



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0133333
(43) 공개일자 2015년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0059664

(22) 출원일자 2014년05월19일

심사청구일자 2014년05월19일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)

(72) 발명자

이창섭

대구 달서구 조암남로10길 21, 104동 1001호 (월성동, 월성자이아파트)

박은실

대구 북구 칠곡중앙대로 639-14, 108동 201호 (읍내동, 상원그린타운)

(74) 대리인

김일환

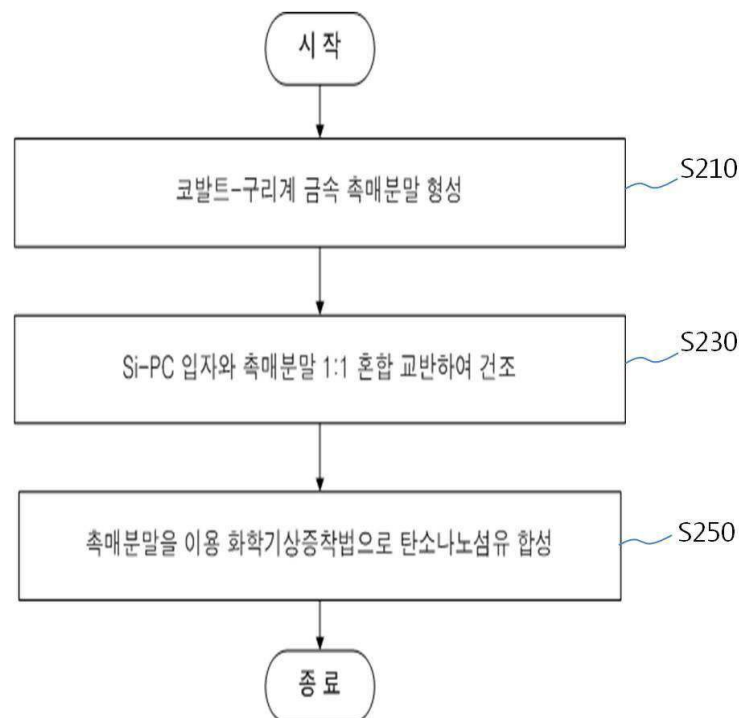
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법

(57) 요약

본 발명은 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법에 관한 것으로, (a) 코발트 나이트라이드와 구리 나이트라이드가 일정한 질량비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 금속 촉매분말을 형성하는 단계; (b) Si 입자와 상기 금속 촉매분말을 1:1 비율로 혼합하여, 교반 시킨 후 건조하는 단계; 및 (c) 상기 촉매분말을 이 (뒷면에 계속)

대표도 - 도2



용해 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함한다.

이와 같이, 본 발명은 리튬 이차전지 등의 한계 및 환경오염 문제를 해결하는 Si계 SNFs 복합소재의 합성방법을 제안함으로써, 용이하게 합성할 뿐만 아니라, 이를 통해 제조된 양질의 이차전지 복합소재를 제공할 수 있게 된다.

또한, 접착성을 향상시켜 우수한 결합력을 갖을 뿐만 아니라, 높은 결정화도 및 결정성을 갖는 Si-PC-SNFs 복합소재를 용이하게 합성 및 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012026209
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	지역혁신인력양성사업
연구과제명	전이금속 촉매를 기반으로 한 탄소나노섬유의 합성 및 전극재료로의 응용
기 여 율	1/1
주관기관	계명대학교 산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 질량비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 금속 촉매분말을 형성하는 단계;
- (b) Si 입자와 상기 금속 촉매분말을 1:1 비율로 혼합하여, 교반 시킨 후 건조하는 단계; 및
- (c) 상기 촉매분말을 이용해 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

상기 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트의 질량비를 6:4로 하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

상기 촉매 화합물에 지지체, 억제제 및 침전제를 녹인 용액을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

상기 반응된 화합물 용액을 필터링하여 침전물을 생성하고, 상기 침전물을 건조시켜 촉매 파우더를 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 지지체로 사용되는 알루미늄 나이트레이트와 상기 억제제로 사용되는 알루미늄 몰리브데이트를 증류수에 용해시키는 단계;

상기 용해된 용액에 상기 침전제로 사용되는 알루미늄 카보네이트를 증류수에 녹인 용액에 혼합하여 안정화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

수평 석영관 반응장치에서 석영 보트에 상기 촉매 파우더를 균일하게 펼쳐 놓은 후, 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계인 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

탄소원으로 에틸렌 가스(C_2H_4)를 사용하고, 기상반응 촉진가스로 수소가스를 사용하며, 반응의 안정화를 위해 질소가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 7

(a) 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 질량비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 금속 촉매분말을 형성하는 단계;

(b) Si-PC 입자와 상기 금속 촉매분말을 1:1 비율로 혼합하여, 교반 시킨 후 건조하는 단계; 및

(c) 상기 촉매 파우더를 이용해 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

상기 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트의 질량비를 6:4로 하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

상기 촉매 화합물에 지지체, 억제제 및 침전제를 녹인 용액을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

상기 반응된 화합물 용액을 필터링하여 침전물을 생성하고, 상기 침전물을 건조시켜 촉매 파우더를 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 지지체로 사용되는 알루미늄 나이트레이트와 상기 억제제로 사용되는 알루미늄 몰리브데이트를 증류수에 용해시키는 단계;

상기 용해된 용액에 상기 침전제로 사용되는 알루미늄 카보네이트를 증류수에 녹인 용액에 혼합하여 안정화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 Si-PC 입자는 Si 입자 표면에 열분해 코팅처리하고, 불활성 분위기에서 상온까지 냉각시켜 형성하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 Si-PC 상기 금속 촉매를 1:1 비율로 엔탈올에 혼합하여 볼밀(ball mill)로 교반하는 단계와,

교반된 혼합물을 회전증발기를 이용하여 수분을 제거하고 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

수평 석영관 반응장치에서 석영 보트에 상기 촉매 파우더를 균일하게 펼쳐 놓은 후, 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계인 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

탄소원으로 에틸렌 가스(C_2H_4)를 사용하고, 기상반응 촉진가스로 수소가스를 사용하며, 반응의 안정화를 위해 질소가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 탄소나노섬유의 합성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이차전지의 한계 및 환경오염 문제 등을 해결하는 이차전지 복합소재로서 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

탄소섬유는 탄소함량이 90% 이상으로 구성된 무기섬유로 미세한 흑연 결정구조를 가진 섬유상의 탄소재료이다. 이러한 탄소섬유는 높은 인장강도와 열 및 전기 전도성 등의 물성으로 인하여 극한의 환경에서도 다양한 온도와 압력 범위에 걸쳐 기계적 안정성과 내구성 면에서 탄소소재로서 좋은 특성을 나타낸다.

[0003]

최근에는 탄소섬유보다 더 높은 흑연 특성을 가진 탄소나노섬유가 많은 기업과 과학자들의 관심을 받으며 미래 산업을 선도할 혁신적인 소재로 각광 받고 있다. 탄소나노섬유는 무한한 가능성을 가진 기본 소재로서 한 가지 특성에만 얽매이지 않고 여러 특성을 바탕으로 다양한 분야에서 고르게 응용될 수 있으며, 소재의 융합 및 복합 재료로 사용하면 개별 소재의 기능상 단점을 보완할 수 있다. 일반적으로 복합재료는 2가지 이상의 재료를 조합하여 물리화학적으로 서로 다른 상을 형성하면서 더욱 유효한 기능을 보이는 재료들을 말한다. 이 중 다른 전극 재료와 탄소나노섬유의 혼합으로 제조된 복합소재는 전자산업, 이동통신, 정보통신 등 커뮤니케이션 산업의 급속한 발전과 함께 보다 안정적이고 효율적인 나노 소재로 사용되고 있다.

[0004]

실리콘의 경우 리튬 이차전지의 음극 재료 중에서 가장 높은 이론 용량(4200mAh/g)을 갖기 때문에 차세대 고용량 음극 재료로서 많은 발명이 진행되고 있다. 하지만 Si 은 충방전 과정에서 Si의 부피팽창에 따른 급격한 전극 수명 특성 저하와 Si 가용률이 매우 낮다는 문제점이 지적되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2012-0023661호(공개일자: 2013년03월13일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 Si의 충방전 과정에서 탄소나노섬유가 부피팽창을 완화하는 유연한 공간을 제공하는 Si-CNFs 복합소재 합성방법을 제공하고, 이를 통해 기존 리튬 이차전지의 한계 및 환경 오염 문제 등을 해결하는 복합소재의 합성방법의 제공으로 이차전지 기술의 발전에 중요한 역할을 하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 제1 특징은, (a) 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 질량비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 금속 촉매분말을 형성하는 단계; (b) Si 입자와 상기 금속 촉매분말을 1:1 비율로 혼합하여, 교반 시킨 후 건조하는 단계; 및 (c) 상기 촉매분말을 이용해 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함한다.

[0008] 여기서, 상기 (a) 단계는, 상기 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트의 질량비를 6:4로 하는 것이 바람직하고, 상기 (a) 단계는, 상기 촉매 화합물에 지지체, 억제제 및 침전제를 녹인 용액을 첨가하여 반응시키는 단계; 및 상기 반응된 화합물 용액을 필터링하여 침전물을 생성하고, 상기 침전물을 건조시켜 촉매 파우더를 생성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0009] 또한, 바람직하게는 상기 (a) 단계는, 상기 지지체로 사용되는 알루미늄 나이트레이트와 상기 억제제로 사용되는 알루미늄 폴리브레이트를 증류수에 용해시키는 단계; 상기 용해된 용액에 상기 침전제로 사용되는 알루미늄 카보네이트를 증류수에 녹인 용액에 혼합하여 안정화시키는 단계를 포함하는 일 수 있고, 상기 (c) 단계는, 수평 석영관 반응장치에서 석영 보트에 상기 촉매 파우더를 균일하게 펼쳐 놓은 후, 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계인 것일 수 있다.

[0010] 더하여, 탄소원으로 에틸렌 가스(C_2H_4)를 사용하고, 기상반응 촉진가스로 수소가스를 사용하며, 반응의 안정화를 위해 질소가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0011] 그리고, 본 발명의 제2 특징은 (a) 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 질량비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 금속 촉매분말을 형성하는 단계; (b) Si-PC 입자와 상기 금속 촉매분말을 1:1 비율로 혼합하여, 교반 시킨 후 건조하는 단계; 및 (c) 상기 촉매 파우더를 이용해 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함한다.

[0012] 여기서, 상기 (a) 단계는, 상기 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트의 질량비를 6:4로 하는 것이 바람직하고, 상기 (a) 단계는, 상기 촉매 화합물에 지지체, 억제제 및 침전제를 녹인 용액을 첨가하여 반응시키는 단계; 및 상기 반응된 화합물 용액을 필터링하여 침전물을 생성하고, 상기 침전물을 건조시켜 촉매 파우더를 생성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 (a) 단계는, 상기 지지체로 사용되는 알루미늄 나이트레이트와 상기 억제제로 사용되는 알루미늄 폴리브레이트를 증류수에 용해시키는 단계; 상기 용해된 용액에 상기 침전제로 사용되는 알루미늄 카보네이트를 증류수에 녹인 용액에 혼합하여 안정화시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 (b) 단계는, 상기 Si-PC 입자는 Si 입자 표면에 열분해 코팅처리하고, 불활성 분위기에서 상온까지 냉각시켜 형성하는 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 바람직하게는 상기 (b) 단계는, 상기 Si-PC 상기 금속 촉매를 1:1 비율로 엔탈올에 혼합하여 볼밀(ball mill)로 교반하는 단계와, 교반된 혼합물을 회전증발기를 이용하여 수분을 제거하고 건조하는 단계를 포함하는 것일 수 있고, 상기 (c) 단계는, 수평 석영관 반응장치에서 석영 보트에 상기 촉매 파우더를 균일하게 펼쳐 놓은 후, 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계인 것일 수 있다.

[0015] 더하여, 탄소원으로 에틸렌 가스(C_2H_4)를 사용하고, 기상반응 촉진가스로 수소가스를 사용하며, 반응의 안정화를 위해 질소가스를 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 이와 같이, 본 발명은 리튬 이차전지 등의 한계 및 환경오염 문제를 해결하는 Si계 SNFs 복합소재의 합성방법을 제안함으로써, 용이하게 합성할 뿐만 아니라, 이를 통해 제조된 양질의 이차전지 복합소재를 제공할 수 있게 된다.

[0017] 또한, 접착성을 향상시켜 우수한 결합력을 갖을 뿐만 아니라, 높은 결정화도 및 결정성을 갖는 Si-PC-SNFs 복합소재를 용이하게 합성 및 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 Si 입자를 이용한 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Si-PC 입자를 이용한 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 탄소나노섬유의 미세구조를 보여주는 SEM 이미지와(도 3의 (a)) 탄소나노섬유의 조성을 보여주는 EDS 측정 결과이고,

도 4는 Si과 CNFs의 결합형태를 확인하기 위해 순수한 Si, PC코팅 된 Si, Si-CNFs, Si-PC-CNFs의 미세구조를 관찰한 SEM 이미지와 모식도이고,

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 Si-CNFs 와 Si-PC-CNFs 시료의 합성방법의 모식도이고,

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 Si-촉매, PC coated Si-촉매, Si-CNFs, Si-PC-CNFs의 특정 부분을 EDS로 분석한 결과를 나타내고,

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 Si-CNFs와 Si-PC-CNFs에서 탄소나노섬유의 결정성을 확인하기 위하여 Raman 분석을 실시한 측정 결과를 나타내고,

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 합성방법에 의해 합성된 Si-CNFs와 Si-PC-CNFs의 결정성을 평가하기 위하여 X-선 회절 분석 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 본 명세서에서 "및/또는"이란 표현은 전후에 나열된 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용된다. 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.

[0022] 이하에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 Si 입자를 이용한 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 Si-PC 입자를 이용한 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법의 흐름을 나타낸 도면이다.

[0024] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 Si 입자를 이용한 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계

탄소나노섬유 합성방법은, (a) 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 질량비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 금속 촉매분말을 형성하는 단계(S110); (b) Si 입자와 상기 금속 촉매분말을 1:1 비율로 혼합하여, 교반 시킨 후 건조하는 단계(S130); 및 (c) 상기 촉매분말을 이용해 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계(S150)를 포함하여 구성된다.

[0025] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 또 다른 실시예로서, Si-PC 입자를 이용한 코발트-구리계 촉매를 이용한 실리콘계 탄소나노섬유 합성방법은, (a) 코발트 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 질량비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 금속 촉매분말을 형성하는 단계(S210); (b) Si-PC 입자와 상기 금속 촉매분말을 1:1 비율로 혼합하여, 교반 시킨 후 건조하는 단계(S230); 및 (c) 상기 촉매 파우더를 이용해 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계(S250)를 포함하여 구성된다.

[0026] 이처럼 본 발명의 실시예는 리튬 이차전지용 음극소재에 적합한 Si-CNFs 복합소재를 합성하기 위해, 코발트(Co)와 구리(Cu)의 농도 비율 6:4인 촉매를 Si 입자와 혼합하여 CVD 방법을 통해 Si-CNFs 복합소재를 합성하는 방법을 제안한다. 이때 Si 입자와 CNF의 결합력을 증진시키기 위하여 Si 입자에 Co-Cu 촉매를 혼합하는 과정을 다음 두 종류의 시료, 즉 시료(sample) 1로서, Si 입자에 Co-Cu 촉매를 물리적으로 혼합하여 CNFs를 성장시킨 Si-CNFs 복합소재의 합성방법과, 시료(sample) 2로서, Si 입자상에 아세틸렌 가스를 열분해하여 탄소 코팅을 한 후 Co-Cu 촉매를 혼합하여 CNFs를 성장시킨 Si-PC-CNFs 복합소재를 제조하여 Si-CNFs 복합소재의 합성방법 및 이 방법으로 제조된 복합소재의 특성을 조사하여 나타낸 결과를 개시한다.

[0027] **실험**

[0028] **실험재료**

[0029] Si-CNFs 복합소재와 Si-PC-CNFs 복합소재를 제조하기 위해서 출발 물질로 수십 마이크로 크기의 Si 입자를 사용하였으며, 탄소나노섬유의 합성을 위한 촉매 제조에는 전이금속촉매인 Cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, DAEJUNG C&M Co, 순도 97.0%)와 copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, DAEJUNG C&M Co, 순도 99.0%)를 사용하였다. 전이금속 촉매를 지지해주는 지지체로는 Aluminum nitrate($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, DAEJUNG C&M Co, 순도 98.0%)를 사용하였으며, 고온에서 반응하는 동안 금속촉매 입자 간의 응집을 막아주는 억제제로는 ammonium molybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, DAEJUNG C&M Co, 순도 98.0%), 침전제로는 Ammonium carbonate ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, DAEJUNG C&M Co, 순도 30.0%)를 사용하였다.

[0030] 그리고 Si 열분해와 탄소나노섬유의 합성가스로는 캐리어(carrier) 가스로 질소 (N_2 , Korea Standard 가스 Co, 순도 99.9%), 기상반응 촉진 가스로는 수소 (H_2/N_2 , Korea Standard 가스 Co, 순도20%)를 사용하였으며, 탄소나노섬유의 합성을 위한 탄소원으로는 에틸렌 ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$, Korea Standard 가스 Co, 순도 20%)을 사용하였다.

[0031] **촉매의 제조(S110, S210)**

[0032] 본 발명의 실시예에서는 공침법을 이용하여 Co-Cu계 이원 촉매를 제조하여 탄소나노섬유 합성에 사용하였다. 이를 Aluminum nitrate와, Ammonium Molybdate와 함께 증류수에 용해한 뒤에 금속입자들의 침전이 생기도록 Ammonium carbonate를 증류수에 녹인 용액을 천천히 첨가하고 1시간 동안 교반하여 안정화시켰다. 그 다음 여과하여 얻은 침전물은 용액의 수분을 증발시키기 위해 110℃의 건조기에서 24시간 이상 건조시켜 최종적으로 금속 촉매 분말을 제조하였다. 이 금속촉매 분말을 Si-CNFs 복합소재 합성의 반응 촉매로 사용하였다.

[0033] **시료의 제조**

[0034] Si 입자와 CNFs의 결합력을 증진시키기 위하여 Si 입자에 Co-Cu 촉매를 혼합하는 과정은 다음과 같이 두 과정으로 제조하였다.

[0035] 시료 1: Si 입자와 Co-Cu 촉매를 1:1 비율로 에탄올 10mL 안에 넣고, 잘 혼합될 수 있도록 볼밀(ball mill)을 사용하여 3시간 이상 교반시켰다. 에탄올은 회전증발기를 사용하여 제거하였으며, Si 입자와 Co-Cu 촉매가 혼합

된 상태에서 110℃의 건조기에 12시간 이상 건조시켰다.(S130)

[0036] 시료 2: Si 입자 표면에 에틸렌 가스로 열분해 코팅을 하기 위해 Si 5g을 석영관 보트에 넣고, 화학기상증착법을 수행하였다. 이때 탄소원으로는 에틸렌가스를 사용하였고, 기상반응촉진가스로 수소를, 반응의 안정화를 위해 질소를 사용하였다. 900℃까지 질소분위기로 10℃/min로 승온시킨 후 온도가 900℃에 도달할 때 에틸렌 가스와 수소가스가 혼합된 기체로 변경하여 30분 동안 Si 입자 표면에 열분해 코팅처리를 하였다. 다시 질소 가스로 변경하여 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 10℃/min로 상온까지 냉각하였다. 이렇게 완성된 Si-PC 입자는 Co-Cu 촉매와 1:1 비율로 에탄올 10mL 안에 넣고, Si-PC입자 표면에 Co-Cu 촉매가 스며들 수 있도록 3시간 이상 볼밀(ball mill)을 사용하여 교반 하였다. 교반 후, 에탄올은 회전증발기를 사용하여 제거하였으며, Si-PC 입자에 Co-Cu 촉매가 스며든 상태에서 110℃의 건조기에 12시간 이상 건조시켰다.(S230)

[0037] **CNFs, Si-CNFs 및 Si-PC-CNFs 복합소재의 합성(S150, S250)**

[0038] 탄소나노섬유 및 Si-CNFs 와 Si-PC-CNFs의 합성은 수평 석영관 반응장치에서 화학기상증착법으로 수행하였다. 반응장치는 금속발열체와 80 mm(직경)x1400 mm(길이)의 수평 석영 반응관으로 제작되었으며, 균일한 온도 분포를 얻기 위하여 3-영역으로 나누어 구성하였다.

[0039] 반응 가스들의 유량은 전자식 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하였으며, 탄소나노섬유를 증착하기 위한 탄소원으로는 에틸렌 가스(C_2H_4)를 사용하였고, 기상반응촉진가스로 수소를, 반응의 안정화를 위해 질소를 사용하였다. 합성반응 조건은 다음과 같다.

[0040] 석영관 보트에 합성한 금속촉매 500 mg을 고르게 펼쳐 반응로에 투입한 후 질소분위기를 유지하며 10℃/min로 승온 시켰다. 700℃에 도달하면 30분간 수소 분위기를 유지한 후 에틸렌 가스와 수소가스를 1시간 동안 통과시켜 주고, 반응이 끝난 후 즉시 에틸렌과 수소가스를 차단하였다. 그 다음 반응로 분위기를 불활성으로 유지시키기 위해 질소가스를 흘려 10℃/min로 상온까지 냉각하였다.

[0041] **분석**

[0042] 합성한 CNFs, Si-CNFs 및 Si-PC-CNFs 에 대하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-4800)를 통해 탄소나노섬유의 성장 유무와 Si과 탄소나노섬유의 결합 형태를 관찰하였으며, SEM으로 관찰한 Si-CNFs 복합소재의 특정 부분을 정성·정량 분석하기 위해서 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS, ThermoARL, ARL 3460)를 사용하였다. 합성된 Si-CNFs와 Si-PC-CNFs 의 결정구조 및 미세구조 분석은 Raman spectroscopy(Horiba Jobin-Yvon, LabRam H R)과 X-ray Diffraction (XRD, PANalytical, X'pert PRO-MPD)으로 수행하였으며, XRD 분석 시 타겟은 Cu, Filter는 Co, Bragg angle은 20~80°, 주사속도는 분당 1°로 하였다. Si-CNFs 및 Si-PC-CNFs의 비표면적을 측정하기 위해 Surface Area Analyzer (BET, Micromeritics, ASAP-2010)를 사용하였다. 이때 액체 질소 온도에서 질소 흡탈착(adsorption-desorption)을 실시하여 흡탈착 등온선(isotherm)을 얻었으며, BET 플롯으로부터 비표면적을 계산하였다.

[0043] **촉매에 의한 탄소나노섬유의 합성 결과**

[0044] 탄소나노섬유는 금속촉매에 의해서 촉진되는 화학반응을 이용하여 합성하였다. 이러한 촉매에 의해서 탄소의 흡착 반응이 진행될 경우, 얻어지는 최종 탄소나노섬유는 촉매의 제조와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 발명의 실시예에서는 Co-Cu 촉매에 의해 합성된 탄소나노섬유의 활성을 확인하기 위해 Co-Cu 촉매의 농도비율을 6:4로 하고, 탄소원으로는 에틸렌(C_2H_4) 가스, 합성 온도는 700℃에서 CVD법을 이용하여 탄소나노섬유를 합성하였다.

[0045] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 탄소나노섬유의 미세구조를 보여주는 SEM 이미지와(도 3의 (a)) 탄소나노섬유의 조성을 보여주는 EDS 측정 결과(도 3의 (b))를 나타낸다. 도 3에 나타난 바와 같이, SEM 측정 결과 27 nm의 직경을 가지는 균일한 탄소나노섬유가 성장된 것을 확인할 수 있었으며, EDS 분석 결과, 탄소, 산소, 코발트 및 구리 성분의 평균 값이 각각 90.92%, 7.24%, 0.78% 및 0.28%로 나타났다.

[0046] Si-CNFs 및 Si-PC-CNFs 복합소재의 특성분석

[0047] Si-CNFs 와 Si-PC-CNFs는 제조 방법에 따라 합성된 시료들의 특성이 달라지므로, 본 발명에서는 Si 입자와 Co-Cu 촉매를 물리적으로 혼합시킨 방법과 Si 입자상에서 탄화수소가스를 열분해 시켜서 제조한 S-PC 입자를 Co-Cu 촉매와 혼합시킨 방법을 통하여 두 종류의 실리콘 시료를 제조하였다. 이때 Si와 CNFs의 결합형태를 확인하기 위해 순수한 Si, PC코팅 된 Si, Si-CNFs, Si-PC-CNFs의 미세구조를 관찰한 SEM 이미지와 이를 모식도로 나타낸 상을 도 4 에 나타내었다.

[0048] 도 4에 나타낸 바와 같이, (a)는 순수한 Si 입자로 표면이 매끈한 반면 PC코팅을 한 Si 입자와, (b)는 표면이 탄소의 얇은 층으로 인해 울퉁불퉁한 표면을 가지는 것을 확인할 수 있었다. (c)는 Si 입자에 Co-Cu 촉매를 물리적으로 혼합한 후 CNFs를 성장시킨 것으로 Si 입자와 CNFs가 잘 묻쳐지지 않았으나, (d)의 경우는 Si 입자 표면의 얇은 탄소 층에 Co-Cu 촉매가 스며들게 한 후 CNFs를 성장시킨 것으로 Si 입자에 CNFs가 감싸진 형태로 성장되었다. 이는 열분해 코팅된 탄소층이 Si 입자와 CNFs 사이의 접착성을 향상시켰기 때문인 것으로 판단된다.

[0049] Si 입자의 표면을 감싼 CNFs는 리튬 이차전지 용 음극재료로 사용하였을 때 충전 중 Si의 큰 부피팽창에서 표면장력을 완화하기 위해 가능한 공간을 제공할 것으로 보이며, 또한 이러한 CNFs 복합소재의 특성은 전기 전도도의 향상에도 큰 도움을 줄 것으로 기대된다. 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 Si-CNFs 와 Si-PC-CNFs 시료의 합성방법의 모식도이다.

[0050] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 Si-촉매, PC coated Si-촉매, Si-CNFs, Si-PC-CNFs의 특정 부분을 EDS로 분석한 결과를 나타낸다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 각 시료(sample)에 따라 원소의 종류와 평균값을 [표 1]에 나타내었다. Si 입자에 에틸렌을 열분해 코팅한 후 Co-Cu 촉매를 혼합시킨 시료는 Si 입자에 물리적으로 Co-Cu촉매를 혼합시킨 시료보다 촉매의 성분 비율이 더 높게 나타나 SEM 측정결과와 마찬가지로 pyrolytic carbon이 Si 과 촉매 사이에 접착제 역할을 했을 것이라 판단된다.

표 1

Sample	average value of element (%)					
	Silicon	Carbon	Oxygen	Cobalt	Copper	Aluminum
Si-Catalysts	53.29	18.09	24.95	1.49	0.84	1.34
Si-PC-Catalysts	12.50	24.30	49.14	6.84	3.52	6.16
Si-CNFs	6.70	80.13	12.01	0.54	0	0.61
Si-PC-CNFs	9.23	83.16	6.78	0.28	0.32	0.22

[0051]

[0052]

[0053] 도 6에 나타낸 바와 같이, CNFs를 성장시킨 후의 Si-CNFs(도 6의 (c)), Si-PC-CNFs(d)는 CNF를 성장시키기 전의 Si-촉매(도 6의 (a)), PC코팅 된 Si-촉매(도 6의 (b))에 비해 촉매로 사용된 Co, Cu 그리고 Al의 성분비가 현저히 낮아졌음을 확인할 수 있었으며 이는 촉매가 잘 활성화되었다는 것을 의미한다. 탄소 성분의 평균 값은 Si-CNFs, Si-PC-CNFs 각각 80.13 %, 83.16 %로 나타났다.

[0054] 탄소 나노 물질은 탄소 동소체에 따라 Diamond, Graphite, CNT(Carbon nanotube), CNF(Carbon nanofiber) 등 다양한 탄소 나노 구조를 가지며, 이때 탄소 나노 구조들은 결정성만 다른 C-C 결합으로 구성되어있다. 이러한 C-C결합의 결정성은 Raman 분석을 통해 확인할 수 있다. 따라서 합성된 Si-CNFs와 Si-PC-CNFs에서 탄소나노섬유의 결정성을 확인하기 위하여 Raman 분석을 실시하였으며, 측정 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 나타낸 바와

같이, Raman spectra 에서는 1340 cm^{-1} 위치 발견되는 D-peak와 1580 cm^{-1} 위치 발견되는 G-peak가 관찰되었다.

[0055] D-peak는 탄소질의 불순물이나 흑연(graphite)의 구조적 결함에 의한 불균일 흑연구조 피크이고, G-peak는 흑연 결정체로 C-C구조를 가진 흑연구조 피크이다. D-band와 G-band의 경우 sp^3 (disordered graphite)와 sp^2 (ordered graphite) 구조의 탄소와 일치하며 D-peak의 높이/G-peak의 높이의 비(이하 D/G)로 계산하면 탄소재료의 무정형도를 계산할 수 있는데 일반적으로 D/G 비의 증가는 탄소의 결정화도의 감소를 의미한다.

[0056] 본 발명의 실시예에서 측정된 Si-CNFs, Si-PC-CNFs의 D/G 계산 결과는 각각 1.02, 0.94로 Si-CNFs에 비해 Si-PC-CNFs의 결정화도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Si-CNFs의 경우 Si 입자와 Co-Cu 촉매의 물리적 혼합 방법을 통해 탄소나노섬유를 합성하였기 때문에, 불균일성 탄소(sp^3)가 늘어나면서 무정형도가 높아진 것으로 판단된다.

[0057] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 합성방법에 의해 합성된 Si-CNFs와 Si-PC-CNFs의 결정성을 평가하기 위하여 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. Si-CNFs와 Si-PC-CNFs에서의 Si의 특성은 (111), (220), (311), (400), (331)면에서 나타내고 있으며, (002), (004), (100)에서 나타나는 CNFs의 C피크는 Si-CNFs, Si-PC-CNFs 모두에서 나타났지만 Si-PC-CNFs에서 탄소(carbon) 봉우리의 폭이 좁고 세기가 큰 것으로 보아 Si-CNFs에 비해 결정성이 우수하고 순수한 탄소나노섬유가 합성되었음을 알 수 있었다.

[0058] Si-CNFs의 경우 Si 입자와 Co-Cu 촉매의 물리적 혼합 방법을 통해 탄소나노섬유를 합성하였기 때문에, 불균일성 탄소(sp^3)가 늘어나면서 탄소의 불안정한 구조로 인해 C피크의 세기가 낮게 나타난 것으로 사료되며, 이는 Raman 분석 결과와도 일치한다.

[0059] 본 발명의 실시예에서 합성한 CNFs, Si-CNFs 및 Si-PC-CNFs의 기공크기, 부피 및 비표면적의 변화를 비표면적분석기로 측정하였으며 이를 [표 2]에 나타내었다. [표 2]에 나타낸 바와 같이, CNFs, Si-CNFs 및 Si-PC-CNFs의 비표면적은 각각 $292\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $240\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $197\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 로 대체로 높은 비표면적을 가지는 것으로 나타났다.

[0060] 전극 활물질의 비표면적은 커패시터(capacitor)의 에너지용량을 결정하는데 가장 중요한 요소 중 하나이므로, 본 발명의 실시예에서 합성한 Si-CNFs와 Si-PC-CNFs는 이차전지의 전극재료로 적용하였을 때, 제조한 전극의 충전용량이 매우 크게 나타날 것으로 기대된다.

[0061] 이와 같이, 본 발명의 실시예에서는 Co-Cu 이원계 촉매를 사용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 제조하였으며, 더 나아가 Si 입자와 Co-Cu 촉매의 물리적 혼합 및 Si 상에 열분해한 탄소를 코팅함으로써 Si-CNFs 복합소재 및 Si-PC-CNFs 복합소재를 합성하였다. 본 발명의 실시예에서 얻은 결론은 다음과 같다.

[0062] 1) SEM과 EDS 측정 결과, Si-CNFs의 경우 Si 입자와 CNFs 사이에 결합이 잘 이루어지지 않은 반면, Si-PC-CNFs의 경우 Si 입자 표면에 열분해 코팅된 탄소 층이 Si 입자와 CNFs 사이의 접착성을 향상시켜 우수한 결합력을 나타내었다.

[0063] 2) Raman 분석 결과, 1340 cm^{-1} 에서 발견되는 D-peak와 1580 cm^{-1} 에서 발견되는 G-peak가 관찰되었으며, Si-CNFs와 Si-PC-CNFs 복합소재에서 탄소의 무정형도(D/G)를 계산한 결과 각각 1.02 및 0.94로 Si-PC-CNFs가 더 높은 결정화도를 나타냈다.

[0064] 3) XRD 분석 결과, $2\theta=26^\circ$ 및 46° 부근에서 나타나는 결정성 흑연의 특성 peak가 나타났으며, 결정구조에서 Si-PC-CNFs가 Si-CNFs보다 더 높은 결정성을 나타내었다.

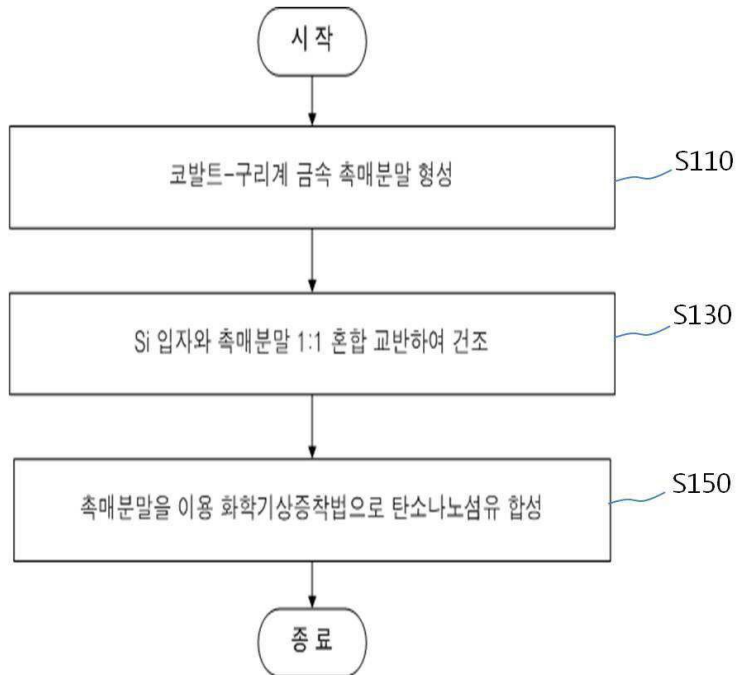
[0065] 4) BET 측정 결과, CNFs, Si-CNFs 및 Si-PC-CNFs의 비표면적은 각각 $292\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $240\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $197\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 로 CNF가 가장 높은 비표면적을 가지는 것으로 나타났다.

[0066] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서

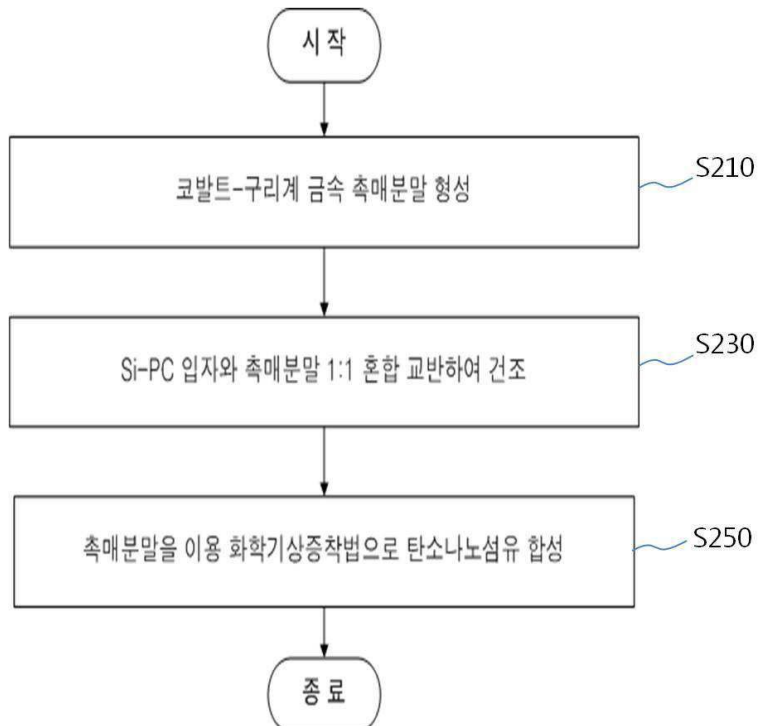
통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

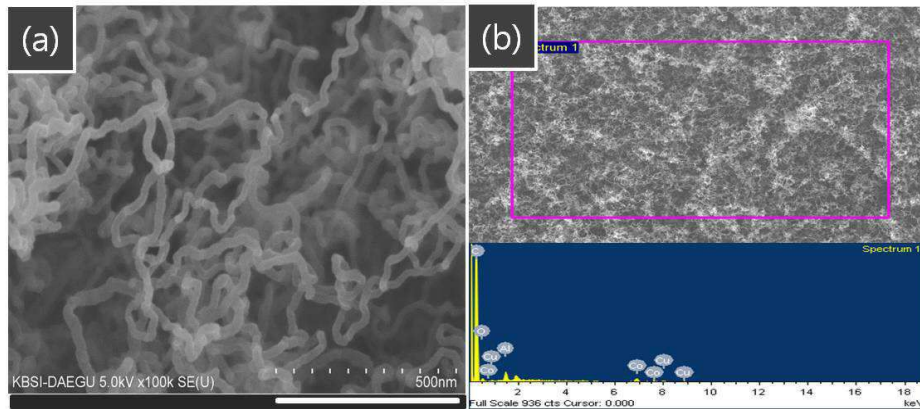
도면1



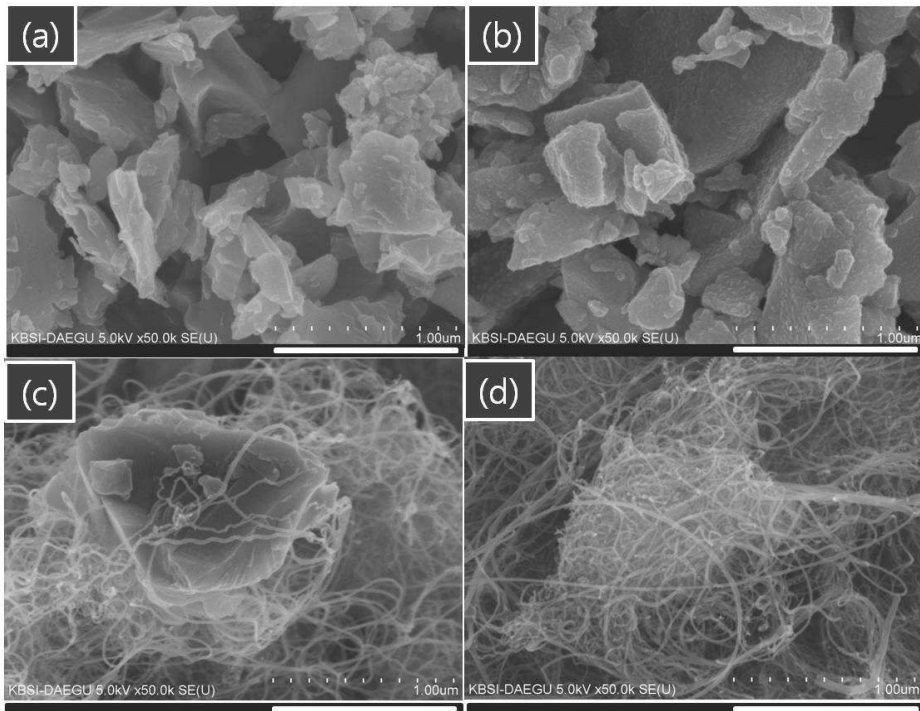
도면2



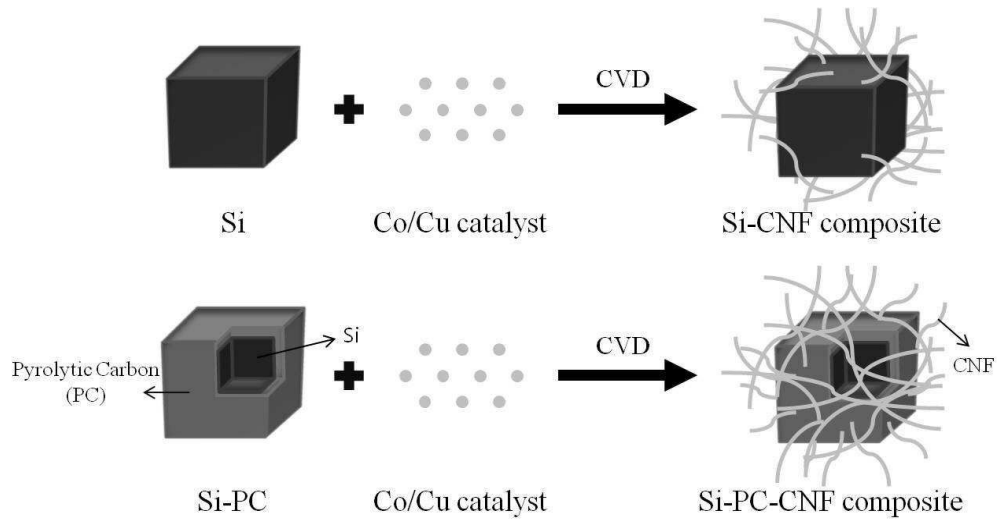
도면3



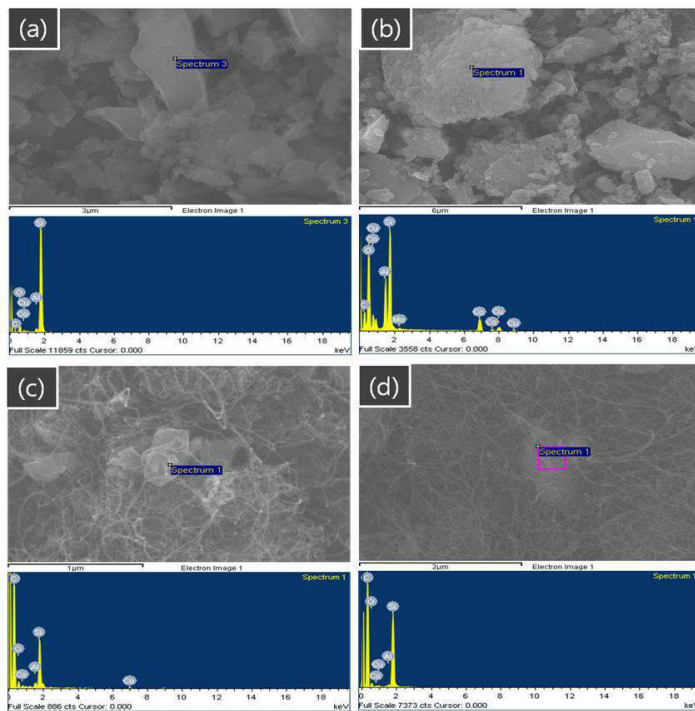
도면4



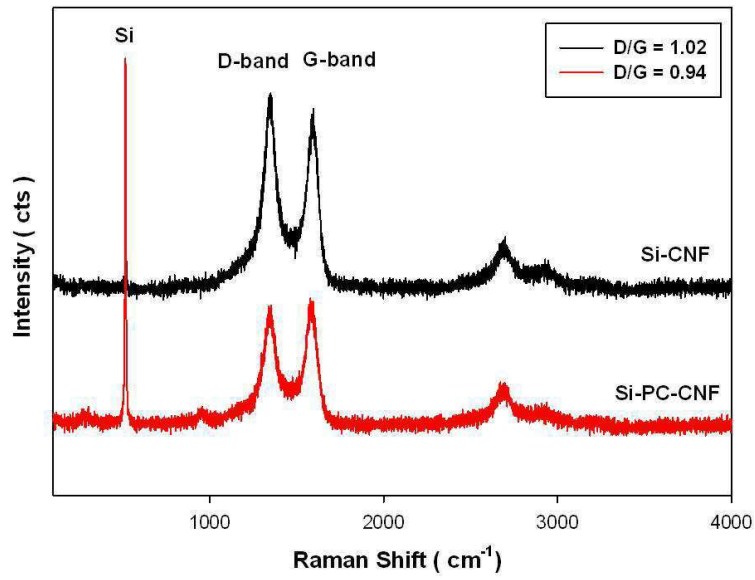
도면5



도면6



도면7



도면8

