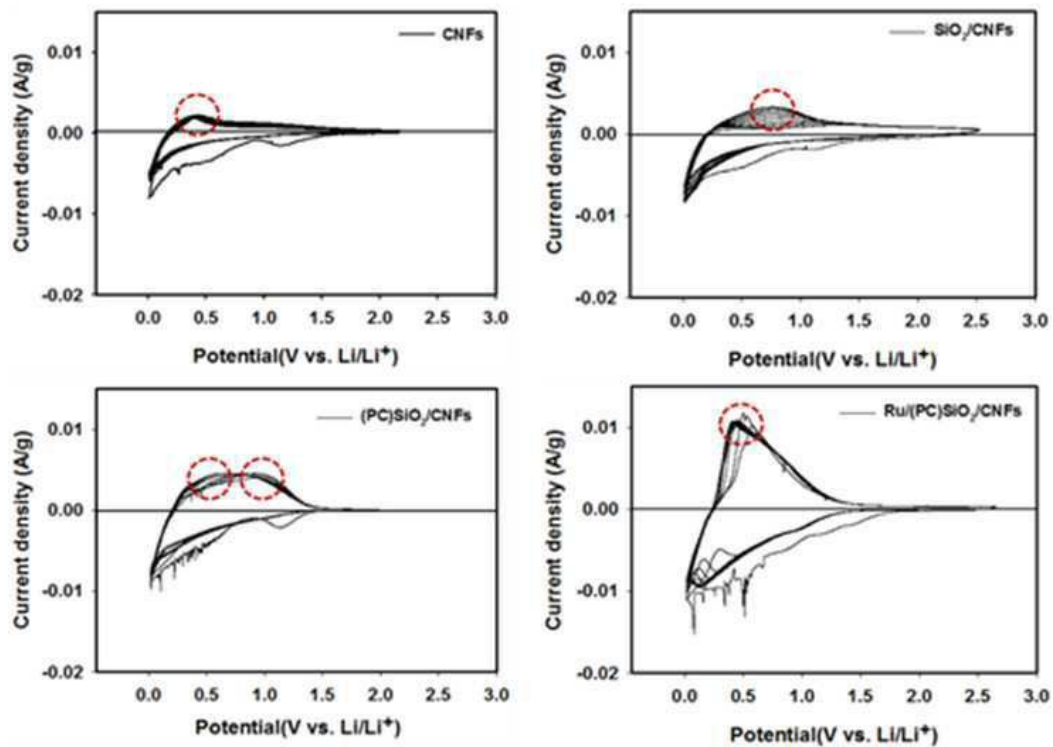
도면12



도면13



도면14



도면15

