



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0050112
(43) 공개일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) C01B 31/00 (2006.01)
C08F 14/00 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(52) CPC특허분류

C01B 31/02 (2013.01)
C01B 31/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0151209

(22) 출원일자 2015년10월29일

심사청구일자 2015년10월29일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이종현

세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64

네르시시안 하이크

대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8 (봉명동)

그랜드빌 101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

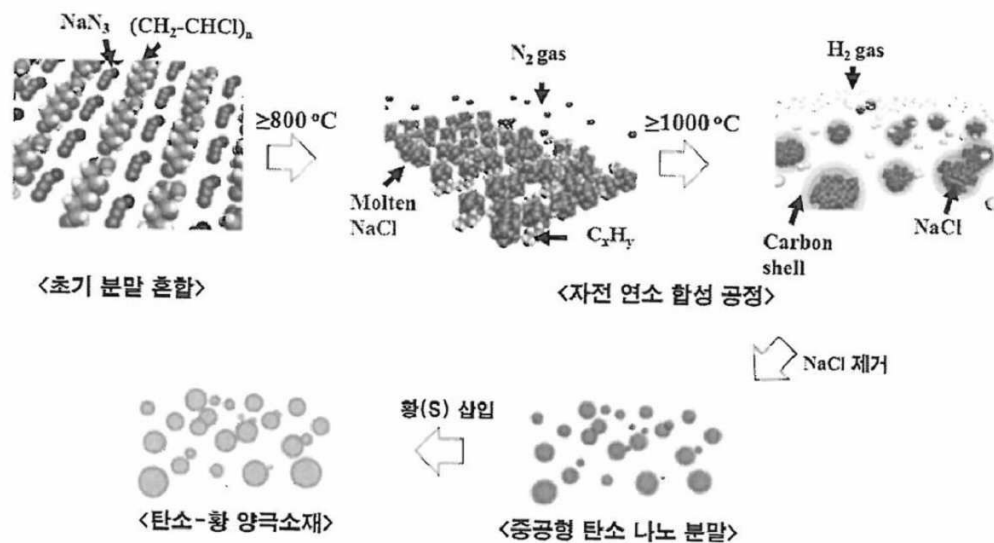
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 중공형 탄소입자, 이를 이용한 탄소입자-활물질 복합체 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 중공형 탄소입자, 이를 이용한 탄소입자-활물질 복합체 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것으로, 본 발명에 따른 탄소입자-활물질 복합체 및 이를 이용한 이차전지용 전극은 자전연소합성법을 이용하여 중공형 탄소입자에 활물질을 삽입함으로써 활물질과 전해액과의 분리가 가능하도록 구현된 것으로, 수명 및 효율이 우수한 장점이 있으며, 종래 기술에서의 템플릿 제거를 위한 산 처리 단계가 필요 없는 등, 제조 공정이 간단하며, 공정 시간도 짧은 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 14/00 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

(72) 발명자

김천중

대전광역시 유성구 문화원로 80, 1동 1006호

이갑호

대전광역시 유성구 배울2로 61 대덕테크노밸리10단
지아파트 1012동 1404호

이태혁

대전광역시 서구 도산로403번길 31, 205호 (탄방동)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 할로겐 함유 고분자 및 알칼리 금속 함유 자전연소반응 개시제를 혼합하여 탄소화합물을 생성하는 단계,
b) 상기 탄소화합물을 자전연소반응시켜 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계 및
c) 상기 탄소입자 내부의 알칼리 금속 염을 제거하여 중공형 탄소입자를 제조하는 단계,
를 포함하는 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는,

- b1) 상기 a) 단계의 탄소화합물을 점화시켜 제1온도에서 용융 알칼리 금속 염 함유 탄소화합물을 형성하는 단계 및
b2) 상기 제1온도보다 높은 온도에서 반응시켜 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계,
를 포함하는 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 탄소화합물의 할로겐 함유 고분자의 할로겐 원소와 알칼리 금속 함유 자전연소반응 개시제의 알칼리 금속 원소의 원소비는 각각 1:0.5~1.5인 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 할로겐 함유 고분자는 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 할로겐 함유 고분자는 C_2X_4 또는 $C_2H_3X_4$ 의 반복 단위를 가지는 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

(상기 X는 F, Cl, Br 또는 I 중에서 선택되는 할로겐 원소이다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 할로겐 함유 고분자는 테프론, 폴리염화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE), 퍼플루오로알킬(PFA), 불소화 에틸렌-프로필렌 공중합체(FEP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌 및 이들의 유도체 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 a) 단계의 자전연소반응 개시제는 아지드계 화합물 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 아지드계 화합물은 MN_3 인 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

(상기 M은 Li, Na, K, Rb, Cs 또는 Fr 중에서 선택되는 알칼리 금속이다.)

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 제1온도는 800°C 이상인 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제2온도는 $1,000^{\circ}\text{C}$ 이상인 이차전지 전극용 중공형 탄소입자 제조 방법.

청구항 11

BET 비표면적이 25 내지 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 내부 직경이 5 내지 50 nm인 제1항 내지 제10항 중에서 선택되는 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 이차전지 전극용 중공형 탄소입자.

청구항 12

- a) 할로젠 함유 고분자 및 자전연소반응 개시제를 혼합하여 탄소화합물을 생성하는 단계,
 - b) 자전연소합성법으로 상기 탄소화합물을 점화시켜 내부에 내부물질이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계,
 - c) 상기 탄소입자 내부의 내부물질을 제거하여 중공형 탄소입자를 제조하는 단계 및
 - d) 상기 중공형 탄소입자 내부에 활물질을 삽입하는 단계,
- 를 포함하는 탄소입자-활물질 복합체 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 d) 단계의 활물질은 S, Na_2SO_4 및 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 탄소입자-활물질 복합체 제조 방법.

청구항 14

탄소입자 내부에 중공이 형성되어 상기 중공에 활물질이 삽입된 코어-셸 구조를 가지는 제12항 또는 제13항 중에서 선택되는 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되는 이차전지 전극용 탄소입자-활물질 복합체.

청구항 15

제14항의 탄소입자-활물질 복합체로 제조되는 이차전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중공형 탄소입자, 이를 이용한 탄소입자-활물질 복합체 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 휴대전화, 노트북, PDA 등과 같은 이동성이 간편한 IT 제품의 보급이 확대되면서 리튬이차전지의 수요가 증가하고 있다. 이에 따라 휴대용 전자기기의 중량, 두께 등이 감소되는 추세에 부응할 수 있는 고에너지 밀도를 갖는 전지가 지속적으로 요구되고 있으며, 또한 저렴하고 안전하며 환경 친화적인 면까지 충족되는 전지가 요구되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지의 대표적인 예로 리튬-황전지를 들 수 있는데, 리튬 황전지는 이론적인 에너지 밀도가 2800 Wh/kg(1675 mAh/g)으로 다른 전지 시스템에 비하여 월등히 높은 장점이 있다. 또한 리튬-황전지에 사용되는 원료물질인 황은 지구상에 풍부한 원소로 저렴하며, 환경 친화적인 물질이다. 이러한 리튬-황전지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하는 이차 전지로서, 환원 반응 시(방전 시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응 시(충전 시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응에 의해 전기적 에너지가 저장 및 생성되게 된다.

[0005] 즉, 리튬-황전지 내에서 황성 황은 리튬 금속과 반응하여 리튬 설파이드 또는 리튬 폴리설파이드로 환원된다. 황성 황의 이론적인 마지막 산화 상태는 S_8 이며, 마지막 환원 상태는 Li_2S 이다. S_8 이 Li_2S 까지 환원 완료되었을 때 이론 용량은 1675 mA/g으로 어느 화학종보다 높은 에너지 밀도를 나타내게 된다.

[0006] 미국공개특허 US5523179A 및 미국공개특허 US5582623A에는 이러한 황을 이용한 양극 구조가 공지되어 있으며, 구체적으로는 양극 활물질 층에 황과 도전제인 탄소 분말이 각각 독립적으로 존재하여 단순 혼합되어 있는 구조를 가지는 황을 이용한 양극 구조에 대하여 공지되어 있다. 그러나 이러한 구조의 경우, 황과 도전제인 탄소 분말이 단순 혼합되어 있는 것이므로, 충/방전 시 황이 폴리설파이드로 반응하면서 전해액에 액상으로 용출되어 전극 구조가 붕괴되는 문제가 발생하며, 따라서 리튬-황전지의 용량과 수명 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다.

[0007] 상기와 같은 문제들을 해결하기 위하여, 예컨대 양극 활물질, 바인더, 도전제 및 유기 용매를 혼합하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조하고, 이 슬러리 조성물을 전류 집전체에 코팅하여 전극을 제조하는 방법과 중공형 탄소 분말을 이용하여 폴리설파이트 형성을 억제하고 전해액과의 직접 접촉을 막는 방법에 관한 연구가 진행되고 있다.

[0008] 양극 활물질, 바인더, 도전제 및 유기용매를 혼합하여 제조된 양극 활물질 슬러리 조성물을 전류 집전체에 코팅하여 전극을 제조하는 방법의 경우, 상기 바인더는 첨가만으로도 전극에 물리적 영향(강도)을 줄 수 있기 때문에 고에너지 밀도의 양극 제조에 용이해야하고, 전해액과의 반응성이 없어야 하며, 전지 사용 온도 범위 내에서 안정된 형태를 유지하고 있어야 한다. 그러나 양극 활물질, 도전제 및 바인더가 유기 용매 중에 잘 분산되지 않고, 서로 응집되어 응집체 및 응고체가 형성되어 상분리가 일어나는 등의 현상이 발생하는 문제가 발생한다. 이러한 응집체 및 응고체가 형성된 활물질 조성물로 양극을 제조하면, 표면이 불균일한 양극이 제조되고, 전기 화학 반응을 일으키는 반응 표면적이 감소되어 결국 리튬-황전지의 에너지 밀도 및 수명 특성 등이 감소되는 문제가 있다.

[0009] 폴리 설파이드의 형성 억제 및 전해액과의 직접 접촉 방지를 위해 중공형 탄소입자 내부에 활물질을 장입하는 방법이 제시되고 있는데, 이러한 중공형 탄소입자의 제조 방법은 템플릿을 이용하여 중공형 탄소입자를 제조하고 산세처리를 통해 템플릿을 제거하는 방법이 대부분이다. 상기 템플릿은 산화 금속 분말이 주로 사용되며, 이러한 방법에 의해 탄소 전구체의 합성 공정, 템플릿 표면에 전구체의 증착 공정, 열처리를 통한 템플릿 표면에 탄소 형성 공정, 산세 처리를 통한 템플릿 제거 및 건조 공정을 통해 중공형 탄소입자가 제조될 수 있다. 이와 같은 공정은 제조 공정 시간이 길고, 산화금속 템플릿을 사용하기 때문에 제조 원가가 높으며, 산세척 공정에서 인체에 유해한 염산, 질산, 불산 등의 산(acid)이 사용이 동반되기 때문에 안전성, 환경성 등의 공정상 용이하지 못한 문제가 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 미국공개특허 US5523179A (1996.06.04)
(특허문헌 0002) 미국공개특허 US5582623A (1996.12.10)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 수명 및 효율이 우수한 탄소입자-활물질 복합체를 이용한 이차전지용 전극에 관한 것으로, 상기 전극을 이용한 전지에서 충/방전 시 활물질(Active material)이 전해액으로 용해되는 문제 및 부피가 변화되는 문제를 최소화하는 중공형 탄소입자, 이를 이용한 탄소입자-활물질 복합체, 이를 이용한 이차전지용 전극 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 종래 기술에서의 템플릿 제거를 위한 산 처리 단계가 필요 없는 등, 제조 공정이 간단하며, 공정 시간도 짧은 중공형 탄소입자, 이를 이용한 탄소입자-활물질 복합체 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 a) 할로젠 함유 고분자 및 알칼리 금속 함유 자전연소반응 개시제를 혼합하여 탄소화합물을 생성하는 단계, b) 상기 탄소화합물을 자전연소반응시켜 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계 및 c) 상기 탄소입자 내부의 알칼리 금속 염을 제거하여 중공형 탄소입자를 제조하는 단계를 포함하는 중공형 탄소입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 또한 본 발명은 상기 c) 단계 이후에 d) 상기 중공형 탄소입자 내부에 활물질을 삽입하는 단계를 더 포함하는 탄소입자-활물질 복합체 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 중공형 탄소입자는 BET 비표면적이 25 내지 150 m^2/g 이며, 내부 직경이 5 내지 50 nm일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 탄소입자-활물질 복합체는 탄소입자 내부에 중공이 형성되어 상기 중공에 활물질이 삽입된 코어-셸 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 중공형 탄소입자 및 탄소입자-활물질 복합체는 각각 이차전지용 전극의 제조에 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명은 자전연소합성법을 이용하여 중공형 탄소입자에 활물질을 삽입함으로써, 활물질과 전해액과의 분리가 가능한 구조를 갖도록 구현된 것으로, 이러한 제조 방법으로 제조된 중공형 탄소입자를 이용한 탄소입자-활물질 복합체 및 이로 제조되는 이차전지용 전극은 수명 및 효율이 우수하며, 구체적으로 충/방전 시 활물질(Active material)이 전해액으로 용해되는 문제 및 부피가 변화되는 문제를 최소화시킬 수 있으며, 활물질의 응집체 및 응고체의 형성을 방지할 수 있는 장점이 있다.
- [0022] 본 발명의 상기 제조 방법은 종래 기술에서의 템플릿 제거를 위한 산 처리 단계가 필요 없는 등 제조 공정이 간단하며, 공정 시간도 짧아, 궁극적으로 저렴한 탄소입자-활물질 복합체 및 이를 이용한 이차전지용 전극의 제조가 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예 1에 따른 중공형 탄소입자 및 탄소입자-활물질 복합체 제조 방법을 도식화한 모식도이다.
도 2는 실시예 1(a)) 및 실시예 2(b))에 따른 중공형 탄소입자를 투사전자현미경(Transmission electron

microscope, TEM)을 이용하여 입자 상태를 측정한 데이터이다.

도 3은 실시예 1 및 실시예 2에 따른 중공형 탄소입자를 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)를 이용하여 원소 조성을 측정한 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 8에 따른 경우에 대한 사이클(Cycle)에 따른 방전 용량(전지 수명 특성)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 중공형 탄소입자, 이를 이용한 탄소입자-활물질 복합체 및 이들의 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0026] 도면이 기재되어 있을 경우, 이는 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제 공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0027] 또한 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0028] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0029] 또한 본 발명에서 언급되는 탄소입자는 탄소나노입자를 의미할 수 있다.
- [0031] 본 발명은 기존의 리튬이차 전지용 전극이 가지는 문제인 활물질의 응집체 및 응고체의 형성 및 폴리설퍼이드 등의 전해액에 의한 용해 등의 문제로 인해 이차 전지의 전류 효율 및 수명이 감소하는 문제들을 해결하기 위한 것이다.
- [0032] 구체적으로, 자전 연소 합성법을 이용하여 할로젠 함유 고분자 및 알칼리화합물 등의 첨가제를 반응시키면 내부에 알칼리 금속 염 등의 내부물질이 형성된 탄소입자가 제조되며, 이를 수세 또는 증류 공정 등을 통해 내부의 알칼리 금속 염을 제거하여 중공형 탄소입자가 제조된다. 다음 상기 중공형 탄소입자 내부에 활물질을 삽입하여 제조된 탄소입자-활물질 복합체를 전지에 사용할 경우 활물질과 전해액의 분리가 가능하여 활물질의 응집체 및 응고체의 형성, 전해액과의 반응을 통한 활물질의 용해를 방지할 수 있다. 따라서 고효율, 장수명 등의 특성이 보다 향상된 리튬 이차 전지용 전극 제조가 가능하다.
- [0034] 이하 본 발명의 중공형 탄소입자 및 이를 이용한 활물질-탄소입자 복합체의 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0036] 본 발명은 a) 할로젠 함유 고분자 및 알칼리 금속 함유 자전연소반응 개시제를 혼합하여 탄소화합물을 생성하는 단계, b) 상기 탄소화합물을 자전연소반응시켜 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계 및 c) 상기 탄소입자 내부의 알칼리 금속 염을 제거하여 중공형 탄소입자를 제조하는 단계를 포함하는 중공형 탄소입자 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0037] 또한 본 발명은 상기 c) 단계 이후에 d) 상기 중공형 탄소입자 내부에 활물질을 삽입하는 단계를 더 포함하는 탄소입자-활물질 복합체 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0038] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계는 자전연소합성법으로 상기 탄소화합물을 점화시켜 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계를 포함할 수 있다. 상술한 자전연소합성법에 의해, 반응물질의 발열 반응열을 이용함으로써, 점화에 의해 자발적으로 반응이 전파, 지속되어 진행된다. 이러한 자전연소합성법에 의해 상기 a) 단계를 거친 탄소화합물이 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자가 생성되며, 이후 상기 c) 단계를 거침으로써, 구조적으로 안정된 중공형 탄소입자의 제조가 가능하다. 이에 따라 이후 상기 d) 단계를 거쳐 활물질, 바람직하게는 황을 포함하는 활물질이 상기 중공형 탄소입자의 내부에 삽입될 경우, 보다 안정적인 코어-셸구조의 탄소입자-활물질 복합체의 제조가 가능하다.
- [0039] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계는 b1) 상기 a) 단계의 탄소화합물을 점화시켜 제1온도에서 용융 알칼

리 금속 염 함유 탄소화합물을 형성하는 단계 및 b2) 상기 제1온도보다 높은 온도에서 반응시켜 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 탄소입자-활물질 복합체는 자전연소합성법에 의해 중공형 탄소입자 내부에 활물질이 삽입된 구조일 수 있다. 따라서 자전연소합성법에 의해 상기 구조를 가지는 탄소입자-활물질 복합체로 제조된 전극의 활물질은 둘러싸고 있는 탄소입자에 의해 전해액과의 접촉이 차단 및 분리되어 존재하므로, 작동 시간이 지속됨에 따라 활물질이 전해액에 녹아들어 그 효율과 수명이 현저히 감소하는 문제를 최소화할 수 있다. 따라서 활물질의 응집체 및 응고체의 형성, 전해액과의 반응을 통한 활물질의 용해 등을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0041] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명에 따른 중공형 탄소입자 또는 탄소입자-활물질 복합체는 자전연소합성법(Self-Propagating High Temperature Synthesis, SHS)에 의해 제조될 수 있다. 상기 자전연소합성법은 종래의 분말제조기술 등과 달리 반응물질의 발열 반응열을 이용하는 소해합성법으로서, 단지 점화만으로 외부에서 추가적인 에너지를 공급하지 않고, 자발적으로 반응이 전파, 지속되면서 수초 내에 반응이 완결되는 현상을 이용한 것이다. 또한 자전연소합성법은 고체-고체, 고체-액체, 고체-기체 등의 반응을 통해 산화물, 탄화물, 질화물, 붕화물 등의 세라믹 또는 금속간 화합물 등의 합성이 가능한 방법이다.

[0042] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계는 할로젠 함유 고분자 및 자전연소반응 개시제를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 이는 도 1에 일 예로서 도시되어 있으며, a) 단계는 이후 b) 단계의 자전연소반응을 위해 할로젠 함유 고분자와 자전연소반응 개시제가 혼합하여 탄소화합물을 형성하는 과정이다. 구체적인 일 예로, a) 단계는 유기 화합물 및 자전연소반응 개시제를 혼합하여 압축 및 성형 등의 펠렛화 공정을 거쳐 펠렛으로 제조하는 단계를 포함할 수 있으며, 이후 상기 펠렛은 상기 b) 단계의 자전연소합성법에 이용될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 할로젠 함유 고분자는 제한되지 않으나, F, Cl, Br 및 I 등의 할로젠 원소에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 또한 이후의 단계에서 반응 중 할로젠 원소는 아지드계화합물과 반응하여 코어를 형성할 수 있으며, 탄소는 셸을 형성할 수 있다. 구체적이며 바람직한 일 예로, 상기 할로젠 함유 고분자가 C_2X_4 또는 $C_2H_3X_4$ 의 반복 단위를 갖는 화합물일 경우, 중공형 탄소입자의 코어-셸 구조가 안정적으로 형성될 수 있으므로 바람직하다. 또한 구체적이며 바람직한 일 예로, 상기 할로젠 함유 고분자가 F를 포함할 경우, 이후의 단계에서 중공형 탄소입자의 코어-셸 구조가 안정적으로 형성될 수 있으므로 바람직하다. 따라서 상기 할로젠 함유 고분자가 C_2F_4 또는 $C_2H_3F_4$ 의 반복 단위를 갖는 화합물일 경우, 이후의 단계에서 중공형 탄소입자의 코어-셸 구조가 보다 안정적으로 형성될 수 있다. 이러한 화합물의 일 예로서, 폴리염화비닐이 예시될 수 있으며, 그 밖의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, 테프론), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE), 퍼플루오로알킬(PFA), 불소화 에틸렌-프로필렌 공중합체(FEP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PTFE), 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌 등 또한 예시될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 할로젠 함유 고분자의 중량평균분자량은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 500 내지 50,000,000일 수 있다. 상기 할로젠 함유 고분자의 중량평균분자량은 고분자의 종류에 따라 달라질 수 있으므로 제한되지 않으나, 예컨대 상온에서 고체 상태를 유지하는 중량평균분자량 범위를 갖는 것이 공정상 용이하므로, 보다 효과적으로 코어-셸 구조를 갖는 중공형 탄소입자를 제조할 수 있어 바람직하다.

[0045] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 자전연소반응 개시제는 알칼리 금속을 함유하는 화합물일 수 있으며, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 아지드계 화합물 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 알칼리 금속 함유 자전연소반응 개시제일 수 있다. 상기 자전연소반응 개시제가 아지드계 화합물일 경우, b1) 단계의 자전연소반응에서 점화에 의해 폭발적으로 반응 온도를 증가시켜 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자가 형성될 수 있으며, b2) 단계를 거쳐 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자가 안정적으로 형성될 수 있으므로, 이후 c) 단계를 거쳐 안정적인 구조를 가지는 중공형 탄소입자의 제조가 가능하다. 구체적이며 바람직한 일 예로, 상기 아지드계 화합물은 MN_3 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 M은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 알칼리 금속이라면 제한되지 않으며, 예컨대 Li, Na, K, Rb, Cs 또는 Fr 등이 예시될 수 있고, 보다 바람직하게는 Li, Na 또는 K인 것이 좋다. 이러한 자전연소반응 개시제가 사용되는 것이 이후 보다 향상된 구조적 안정성과 함께 보다 균일한 내부 직경을 가지는 중공형 탄소입자가 제조될 수 있어 바람직하다. 상기 자전연소반응 개시제의

구체적인 일 예로, NaN_3 , LiN_3 등을 들 수 있으나, 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 탄소화합물의 할로젠 함유 고분자의 할로젠 원소와 알칼리 금속 함유 자전연소반응 개시제의 알칼리 금속 원소의 원소비는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 각각 1:0.5~1.5, 바람직하게는 1:0.7~1.3, 보다 바람직하게는 1:0.9~1.1일 수 있다. 즉, 상기 원소비에 의해 할로젠 함유 고분자 및 자전연소반응 개시제의 혼합비가 조절될 수 있다. 이렇게 상기 원소비가 1:1에 가깝도록 조절될 경우, 할로젠 함유 고분자 또는 자전연소반응 개시제가 반응하지 못하고 남아 반응물과 생성물이 함께 존재하는 문제를 최소화할 수 있어, 이후 보다 좁은 분포를 갖는 중공형 탄소입자의 제조가 가능하다.

[0047] 상술한 바와 같이 상기 b) 단계는 b1) 상기 a) 단계의 탄소화합물을 점화시켜 제1온도에서 용융 알칼리 금속 염 함유 탄소화합물을 형성하는 단계 및 b2) 상기 제1온도보다 높은 온도에서 반응시켜 탄소입자 내부에 알칼리 금속 염이 형성된 탄소입자를 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b1) 단계는 자전연소합성 반응기에 상기 a) 단계에서 수득된 탄소화합물을 투입하여 0.1 내지 5 MPa 압력의 불활성 가스 분위기에서 자전연소합성 반응이 진행되는 과정이 예시될 수 있다. 상기 불활성 가스는 제한되지 않으며, 예컨대 아르곤, 질소 등의 가스가 예시될 수 있다.

[0049] 구체적인 일 예로, 할로젠 함유 고분자와 자전연소반응 개시제를 각각 폴리염화비닐($(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$)과 아지드화나트륨(NaN_3) 또는 테프론($(\text{C}_2\text{F}_4)_n$)과 아지드화나트륨을 사용하여 상기 b1) 단계 및 b2) 단계를 진행할 경우, 하기 화학식 1과 같은 반응이 진행된다.(상기 n은 정수이다.) 이때 형성된 NaCl 또는 NaF 등의 알칼리 금속 염은 용융되어 연소 반응을 통해 생성된 탄소가 상기 NaCl 또는 상기 NaF 표면에 탄소막을 형성하여 상기 물질이 내부에 형성된 탄소입자가 생성된다.

[0050] [화학식 1]

[0051] $\text{NaN}_3 + (\text{CH}_2 - \text{CHCl})_n \rightarrow \text{NaCl} + \text{C} + 1.5_n\text{H}_2 + 1.5\text{N}_2$ 또는

[0052] $\text{NaN}_3 + 0.25(\text{C}_2\text{F}_4)_n \rightarrow 2\text{NaF} + 0.5_n\text{C} + 1.5\text{N}_2$

[0053] 상기 알칼리 금속 염은 전술한 바와 같이, 할로젠 함유 고분자 및 자전연소반응 개시제의 반응 등의 일련의 과정을 거쳐 탄소입자 내부에 생성된 물질을 의미하며, 예컨대 Cl을 포함하는 할로젠 함유 고분자와 Na 또는 Li를 포함하는 자전연소반응 개시제와의 반응 등을 거칠 경우, 탄소입자 내부에는 각각 NaCl 또는 LiCl 등의 알칼리 금속 염인 내부물질이 형성되게 된다.

[0054] 본 발명의 일 예에 있어서, 내부물질은 알칼리 금속 염을 의미할 수 있으며, 알칼리 금속 염은 알칼리 금속의 할로겐화물을 의미할 수 있다. 예컨대 Cl을 포함하는 할로젠 함유 고분자와 Na 또는 Li를 포함하는 자전연소반응 개시제일 경우, b) 단계를 거쳐 탄소입자 내부에 각각 NaCl 또는 LiCl이 형성된 탄소입자가 생성될 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 제1온도는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 500℃ 이상, 바람직하게는 800℃ 이상, 보다 바람직하게는 800 내지 1500℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 반응에 필요한 온도가 충분하지 않아 반응이 충분히 일어나지 않는 문제 및 반응물이 반응하지 못하는 문제를 최소화할 수 있으며, 이후 b2) 단계에서 반응이 보다 효과적으로 진행되어 최종적으로 좁은 분포를 갖는 안정적인 구조의 중공형 탄소입자의 제조가 가능하다.

[0056] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 제2온도는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 700℃ 이상, 바람직하게는 1,000℃ 이상 보다 바람직하게는 1,000 내지 1500℃에서 내부에 내부물질이 형성된 탄소입자가 생성될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 보다 안정적인 코어-셸 구조가 형성될 수 있어 이후 단계를 거쳐 중공형 탄소입자의 구조적 안정성이 보다 향상될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계는 탄소입자 내부의 알칼리 금속 염을 제거하는 단계를 포함할 수 있으며, 따라서 중공형 탄소입자의 제조된다. 상기 c) 단계의 구체적인 일 예로, 수세, 열처리 등이 예시될 수 있다. 이는 자전연소반응에 의해 중공형 탄소입자가 생성되기 때문에 템플릿 제거를 위한 염산, 질산, 불산 등과 같은 산에 의한 방법 대신 상기와 같은 수세, 열처리 등의 간단한 공정으로도 알칼리 금속 염 등의 내부물질의 제거가 가능하다. 따라서 제조 공정이 간단하며, 공정 시간도 짧아 궁극적으로, 저렴한 탄소입자-활물질 복

합체 및 이를 이용한 이차전지용 전극의 제조가 가능한 장점이 있다.

- [0058] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 중공형 탄소입자의 입경은 50 내지 1000 nm, 바람직하게는 100 내지 500 nm일 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 중공형 탄소입자는 탄소나노입자일 수 있다. 구체적인 일 예로, 할로젠 함유 고분자가 폴리염화비닐인 경우의 중공형 탄소입자의 입경은 100 내지 500 nm 일 수 있으며, 할로젠 함유 고분자가 테프론인 경우의 중공형 탄소입자의 입경은 10 내지 100 nm일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 예에 있어서, 중공형 탄소입자의 BET 비표면적은 25 내지 150 m^2/g , 바람직하게는 40 내지 100 m^2/g 일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 예에 있어서, 중공형 탄소입자의 내부 직경은 5 내지 50 nm, 바람직하게는 10 내지 30 nm일 수 있다. 구체적으로, 중공형 탄소입자는 탄소입자 내부에 중공이 형성되어 있는 구조를 가지는 것을 의미하며, 이후 상기 d) 단계에 의해 상기 중공에 활물질이 삽입될 경우, 코어-셸 구조를 가지는 탄소입자-활물질 복합체가 형성된다.
- [0061] 상술한 상기 중공형 탄소입자의 입경, BET 비표면적 및 내부 직경의 범위를 만족하는 경우, 이후 d) 단계에서 활물질의 삽입이 보다 안정적으로 가능하여 최종적으로 구조 안정성이 향상된 코어-셸 구조의 탄소입자-활물질 복합체가 제조될 수 있다. 따라서 양극 활물질, 도전재 및 바인더가 유기 용매 중에 잘 분산되지 않고, 서로 응집되어 응집체 및 응고체가 형성되어 상분리가 일어나는 등의 현상이 발생하는 것을 억제할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 d) 단계는 중공형 탄소입자 내부에 활물질을 삽입하는 단계를 포함할 수 있다. 중공형 탄소입자 내부에 활물질을 삽입하는 단계는 탄소물질 내부에 활물질을 담지하는 등의 다양한 방법들이 널리 공지되어 있으므로, 이를 사용하여도 무방하다.
- [0063] 본 발명의 일 예에 있어서, 활물질은 이차전지에 사용되는 통상의 활물질이 사용될 수 있으므로 제한되지 않으나, S, Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 중공형 탄소입자 제조 방법 및 탄소입자-활물질 복합체 제조 방법에 의해 제조되는 탄소입자-활물질 복합체는 이차전지 전극을 제조하는 데에 이용될 수 있으며, 따라서 본 발명은 탄소입자-활물질 복합체를 포함하는 이차전지 전극을 제공할 수 있다.
- [0066] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

- [0068] 중량평균분자량이 1,100인 폴리염화비닐(Polyvinylchloride, 준세이) 및 아지드화나트륨을 Cl과 Na이 각각 1:1 원소비가 되도록 혼합하여 몰드를 이용하여 예서 펠렛 형태로 압축 성형하여 펠렛(지름 40 mm, 높이 55 mm)을 제조하였다. 상기 펠렛을 자전연소합성 반응기 챔버에 장입하고 1.0 MPa 압력의 아르곤 가스를 주입 한 후 니켈-크롬선을 이용하여 점화하였다. 자전연소합성 반응이 진행되는 동안 데이터 로거가 연결된 열전대를 이용하여 연소온도를 측정 및 제어하였으며, 반응 초기 이후 1000℃ 이상의 높은 온도로 반응시켰다. 이때 형성된 알칼리 금속 염은 800℃ 이상의 온도에서 용융되며, 용융된 알칼리 금속 염 표면에 연소 반응을 통해 생성된 탄소가 탄소막을 형성하였다. 반응이 완전히 진행된 후 상온까지 냉각한 후, 반응 생성물을 막자사발과 불밀 공정을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄 90℃에서 염산(HCl)으로 세척하여 불순물을 제거하였다. 다음 불순물이 제거된 반응 생성물은 수세 또는 고온 증류 공정을 통해 탄소입자 내부에 존재하는 반응 생성물인 NaCl을 제거하여 중공형 탄소입자를 수득하였으며, 이러한 과정은 도 1에 도식화되어 도시되어 있다.
- [0069] 상기 중공형 탄소입자를 투사전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)을 이용하여 입자 상태를 측정하였으며, 그 결과는 도 2에 도시되어 있다.
- [0070] 또한 상기 중공형 탄소입자를 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)를 이용하여 원소 조성을 측정하였으며, 그 결과는 도 3에 도시되어 있다.
- [0071] 또한 상기 중공형 탄소입자를 통상의 BET 방법을 이용하여 비표면적 및 체적을 측정하였으며, 그 결과는 하기

표 1에 도시되어 있다.

[0072] 상기 중공형 탄소입자의 내부에 활물질인 S를 담지하기 위하여, 중공형 탄소입자와 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 증류수에서 혼합 (중공형 탄소입자 분말 1 mol에 대하여 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 3.5 mol)하고 상온에서 1 M HCl 수용액에 투입하여 12 시간 동안 교반하여 환원 반응을 실시하여 S가 삽입되도록 하였다. 수용액을 원심분리하여 S가 탄소입자 내부에 삽입된 코어-셸 구조의 탄소입자-활물질 복합체를 제조하였다.

[0073] 상기 탄소입자-활물질 복합체 및 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride)(427152, Sigma Aldrich)를 각각 80 : 20 중량%로 혼합된 후, N-methyl-2-pyrrolidone 2 ml를 주입하여 슬러리를 제조하였다. 균일 혼합된 상기 슬러리를 알루미늄 호일 위에 20 μm 두께를 가지도록 코팅하였고, 24 시간 동안 90℃에서 진공건조를 진행하여 전극을 제조하였다. 상기 전극을 글로브 박스에서 2032 타입 코인형 전지로 제작되었으며, 충방전기를 통하여 전지 수명 특성을 측정하였다. 전지 수명 평가를 위하여 167.5 mA/g의 정전류를 이용, 방전 종지 전압은 1.5 V, 충전 종지 전압은 3V로 충방전이 진행되었다. 그 결과는 도 4에 도시되어 있다.

실시예 2

[0074] 실시예 1에서 폴리염화비닐 및 아지드화나트륨을 Cl과 Na이 각각 1:1 원소비가 되도록 혼합한 것 대신 테프론 (Polytetrafluoroethylene)(81377, 시그마알드리치) 및 아지드화나트륨을 Cl과 Na이 각각 1:1 원소비가 되도록 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0076] 도 2에서 a)는 실시예 1의 중공형 탄소입자 측정 결과이며, b)는 실시예 2의 통공형 탄소입자 측정 결과이다. 분석 결과, 실시예 1 및 실시예 2의 경우 모두 중공형 탄소입자가 제조된 것을 도 2를 통해 확인 할 수 있다. 폴리염화비닐을 시작물질로 이용한 실시예 1의 경우 100 내지 500 nm 범위의 입경을 나타냈으며, 테프론을 시작물질로 이용한 실시예 2의 경우 10 내지 100 nm 범위의 입경을 나타내었다.

[0077] 도 3은 실시예 1 및 실시예 2에 따른 중공형 탄소입자를 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)를 이용하여 원소 조성을 측정한 그래프이다. 분석 결과, 도 2로부터 실시예 1 및 실시예 2 모두 두 개의 큰 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 두 개의 큰 피크는 탄소의 (002)면과 (010)면의 회절에 의해 생성된 피크인 것으로 확인되며, 따라서 중공형 탄소입자임을 알 수 있다.

[0078] 또한 하기 표 1은 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 중공형 탄소입자의 BET 분석 결과이다. BET 분석 결과, 폴리염화비닐을 시작물질로 이용한 실시예 1의 경우 내부직경이 24.5 nm이고 표면적은 49.6 m^2/g 이며, 테프론을 시작물질로 이용한 실시예 2의 경우 내부직경이 13.9 nm이고 표면적은 82.44 m^2/g 을 나타내었다.

표 1

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{m}}(\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g})$	C	$D_{\text{p}}(\text{nm})$
실시예 1	49.6	9.1	73.7	24.5
실시예 2	82.44	18.94	138.15	13.9

[0082] (S_{BET} : 비표면적, V_{m} : 질소 흡착량(내부 기공 부피), C : BET 상수, D_{p} : 내부직경)

실시예 3

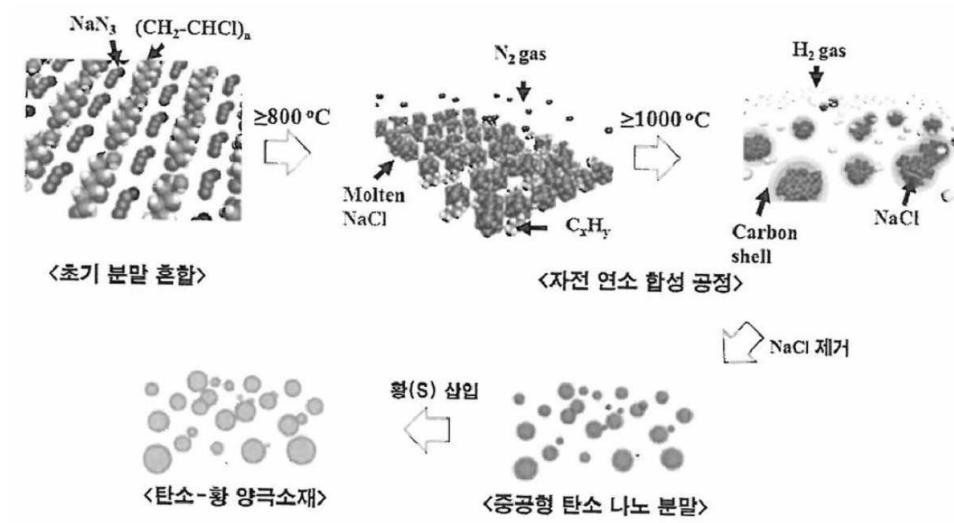
[0084] 실시예 1에서 실시예 1의 중공형 탄소입자의 내부에 활물질인 S 대신 Na_2SO_4 가 삽입(중공형 탄소입자 분말 1 mol에 대하여 Na_2SO_4 3.5 mol)되도록 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0085] [비교예 1]

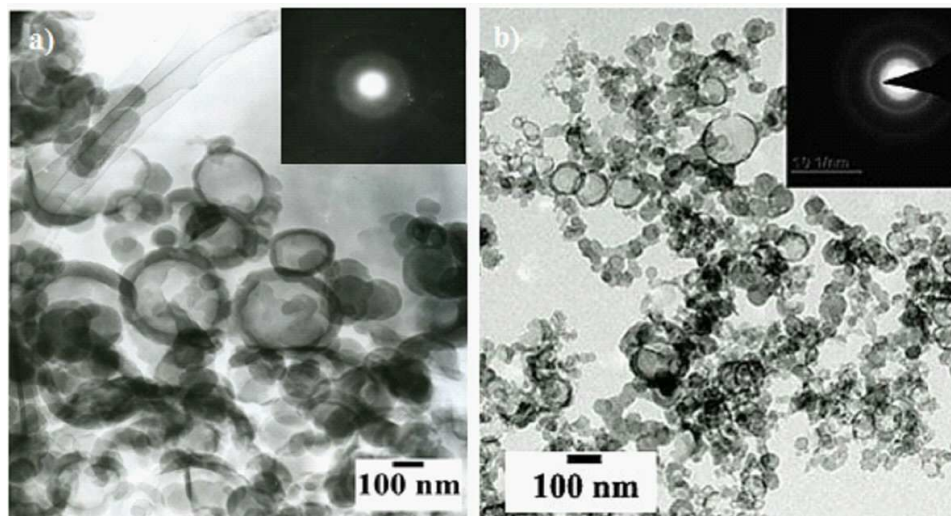
- [0086] 실시예 1의 중공형 탄소입자 대신 자전연소합성법이 아닌 종래의 중공형 탄소입자의 제조 방법으로 제조된 중공형 탄소입자(중공형 탄소입자 분말 3.5 mol에 대하여 S 1 mol)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0087] 구체적으로, 상기 종래의 중공형 탄소입자의 제조 방법은 탄소 전구체의 합성 공정, 템플릿 표면에 전구체의 증착 공정, 열처리를 통한 템플릿 표면에 탄소 형성 공정, 산세 처리를 통한 템플릿 제거 공정 및 건조 공정을 통해 중공형 탄소입자를 제조하는 방법이다.
- [0088] [비교예 2]
- [0089] 비교예 1에서 중공형 탄소입자 분말 1 mol에 대하여 S 1 mol을 사용한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0090] [비교예 3]
- [0091] 비교예 1에서 중공형 탄소입자 분말 1 mol에 대하여 S 3.5 mol을 사용한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0092] [비교예 4]
- [0093] 실시예 1의 중공형 탄소입자 대신 일반적인 25 nm 입경의 탄소입자(탄소 분말 3.5 mol에 대하여 S 1 mol)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0094] [비교예 5]
- [0095] 비교예 4에서 탄소 분말 3.5 mol에 대하여 S 1 mol을 사용한 것 대신 탄소 분말 1 mol에 대하여 S 1 mol을 사용한 것을 제외하고, 비교예 4와 동일하게 실시하였다.
- [0096] [비교예 6]
- [0097] 비교예 4에서 탄소 분말 3.5 mol에 대하여 S 1 mol을 사용한 것 대신 탄소 분말 1 mol에 대하여 S 3.5 mol을 사용한 것을 제외하고, 비교예 4와 동일하게 실시하였다.
- [0098] [비교예 7]
- [0099] 비교예 4에서 탄소 분말 3.5 mol에 대하여 S 1 mol을 사용한 것 대신 상용 리튬이온 배터리 전극 물질(MCMB)(MCMB 25-28, Osaka Gas Co. Ltd.) 3.5 mol에 대하여 S 1 mol을 사용한 것을 제외하고, 비교예 4와 동일하게 실시하였다.
- [0100] [비교예 8]
- [0101] 비교예 4에서 탄소 분말 3.5 mol에 대하여 S 1 mol을 사용한 것 대신 상용 리튬이온 배터리 전극 물질(MCMB)(MCMB 25-28, Osaka Gas Co. Ltd.) 1 mol에 대하여 S 3.5 mol을 사용한 것을 제외하고, 비교예 4와 동일하게 실시하였다.
- [0103] 도 4는 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 8에 따른 경우에 대한 사이클(Cycle)에 따른 방전 용량(전지 수명 특성)을 나타낸 그래프이다. 실시예 1의 경우가 비교예 1 내지 비교예 8에 비하여 초기 방전 용량이 높을 뿐만 아니라, 100회 충/방전 실험에서의 전지의 효율의 감소도 상대적으로 낮아 수명이 보다 향상된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 자전연소합성법을 이용하여 중공형 탄소입자를 제조한 후, Na_2SO_4 , S 등의 활물질 성분이 상기 중공형 탄소입자 내부에 삽입됨으로써, 리튬 이차 전지용 전극으로 사용할 경우 전류 효율 및 수명 모두가 증가함을 알 수 있다.
- [0105] 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

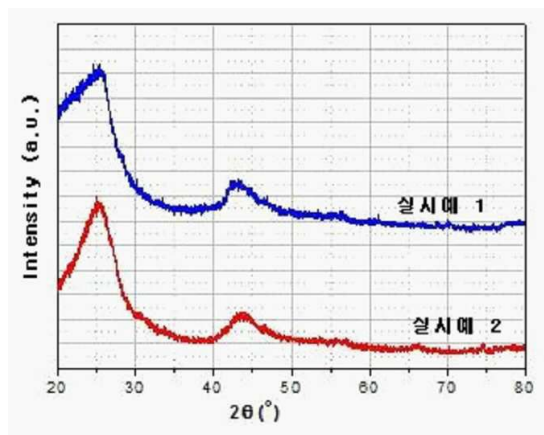
도면1



도면2



도면3



도면4

