(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0027326
(43) 공개일자 2009년03월17일

(51) Int. Cl.
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0092465
(22) 출원일자 2007년09월12일
심사청구일자 2007년09월12일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
홍난영
대전 서구 탄방동 산호아파트 103동 909호
한규승
대전 유성구 지족동 호반베르디움 301동 2001호
김동표
대전 유성구 어은동 한빛아파트 131동 905호
(74) 대리인
권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 15 항

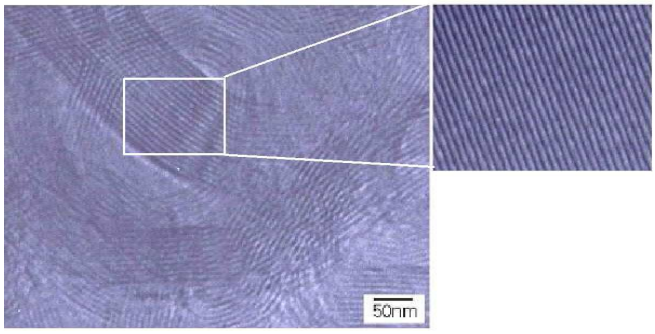
(54) 탄소주형체 희생법을 이용한 리튬코발트산화물 나노튜브구조체 및 그 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 탄소주형체 희생체법을 이용한 리튬코발트산화물나노튜브 구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 실리카 주형체를 제조하고, 제조된 실리카 주형체를 산성화된 자당(sucrose) 수용액으로 함침시킨 후, 열처리 및 실리카 주형체의 제거를 통하여 다공성 탄소나노로드 주형체를 제조하고, 다공성 탄소나노로드 주형체를 리튬이 코발트보다 과량으로 존재하는 리튬/코발트 혼합염 용액으로 함침시킨 후, 하소를 하여 다공성 탄소나노로드 주형체에 함침된 리튬/코발트 염을 산화시키고, 산소분위기의 소결 열처리를 통해 탄소 주형체를 제거하여 나노튜브(tube)형태의 리튬코발트산화물 나노 구조체를 제조하는 특징이 있다.

리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 표면적는 12.3 m^2/g 이며, 0.2C 일 때 126.64 mAh/g이고 5C 일때 118.39 mAh/g으로 5C vs 0.2C의 충방전용량 유지 능력은 93.5%로 매우 우수한 충방전 특성을 가지고 있다.

대 표 도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0A-2004-000-10367-0
부처명	한국과학재단
연구사업명	국가지정연구실사업
연구과제명	무기고분자를 이용한 미세화학 세라믹 MEMS 모듈 제조기술개발
주관기관	충남대학교
연구기간	2007년 07월 08일 ~ 2008년 07월 07일

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 단계를 포함하는 리튬코발트산화물 나노튜브(nano tube) 구조체의 제조 방법:

(a) 다공성 탄소나노로드 주형체를 제조하는 단계;

(b) 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 리튬/코발트 혼합염 용액으로 함침시켜 리튬/코발트-탄소 복합체를 제조하는 단계;

(c) 상기 리튬/코발트-탄소 복합체를 열처리하여 리튬코발트산화물-탄소 복합체를 제조하는 단계;

(d) 상기 리튬코발트산화물-탄소 복합체를 산화 분위기에서 열처리하여 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 제거함으로써 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 2

제 1항의 (a)단계에 있어서,

상기 다공성 탄소나노로드 주형체는 탄소나노로드가 삼차원의 규칙성을 갖고 배열된 구조인 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노로드 주형체는 실리카 주형체를 희생체로 하여 제조된 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노로드 주형체는 실리카 주형체를 산성화된 자당수용액으로 함침시켜 제조된 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 실리카 주형체는 메조포러스 실리카인 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 메조포러스 실리카는 SBA-15인 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 7

제 1항의 (b) 단계에 있어서,

상기 리튬/코발트 혼합염 용액은 질산 리튬, 리튬 아세테이트, 질산 리튬 수하물 및 리튬 아세테이트 수화물에서 선택된 1종 이상의 물질과 질산 코발트, 코발트 아세테이트, 질산 코발트 수화물 및 코발트 아세테이트 수화물에서 선택된 1종 이상의 물질이 혼합된 혼합 용액인 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 리튬/코발트 혼합염 용액은 리튬 이온 : 코발트 이온의 몰비가 1.05 내지 1.2 : 1인 것을 특징으로 하는

리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 9

제 1항의 (b) 단계에 있어서,

상기 함침은 상온에서 1 내지 5시간 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 10

제 1항의 (c) 단계에 있어서,

상기 열처리는 100 내지 550 ℃에서 2 내지 10 시간 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 11

제 1항의 (d) 단계에 있어서,

상기 열처리는 400 내지 1000 ℃에서 5 내지 30 시간 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항에서 선택된 어느 한 항의 제조방법으로 제조된

리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 결정립(crystalline)들로 이루어진 리튬코발트산화물 나노튜브를 기본 형태로 하여

상기 리튬코발트산화물 나노튜브의 구조가 삼차원적으로 규칙적인 구조를 갖는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체.

청구항 13

제 12항에 있어서,

리튬코발트산화물 나노튜브의 내부 기공은 단축의 지름이 3nm 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 리튬코발트산화물 나노 구조체의 표면적이 $10m^2/g$ 내지 $100m^2/g$인 것을 특징으로 하는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체.

청구항 15

제 1항 내지 제 11항에서 선택된 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 양극 활물질로 사용한 리튬 2차 전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 탄소주형체 희생체법을 이용한 리튬코발트산화물나노튜브 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 전지, 전자 기기의 경박 단소화가 첨예하게 가속됨에 따라 이 분야의 핵심 부품인 2차 전지의 경량화, 소형화, 고성능화 및 고안정성화 요구가 급증하고 있다. 이들 요구에 부합하는 동력원이 리튬 2차 전지이다. 리튬 2차

전지의 필수 구성 요소는 음극, 전해질 및 양극이다. 리튬 2차 전지는 음극 물질 및 전해질의 종류에 따라 리튬코발트 음극과 유기용매 전해질을 사용하는 리튬금속전지, 탄소 음극과 유기용매 전해질을 사용하는 리튬이온전지, 리튬 금속 음극과 고상전해질을 사용하는 리튬고분자 전지 및 탄소 음극과 고상 고분자 전해질을 사용하는 리튬이온고분자 전지로 나눌 수 있다. 초소형, 경량화를 필요로 하는 Li 이온 전지는 고용량, 고밀도 및 긴 수명을 가진 전극재료의 제조 기술이 핵심으로, 많은 기술 개발이 이루어지고 있다.

<3> 양극 물질은 리튬 2차 전지의 종류에 무관하게 공통으로 사용될 수 있는데, 대표적인 양극 물질은 층상구조를 갖는 $LiCoO_2$ 와 같은 리튬코발트산화물이 사용되기도 한다.

<4> 리튬 2차 전지의 양극 물질과 같은 리튬코발트산화물을 제조하는 종래의 방법은 크게 세 가지로 분류된다. 첫째는 고체상의 반응물을 분쇄, 혼합 및 조립하여 고온에서 하소(calcination) 및 소결(sintering)하는 고온고상법, 둘째는 고체상의 반응물을 용매에 녹여 용액을 얻고 용매를 증발시켜 젤을 얻은 다음, 이 젤을 열처리하는 졸-젤법, 셋째는 반응물을 고온고압 반응기에서 습식 열처리하는 수열법이다.

<5> 가장 일반적인 제조방법은 고온고상법이다.(K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull., 15, 783 (1980)) 그러나, 고온고상법은 전체 공정이 복잡하고, 더 나아가 조성물의 구성 성분 수가 많아지고 생산량이 증가할수록 단일상을 얻기 위하여 분쇄 및 혼합 공정의 중요성이 증가되므로, 공정이 복잡할 뿐 아니라, 공정 시간이 길어진다.

<6> 상기와 같은 고온고상법의 단점을 보완하기 위한 방법이 졸-젤법이며, 이는 유동체의 자발적인 혼합 현상을 이용하는 방법이다.(D. M. Schleich, Solid State Ionics, 70-71, 407 (1994)) 이 방법에 따르면 반응물이 용해되어 있는 용액상태에서 자발적인 혼합이 이루어지므로, 고온고상법에서와 같은 분쇄, 혼합 및 조립 공정이 필요하지 않다.

<7> 수열법(D. Larcher, M. R. Palacin, G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, J. Electrocchem. Soc., 114, 408 (1997))의 경우는 제조 가능한 복합 금속 산화물의 종류가 매우 한정되며, 제조 공정 중 고온 고압 반응기가 밀폐되어야 하므로 연속 및 대량 생산이 불가능하다. 또한 이와 같은 공정에서 발생되는 폐수는 수질 오염을 야기한다.

<8> 나노기술의 응용이 가능한 분야로는 전자소자, 센서, 기계부품, 환경 및 생명공학 등이며 이는 주로 물질의 크기가 나노미터 수준으로 되었을 때 나타나는 독특한 물성을 이용한다는 특징을 갖고 있다. 따라서 나노크기의 입도를 갖는 분말, 박막 및 벌크 등의 나노소재 합성과 그 특성을 응용하는 기술개발은 나노기술 개발의 중요분야 중의 하나이다.

<9> 나노소재를 합성하는 제조방법으로는 요구되는 특성을 갖는 나노크기의 입자를 합성한 후, 이를 분말상태, 후막체 또는 성형 및 치밀화 공정을 거친 벌크상태로 이용하는 분말가공 기술이 있다. 나노 소재의 특성을 이용한 응용분야로는 크게 벌크화한 제품으로의 적용과 소자화 또는 부품화를 통한 소재 적용으로 구분할 수 있다. 벌크화한 나노소재의 산업적 응용은 나노구조화에 의해 재료의 기계적 특성을 크게 향상시킨 구조용 소재로의 응용이 대표적이며, 나노소재를 소자화하는 예로의 거대 자기저항헤드(GMR head), 광센서, 광증폭기 등의 전자소자 응용 및 반도체 소자 등이 있다.

<10> 나노 소재 합성 및 응용기술은 상기에 설명한 나노크기 물질 자체의 응용뿐만 아니라 소재 내에 나노크기의 기공이 포함된 다공체의 경우도 포함한다. 나노 또는 마이크로 크기의 기공을 갖는 다공체에 대한 관심은 공업적인 응용 또는 학문적 관점에서 꾸준하게 지속되어오고 있다. 기공크기가 0.4 ~ 100nm의 크기를 갖는 다공체의 경우는 2차전지의 전극 또는 환경 정화용 필터 등과 같이 기공의 크기를 나노화함으로써 부품의 효율을 크게 증가시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 나노 기공 다공체의 미세조직 및 표면 특성 제어기술의 개발을 통하여 에너지, 환경, 정보 및 전자 산업 등에 획기적인 응용이 가능한 주목되는 첨단기술이다.

<11> 따라서 최근에 나노기술 연구의 발전과 함께 나노크기 기공을 갖는 다공체(nanoporous material, 이하 나노다공체)에 관한 많은 기술 개발과 응용연구들이 국내외적으로 활발하게 진행되고 있다.

<12> 이러한 나노다공체의 가장 큰 장점은 단위 중량을 기준으로 매우 큰 표면적과 표면 에너지를 가진다는 점이다. 따라서 큰 비표면적과 큰 활성도(activity)를 가지는 나노 크기의 전이 금속은 촉매 분야에서 대단히 유망한 물질로 대두되고 있다.

<13> 특히 마크로 다공성과 메조 다공성 물질은 촉매, 분리, 포토닉 결정(photonic crystal), 나노일렉트로닉스(nanoelectronics) 등의 응용분야로 인해 다양한 개발이 요구 되고 있다.

<14> 이러한 다공성 물질로 나노튜브, 나노로드, 나노와이어, 나노섬유, 필터 맴브레인과 속빈 세라믹 구, 세라믹 구 등이 맞춤형 희생 주형체를 활용하여 다양한 구조물로 제작되고 있다.

<15> 희생 주형체법은 다양한 마크로, 메조 다공성 물질을 제조하기 위하여 주형체로서 탄소, 고분자, 금속, 세라믹과 복합체를 이용하고 있으며, 최근에는 폴리스타이렌 라텍스 구(polystyrene latex shpere), 레진 구(resin sphere), 막소포(vesicles), 액적, 미니 에멀젼(miniemulsions), 마이크로 에멀젼(microemulsions), 고분자 미셀(polymer micelles), 고분자 계면활성제 복합 미셀(polymer surfactant complex micelles)을 포함한 다양한 희생 주형체에 무기물을 침착시킴으로써 무기물 속빈 구(inorganic hollow spheres)를 제조하는 방법들이 보고된 바 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<16> 본 발명은 다공성 탄소나노로드를 희생 주형체법으로 이용한 리튬코발트산화물 나노 튜브 구조체의 제조 방법을 제공하고자 하며, 본 발명의 제조 방법을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제공하며, 본 발명의 제조방법을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 양극 물질로 함유하는 리튬이차전지를 제공한다.

<17> 상세하게는 리튬코발트산화물 나노 튜브로 구성되어 삼차원적으로 규칙적인 구조를 갖도록 미세구조가 제어 가능한 리튬코발트산화물 나노 구조체를 제공하기 위함이며, 높은 비표면적을 갖는 리튬코발트산화물 나노 구조체를 제공하기 위함이며, 매우 우수한 충방전 특성을 갖는 리튬코발트산화물 나노 구조체의 리튬이차전지용 양극 물질을 제공하기 위함이다.

과제 해결수단

<18> 본 발명의 리튬코발트산화물 나노 구조체 제조방법은 (a) 다공성 탄소나노로드 주형체를 제조하는 단계; (b) 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 리튬/코발트 혼합염 용액으로 함침시켜 리튬/코발트-탄소 복합체를 제조하는 단계; (c) 상기 리튬/코발트-탄소 복합체를 열처리하여 리튬코발트산화물-탄소 복합체를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 리튬코발트산화물-탄소 복합체를 산화 분위기에서 열처리하여 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 제거함으로써 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하는 단계를 포함하는 특징을 갖는다.

<19> 상기 (a)단계에 있어서, 상기 다공성 탄소나노로드 주형체는 탄소나노로드가 삼차원의 규칙성을 갖고 배열된 구조인 것이 바람직하며, 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 구성하는 탄소나노로드의 단축의 지름이 3nm 내지 10nm인 것이 바람직하다.

<20> 상기 다공성 탄소나노로드 주형체는 실리카 주형체를 희생체로 하여 제조되는 특징이 있으며, 실리카 주형체를 산성화된 자당수용액으로 함침시켜 제조되는 것이 바람직하다. 상세하게는 상기 실리카 주형체는 메조포러스 실리카인 것이 바람직하며, SBA-15인 것이 더욱 바람직하다.

<21> 상기 (b) 단계에 있어서, 상기 리튬/코발트 혼합염 용액은 질산 리튬, 리튬 아세테이트, 질산 리튬 수하물 및 리튬 아세테이트 수화물에서 선택된 1종 이상의 물질과 질산 코발트, 코발트 아세테이트, 질산 코발트 수화물 및 코발트 아세테이트 수화물에서 선택된 1종 이상의 물질이 혼합된 혼합 용액이며, 리튬 이온 : 코발트 이온의 몰비가 1.05 내지 1.2 : 1인 것이 바람직하다.

<22> 상기 (b) 단계에 있어서, 상기 함침은 상온에서 1 내지 5시간 수행되는 것이 바람직하다.

<23> 상기 (c) 단계에 있어서, 리튬코발트산화물-탄소 복합체를 얻기 위한 상기 열처리는 100 내지 550 ℃에서 2 내지 10 시간 수행되며, 상기 (d) 단계에 있어서, 탄소를 제거하여 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 얻기 위한 상기 열처리는 400 내지 1000 ℃에서 5 내지 30 시간 수행되는 것이 바람직하다.

<24> 상술한 제조방법으로 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 결정립(crystalline)들로 이루어진 리튬코발트산화물 나노튜브가 삼차원적으로 규칙적인 구조를 가지며, 또한 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 표면적이 10 내지 $100m^2/g$인 특징이 있다.

<25> 상기 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 구성하는 기본 단위인 리튬코발트산화물 나노튜브의 내부 기공은 단축의 지름이 3nm 내지 10nm인 특징이 있다.

<26> 본 발명의 제조방법으로 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 리튬 2차 전지의 양극 활물질일 수 있다.

효 과

<27> 희생체법에 의해 목적 대상 화합물의 성분들을 함유한 리튬 코발트혼합염 및 매조 다공성(mesoporous) 탄소 나노튜브 주형체(template)를 희생물질로 사용하여 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체 및 그 제조방법을 제공하였다. 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 3차원적으로 규칙적인 구조를 가지고, 기공의 크기는 단축의 지름이 3nm 내지 10nm이며, 표면적의 범위는 10 m^2/g 내지 100 m^2/g 이고, 0.2C 일 때 126.64 mAh/g이고 5C 일때 118.39 mAh/g으로 5C vs 0.2C의 충방전용량 유지 능력은 93.5%로 매우 우수한 충방전 특성을 가지고 있다.

<28> 본 발명에서는 다양한 크기와 모양을 가진 주형체를 사용함으로써 리튬코발트산화물 나노 튜브 제조는 물론, 리튬코발트산화물 스폰지, 지름이 100nm 내지 1㎛ 범위인 속이 빈 리튬코발트산화물 구 나노 구조체의 제조도 가능하다.

<29> 따라서 본 발명의 리튬코발트산화물 나노튜브로 구성된 구조체 및 그 제조방법을 이용하여 2차 전지의 양극 재료의 미세구조를 제어 할 수 있으며, 다양한 형태와 크기로 양전극재료 개발할 수 있으며, 충방전용량을 크게 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<30> 미세 리튬코발트산화물 입자(grain)들로 구성된 리튬코발트산화물 나노 튜브(lithium cobalt oxide nano tube)로 구성된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 희생 주형체법을 이용하여 제조하는 방법을 제공한다.

<31> 하기의 설명에서 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 장축으로 관통하는 다수의 기공이 규칙적으로 형성되어 있는 구조로, 이는 리튬코발트산화물 나노튜브가 규칙적으로 쌓여 있으며, 나노튜브간의 공간이 나노튜브를 구성하는 물질(리튬코발트산화물 입자들)로 연결되어 있는 구조를 의미한다.

<32> 상기 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 다공성 탄소나노로드 주형체(carbon nano tube template)를 제조하고, 리튬/코발트 혼합염 용액으로 상기 다공성 탄소나노로드 주형체에 함침시킨 후, 열처리 공정을 거쳐 리튬코발트산화물을 제조하고, 주형체로 사용한 다공성 탄소나노로드 주형체를 공기분위기의 열처리하여 제거함으로써 제조된다.

<33> 상기 다공성 탄소나노로드 주형체는 실리카 주형체를 희생체로 하여 제조된다. 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 제조하기 위한 첫 번째 단계로 실리카 구 현탁액을 졸-겔법에 의해 합성하고, 통상적인 자기조립공정을 이용하여 도 1과 같은 나노튜브 형태의 실리카 주형체를 제조한다.

<34> 또한 SAB-15와 같은 상용제품의 메조포러스 실리카를 실리카 주형체로 사용하여도 무방하다.

<35> 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 제조하기 위해, 상기 실리카 주형체에 함침되는 탄소전구체는 자당(sucrose), 글루코스(glucose), 자일로스(xylose) 또는 퍼퍼릴 알콜(furfuryl alcohol)의 산성화 수용액 또는 가격이 저렴한 상업용 페놀레진(CB-8057, 강남화학, Korea) 40wt%로 제조된 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran (THF))용액을 사용할 수 있다.

<36> 상기 탄소전구체를 상기 실리카 주형체에 함침시켜, 실리카 주형체의 빈 공간을 채운다. 다음으로 탄소전구체로 함침된 실리카 주형체를 100℃에서 5시간 건조시키고, 아르곤을 포함한 불활성 기체 분위기에서 800℃까지 40℃/h의 승온 속도로 가온 한 후 800℃에서 5시간 열처리하여 상기 탄소전구체를 탄화시켜 탄소 실리카 복합체를 제조한다. 상기 탄소 실리카 복합체의 실리카를 50 wt%의 불산(HF) 수용액으로 용해 제거하고, 잔류 불산은 증류수로 반복하여 세척한 다음 110℃에서 건조하여 3차원으로 정렬된 다공성 탄소나노로드 주형체를 제조한다.

<37> 상기 방법으로 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체에서, 실리카 주형체의 내부 기공이 탄소나노로드 형태로 전사되게 되며, 탄소나노로드 주형체의 내부 기공(매조 기공)은 실리카가 용해 제거되며 생성되게 된다. 다공성 탄소나노로드 주형체의 기공(매조 기공)의 구조는 실리카 주형체의 실리카에 의해 전사된 기공이므로 기공의 구조는 실리카 주형체에 의해 조절 가능하며, 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 구성하는 탄소나노로드의 단축의 지름이 3nm 내지 10nm로 조절될 수 있다. 이는 실리카 주형체의 기공이 탄소로 전사되고, 실리카 주형체의 실리카가 탄소나노로드 주형체의 기공으로 전사되기 때문이다.

<38> 상기 다공성 탄소나노로드 주형체에 함침되는 상기 리튬/코발트 혼합염 용액은 질산 리튬, 리튬 아세테이트, 질산 리튬 수하물 및 리튬 아세테이트 수화물에서 선택된 1종 이상의 물질과 질산 코발트, 코발트 아세테이트, 질

산 코발트 수화물 및 코발트 아세테이트 수화물에서 선택된 1종 이상의 물질이 혼합된 혼합 용액이며, 바람직하게는 질산 리튬($LiNO_3$), 질산 코발트○6수화물($Co(NO_3)_2$○$6H_2O$), 리튬 아세테이트○2수화물(CH_3CO_2Li○$2H_2O$), 코발트 아세테이트○4수화물($(CH_3CO_2)_2Co$○$4H_2O$)을 사용한다.

<39> 리튬 화합물은 리튬의 원자량이 매우 작고 증기압이 높기 때문에 5~10 몰% 과량으로 사용하는 것이 바람직하다. 또한 미량의 리튬이 여분으로 첨가되면 입자의 성장에 촉매 역할을 한다. 따라서 상기 리튬/코발트 혼합염 용액은 리튬 이온 : 코발트 이온의 몰비가 1.05 내지 1.2 : 1인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.05 내지 1.1 : 1이 더욱 바람직하다. 상기와 같이 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체를 상기 리튬/코발트 혼합염 용액에 상온에서 1 내지 5시간 함침한 후, 함침된 다공성 탄소나노로드 주형체를 공기를 포함한 산화분위기에서 열처리하고, 탄소를 제거하여 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 제조하게 된다. 상기 열처리 공정은 100 내지 550 ℃에서 2 내지 10 시간 수행되며, 탄소를 제거하여 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 얻기 위한 상기 열처리는 400 내지 1000 ℃에서 5 내지 30 시간 수행된다.

<40> 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 리튬/코발트 혼합염 용액으로 함침 시키는 시간이 1시간 이하로 짧을 경우에는 리튬/코발트 혼합염이 다공성 탄소나노로드 주형체의 내벽에 충분히 흡착하지 못하게 되고, 5시간 이상으로 함침 시켜도 다공성 탄소나노로드 주형체에 리튬/코발트 혼합염의 흡착 정도가 증가하지 않으므로 다공성 탄소나노로드 주형체가 리튬/코발트 혼합염 용액에 함침되는 시간은 1 내지 5시간이 바람직하다.

<41> 또한 상기 리튬/코발트 혼합염 용액에 함침된 다공성 탄소나노로드 주형체에 0.01몰 내지 0.1몰 농도의 옥살산(oxalic acid) 수용액을 첨가하여 염의 침전 반응을 유도하여 함침 시간을 1시간 내지 2시간으로 감소시킬 수 있다.

<42> 상기의 방법으로 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 크기가 균일한 리튬코발트산화물 튜브들이 3차원적으로 규칙적으로 쌓여있는 구조를 가지며 서로 연결되어 있는 형태가 된다. 상기 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 이루는 기본 형태가 되는 상기 리튬코발트산화물 나노튜브는 리튬/코발트염의 산화 열처리에 의해 생성된 미세 리튬코발트산화물 입자들로 구성되고, 실리카 주형체가 제거된 다공성 탄소나노로드 주형체에 만들어지는 리튬코발트산화물은 미세 리튬코발트산화물 입자들로 만들어진 리튬코발트산화물 막으로 이루어진 튜브 형태가 되는 것이다.

<43> 상기 리튬코발트산화물 튜브의 기공은 단축의 지름이 3nm 내지 10nm 크기로써 희생체인 다공성 탄소나노로드 주형체의 탄소나노로드의 단축 지름의 크기를 조절하여 상기 리튬코발트산화물 튜브의 크기를 조절 할 수 있다. 이는 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체가 탄소나노로드 주형체에 의해 실리카 주형체가 역전사된 형태를 가지기 때문에, 실리카 주형체의 내부 기공에 의해 조절된 탄소나노로드의 크기가 리튬코발트산화물 나노튜브의 단축 지름을 결정하게 되는 것이다.

<44> 상기 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 다공성 탄소나노로드 주형체의 단단한 뼈대와 화학적으로 높은 안정성으로 인해, 수축이 거의 일어나지 않아 설계된 희생체의 치수(dimension) 그대로 나노 구조물을 제조할 수 있다.

<45> 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 구조는 다공성 탄소나노로드 주형체의 구조에 의해 조절 될 수 있으며, 실리카 주형체가 전사된 다공성 탄소나노로드 주형체의 기공(매조 기공)의 구조는 리튬코발트산화물 구조체의 구조로 전사된다. 상기 다공성 탄소나노로드 주형체의 탄소나노로드의 구조는 삼차원적으로 규칙적인 구조를 가지며, 바람직하게는 조밀육방구조가 바람직하다. 따라서, 탄소나노로드 주형체의 기공(매조 기공)의 구조 또한 조밀육방구조를 갖는 것이 바람직하다. 상기 다공성 탄소나노로드 주형체의 기공의 구조에 의해 전사된 리튬코발트산화물 구조체의 구조는 크기가 균일한 리튬코발트산화물 튜브들이 3차원적으로 규칙적(조밀육방구조로)으로 쌓여있는 구조가 된다.

<46> 상기 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 물질은 리튬 2차 전지의 양극 물질로 사용될 수 있는 리튬코발트 산화물($LiCoO_2$)인 것이 바람직하다.

<47> 본 발명의 제법은 다공성 탄소나노로드 주형체를 태우는데 필요한 공기 내지 산소를 포함하는 산화성 분위기 하에서 650℃ 까지도 미세한 금속 입자들의 조대화(grain growth)와 치밀화(densification)가 거의 일어나지 않으며 구조가 안정하게 유지되는 특징이 있다.

<48> 본 발명에 따라 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 BET 측정 장치로 측정한 표면적의 범위는 10 m^2/g

내지 100 m^2/g 이며, 리튬코발트산화물 나노 구조체의 충방전용량은 0.2C 일 때 126.64 mAh/g이고 5C 일때 118.39 mAh/g으로, 5C vs 0.2C의 충방전용량 유지 능력은 93.5%로 우수한 충방전 특성을 보인다.

<49> 간단한 제법으로 제조한 리튬코발트산화물 튜브는 규칙적으로 정렬되었으며, 본 발명에 따라 다양한 크기와 모양을 가진 탄소 주형체를 사용하여 3nm 내지 10nm 범위인 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 제조는 물론, 리튬코발트산화물 스폰지, 리튬코발트산화물 나노 로드, 속빈 리튬코발트산화물 나노 구의 제조도 가능하다. 또한, 고용량을 갖는 물질의 재료 개발을 위하여 나노 다공성 주형체법을 이용하여 Li 전이 금속을 포함한 양극재료의 미세구조제어를 이용하여 다양한 형태와 크기 양전극재료 제조하여 그 응용 특성으로 리튬2차전지에서 높은 표면적의 고효율의 양극 활물질로 폭넓게 활용될 수 있으며, 다양한 금속염 용액을 탄소 주형체(탄소 나노로드 주형체)에 혼입하여 전지 충방전능이 우수한 다양한 형태의 리튬코발트산화물 양극 활물질을 제공할 수 있다.

<50> 제조 예에서 실리카 주형체를 만들기 위해 사용되는 실리카는 통상적으로 사용하는 하기의 졸-겔 법에 의해 제조될 수 있고, 상업적으로 제조 판매되는 다양한 메조포러스 실리카(SBA-15)를 이용할 수 있다.

<51> 통상적인 방법에 따라 졸-겔법에 의한 실리카의 제조(D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredirckson, B. F. Chemlka, G. D. Stucky, Science, 1998, 279, 548.)를 위해 테트라오쏘실리케이트(tetraorthosilicate, TEOS, Aldrich)와 계면활성제인 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (Pluorinic P123, BASF)와 염산과 물을 혼합하여, 30℃에서 24시간 정도 혼합한 후 100℃에서 6시간 정도 혼합하여 실리카 현탁액을 제조한다. 제조한 실리카 현탁액을 거름종이로 걸러내고 100℃에서 건조시켜 550℃에서 열처리하여 도 1과 같은 다공성 실리카 주형체를 합성한다.

<52> 상기와 같은 졸-겔법에 의해 실리카 주형체를 제조하지 않고, 통상의 메조포러스 실리카인 SBA-15의 실리카 주형체를 사용할 수 있으며, SBA-15의 실리카 주형체를 통해 1,520 m^2/g의 표면적과 1.3 cm^3/g 의 기공 부피를 가진 다공성 탄소나노로드 주형체를 얻었다. 제조한 다공성 탄소는 로드의 형태로 정렬 연결되어서 높은 표면적과 기공 부피를 가진다.

<53> 도 2는 본 발명의 제조방법의 단계를 도시한 것으로, 상술한 바와 같이 졸-겔법에 의해 다공성 실리카 주형체를 제조하고, 제조된 실리카(또는 상업적으로 제조 판매 되는 메조포러스 실리카) 주형체를 산성화된 자당(sucrose) 수용액으로 함침시키고 건조 및 열처리를 통하여 상기 자당을 탄화시켜 탄소 주형체를 제조한다. 이때, 열처리 후 실리카 주형체를 제거하여 로드를 기본 형태로 한 다공성 탄소나노로드 주형체를 얻게 된다. 상기 다공성 탄소나노로드 주형체를 리튬이 코발트보다 과량으로 존재하는 리튬/코발트 혼합염 용액으로 함침시킨 후, 하소를 하여 다공성 탄소 주형체에 함침된 리튬/코발트 염을 산화시켜 리튬코발트산화물-탄소 복합체를 얻고 산소분위기의 소결 열처리를 통해 탄소 주형체를 제거하여 튜브형태의 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 얻게 되는 것이다.

<54> 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예들을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시 예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위한 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 설명되는 실시 예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

<55> (제조예 1)

<56> 상기와 같이 졸-겔법에 의해 제조된 실리카 주형체를 자당 수용액과 황산을 혼합(자당 1.25g, 황산 0.14g, 물 5g)한 용액에 4시간 동안 함침시켰다. 다음으로 산성화된 자당으로 함침된 실리카 주형체를 100℃에서 5시간 건조시킨 후, 아르곤 가스 분위기에서 800℃까지 40℃/h의 승온 속도로 가온 한 후 800℃에서 5시간 열처리하여 탄화시켜 탄소 실리카 복합체를 제조하였다.

<57> 상기 탄소 실리카 복합체를 50wt% 불산(HF) 수용액으로 함침시켜 상기 탄소 실리카 복합체의 실리카를 완전히 용해시킨 후 제거하였다. 잔류 불산은 증류수로 반복하여 세척한 다음 110℃에서 건조하여 나노로드 형태의 구조인 다공성 탄소나노로드 주형체를 얻었다.

<58> 도 3은 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체의 투과전자현미경(transmission electron microscope) 사진이다. 도 2에서 알 수 있듯이 실리카 주형체로부터 전사된 다공성 탄소나노로드 주형체는 매우 잘 정렬되어있고 육방조밀구조를 가지며 단축의 지름이 8.5nm인 막대(rod)모양의 탄소체들로 이루어진 구조임을 알 수 있다.

<59> 상기 제조예 1을 통해 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체를 이용하여 리튬코발트 산화물 나노튜브 구조체를 하

기의 표 1의 조건으로 실시예 1 내지 3을 통해 제조하였다.

<60> (표 1)

<61>

	리튬/코발트 혼합염 용액		하소		소결	
	염 물질	몰비 Li : Co	온도(℃)	시간(h)	온도(℃)	시간(h)
실시예 1	$LiNO_3$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.1:1	450	8	900	20
실시예 2	$LiNO_3$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.1:1	450	8	900	5
실시예 3	$Li(CH_3CO_2)\cdot 2H_2O$, $Co(CH_3CO_2)_2\cdot 4H_2O$	1.1:1	450	8	900	20

<62> (실시예 1)

<63> 상기 제조예 1을 통해 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체를 이용하여 리튬 코발트 산화물 나노튜브 구조체를 제조하였다. 질산리튬(Aldrich, 7790-69-4)과 질산코발트 육수화물(Aldrich, 10026-22-9)의 몰비가 1.1:1이 되도록 에탄올(ethanol)에 용해하여 리튬/코발트 혼합염 용액을 제조하였다. 상기 제조된 리튬/코발트 혼합염 용액에 다공성 탄소나노로드 주형체를 상온에서 3 시간 함침시킨 후, 이를 80℃에서 건조하여 리튬 코발트 혼합염-탄소복합체을 얻었다. 리튬 코발트 혼합염-탄소복합체를 공기분위기에서 450℃에서 8시간 하소하고, 산소 분위기 하에서 900℃에서 20시간 소결하여 리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 나노튜브 구조체를 제조하였다. 특히 열처리 공정의 부가적인 효과는 상기 하소 및 소결 과정동안 산소를 포함하는 분위기에서 가열/산화처리하여 탄소를 제거하는 공정이 포함되어 있으므로 기공의 크기가 8.5nm 정도의 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$) 나노튜브 구조체를 얻을 수 있었다.

<64> (실시예 2)

<65> 상기 제조예 1을 통해 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체를 이용하여 리튬 코발트 산화물 나노튜브 구조체를 제조하였다. 질산리튬(Aldrich, 7790-69-4)과 질산코발트 육수화물(Aldrich, 10026-22-9)의 몰비가 1.1:1이 되도록 에탄올(ethanol)에 용해하여 리튬/코발트 혼합염 용액을 제조하였다. 상기 제조된 리튬/코발트 혼합염 용액에 다공성 탄소 주형체를 각각 상온에서 3 시간 함침시킨 후, 이를 80℃에서 건조하여 리튬 코발트 혼합염-탄소복합체을 얻었다. 얻어진 리튬 코발트 혼합염-탄소복합체를 공기분위기에서 450℃에서 8시간 하소하고, 산소 분위기 하에서 900℃에서 5시간 소결하여 리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 나노튜브 구조체를 제조하였다.

<66> (실시예 3)

<67> 상기 제조예 1을 통해 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체를 이용하여 리튬 코발트 산화물 나노튜브 구조체를 제조하였다. 아세트산리튬 이수화물(Aldrich, 6108-17-4)와 아세트산코발트 사수화물(Aldrich, 6147-53-1)의 몰비가 1.1:1이 되도록 에탄올(ethanol)에 용해하여 리튬/코발트 혼합염 용액을 제조하였다. 다공성 탄소 주형체 각각에 상온에서 3 시간 함침시킨 후, 이를 80℃에서 건조하여 리튬 코발트 혼합염-탄소복합체을 얻었다. 얻어진 리튬 코발트 혼합염-탄소복합체를 각각 공기분위기에서 450℃에서 8시간 하소하고, 산소 분위기 하에서 900℃에서 20시간 소결하여 리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 나노튜브 구조체를 제조하였다.

<68> 도 4는 실시예 1을 통해 제조된, 탄소나노로드의 지름이 8.5nm인, 다공성 탄소나노로드 주형체를 이용하여 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 투과전자현미경의 명시야상(bright field image) 사진이다. 전자현미경의 사진에서 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체가 잘 결정화되어 있고, 리튬코발트산화물 나노튜브를 구성하는 미세 리튬코발트산화물 입자(grain)들이 균일하게 제조되어 있으며, 정렬된 구조가 대면적의 크기에서도 형성됨을 알 수 있다.

<69> 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 BET 표면적은 12.3m^2/g이고, 기공 부피는 0.017 cm^3/g이다.

<70> 도 5는 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 소각 측정 X-선 회절분석(XRD)의 패턴이다. 소각 측정 X-ray회절 결과에서 알 수 있듯이 본 발명의 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 제조방법에 의해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 기공의 단축 지름이 8.5nm인 다공체임을 알 수 있다.

<71> 도 6은 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 X-선 회절분석(XRD)의 패턴이다. 도 4의 투과전자현미경 사진과 도 6의 X-ray회절 결과에서 알 수 있듯이 본 발명의 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체

의 제조방법에 의해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 잘 결정화되어 있고, 균일하게 제조되어 있음을 알 수 있다.

<72> 또한 실시예 2 내지 실시예 3을 통해 제조된 리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 나노튜브 구조체도 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 나노튜브 구조체와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

<73> 본 발명에 따라 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체는 리튬 2차 전지의 양극물질로 사용될 수 있다. 이하에서는 본 발명의 제조방법 또는 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체를 양극 물질로 함유하는 리튬 2차 전지의 성능을 시험한 결과이다.

<74> 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체 80중량%, 도전재로서 아세틸렌 블랙 10중량%, 바인더로서 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, 이하 "PTFE") 10중량%를 3차원 진공분사 혼합기에서 혼합하여 양극을 제조하였다. 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, 이하 "EC")와 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, 이하 "DMC") 1:1 혼합용매에 LiPF6을 용해시켜 1M 용액으로 만든 것을 전해질로, 리튬 금속 박판을 음극으로 하여 리튬 전지를 완성하였다. 제조된 리튬이차전지의 특성을 확인하기 위하여 3.0 내지 4.3V 영역에서 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C의 일정한 전류를 흘려주는 정전류법으로 충방전 실험을 행하였다.

<75> 도 7은 상기 방법에 따라 제조된 리튬 코발트 산화물 나노튜브 구조체를 양극 물질로 함유하는 리튬이차전지의 충방전용량 특성결과이다. 0.2C 일 때 126.64 mAh/g이고 5C 일때 118.39 mAh/g으로, 5C vs 0.2C의 충방전용량 유지 능력은 93.5%로 우수한 충방전 특성을 가짐을 알 수 있다.

<76> 이상, 본 발명의 바람직한 실시형태를 도면 및 예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면의 간단한 설명

<77> 도 1은 본 발명의 제조방법에 사용되는 메조포러스 실리카 주형체의 구조를 도시한 예이며,

<78> 도 2는 본 발명의 제조방법을 도시한 예이며,

<79> 도 3은 본 발명의 제조예 1을 통해 제조된 다공성 탄소나노로드 주형체의 투과전자현미경 사진이며,

<80> 도 4는 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체 투과전자현미경의 명시야상(bright field image) 사진이며,

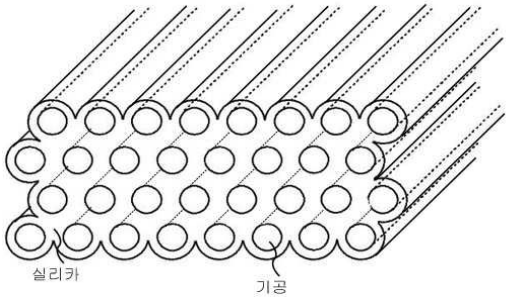
<81> 도 5는 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 소각 측정 X-선 회절분석(XRD)의 패턴이며,

<82> 도 6은 실시예 1을 통해 제조된 리튬코발트산화물 나노튜브 구조체의 X-선 회절분석(XRD)의 패턴이며,

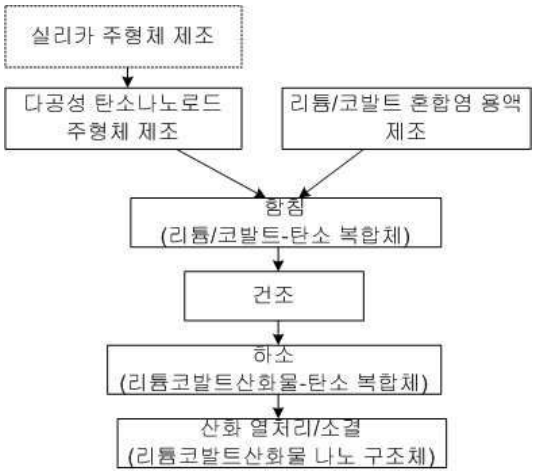
<83> 도 7은 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 리튬 코발트 산화물 나노튜브 구조체를 양극 물질로 함유하는 리튬이차전지의 충방전용량 특성결과이다.

도면

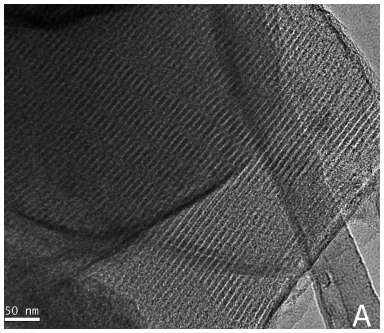
도면1



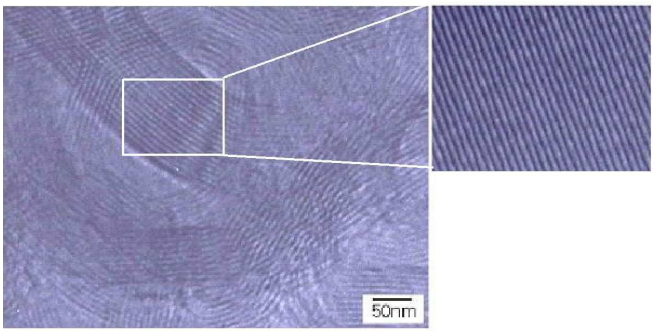
도면2


실리카 주형체 제조
다공성 탄소나노로드 주형체 제조
리튬/코발트 혼합염 용액 제조
함침 (리튬/코발트-탄소 복합체)
건조
하소 (리튬코발트산화물-탄소 복합체)
산화 열처리/소결 (리튬코발트산화물 나노 구조체)

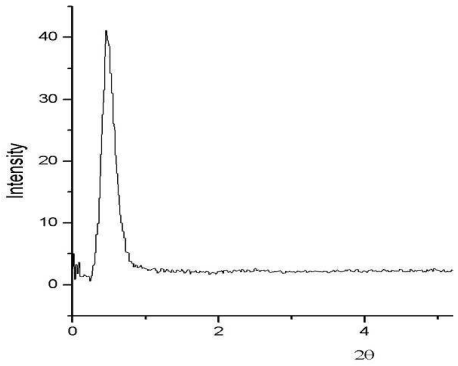
도면3


50 nm
A

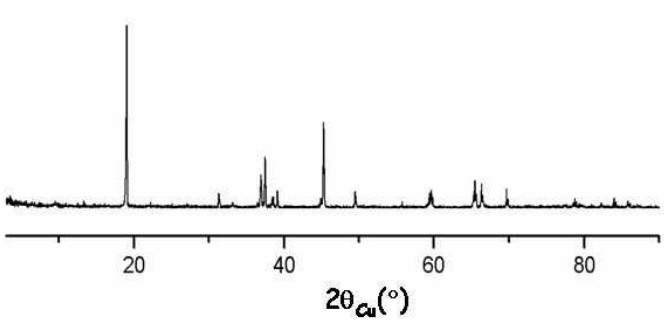
도면4


50nm

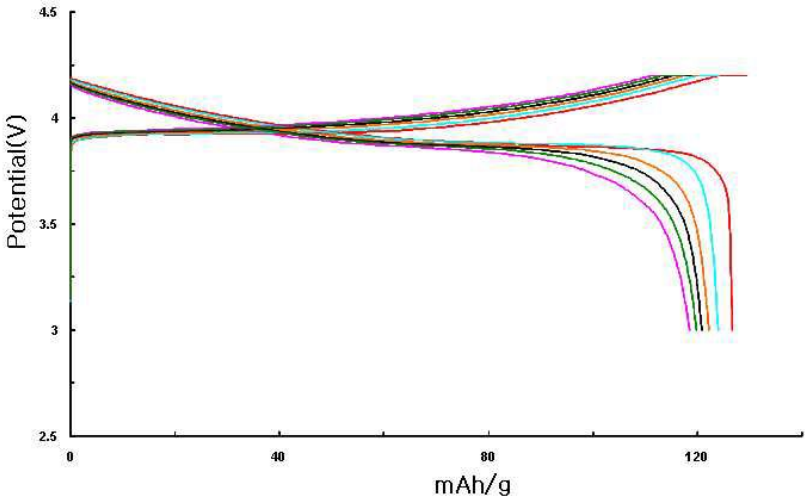
도면5


Intensity
40
30
20
10
0
0
2
4
2θ

도면6


20
40
60
80
2θcu(°)

도면7


Potential(V)
4.5
4
3.5
3
2.5
0
40
80
120
mAh/g