



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130786
(43) 공개일자 2017년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
D01D 5/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0061428
(22) 출원일자 2016년05월19일
심사청구일자 2016년05월19일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
송실대학교산학협력단
서울특별시 동작구 상도로 369 (상도동)
(72) 발명자
박경원
서울특별시 송파구 송이로21길 32-21, 3동 302호
(가락동, 삼익빌라)
김시진
서울특별시 노원구 마들로 111, 29동 1002호 (월계동, 삼호아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

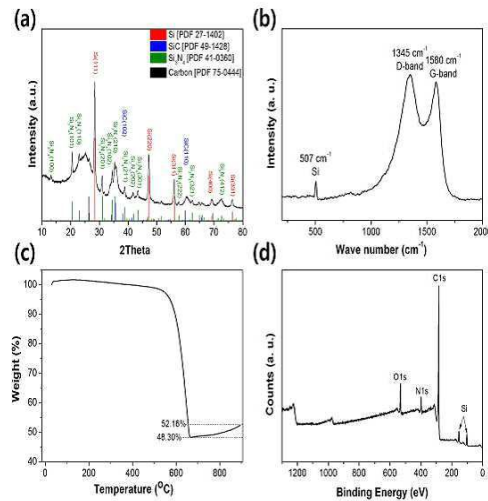
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 실리콘/실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드 코어-셸 복합체를 포함하는 탄소나노섬유 복합체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소나노섬유 복합체 제조방법에 관한 것으로서, 상기 복합체를 리튬이차전지의 음극활물질로 이용할 경우 합금화/탈합금화 반응이 진행되더라도, 활물질의 표면이 크게 바뀌지 않아 매우 안정적이고 리튬이차전지의 전극 성능을 개선할 수 있으며, 특히 2000회 사용 후 순환 당 용량 손실은 0.021%로서 우수한 순환안정성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01F 9/22 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

최희선

경기도 부천시 소사구 은성로67번길 12, 103동
 1204호 (소사본동, KCC스위첸)

(72) 발명자

김민철

서울특별시 동대문구 이문로34가길 9, 1층 (이문동)

이규호

경기도 안양시 만안구 양화로98번길 23 (박달동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201517221247

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 고신뢰성 전기화학 반응을 위한 Triple-junction 나노 전극 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 숭실대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 나노입자로 이루어진 코어층; 및

상기 코어층을 감싸도록 형성되며, 실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 셸층으로 이루어진 코어-셸 복합체가 탄소나노섬유에 분산되어 포함되는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 실리콘 나노입자는,

50 내지 300 nm의 평균직경을 가지는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 탄소나노섬유는,

200 내지 300 nm의 평균직경을 가지는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 3 중 어느 한 항에 따른 복합체를 음극활물질로 포함하는 리튬이차전지.

청구항 5

폴리아크릴로나이트릴과 N-디메틸포름아마이드(N-dimethylformamide)로 이루어진 전기방사 용액을 준비하는 단계(제1단계);

상기 준비된 전기방사 용액에 실리콘(Si) 나노입자를 첨가한 후 교반하여 혼합용액을 준비하는 단계(제2단계);

상기 준비된 혼합용액을 전기방사기에 연결하여 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 제작하는 단계(제3단계);

상기 제작된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 안정화 시키는 단계(제4단계); 및

상기 안정화된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 질소분위기에서 탄화시켜 Si 나노입자로 이루어진 코어층과 상기 코어층을 감싸도록 형성되며, 실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 셸층으로 이루어진 코어-셸 복합체가 분산된 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계(제5단계);를 포함하는, 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 전기방사용액은,

폴리아크릴로나이트릴과 N-디메틸포름아마이드(N-dimethylformamide)를 1 : 5 내지 15의 중량비로 혼합되어 이루어진 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 제2단계는,

상기 준비된 전기방사 용액에 실리콘(Si) 나노입자를 첨가한 후 1500 내지 2500 rpm 속도로 15 내지 45분 동안 교반하는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 제4단계는,

상기 제작된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 2 내지 4시간 동안 200 내지 300℃로 안정화하는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 제5단계는,

상기 안정화된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 질소분위기에서 2 내지 4℃/min의 가열속도로 2 내지 4시간 동안 1000 내지 1300℃에서 탄화시키는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘/실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드 코어-셸 복합체를 포함하는 탄소나노섬유 복합체 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기자동차, 에너지 저장장치, 및 전자기기에 대한 기술개발과 수요로 리튬이온전지(LIBs) 수요 또한 증가하고 있으며, 다양한 분야에 적용하기 위해서 다음과 같은 요구조건(높은 에너지 밀도, 높은 전력 밀도, 고율특성, 및 높은 안정성)이 필요로 한다. 특히 실리콘(Si) 기반의 물질은 LIBs 음극 활물질 중에서 4200 mAh/g 정도의 높은 용량과 낮은 작동전압(<0.5 V vs. Li/Li⁺)을 가지기 때문에 이상적인 후보군 중 하나로 각광받고 있다.

[0003] 그러나 충전동안 리튬과 합금화 반응을 일으키면서 전압이 낮아지고 동시에 매우 큰 부피팽창(최대 400%)을 동반하게 된다. 이러한 부피팽창은 입자 내에 균열이 발생하게 되고, 추가적인 합금화 반응이 지속되면서 전해질 분해에 의한 고체 전해질 계면상(solid electrolyte interphase; 이하 'SEI') 막이 표면에 새롭게 형성된다. 이는 전해질의 부반응으로 인해 지속적인 소모하게 되며 불균일하게 발생하게 된다.

[0004] 이는 입자 내부 어딘가에는 전해질에 접촉하지 못하기에 전기적으로 차단되는 부분이 생기게 되는데, 이렇게 고립된 입자는 전기화학적 반응에 참여하지 못하고 Si 기반 물질의 큰 용량손실로 나타난다. 또한 Si는 물질의 고유한 성질로써 낮은 전기적인 전도성과 느린 리튬이온의 확산속도를 단점으로 가지고 있다.

[0005] 따라서 Si 음극활물질의 균열을 방지하고, 전기화학적 성능을 향상시키기 위해 Si의 나노 입자화, 나노와이어, 금속과의 합금화, 나노튜브화, 다공성의 구조, 합금-탄소 복합체 및 그래핀 복합체 등과 같은 다양한 나노기술이 제시되고 있다.

[0006] 다양한 나노복합체 중에서 Si-탄소 복합체의 경우, 활물질 입자간의 전기적인 전도성을 증가 시킬 뿐 아니라 입자의 분쇄에 따른 용량손실을 억제시켜 줄 수 있으며, Si의 입자를 나노화 시킴으로써 기계적인 응력 발생을 완화시켜 안정적으로 충·방전을 할 수 있게 된다. 금속 Si을 임계 크기 이하로 미세화 하게 되면 리튬과 반응 시 기계적으로 파괴가 일어나지 않는다.

[0007] 따라서 전극의 높은 충·방전 효율 및 순환안정성을 제공할 수 있는 Si-탄소 복합체에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1348200호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 합금화/탈합금화 반응이 진행되더라도 활물질의 표면이 크게 바뀌지 않는 안정적인 실리콘/실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드 코어-셸 복합체를 포함하는 탄소나노섬유 복합체를 리튬이차전지의 음극활물질로 사용함으로써 전극의 높은 충·방전 효율 및 순환안정성을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실리콘 나노입자로 이루어진 코어층; 및 상기 코어층을 감싸도록 형성되며, 실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 셸층으로 이루어진 코어-셸 복합체가 탄소나노섬유에 분산되어 포함되는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체를 제공한다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 복합체를 음극활물질로 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 폴리아크릴로나이트릴과 N-디메틸포름아마이드(N-dimethylformamide)로 이루어진 전기방사 용액을 준비하는 단계(제1단계); 상기 준비된 전기방사 용액에 실리콘(Si) 나노입자를 첨가한 후 교반하여 혼합용액을 준비하는 단계(제2단계); 상기 준비된 혼합용액을 전기방사기에 연결하여 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 제작하는 단계(제3단계); 상기 제작된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 안정화 시키는 단계(제4단계); 및 상기 안정화된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 질소분위기에서 탄화시켜 Si 나노입자로 이루어진 코어층과 상기 코어층을 감싸도록 형성되며, 실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 셸층으로 이루어진 코어-셸 복합체가 분산된 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계(제5단계);를 포함하는, 탄소나노섬유 복합체 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 탄소나노섬유 복합체를 리튬이차전지의 음극활물질로 사용할 경우 높은 용량을 갖는 Si의 특성, 높은 안정성을 갖는 Si_3N_4 의 특성, 및 전기적인 전도성이 우수한 탄소나노섬유를 함께 사용함으로써 리튬이차전지의 전극 성능을 개선할 수 있으며, 특히 2000회 사용 후 순환 당 용량 손실은 0.021%로서 우수한 순환안정성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 탄소나노섬유 복합체의 와이드 스캔 XRD 패턴(a), 라만 스펙트럼(b), TGA 곡선(c), 및 와이드-스캔 XPS 스펙트럼(d)를 나타낸 도면이고,

도 2는 탄소나노섬유 복합체의 원시적 조건의 SEM 이미지와 TEM 이미지(a-e), 및 10 A/g의 전류밀도에서 1000회 사용 후 탄소나노섬유 복합체의 SEM 이미지와 TEM 이미지(f-i)를 나타낸 도면이며,

도 3은 50회(a), 100회(b), 500회(c), 및 1000회(d) 순환 후의 Ex-situ 방법을 통해 TEM을 비교한 도면이고,

도 4는 50회(a), 100회(b), 500회(c), 및 1000회(d) 순환 후의 암시야(dark-field) TEM 이미지 및 선의 윤곽 이미지를 나타낸 도면이며,

도 5는 50회(a), 100회(b), 500회(c), 및 1000회(d) 순환 후의 암시야(dark-field) TEM 이미지 및 원소 맵핑 이미지를 나타낸 도면이고,

도 6은 0.01 ~ 1.50 V 내의 0.2 mV/s 스캔속도 대 Li/Li^+ 의 CV 곡선(a), 0.1 A/g에서 50 A/g까지 다양한 전류밀도에서 단계적으로 증가된 방전속도에 따른 탄소나노섬유 복합체의 고속도 순환 성능의 비교(b), 2000회 사용 후 10 A/g의 전류밀도에서 탄소나노섬유 복합체의 충전/방전 용량(c), 10 A/g의 전류밀도에서 탄소나노섬유 복합체의 충전/방전 프로파일(d), 1000회 사용 후 10 A/g의 전류밀도에서 탄소나노섬유 복합체의 시간/ 전압-전류

선도(e), 및 100 kHz와 10 mHz 사이의 주파수 범위에서, 1.5 V에서 측정된 탄소나노섬유 복합체의 나이퀴스트 선도(f)를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0016] 본 발명의 발명자들은 코어층인 Si 나노입자 표면에 셀층으로 Si_3N_4 가 형성 되면서 표면 반응 시 Si_3N_4 는 리튬과 반응 시 전환반응이 일어나면서 높은 전도성을 갖는 Li_3N 을 형성할 수 있으며, 상기 Li_3N 을 통한 안정적인 피막층을 형성함으로써 리튬이차전지의 음극활물질로 이용할 경우 안정적이고 효율적으로 충·방전이 가능함을 밝혀 내어 본 발명을 완성하였다.
- [0017] 본 발명은 실리콘 나노입자로 이루어진 코어층; 및 상기 코어층을 감싸도록 형성되며, 실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 셀층으로 이루어진 코어-셀 복합체가 탄소나노섬유에 분산되어 포함되는 것을 특징으로 하는, 탄소나노섬유 복합체를 제공한다.
- [0018] 상기 실리콘 나노입자는, 50 내지 300 nm의 평균직경을 가질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 상기 탄소나노섬유는, 200 내지 300 nm의 평균직경을 가질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 복합체를 음극활물질로 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0021] 또한 본 발명은 폴리아크릴로나이트릴과 N-디메틸포름아마이드(N-dimethylformamide)로 이루어진 전기방사 용액을 준비하는 단계(제1단계); 상기 준비된 전기방사 용액에 실리콘(Si) 나노입자를 첨가한 후 교반하여 혼합용액을 준비하는 단계(제2단계); 상기 준비된 혼합용액을 전기방사기에 연결하여 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 제작하는 단계(제3단계); 상기 제작된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 안정화 시키는 단계(제4단계); 및 상기 안정화된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 질소분위기에서 탄화시켜 Si 나노입자로 이루어진 코어층과 상기 코어층을 감싸도록 형성되며, 실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 셀층으로 이루어진 코어-셀 복합체가 분산된 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계(제5단계);를 포함하는, 탄소나노섬유 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 전기방사용액은, 폴리아크릴로나이트릴과 N-디메틸포름아마이드(N-dimethylformamide)를 1 : 5 내지 15의 중량비로 혼합되어 이루어질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 제2단계는, 상기 준비된 전기방사 용액에 실리콘(Si) 나노입자를 첨가한 후 1500 내지 2500 rpm 속도로 15 내지 45분 동안 교반할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 제4단계는, 상기 제작된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 2 내지 4시간 동안 200 내지 300℃로 안정화할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 제5단계는, 상기 안정화된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 질소분위기에서 2 내지 4℃/min의 가열속도로 2 내지 4시간 동안 1000 내지 1300℃에서 탄화시킬 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0027] <실시예 1> 탄소나노섬유 복합체 합성
- [0028] 1. Si 나노입자의 합성
- [0029] 160 kW에서 작동되는 4 MHz RF 전력 공급 시스템(TRUMPF, 독일)에 연결된 유도 플라즈마 토치(CPRI RF Thermal Plasma System(160 kW), 한국)에 의해 발생된 RF 열 플라즈마 시스템을 이용하여 Si 나노입자의 합성을 수행하였다.
- [0030] 증발과정에서, 300 g/hr의 속도로 수냉식 분무기 프로브를 통해 플라즈마로 Si 분말을 공급하였으며, 아르곤 흐름(5 L/min)은 주입 프로브를 나오는 분말을 분사하는 데에 이용되었다.
- [0031] 아르곤(60 L/min)은 중앙 가스로 주입하고, 시스 가스는 80 L/min 이었다. 챔버 압력은 자동으로 조절되는 진공 펌프 시스템을 이용하여 66.7 kPa를 유지하여 100 nm의 평균 직경을 갖는 Si 나노입자를 합성하였다.

[0032] 2. 탄소나노섬유 복합체 합성

[0033] 폴리아크릴로나이트릴과 N-디메틸포름아마이드(N-dimethylformamide)로 이루어진 전기방사 용액은 4.0 g(10 중량%)의 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile; 이하 'PAN', 평균분자량 = 150000, 알드리치)을 40.0g의 N-디메틸포름아마이드(N-dimethylformamide; 이하 'DMF')에 1 : 10의 중량비로 혼합하여 준비하였다.

[0034] Si 나노입자들(1 g)을 준비된 전기방사 용액에 첨가한 후, 2000 rpm 속도로 고에너지 볼밀링기(high-energy ball milling machine)를 이용하여 30분 동안 교반하여 혼합용액을 준비하였다.

[0035] 니들과 콜렉터 사이의 거리는 20 cm로 유지하였고, 노즐에 인가되는 방사 전압이 20 kV인 전기방사기(Nano NC., 한국)를 이용하였으며, 직경 1.2 mm인 니들을 이용하여 유속은 1.0 mL/h로 유지하면서 전기방사를 수행하였다.

[0036] 전기방사를 통해 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 제작하였으며, 접지된 롤러를 이용하여 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 수집하였다.

[0037] Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 대기 중에서 3시간 동안 250℃로 안정화하였다.

[0038] 안정화된 Si 나노입자를 포함하는 폴리아크릴로나이트릴 나노섬유를 질소 분위기 하에서 3℃/min의 가열속도로 3시간 동안 1200℃에서 탄화하여 Si 나노입자로 이루어진 코어층과 상기 코어층을 감싸도록 형성되며, 실리콘 질화물 및 실리콘 카바이드(SiC)를 포함하는 셸층으로 이루어진 코어-셸 복합체가 분산된 탄소나노섬유 복합체를 제조하였다.

[0039] <제조예> 탄소나노섬유 복합체 섬유전극의 제작

[0040] 상기 실시예 1에 의해 제작된 탄소나노섬유 복합체를 핫프레싱을 통해서 3분 동안 120℃에서 2 Mpa/cm²의 프레스 게이지를 가하여 드라이 프레스 머신으로 얇은 페이퍼로 압착하여 탄소나노섬유 복합체 섬유전극을 제작하였다.

[0041] <실험예 1> XRD 패턴 분석

[0042] X선 회절분석(X-ray diffraction; 이하 'XRD')은 XRD(D2 PHASER, BRUKER)를 이용하여 분석하였다.

[0043] 도 1(a)는 질소분위기에서 1200℃로 열처리 후 측정된 탄소나노섬유 복합체의 XRD 패턴이다.

[0044] XRD 패턴을 통해서 다양한 상이 섞여 있는 것을 확인할 수 있다. 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1° 및 76.4° 피크에 대응하는 Si의 (111), (220), (311), (400) 및 (331) 면을 각각 보여준다.

[0045] 또한 전체적인 영역에 걸쳐서 나타나는 피크들은 Si₃N₄를 나타낸 것으로써 13.2°, 20.6°, 22.9°, 31.0°, 34.5°, 35.3°, 38.9°, 41.8°, 43.5°, 57.7°, 62.5° 및 72.7° 에서 대응하는 (100), (101), (110), (201), (102), (210), (211), (202), (301), (222), (321) 및 (412) 면을 나타내었다. 또한, 적은 양의 매우 약한 피크이지만 35.6°, 38.1°, 및 59.9° 에서 SiC도 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0046] 또한 상기 실시예 1에 의해 제작된 탄소나노섬유 복합체는 2θ = 25° 부근에서의 강한 회절 피크와 2θ = 43° 에서의 미약한 피크를 나타내었고, 이는 각각 결정성이 부족한 탄소나노섬유의 (002)와 (100) 면에 해당함을 알 수 있다. 탄소나노섬유의 (100) 면의 경우 Si₃N₄의 (301)면과 겹쳐있어 미약하게 주변부가 상승한 비결정질의 탄소피크만을 확인할 수 있다.

[0047] 또한 상기 제조예에 의해 제작된 탄소나노섬유 복합체의 라만 스펙트럼을 도 1(b)에서 나타내었다. ~507 cm⁻¹ 영역에서 매우 선명한 피크가 나타나게 되는데 이는 Si-Si 결합을 갖는 Si의 피크를 확인할 수 있다. 또한 ~1345 cm⁻¹ 와 ~1580 cm⁻¹ 영역에서 2개의 피크가 나타나며, 이는 각각 무정형 탄소구조(Disorder D peak, A1g)와 흑연결정구조(Graphite G peak, E2g)를 나타내었다.

[0048] <실험예 2> 열중량 분석

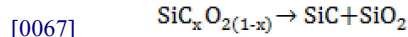
[0049] 열중량 분석(thermogravimetric analysis; 이하 'TGA')은 TGA(STA8000, PerkinElmer)를 이용하여 분석하였다.

[0050] 도 1(c)를 참조하면, 열처리하는 동안 전기 방사로 합성된 탄소나노섬유 복합체의 특성을 이해하기 위해서 공기 분위기에서 25 ~ 900℃까지 열적 특성을 평가하였다. 시료의 열적 특성은 탄소나노섬유에 의존하여 평가가 진행 되었으며, 550℃ 부근까지 큰 용량 변화 없이 안정화를 유지하였다.

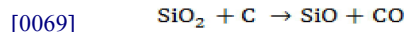
- [0051] 탄소나노섬유를 만들기 전에 250℃에서 3시간 동안 공기조건에서 반응을 하면서 안정화 단계를 거치게 되었다. 557℃ 이상에서는 안정화된 고리구조가 산소와 만나 분해되기 시작하면서 질량의 감소가 급격히 일어나기 시작하였다. 열분해가 완료된 시점(~673℃)에서 분해된 탄소를 제외한 Si, SiC 및 Si₃N₄의 함량은 약 48.30 중량%로 나타내었다.
- [0052] 이후 900℃까지 온도를 증가시키게 되면 탄소나노섬유의 표면에 존재하고 있는 Si가 SiO₂로 산화되면서 점차 무게가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0053] <실험예 3> X선 광전자분광분석
- [0054] X선 광전자분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy; 이하 'XPS')은 XPS(K-Alpha, Thermo U.K.)를 이용하여 탄소나노섬유 복합체의 표면 분석을 수행하였으며, 이를 도 1(d)에 나타내었다. 탄소나노섬유 복합체는 Si, C, O, 및 N 원자가 확인되었다. 탄소나노섬유 복합체 표면에서의 Si:C:N:O의 중량% 비율은 8.03:79.63:5.59:6.75로 나타내었다.
- [0055] 앞서 분석한 TGA 및 XRD를 XPS와 비교하여, 상대적으로 Si의 비율이 적게 나오게 된 것을 알 수 있다. 이는 탄소나노섬유 복합체의 표면에는 비교적 적은 양의 Si 원자가 존재하고 있음을 간접적으로 확인할 수 있다.
- [0056] <실험예 4> 탄소나노섬유 복합체의 표면 특성 분석
- [0057] 앞서 실시예 1에 의해 제작된 탄소나노섬유 복합체의 표면 특성을 분석하기 위하여, 주사전자현미경 분석(Scanning Electron Microscope; 이하 'SEM')은 SEM(JEOL-7800F, JEOL Ltd.)을 이용하였고, 투과전자현미경 분석(Transmission Electron Microscope; 이하 'TEM')은 TEM(JEM-ARM 200F, JEOL)을 이용하였으며, 고분해능 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscopy; 이하 'HRTEM')은 HRTEM(JEM-ARM 200F, JEOL)을 이용하였다.
- [0058] 도 2 (a), 및 도 2(b)를 참조하면, 전기방사를 통해 제작된 탄소나노섬유 복합체의 SEM 이미지를 나타낸 것으로서, 표면이 고르지 않고, 작은 크기의 돌기들이 확인되었는 바, 이는 폴리아크릴로나이트릴로 제작된 탄소나노섬유 주위에 Si 나노입자가 분산되어있는 것을 확인할 수 있다. 탄소나노섬유의 평균직경은 255 ± 40 nm 으로 측정되었으며, 또한 탄소나노섬유의 형태는 상호 결합된 표면 형태를 나타내었다.
- [0059] 도 2(c), 및 도 2(d)를 참조하면, TEM 이미지를 통해 탄소나노섬유 복합체를 관찰하면, Si 기반 물질들은 탄소나노섬유의 내부에 존재하고, 구형의 입자들은 내부에 빈 공간이 있는 것처럼 관찰되었다.
- [0060] 도 2(e)를 참조하면, 탄소나노섬유 복합체를 HRTEM을 관찰하면, 대비도(contrast)가 진한부분에서는 SiC(102)면과 Si₃N₄(210)면의 결정격자를 확인하였으며, 밝은 부분에서는 Si(111)면의 결정격자가 확인되었다. 이를 통하여 탄소나노섬유 복합체는 Si₃N₄와 소량의 SiC를 셀층을 형성하며, 코어층에는 Si이 존재하는 코어-셀 복합체 형태의 구조로 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0061] 도 2(f) 내지 도 2(j)는 10 A/g의 전류밀도에서 1000회 충·방전 후에 엑스-시츄(Ex-situ) 방법을 통해서 SEM과 TEM 분석을 나타낸 것이다.
- [0062] SEM 이미지의 경우, 도 2(a), 및 도 2(b)에 비해서 표면에 존재하는 입자의 크기가 커지고 매끄럽지 않게 변한 모습을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 2(h) 내지 도 2(j)를 참조하면, TEM 이미지를 분석한 것으로서, 앞서 측정한 순수한 시료와 비교하였을 때 구조가 붕괴되지 않고, 유사한 모양을 확인할 수 있다. 이는 높은 전류밀도에서 충·방전이 진행하더라도, 구조자체의 붕괴가 일어나지 않고, Si 기반 물질들이 탄소나노섬유 내부에서 안정적으로 합금화 반응 중에 부피팽창이 되었다가, 탈합금화 반응 시에도 크게 무리 없이 순환이 계속해서 된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0064] 도 3은 50회(a), 100회(b), 500회(c), 및 1000회(d) 순환 후의 Ex-situ 방법을 통해 TEM을 비교한 도면이고, 도 4는 50회(a), 100회(b), 500회(c), 및 1000회(d) 순환 후의 암시야(dark-field) TEM 이미지 및 선의 윤곽 이미지를 나타낸 도면이며, 또한 도 5는 50회(a), 100회(b), 500회(c), 및 1000회(d) 순환 후의 암시야(dark-field) TEM 이미지 및 원소 맵핑 이미지를 나타낸 것으로서, 탄소나노섬유 복합체의 구조적인 특성을 확인하였다.
- [0065] 구조적인 분석법들을 통해서 탄소나노섬유 복합체는 다음과 같은 반응식에 의해서 합성이 되었다. 탄소나노섬

유 주위에 존재하는 Si 나노입자는 1000℃ 이상에서 SiC와 SiO₂로 분해되게 되었고 (화학식 1), 분해된 SiO₂는 다시 주위에 결정화된 탄소와 만나 SiO와 CO를 합성을 하게 된다 (화학식 2). 합성된 SiO는 1200℃ 에서 N₂와 반응을 하게 됨에 따라서 Si₃N₄가 형성되었다 (화학식 3).

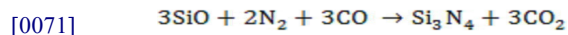
[0066] [화학식 1]



[0068] [화학식 2]



[0070] [화학식 3]



[0072] 반응은 주위의 탄소를 가진 상태로 이루어 져야 하기 때문에 탄소나노섬유의 내부에 존재하는 Si 나노입자들 중 에서 표면의 탄소와 닿아있는 Si의 표면에서 반응이 이루어 졌기 때문에 TEM 결과와 같이 Si 나노입자의 쉘 부분에는 Si₃N₄가 더 많이 존재하고, 순수한 Si 나노입자가 검출될 수 있었다.

[0073] <실험예 5> 탄소나노섬유 복합체 전극의 특성 분석

[0074] 리튬 코인 셀(size 2032, Hohsen Corporation)을 조립하여 탄소나노섬유 복합체 전극 특성을 분석하였다.

[0075] 상기 제조예에 따라 제작된 탄소나노섬유 복합체 전극을 작업전극으로 이용하였고, 상대전극으로서 리튬 호일 (FMC Corporation)을 이용하여 전극 특성을 평가하였다.

[0076] 진공 오븐에서 70℃로 1.32 cm² 면적을 갖는 전극들을 건조하였다. 아르곤이 채워져있는 글로브 박스(< 5 ppm, H₂O 및 O₂)에서 리튬 코인 셀을 조립하였다.

[0077] 상기 작업전극 및 상대전극들은 다공성 폴리프로필렌 멤브레인(Celgard 2400) 및 에틸렌 칼보네이트(ethylene carbonate)와 디메틸 칼보네이트가 1 : 1로 혼합된 용매 혼합물(Soulbrain Co., Ltd.)에 1.1 M 육불화인산리튬 (LiPF₆)을 포함하는 전해질 용액에 의해 분리되었다.

[0078] 리튬 코인 셀로 조립한 후에, 복수 채널 전지 측정기(WBCS300L, Wonatech Co.)로 충전-방전 순환을 수행하였다.

[0079] 25℃의 일정한 온도에서, 충전(정전류 및 정전압 모드)/방전(정전류 모드) 반 순환 사이에 15분의 휴지기를 갖 는 0.01 V 내지 1.50 V 대 Li/Li⁺ 사이의 다양한 전류에서 셀들을 순환시켰다.

[0080] 다양한 전류밀도(0.1 A/g, 0.2 A/g, 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g, 및 20 A/g)에서 10회 순환 후에 10 A/g의 전류밀도에서 2000회 순환하는 동안 탄소나노섬유 복합체 전극을 테스트하였고, 고속 테스트로부터 어떻게 전극들이 회복되는지 평가하기 위해 0.1 A/g 전류밀도에서 최종 10회 순환을 수행하였다.

[0081] 순환전압전류법(cyclic voltammetry; 이하 'CV')은 정전류기(potentiostat, Eco Chemie, AUTOLAB)를 이용하여 0.01 V 내지 1.50 V 내의 0.2 mV/s 스캔속도 대 Li/Li⁺에서 전극의 CV 곡선을 얻었다.

[0082] 전기화학임피던스분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 EIS(AUTOLAB electrochemical workstation)로 100 kHz에서 0.01 Hz의 진동수 범위와 5 mV 진폭의 교류 전원을 적용하여 수행하였다.

[0083] 임피던스 분광법을 수행하기 전에, 1.5 V까지 충전함으로써 셀을 활성화시켰다.

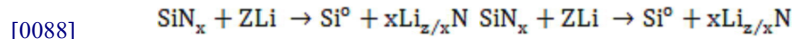
[0084] 도 6(a)를 참조하면, 탄소나노섬유 복합체의 순환전압주사법(CV)의 결과를 나타낸 것으로서, 순환전압주사법은 조립한 리튬이온 코인셀(CR2032 type)을 가지고 0.01 V 내지 1.50 V 대 Li/Li⁺ 범위에서 스캔속도 0.2 mV/s의 속도로 테스트하였다.

[0085] 첫번째 순환에서 방전시(lithiation) 1.1 V 부근의 피크는 SiN_x가 Li과 만나서 컨버전 반응이 발생하는 것을 나타내며 (화학식 4), 0.7 V 부근에서 나타나는 피크는 전해액과 전극이 반응하여 SEI 막의 형성을 나타내는 피크이며, 0.3 V 내지 0.5 V 사이에서의 피크는 리튬이온이 Si에 삽입이 됨에 따라서 일어나는 합금화 반응(Li₇Si₂)

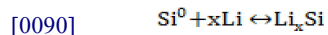
에 대한 결과이며, 0.1 V 내지 0.3 V 사이의 피크들은 추가적인 합금화($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 및 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)가 일어나는 과정이다 (화학식 5).

[0086] 환원반응에 의해 합금화를 이루었던 Si과 리튬이 탈합금반응이 일어나는 피크는 0.35 V와 0.50 V에서 확인할 수 있다. 첫번째 순환에서의 반응을 제외하고, 이후 순환에서는 안정적인 순환전류곡선을 보이게 되었으며, 10회 순환까지 모양의 변화가 없이 합금화와 탈합금화가 진행됨을 확인할 수 있다.

[0087] [화학식 4]



[0089] [화학식 5]



[0091] 탄소나노섬유 복합체는 Si와 Si_3N_4 로 구성이 되어 있는 복합체로써, 상기 화학식 1과 화학식 2가 동시에 일어나게 되는 것을 확인할 수 있다. Li-N 복합체는 나노물질의 내부에 생성이 됨으로써, 높은 이온전도도를 바탕으로 Si 합금화 반응이 일어날 때 완충역할을 할 수 있으며, 이로써 첫번째 순환에서 발생한 Li-N 복합체는 안정적으로 충·방전을 진행할 수 있는 역할을 해줄 수 있음을 확인하였다.

[0092] 도 6(b)를 참조하면, 고율특성 평가(0.1 - 50 A/g)를 진행한 결과를 나타낸 것으로서, 탄소나노섬유 복합체의 방전용량은 0.1 A/g, 0.2 A/g, 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g, 20 A/g, 50 A/g, 및 0.1 A/g의 전류밀도에서 2100 mAh/g, 2003 mAh/g, 1700 mAh/g, 1390 mAh/g, 1175 mAh/g, 872 mAh/g, 675 mAh/g, 545 mAh/g, 416 mAh/g 및 2089 mAh/g 로 각각 나타났다.

[0093] 50 A/g의 고 전류밀도에서 다시 0.1 A/g의 저 전류밀도로 평가 시, 용량의 변화가 거의 없는 우수한 용량회복을 보이는 것을 확인하였다. 2번째 순환의 방전용량 대비 11회, 21회, 31회, 41회, 51회, 61회, 71회, 81회, 및 91회 순환의 용량회복율은 95.38%, 80.95%, 66.19%, 55.95%, 41.52%, 32.14%, 25.95%, 19.81% 및 99.47%로 나타났으며, 고 전류밀도에서도 쿨롱효율(CE)은 98% 이상 나타내었다.

[0094] 도 6(c), 및 도 6(d)를 참조하면, 탄소나노섬유 복합체 전극의 순환 특성과 용량-전압 평가곡선을 나타낸 것으로서, 전류밀도는 10 A/g로 전압범위 0.01 V에서 1.50 V 사이에서 2000회 사용하는 동안 충전(CC/CV mode)과 방전(CC mode)을 진행하였다.

[0095] 탄소나노섬유 복합체 전극의 첫번째 방전 용량(효율)은 613 mAh/g (CE: 61.35%)로 나타내었고, 가역적인 용량은 25회 순환 후에 665 mAh/g(CE: 99.42%)로 나타나게 되었다. 초기용량보다 일정 순환 후에 용량이 증가된 것은 컨버전 반응이 발생할 경우 초기 용량 증가가 발생할 수 있으며, 고 전류밀도에서 충·방전시 전극의 내부까지 리튬이온이 이동이 원활하지 못하기 때문에 용량이 일부는 증가할 수 있다.

[0096] 100회, 200회, 500회, 1000회, 및 2000회 순환에서의 방전용량(효율)은 각각 661 mAh/g(CE: 99.36%), 653 mAh/g(CE: 99.91%), 629 mAh/g(CE: 99.92%), 536 mAh/g(CE: 99.90%) 및 369 mAh/g (CE: 99.80%)을 나타내었다.

[0097] 탄소나노섬유 복합체 전극의 25회 순환 대비 용량 유지율은 100회, 200회, 500회, 1000회, 및 2000회 순환에서 99.84%, 98.19%, 94.59%, 80.60% 및 55.49%로 나타내었다. 초기 순환을 제외하고는 99.80% 이상을 보였으며, 2000회 순환까지 순환 당 용량 손실은 0.021%로 매우 적게 나타남을 확인하였다.

[0098] 도 6(e)를 참조하면, 10 A/g의 전류밀도로 충·방전을 진행하여, 1000회 순환 이후의 시간/ 전압-전류 그래프를 나타낸 것으로서, 900초의 휴식 후 210초(≒17.1 C-rate)로 충전이 이루어지고, 다시 900초의 휴식 후 132초(≒27.3 C-rate)동안 방전이 이루어지게 됨을 확인할 수 있다.

[0099] 이를 통하여 10 A/g의 전류밀도는 ≒27 C-rate의 높은 전류 값으로 방전되었음을 의미하며, 안정적으로 순환 성능을 구현하고 있음을 확인할 수 있으며, 추가적으로 고 전류밀도(20, 40, 및 80 A/g)에서의 200회 순환하는 동안 충·방전 평가를 통해서 전극을 평가한 결과는 도 5(a) 내지 도 5(f)에서 확인할 수 있다.

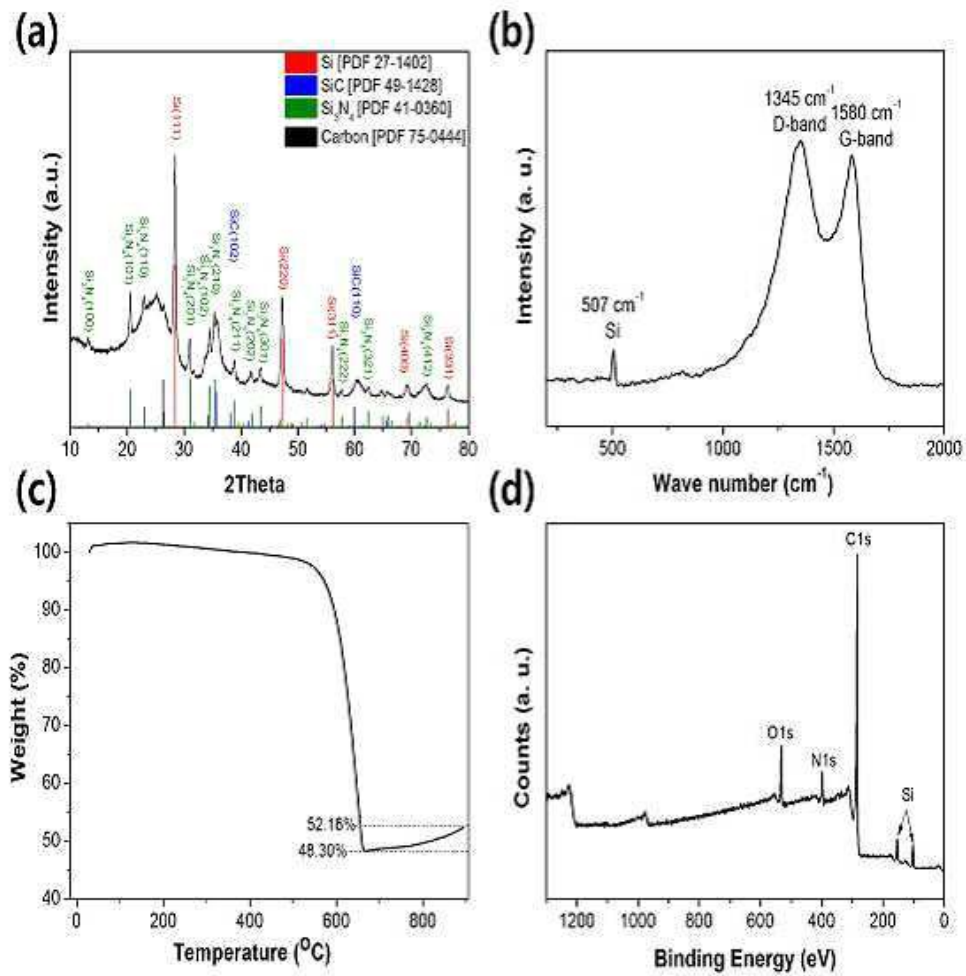
[0100] 첫번째 방전용량은 각 전류밀도에서 392, 384 및 145 mAh/g로 나타났으며, 가역적인 용량은 38, 44, 53 순환에서 나타났으며, 방전용량은 553 mAh/g(CE: 98.72%), 420 mAh/g(CE: 97.49%) 및 374 mAh/g(CE: 97.62%)로 확인되었다. 초기 50회 순환을 진행하는 동안 용량이 증가하게 되지만, 20 A/g의 높은 전류밀도에서도 큰 용량변화

없이 충·방전이 진행됨을 확인 할 수 있었다.

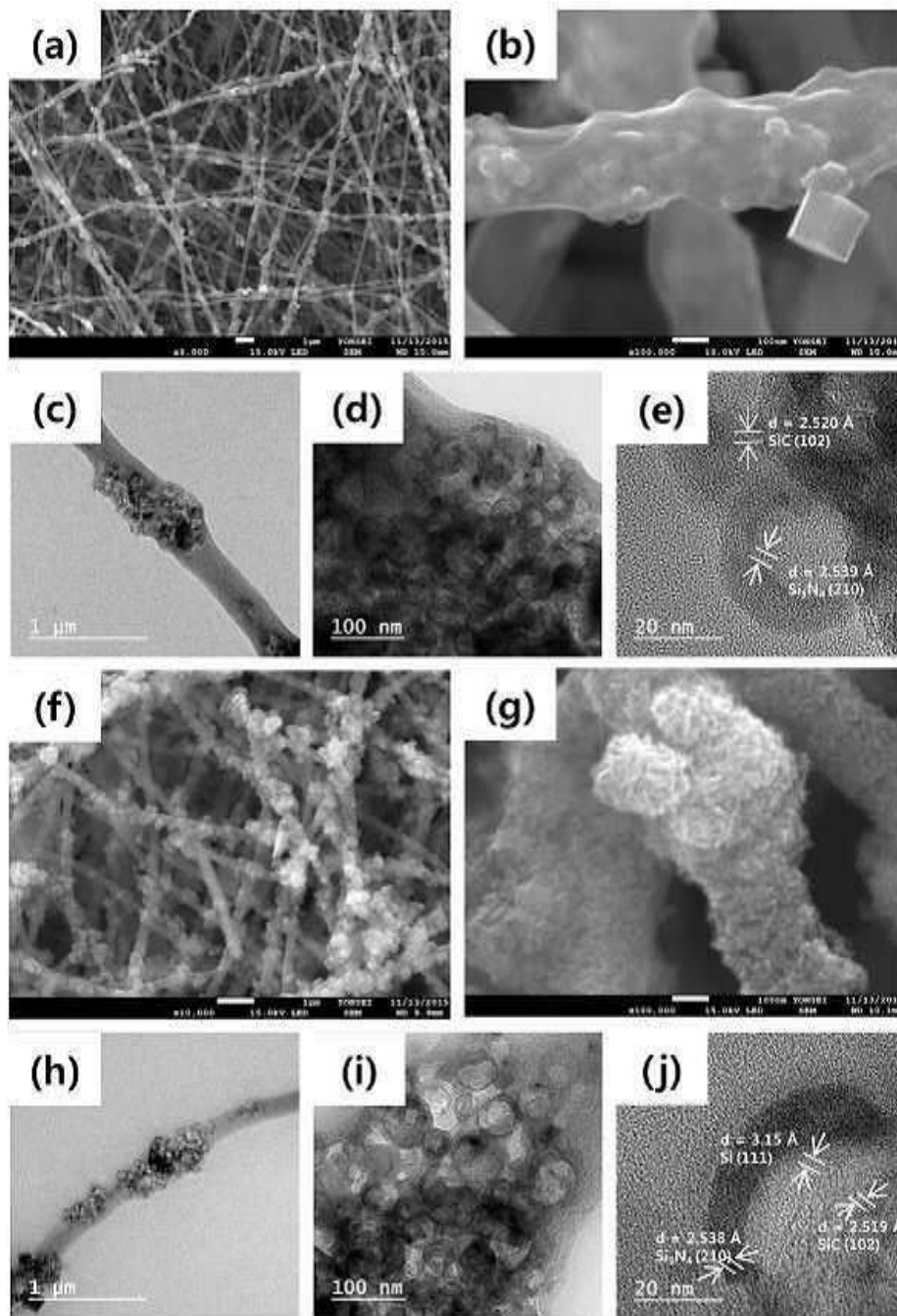
- [0101] 도 6(f)를 참조하면, 탄소나노섬유 복합체 전극의 나이퀴스트 선도를 나타낸 것이다. 임피던스 스펙트럼은 전지의 내부에 존재하는 두 개의 전극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학반응을 등가 전기 회로의 형태로 모형화하여 해석하는 방법이다. 교류 임피던스 분석은 전지에서 시간에 따라 주기적으로 방향이 변하게 되는 교류 전압을 인가할 때 전류의 응답 특성을 분석하여 저항(resistance)을 측정할 수 있다.
- [0102] 이러한 임피던스는 실수부와 허수부로 나눌 수 있는데, 실수부분이 저항을 나타낸다. 이러한 저항은 외부의 전해질 저항(R_s), 전극물질 계면에서의 Li 이온 산화 환원반응을 나타내는 전하전달 저항(R_{ct})으로 구분할 수 있다. 탄소나노섬유 복합체 전극의 100회, 200회, 400회, 600회, 800회 및 1000회 순환 후 $R_s(R_{ct})$ 는 2.3(15.99), 2.57(22.13), 3.57(31.32), 3.73(33.25), 4.12(36.45) 및 5.08(40.16) Ω 으로 각각 나타내었다.
- [0103] 1000회 순환 후까지 R_s 와 R_{ct} 는 약간씩 증가하지만, 매우 작은 저항을 나타내고 있으며, 이는 탄소나노섬유 복합체 전극이 매우 안정하고, 합금화/탈합금화 반응이 진행되더라도, 활물질의 표면이 크게 바뀌지 않는다는 것을 의미한다.
- [0104] 이는 앞서 SEM과 TEM을 통해서 살펴본 것과 같이 충·방전 전후에 구조적인 변화가 거의 없이 안정적으로 충·방전이 되는 것을 재차 확인할 수 있다.
- [0105] 위에서 살펴본 결과와 같이 탄소나노섬유 복합체 전극은 고 전류밀도에서 2000회 순환 후 충·방전 평가를 통해서 안정적인 충·방전을 구현하였다.
- [0106] 안정성을 구현할 수 있는 이유로는 첫째, 고온에서 가열한 탄소나노섬유는 훌륭한 전기적전도도와 이온 전도도를 가질 수 있었다. 둘째, 나노 결정화된 Si은 가역적인 용량을 구현할 수 있었으며, Si의 입자가 작아짐에 따라서 표면에 크랙이 생기는 것을 억제하고, 이에 따라 순환이 진행되더라도 안정적인 용량 구현이 가능하였다. 셋째, 탄소나노섬유 내에 존재하는 Si_3N_4 는 충/방전이 진행됨에 따라서 높은 이온전도도를 갖는 Li_3N 을 형성하게 되며, 형성된 Li_3N 매트릭스의 경우 Si의 부피팽창을 억제 하고, 활물질의 전기화학적 반응이 잘 일어 날 수 있도록 도와주는 역할을 수행하였다. 이러한 이유들로 높은 전류 값에서 안정적인 충·방전이 가능하였다.
- [0107] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

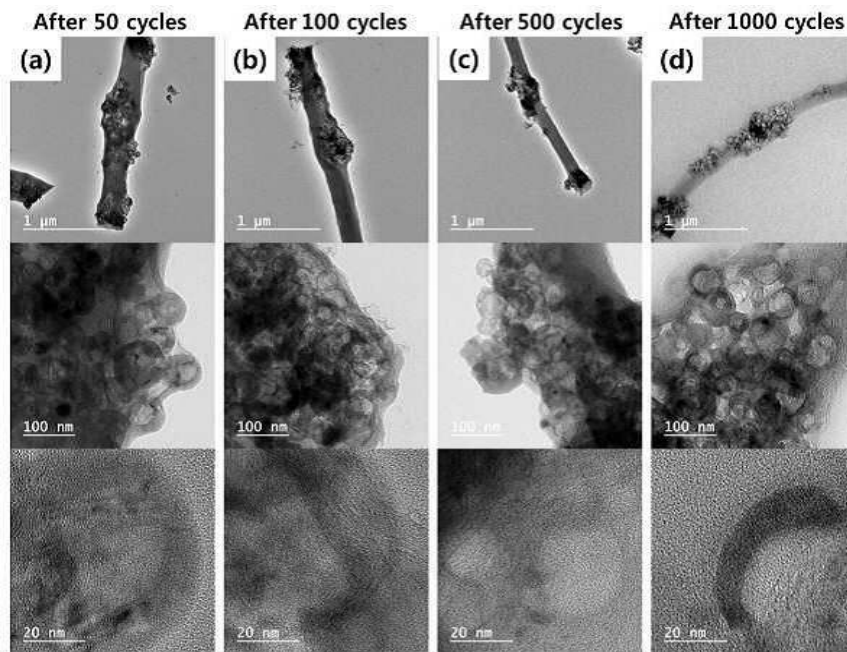
도면1



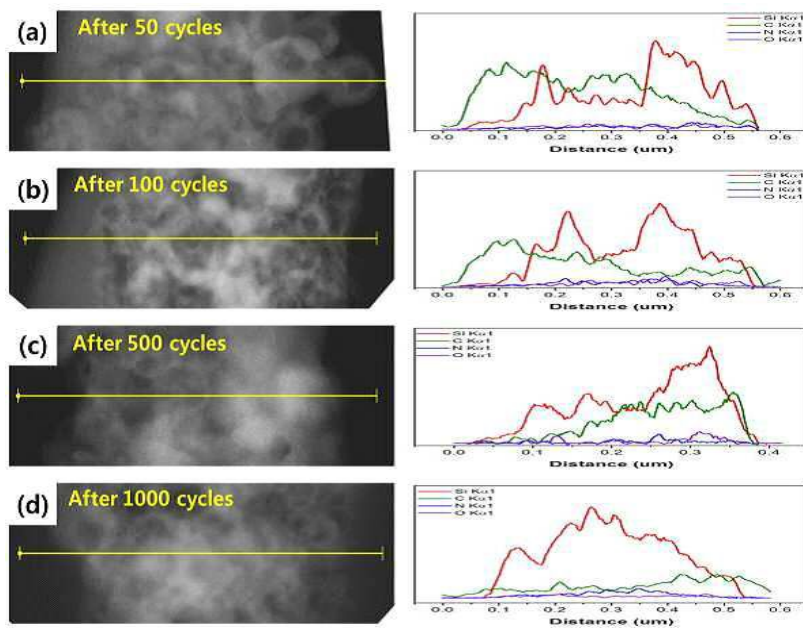
도면2



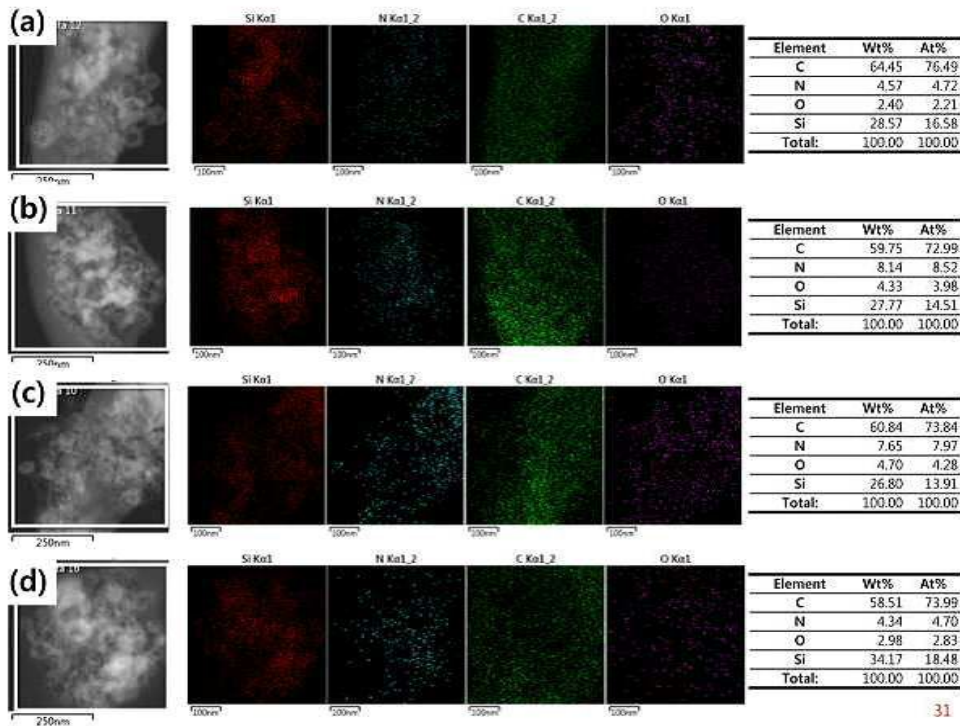
도면3



도면4



도면5



31

도면6

