

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0018569 (43) 공개일자 2014년02월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B82B 1/00</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C01B 31/02</i> (2006.01) <i>H01M 10/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0084846 (22) 출원일자 2012년08월02일 심사청구일자 2012년08월02일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 대전 유성구 대덕대로 617, 102동 301호 (도룡동, 로텐하우스아파트) 이슬이 인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트) (74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 18 항

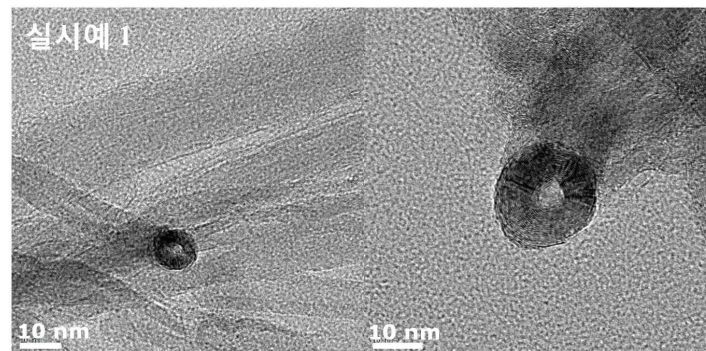
(54) 발명의 명칭 이차전지 음극재용 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이차전지 음극재용 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이차전지의 음극재로서 상업적으로 쉽게 이용할 수 있는 탄소소재와 고용량 대체소재로서 최근 크게 각광받고 있는 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 주석(Sn), 비스무트(Bi) 및 안티몬(Sb) 등과 같이 리튬이온과 합금을 이룰 수 있는 고용량 금속 소재의 복합화를 통해 고용량 및 우수한 사이클 특성을 지니는 새로운 개념의 리튬이차전지 음극재용 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체는 고 금속 분산율 및 담지량, 그리고 기존의 탄소나노튜브보다 대폭 향상된 에너지용량을 나타내며, 기존의 합금소재보다 우수한 사이클 특성 및 기계적 특성을 지니는 새로운 개념의 리튬이차전지 음극재용으로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 이종합금은 실리콘(Si), 인듐(In), 납(Pb), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 비스무트(Bi), 및 안티몬(Sb)에서 선택되는 2종의 합금금속인 것을 특징으로 하는 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 이종합금은 주석(Sn) 및 주석(Sn)의 합금인 것을 특징으로 하는 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 주석(Sn)/주석(Sn)의 합금비율은 0.01 내지 99.99인 것을 특징으로 하는 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 활성탄소나노튜브 복합체의 초기에너지 저장용량은 450 내지 2,000 mAh/g인 것을 특징으로 하는 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 활성탄소나노튜브 복합체의 500회 충방전 후 에너지저장용량은 초기 에너지저장용량의 55 내지 95%인 것을 특징으로 하는 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체.

청구항 7

- 1) 이산화탄소 기체를 이용한 고온 기상활성화 방법으로 탄소나노튜브의 끝단의 개방하고 외벽의 표면에 나노기공이 발현된 활성점이 다량 부여된 활성탄소나노튜브를 제조하는 단계;
- 2) 화학적 환원법을 통해 금속미립자의 크기 및 담지량이 제어된 금속미립자를 상기 활성탄소나노튜브에 도입하는 단계; 및
- 3) 상기 활성탄소나노튜브에 도입된 금속미립자를 튜브 속 삽입 및 튜브 간 웹 안에 고정시키는 단계;를 포함하

는 이중합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 활성탄, 활성탄소섬유, 피치(pitch)계 나노섬유, 흑연산화물, 그래핀, 그래핀 산화물, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 및 다중벽 탄소나노튜브에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 1) 단계의 고온 기상활성화는 승온 과정에서의 반응기 내 분위기는 질소, 헬륨, 및 아르곤에서 선택되는 1종 이상의 비활성 기체를 사용하며, 승온 속도는 1 내지 5°C/min.이고, 기상활성화 온도는 400 내지 1,500°C인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 1) 단계의 고온 기상활성화 시간은 5분 내지 2시간이고, 이산화탄소, 산소, 공기, 황화수소, 황화산화가스, 질화산화가스 및 암모니아에서 선택되는 활성기체의 유입량 속도는 10 내지 500 cc/min.인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 2) 단계의 금속미립자는 리튬이온과 반응하는 금속인 실리콘(Si), 인듐(In), 납(Pb), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 비스무트(Bi), 및 안티몬(Sb)에서 선택되는 2종의 합금금속인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 금속미립자는 주석(Sn) 및 주석(Sn)의 합금인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 주석(Sn)/주석(Sn)의 합금비율은 0.01 내지 99.99인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제 7항에 있어서,

상기 2)단계에서 금속의 도입량은 활성탄소나노튜브 중량 대비 0.01 내지 70 wt.% 인 것을 특징으로 하는 제조

방법.

청구항 15

제 7항에 있어서,

상기 2) 단계에서 이중(bimetallic) 금속이온화합물에서 금속이온을 환원시키기 위해 환원성 용매로 수산화나트륨(NaOH), 수소화붕소나트륨(NaBH_4), 및 수소화리튬알루미늄(LiAlH_4)에서 선택되는 1종 이상의 금속수소화물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제 7항에 있어서,

상기 3) 단계는 pH 7.0 내지 13.0 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제 7항에 있어서,

상기 금속미립자의 크기를 제어하고 활성탄소나노튜브의 튜브 속 삽입 및 튜브간 웹 안에 고분산으로 고정시키기 위해, 금속이온화합물과 함께 환원성 용매가 혼합된 활성탄소나노튜브를 초음파기기를 이용하여 1분 내지 24 시간 처리하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18

제 7항에 있어서,

상기 3) 단계 이후,

이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브를 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 다음, 휘발성 용매로 세척하여 잔존하는 불순물이나 미합성 유기물질을 제거하고, 진공오븐을 이용하여 100 내지 150℃에서 24 내지 72시간 건조시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이차전지 음극재용 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이차전지의 음극재로서 상업적으로 쉽게 이용할 수 있는 탄소소재와 고용량 대체소재로서 최근 크게 각광받고 있는 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 주석(Sn), 비스무트(Bi) 및 안티몬(Sb) 등과 같이 리튬이온과 합금을 이룰 수 있는 고용량 금속 소재의 복합화를 통해 고용량 및 우수한 사이클 특성을 지니는 새로운 개념의 리튬이차전지 음극재용 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 리튬이차전지 음극재로 널리 쓰이고 있는 흑연 물질은, 충·방전시 부피변화가 적지만, 전기적 용량의 이론값이 372 mAh/g으로 매우 낮은 값을 나타므로 고성능 전자기기에서 요구하는 고효율, 고성능을 갖는 배터리를 개발하는데 한계점으로 작용하고 있다.

[0003] 이에 대한 대안으로 이론 용량 4,200 mAh/g을 갖는 실리콘 물질이 차세대 음극재 물질로 대두되고 있으나, 순수

한 실리콘 음극재의 경우, 충·방전시 부피변화가 300%가 되기 때문에 긴 수명을 갖는 이차전지의 음극재로 사용하기에는 어려움이 따르고 있다.

[0004] 최근, 주석(Sn), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 실리콘(Si) 등과 같은 금속입자를 탄소나노튜브 등의 탄소소재와 복합화하여 복합체를 형성하였을 때 높은 초기 에너지용량과 안정성을 갖는다는 연구가 다수 보고되고 있다 (Chem. Mater. 19 (2007) 2406-2410; Mater. Lett. 62 (2008) 2092-2095; Carbon 45 (2007) 1396-1409). 이러한 물질들이 나노구조화 되었을 때 형성되는 구조의 안정성에 의하여 음극재의 수명이 크게 향상될 것으로 기대하고 있다.

[0005] 그 중에서도, 실리콘을 기반으로 하는 음극재 물질은 이론적으로 $Li_{4.4}Si$ 형태를 이루었을 때, 4,200 mAh/g의 고효율을 보여 차세대 음극재로 큰 관심을 받고 있지만, 충·방전시 부피변화로 인한 효율감소(10회 반복 후, 전기용량이 급격히 감소)와 순수한 실리콘 물질의 낮은 전기전도성으로 인하여 음극재로 직접 사용하기에는 많은 어려움이 있다.

[0006] 이에 본 발명자들은 탄소재료를 기반으로 하는 혁신적 리튬이차전지 음극재를 개발하기 위해 예의 노력한 결과, 고온 기상활성화 방법으로 제조된 활성탄소나노튜브와 Sn 및 Sb의 이종합금(bimetallic alloy)의 복합화를 통해 고용량 및 우수한 사이클 특성을 지니는 활성탄소나노튜브 복합체를 제조하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 결국, 본 발명의 주된 목적은 새로운 개념의 리튬이차전지 음극재용 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고온 기상활성화 방법으로 제조된 활성탄소나노튜브와 Sn 및 Sb의 이종합금(bimetallic alloy)의 복합화를 통해 얻어지는 리튬이차전지 음극재용 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 고온 기상활성화 방법으로 용이하게 탄소나노튜브의 끝단을 개방한 후 나노스케일의 금속미립자 지지체로서 표면에 활성점을 다량으로 부여하여 크기 및 담지량이 제어된 금속미립자 도입하고, 상기 금속미립자를 활성탄소나노튜브의 튜브 속 삽입 및 튜브간 웹 안에 고정시키는 단계를 포함하는 활성탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명은 이산화탄소 기체를 이용한 고온 기상활성화 방법으로 탄소나노튜브의 끝단을 용이하게 다량 개방하여 고 비표면적을 가지며, 나노스케일의 금속미립자 지지체로서 표면에 활성점이 다량 존재하므로 금속/활성탄소나노튜브 복합체의 금속미립자의 함량과 분산율을 정밀하게 제어할 수 있다.

[0011] 또한, Sn/Sb 및 활성탄소나노튜브의 혼합액(suspension)의 화학적 환원법을 통한 금속미립자 도입 과정에서 이종금속 입자가 활성탄소나노튜브의 튜브 속 삽입 및 튜브간 웹 안에 고정화되는 효과가 있다.

[0012] 이로써, 본 발명의 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체는 고 금속 분산율 및 담지량, 그리고 기존의 탄소나노튜브보다 대폭 향상된 에너지용량을 나타내며, 기존의 합금소재보다 우수한 사이클 특성 및 기계적 특성을 지니는 새로운 개념의 리튬이차전지 음극재용으로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 끝단이 개방된 활성탄소나노튜브의 TEM 사진이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명은 이종합금(bimetallic alloy)이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체를 제공한다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 활성탄소나노튜브 복합체는 고온 기상활성화 방법으로 제조된 활성탄소나노튜브와 실리콘(Si), 인듐(In), 납(Pb), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 비스무트(Bi), 안티몬(Sb) 등에서 선택되는 2종의 합금금속과의 복합화를 통해 수득될 수 있다.
- [0017] 바람직하게는, 상기 활성탄소나노튜브 복합체는 고온 기상활성화 방법으로 제조된 활성탄소나노튜브와 Sn 및 Sb의 합금인 것이 좋다.
- [0018] 이때, 상기 Sn/Sb의 합금비율은 0.01 내지 99.99인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10인 것이 좋다.
- [0019] 본 발명은 또한, 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 구체적으로 상기 제조방법은, 1) 이산화탄소 기체를 이용한 고온 기상활성화 방법으로 탄소나노튜브의 끝단의 개방하고 외벽의 표면에 나노기공이 발현된 활성점이 다량 부여된 활성탄소나노튜브를 제조하는 단계; 2) 화학적 환원법을 통해 금속미립자의 크기 및 담지량이 제어된 금속미립자를 상기 활성탄소나노튜브에 도입하는 단계; 및 3) 상기 활성탄소나노튜브에 도입된 금속미립자를 튜브 속 삽입 및 튜브 간 웹 안에 고정시키는 단계;를 포함한다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 1) 단계에서는, 흑연면이 한 겹 내지 수십 겹으로 등글게 말린 형태로 형성된 탄소나노튜브의 끝단을 개방하고, 탄소나노튜브 외벽의 표면에 나노기공(defects)을 형성하여 비표면적을 증가시킴과 동시에 금속미립자의 도입을 위한 활성점을 부여한다.
- [0022] 또한, 상기 탄소나노튜브는 활성탄, 활성탄소섬유, 피치(pitch)계 나노섬유, 흑연산화물, 그래핀, 그래핀 산화물, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 및 다중벽 탄소나노튜브에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 상기 고온 기상활성화는 승온 과정에서의 반응기 내 분위기는 질소, 헬륨, 아르곤 등의 비활성 기체에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 승온 속도는 1 내지 5°C/min., 기상활성화 온도는 400 내지 1,500°C가 바람직하다.
- [0024] 상기 기상활성화 온도가 400°C보다 낮을 경우, 탄소나노튜브의 끝단이 개방되지 않거나 탄소나노튜브의 외벽 표면에 나노기공이 형성되지 않고, 1,500°C보다 높은 경우에는 형성된 나노기공의 붕괴 및 제조된 활성탄소나노튜브의 수득률이 저하될 수 있다.
- [0025] 또한, 기상활성화 시간은 5분 내지 2시간인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10분 내지 60분인 것이 좋으며, 활성기체의 유입량 속도는 10 내지 500 cc/min.인 것이 바람직하다.
- [0026] 과도한 처리시간과 기체유입량은 제조된 활성탄소나노튜브의 수득률을 저하시키므로 바람직하지 않다. 더불어, 기상활성화에 사용되는 활성기체는 이산화탄소, 산소, 공기, 황화수소, 황화산화가스, 질화산화가스 및 암모니아 등 통상적으로 사용되는 활성가스라면 모두 사용이 가능하다.
- [0027] 상기 2) 단계에서는, 상기 1) 단계에서 제조된 끝단이 개방되고 외벽의 표면에 나노기공이 발현된 활성점이 다량 부여된 활성탄소나노튜브에 금속미립자를 도입하게 되는데, 이때 도입되는 금속미립자는 리튬이온과 반응하는 금속인 Si, In, Pb, Ga, Ge, Sn, Al, Bi, Sb 등에서 선택되는 2종의 합금금속인 것이 바람직하다. 상기 금속은 어떤 것이든 제한되지는 않으나 리튬이차전지의 음극재의 고용량 및 경제성을 고려하여, Sn 및 Sb의 합금을 주로 많이 사용한다. 이때, 도입되는 Sn/Sb의 합금비율은 0.01 내지 99.99가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10인 것이 좋다.
- [0028] 더욱이, 활성탄소나노튜브의 튜브 속 및 튜브 외벽에 발현된 활성점은 금속미립자들의 핵형성 위치(nucleation site)로서 작용하여 금속미립자들의 침전(precipitate)을 유도하는 역할을 하는 것이 특징이다.

- [0029] 또한, 상기 금속을 도입하는 단계에서 금속의 도입량은 활성탄소나노튜브 중량 대비 0.01 내지 70 wt.%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 50 wt.%인 것이 좋다.
- [0030] 또한, 금속미립자 도입에 사용되는 금속전구체는 클로라이드계, 질산염계, 하이드라진계, 황산염계, 인산염계, 시트르산계 등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 복합물이 바람직하다.
- [0031] 또한, 상기 2)단계에서는, 이종(bimetallic) 금속이온화합물에서 금속이온을 환원시키기 위해 환원성 용매로 수산화나트륨(NaOH), 수소화붕소나트륨(NaBH_4), 수소화리튬알루미늄(LiAlH_4) 등과 같은 금속수소화물 또는 이들의 혼합물을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0032] 또한, pH 분위기는 7.0 내지 13.0 범위에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 3) 단계에서는, 금속미립자의 크기를 제어하고 활성탄소나노튜브의 튜브 속 삽입 및 튜브간 웹 안에 고분산으로 고정시키기 위해, 금속이온화합물과 함께 환원성 용매가 혼합된 활성탄소나노튜브를 초음파기기를 이용하여 1분 내지 24시간 처리하는 것이 바람직하다. 상기 초음파 처리 후에는, 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브를 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 다음, 증류수나 무수 클로로포름, 에탄올, 아세톤과 같은 휘발성 용매로 세척하여 잔존하는 불순물이나 미합성 유기물질을 제거하고, 진공오븐을 이용하여 100 내지 150℃에서 24 내지 72시간 건조시키면 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체를 제조할 수 있다.
- [0034] 상기와 같이 제조된 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체는 초기 에너지 저장용량이 450 내지 2,000 mAh/g이며, 500회 충방전 후 에너지저장용량은 초기 대비 55 내지 95%가 유지된다.
- [0035] 따라서, 본 발명의 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체는 고용량 및 우수한 사이클 특성을 지니는 새로운 개념의 리튬이차전지 음극재로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0036]
- [0037] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0038] **측정예 1. 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체의 표면 관찰**
- [0039] 본 발명에 따라 제조된 리튬이차전지 음극재용 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체의 표면은 투과전자현미경(TEM; JEM2100F, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.
- [0040] **측정예 2. 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체의 용량 및 사이클 특성 관찰**
- [0041] 본 발명에 따라 제조된 리튬이차전지 음극재용 이종합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체 전극의 충방전 특성 및 충방전 횟수에 따른 에너지 저장용량의 변화 측정을 위해, 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)를 이용하여 측정하였다.
- [0042] **실시예 1.**
- [0043] 탄소나노튜브 1 g을 상온에서 증류수와 에탄올을 동일한 부피비로 혼합한 용액에 12시간 교반하여 완전히 세척한 후, 건조하여 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2) 분위기 하에서 2℃/min.의 승온속도로 1,000℃까지 승온시켰다. 그 다음, 1,000℃에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 250 cc/min.의 유량속도로 유입해 30분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각시켰다.
- [0044] 상기와 같이 제조된 활성탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 진공건조하고, 카본블랙 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 함께 각각 70 : 20 : 10의 중량비로 혼합하여 집전체로 알루미늄 포일에 캐스팅한 후, 잔류 용매의 제거를 위해 120℃에서 24시간 진공건조하여 음극으로 사용하였다.

- [0045] 양극소재로 리튬 금속을 사용하여 코인셀을 제조하였다.
- [0046] **실시예 2.**
- [0047] 탄소나노튜브 2 g을 상온에서 증류수와 에탄올을 동일한 부피비로 혼합한 용액에 12시간 교반하여 완전히 세척한 후, 건조하여 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2) 분위기 하에서 $2^\circ C/min.$ 의 승온속도로 $1,000^\circ C$ 까지 승온시켰다. 그 다음, $1,000^\circ C$ 에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 250 cc/min. 의 유량속도로 유입해 30분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각시켰다.
- [0048] 상기와 같이 제조된 활성탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 $120^\circ C$ 에서 12시간 이상 진공건조하고, 제조된 활성탄소나노튜브에 이중합금 미립자를 도입하기 위하여, 상기 활성탄소나노튜브 1 g을 Sn 염화물($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, Aldrich, 98%) 3 g과 Sb 염화물($SbCl_3$, Aldrich, 98%) 2 g이 용해된 300 ml의 에틸렌글리콜 용액에 넣고 4시간동안 약하게 교반을 실시하였다.
- [0049] 그런 다음, 5 M 수소화리튬알루미늄($LiAlH_4$) 수용액 50 ml에 투입하여 혼합물의 pH를 알칼리 분위기(pH 10-13)로 조절하고 4시간 약한 교반을 실시한 후, 상기 혼합액을 초음파기기에 옮기어 2시간 처리하고, 포름알데히드 3 ml를 투입하여 천천히 승온 후 $120^\circ C$ 에서 10분간 초음파 처리하고 상온까지 냉각하였다.
- [0050] 상기와 같이 제조된 이중합금이 담지된 이중합금/활성탄소나노튜브 복합체는 증류수 및 아세톤으로 각각 충분히 세척하여 $120^\circ C$ 에서 12시간 이상 완전 진공건조시켰다. 이때, 상기 이중합금을 도입하는 화학적 환원과정은 질소(N_2) 분위기 하에서 실시하였다.
- [0051] 건조된 이중금속/활성탄소나노튜브 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 $120^\circ C$ 에서 12시간 진공건조 하였으며, 카본블랙 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 함께 각각 70 : 20 : 10의 중량비로 혼합하여 집전체로 알루미늄 포일에 캐스팅한 후, 잔류 용매의 제거를 위해 $120^\circ C$ 에서 24시간 진공건조하여 음극으로 사용하고, 양극소재로 리튬 금속을 사용하여 코인셀을 제조하였다.
- [0052] **비교예 1.**
- [0053] 탄소나노튜브 2 g을 상온에서 증류수와 에탄올을 동일한 부피비로 혼합한 용액에 12시간 교반하여 완전히 세척한 후 건조하여 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2) 분위기 하에서 $2^\circ C/min.$ 의 승온속도로 $350^\circ C$ 까지 승온시켰다. 그 다음, $350^\circ C$ 에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 250 cc/min. 의 유량속도로 유입해 300분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각시켰다.
- [0054] 상기 탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 $120^\circ C$ 에서 12시간 이상 진공건조 하였으며, 카본블랙 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 함께 각각 70 : 20 : 10의 중량비로 혼합하여 집전체로 알루미늄 포일에 캐스팅한 후, 잔류 용매의 제거를 위해 $120^\circ C$ 에서 24시간 진공건조하여 음극으로 사용하고, 양극소재로 리튬 금속을 사용하여 코인셀을 제조하였다.
- [0055] **비교예 2.**
- [0056] 비교예 1과 동일한 과정으로 세척 건조된 탄소나노튜브에 금속미립자를 도입하기 위해, 상기 탄소나노튜브 1 g을 Sn 염화물($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, Aldrich, 98%) 3 g이 용해된 300 ml의 에틸렌글리콜 용액에 넣고 4시간동안 약하게 교반을 실시하였다.
- [0057] 그런 다음, 5 M 수소화리튬알루미늄($LiAlH_4$) 수용액 50 ml에 투입하여 혼합물의 pH를 조절하고 4시간 약한 교반을 실시한 후, 상기 혼합액을 초음파기기에 옮기어 2시간 처리하고, 포름알데히드 3 ml를 투입하여 천천히 승온 후 $120^\circ C$ 에서 10분간 초음파 처리하고 상온까지 냉각하였다.
- [0058] 상기와 같이 제조된 금속미립자가 담지된 금속/활성탄소나노튜브 복합체는 증류수 및 아세톤에 충분히 세척하여 $120^\circ C$ 에서 12시간 이상 완전 진공건조시켰다. 이때, 상기 이중합금을 도입하는 화학적 환원과정은 질소(N_2) 분

위기 하에서 실시하였다.

[0059] 건조된 금속/활성탄소나노튜브 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 진공건조 하였으며, 카본 블랙 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 함께 각각 70 : 20 : 10의 중량비로 혼합하여 집전체로 알루미늄 포일에 캐스팅한 후, 잔류 용매의 제거를 위해 120℃에서 24시간 진공건조하여 음극으로 사용하고, 양극소재로는 리튬 금속을 사용하여 코인셀을 제조하였다.

표 1

[0060] 본 발명에 따른 리튬이차전지 음극재용 이중합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합제 제조 조건

구분	활성화조건 (활성가스/온도(℃)/시간(분))	금속종류	금속담지량(탄소지지체 중 량대비(wt.%))	초음파 처리시간 (시간)
실시예 1	CO ₂ /1,000/30	-	-	-
실시예 2	CO ₂ /1,000/30	Sn, Sb	2.5	2
비교예 1	CO ₂ /350/5	-	-	-
비교예 2	-	Sn	1.5	-

표 2

[0061] 본 발명에 따른 리튬이차전지 음극재용 이중합금이 담지된 활성탄소나노튜브 복합체의 초기 에너지 저장용량 및 사이클 특성

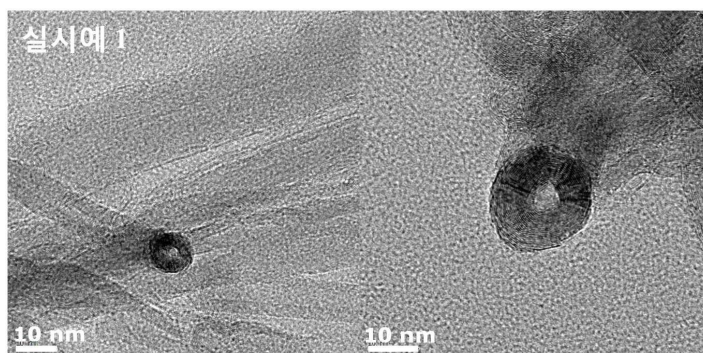
구분	초기에너지 저장용량 (mAh/g)	사이클 특성 (500회 이후, 에너지 저장용량)
실시예 1	470	400
실시예 2	1,800	1,550
비교예 1	275	195
비교예 2	435	115

[0062]

[0063] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

