

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0131398 (43) 공개일자 2012년12월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01) B82B 3/00 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01) (21) 출원번호 10-2011-0049536 (22) 출원일자 2011년05월25일 심사청구일자 2011년05월25일		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 유종성 서울특별시 관악구 난곡로 55, 102동 1404호 (신림동, 관악산휴먼시아) (74) 대리인 특허법인충현

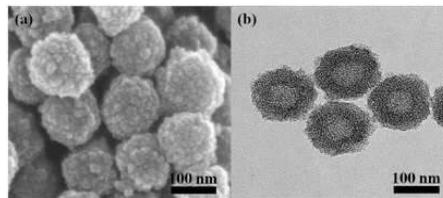
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐 애노드

(57) 요약

본 발명은 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐 애노드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조(HCMS)의 탄소캡슐을 리튬이온전지용 애노드로 사용함으로써 효과적인 리튬 저장 및 완충의 역할을 수행하고 사이클 성능과 계수능력이 우수한 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐 애노드에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐 애노드.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐은 중공형 내부 및 메조세공 껍질의 메조세공 통로 및 외부 입자들 사이에 잘 연결된 틈(interstices) 공간들 사이의 3차원적 연결 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐 애노드.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐을 구성하는 중공 직경은 20-100 nm이고, 메조세공 직경은 2-10 nm이며, 메조세공 외각 껍질의 두께는 20-100 nm인 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐 애노드.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐의 공극부피는 1,800-3,100 m^3 이며, BET 비표면적은 1.8-3.2 m^2 인 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐 애노드.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬이온전지용 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐 애노드를 포함하고, 이온 및 물질 이동저항이 9 ohm 이하이고, 탄소의 전기전도도가 1.0 S/cm^2 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이온전지.

청구항 6

1) 암모니아 수용액을 알코올 용액과 증류수를 포함하는 용액에 첨가하고, 1-35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10-60 분 동안 교반시켜 혼합액을 제조하는 단계;

2) 상기 혼합액에 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 첨가하고 5-10 시간 동안 교반하여 실리카 구체를 포함하는 용액을 수득하는 단계;

3) 상기 실리카 구체를 포함하는 용액에 TEOS 및 n-옥타데실트리메톡시실란(C18-TMS) 또는 알킬트리메틸암모늄 브로마이드($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; $n=12, 14, 16, 18$)를 포함하는 혼합용액을 가한 후 30 분 내지 3 시간 동안 반응시켜 옥타데실트리메톡시 또는 알킬트리메틸암모늄-도입 실리카 껍질/고체 코어 나노복합체를 제조하는 단계;

4) 상기 나노복합체를 700-900 K에서 3-10 시간 동안 소성하여 고체 코어/메조세공 껍질(SCMS; solid core-mesoporous shell) 실리카를 제조하는 단계;

5) 상기 SCMS 실리카를 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 수용액에 가한 후, 얻어진 슬러리는 2-5 시간 동안 교반하여 Al이 함침된 SCMS 실리카를 수득한 후, 상온에서 소성하여 SCMS 알루미늄노규산을 수득하는 단계;

6) 80-120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8-15 시간 동안 진공 하에 가열하여 페놀 또는 푸르푸릴알코올을 상기 SCMS 알루미늄노규산의 메조세공에 도입시켜 페놀 또는 푸르푸릴알코올이 도입된 SCMS 템플릿을 얻는 단계;

7) 상기 페놀이 도입된 SCMS 템플릿을 80-150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10-40 시간 동안 파라포름알데히드와 반응시켜 페놀수지/SCMS 알루미늄노규산 복합체를 수득하는 단계;

또는 상기 푸르푸릴알코올이 도입된 SCMS 템플릿을 80-150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10-30 시간 동안 반응시켜 폴리(푸르푸릴알코

을)/SCMS 알루미늄규산 복합체를 수득하는 단계;

8) 상기 복합체를 0.5-3 K/min의 속도로 150-170 °C까지 가열한 후 질소 흐름 하에서 3-7 시간 동안 유지한 후, 이어서 3-7 K/min의 속도로 온도를 800-1000 °C까지 올린 후 5-10 시간 동안 유지하여 SCMS 구조체 메조세공 내부의 가교된 페놀수지 또는 폴리(푸르푸릴알코올)을 탄화시켜 HCMS의 탄소캡슐을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐의 중공 직경, 메조세공 직경, 메조세공 외각 껍질의 두께, 공극부피, BET 비표면적은 알루미늄의 함량, 실리카 전구체의 종류 및 C18-TMS의 함량 또는 알킬트리메틸암모늄브로마이드의 함량으로 조절되는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐(이하, HCMS의 구형 탄소캡슐이라 칭하기도 함.) 애노드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조(HCMS)의 탄소캡슐을 리튬이온전지용 애노드로 사용함으로써 효과적인 리튬 저장 및 완충의 역할을 수행하고 사이클 성능과 계수능력이 우수한 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐 애노드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 10여 년간, Li 이온전지가 높은 기전력과 높은 에너지밀도로 인해 전기자동차, 하이브리드 자동차 및 소비재용 고급 전자제품에 있어 주요 전원공급원으로 고려되어 왔다. 그러나, 현재 많은 전극물질이 느린 Li 이온확산과 고속 충방전시 전극/전해질 계면에서의 높은 저항이 문제시되고 있으며, Li 이온의 확산속도와 전극물질 내에서의 전자수송이 느림으로 인해 계수능력을 상당히 개선해야 하는 문제가 있다. 현재까지, Li 이온과 전자의 수송을 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔는데, 최근, 전극 내에서 Li 이온의 수송을 개선하기 위하여, 특히 나노구조의 다공성 탄소물질을 중심으로, 높은 표면적과 나노스케일의 크기 및/또는 나노세공 구조를 가지는 다양한 나노구조 물질들이 광범위하게 연구되어 오고 있다. 나노구조의 탄소물질은 저온 연료전지, 수소 저장 시스템, 태양전지 및 리튬이온전지와 같은 다양한 에너지 저장 및/또는 변환 시스템에서 우수한 전극특성을 보인다.

[0003] 이들 나노구조의 탄소물질 중 메조세공 탄소(CMK-3)와 같은 몇몇 물질은 상용화된 그래파이트 애노드에 비해 상당히 개선된 Li 저장능력 및/또는 계수능력을 보였다. 그러나, 특히 고속 충방전시 보다 개선된 Li 저장능력을 제공하는 새로운 물질의 모색이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해소하기 위해 안출된 것으로서, HCMS의 탄소캡슐의 독특한 구조적 특징, 즉 표면적과 메조세공 부피가 크고, 특히 껍질의 내부에 중공형 매크로세공과 껍질내 메조세공이 존재하고 HCMS의 탄소캡슐 입자들 간에 공극이 3차원적으로 서로 연결되며 부피가 커서, 빠른 물질전달이 가능한 구조적 특징으로 인하여 매크로세공을 가지는 중공형 코어는 효과적인 Li 저장 및 완충작용의 역할을 하여, Li 이온의 확산경로를 단축시킬 수 있으며 특히 고속 충방전 사이클시 부피변화를 줄일 수 있는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐을 포함하는 리튬 이온 전지용 애노드를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 첫 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐(이하, HCMS의 탄소캡슐이라 칭하기도 함.)을 포함하는 리튬이온 전지용 HCMS의 탄소캡슐 애노드를 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 두 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

- [0007] 1) 암모니아 수용액을 알코올 용액과 증류수를 포함하는 용액에 첨가하고, 1-35 °C에서 10-60 분 동안 교반시켜 혼합액을 제조하는 단계;
- [0008] 2) 상기 혼합액에 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 첨가하고 5-10 시간 동안 교반하여 실리카 구체를 포함하는 용액을 수득하는 단계;
- [0009] 3) 상기 실리카 구체를 포함하는 용액에 TEOS 및 n-옥타데실트리메톡시실란(C18-TMS) 또는 알킬트리메틸암모늄 브로마이드($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$; n=12, 14, 16, 18)를 포함하는 혼합용액을 가한 후 30 분 내지 3 시간 동안 반응시켜 옥타데실트리메톡시 또는 알킬트리메틸암모늄-도입 실리카 겹질/고체 코어 나노복합체를 제조하는 단계;
- [0010] 4) 상기 나노복합체를 700-900 K에서 3-10 시간 동안 소성하여 고체 코어/메조세공 겹질(SCMS; solid core-mesoporous shell) 실리카를 제조하는 단계;
- [0011] 5) 상기 SCMS 실리카를 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 포함하는 수용액에 가한 후, 얻어진 슬러리는 2-5 시간 동안 교반하여 Al이 함침된 SCMS 실리카를 수득한 후, 상온에서 소성하여 SCMS 알루미늄노규산을 수득하는 단계;
- [0012] 6) 80-120 °C에서 8-15 시간 동안 진공 하에 가열하여 페놀 또는 푸르푸릴알코올을 상기 SCMS 알루미늄노규산의 메조세공에 도입시켜 페놀 또는 푸르푸릴알코올이 도입된 SCMS 템플릿을 얻는 단계;
- [0013] 7) 상기 페놀이 도입된 SCMS 템플릿을 80-150 °C에서 10-40 시간 동안 파라포름알데히드와 반응시켜 페놀수지/SCMS 알루미늄노규산 복합체를 수득하는 단계;
- [0014] 또는 상기 푸르푸릴알코올이 도입된 SCMS 템플릿을 80-150 °C에서 10-30 시간 동안 반응시켜 폴리(푸르푸릴알코올)/SCMS 알루미늄노규산 복합체를 수득하는 단계;
- [0015] 8) 상기 복합체를 0.5-3 K/min의 속도로 150-170 °C까지 가열한 후 질소 흐름 하에서 3-7 시간 동안 유지한 후, 이어서 3-7 K/min의 속도로 온도를 800-1000 °C까지 올린 후 5-10 시간 동안 유지하여 SCMS 구조체 메조세공 내부의 가교된 페놀수지 또는 폴리(푸르푸릴알코올)를 탄화시켜 HCMS의 탄소캡슐을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명은 계층적 나노구조를 갖는 메조세공 외각 겹질로 이루어진 중공형 코어 구조(HCMS)의 탄소캡슐을 제조하였으며, 리튬 이온 전지에 애노드로 사용하는 경우 매우 우수한 리튬 저장능력을 가지는 것을 확인하였다. 상용화된 그래파이트나 메조세공 탄소(CMK-3)에 비해, HCMS의 탄소캡슐은 높은 리튬 저장능력을 나타낼 뿐만 아니라, 사이클 성능과 계수능력 면에서도 우수하다. 이처럼 HCMS의 탄소캡슐은 큰 표면적과 메조세공 부피와 같은 독특한 구조의 특징을 가지고, 특히 매크로 스케일의 계층적 중공형 코어/메조세공 외각 겹질 나노구조와 함께 3차원적으로 서로 연결된 부피가 큰 공간으로 인해 빠른 물질전달이 가능하여, 리튬 저장 능력과 사이클 성능 및 계수능력이 탁월하다. 또한, 3차원적으로 서로 연결된 메조세공 겹질의 내부의 중공형 코어는 특히 높은 속도의 충방전 사이클 동안 부피변화를 줄임으로써 효과적인 Li 저장 및 완충의 역할을 수행하므로, 사이클 성능과 계수능력을 크게 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 HCMS의 탄소캡슐의 대표적인 SEM(a) 및 TEM(b) 이미지이다.
- 도 2는 HCMS의 탄소캡슐의 77 K에서의 질소 흡착-탈착 등온곡선과 PSD(삽입부분)를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 1.0 M $LiPF_6$ 내에서 최초 6 회 사이클 동안 HCMS의 탄소캡슐의 CV도($EC / DMC = 1 : 1 (v/v)$, 스캔속도 = 0.1 mV/s)를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 100 mA/g에서 HCMS의 탄소캡슐의 정전류 충방전곡선을 나타낸 도이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 1-2를 100 mA/g의 속도로 충방전했을 때 2번째 충방전 사이클에서 얻어진 정전류를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 100 mA/g에서 실시예 1 및 비교예 1-2의 정전류 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 여러 전류밀도에서 HCMS의 탄소캡슐(실시예 1), CMK-3(비교예 1) 및 상용 그래파이트(비교예 2) 애노드

물질의 계수능력을 나타낸 그래프이다.

도 8은 비교예 1 및 실시예 1의 전극물질에 대한 나이퀴스트도를 나타낸 도이다.

도 9는 HCMS의 탄소캡슐의 TGA 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 CMK-3의 SEM(a) 및 UHR-SEM(b)를 나타낸 도이다.

도 11은 CMK-3의 질소 흡착-탈착 등온곡선을 나타낸 도이다.

도 12는 실시예 1 및 비교예 1의 임피던스 스펙트럼 분석을 위한 등가회로를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명에서는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐 애노드를 제공함으로써 높은 리튬 저장능력을 확인하였고 싸이클 성능과 계수능력 면에서도 우수함을 확인하였다.
- [0019] 본 발명에 따른 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐 애노드는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명에 사용되는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐은 매크로스케일의 계층적 중공형 코어 및 메조세공 껍질의 메조세공 통로 및 외부 입자들 사이에 잘 연결된 틈(interstices) 공간들 사이의 3차원적 연결 구조로 이루어진다.
- [0021] 상기와 같이 상기 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐은 독특한 큰 표면적과 메조세공 부피와 같은 독특한 구조의 특징을 가지고, 특히 매크로스케일의 계층적 중공형 코어/메조세공 외각 껍질 나노 구조와 함께 3차원적으로 서로 연결된 부피가 큰 공극으로 인해 빠른 물질전달이 가능하여, 리튬 저장 능력과 싸이클 성능 및 계수능력이 탁월하다. 또한, 3차원적으로 서로 연결된 메조세공 껍질의 내부의 중공형 코어는 특히 높은 속도의 충방전 사이클 동안 부피변화를 줄임으로써 효과적인 Li 저장 및 완충의 역할을 수행하므로, 싸이클 성능과 계수능력을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0022] 본 발명에 사용되는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조(이하, 중공형 코어-메조세공 껍질 구조 또는 매크로스케일의 계층적 중공형 코어/메조세공 외각 껍질 나노구조라 칭하기도 함.)의 탄소캡슐을 구성하는 중공 직경은 20-100 nm이고, 메조세공 직경은 2-10 nm이며, 메조세공 외각 껍질의 두께는 20-100 nm인 것이 바람직한데, 이는 3차원적으로 서로 연결된 구조를 가져 빠른 물질전달이 가능하여 리튬 저장능력과 싸이클 성능 및 계수능력을 향상시키며, 충방전에 따른 부피변화에 대한 완충역할을 하여 매우 바람직하다.
- [0023] 본 발명에 사용되는 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐의 공극부피는 1,800-3,100 m^3 이며, BET 비표면적은 1.8-3.2 m^2 인 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 리튬 저장능력과 싸이클 성능 및 계수능력이 하락하여 바람직하지 않다.
- [0024] 상기 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐은 고체 코어/메조세공 외각 껍질로 이루어진 구형 실리카를 템플릿으로 하여 "나노캐스팅"기법에 의해 메조세공 외각 껍질로 이루어진 중공형 코어 구조의 탄소캡슐로 합성될 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐의 제조방법은
- [0026] 1) 암모니아 수용액을 알코올 용액과 증류수를 포함하는 용액에 첨가하고, 1-35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10-60 분 동안 교반시켜 혼합액을 제조하는 단계;
- [0027] 2) 상기 혼합액에 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)를 첨가하고 5-10 시간 동안 교반하여 실리카 구체를 포함하는 용액을 수득하는 단계;
- [0028] 3) 상기 실리카 구체를 포함하는 용액에 TEOS 및 n-옥타데실트리메톡시실란(C18-TMS) 또는 알킬트리메틸암모늄 브로마이드($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; n=12, 14, 16, 18)를 포함하는 혼합용액을 가한 후 30 분 내지 3 시간 동안 반응시켜 옥타데실트리메톡시 또는 알킬트리메틸암모늄-도입 실리카 껍질/고체 코어 나노복합체를 제조하는 단계;
- [0029] 4) 상기 나노복합체를 700-900 K에서 3-10 시간 동안 소성하여 SCMS(solid core-mesoporous shell) 실리카를 제조하는 단계;
- [0030] 5) 상기 SCMS 실리카를 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 포함하는 수용액에 가한 후, 얻어진 슬러리는 2-5 시간 동안 교반하여 Al

이 함침된 SCMS 실리카를 수득한 후, 상온에서 소성하여 SCMS 알루미늄노규산을 수득하는 단계;

- [0031] 6) 80-120 °C에서 8-15 시간 동안 진공 하에 가열하여 페놀 또는 푸르푸릴알코올을 상기 SCMS 알루미늄노규산의 메조세공에 도입시켜 페놀 또는 푸르푸릴알코올이 도입된 SCMS 템플릿을 얻는 단계;
- [0032] 7) 상기 페놀이 도입된 SCMS 템플릿을 80-150 °C에서 10-40 시간 동안 과라포름알데히드와 반응시켜 페놀수지/SCMS 알루미늄노규산 복합체를 수득하는 단계;
- [0033] 또는 상기 푸르푸릴알코올이 도입된 SCMS 템플릿을 80-150 °C에서 10-30 시간 동안 반응시켜 폴리(푸르푸릴알코올)/SCMS 알루미늄노규산 복합체를 수득하는 단계;
- [0034] 8) 상기 복합체를 0.5-3 K/min의 속도로 150-170 °C까지 가열한 후 질소 흐름 하에서 3-7 시간 동안 유지한 후, 이어서 3-7 K/min의 속도로 온도를 800-1000 °C까지 올린 후 5-10 시간 동안 유지하여 SCMS 구조체 메조세공 내부의 가교된 페놀수지 또는 폴리(푸르푸릴알코올)를 탄화시켜 HCMS의 탄소캡슐을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명에 따른 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐의 제조방법에 있어서, 리튬이온전지용 HCMS의 탄소캡슐의 중공 직경, 메조세공 직경, 메조세공 외각 껍질의 두께, 공극부피, BET 비표면적 등은 알루미늄의 함량, 실리카 전구체의 종류 및 C18-TMS의 함량 또는 알킬트리메틸암모늄브로마이드의 함량을 조절하여 목적하고자 하는 HCMS의 탄소캡슐을 수득할 수 있다.
- [0036] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0037] **실시예 1 및 비교예 1-2**

[0038] **<물성측정>**

[0039] **탄소물질들의 표면특성**

- [0040] HCMS의 탄소캡슐이나 CMK-3와 같은 여러 탄소물질의 표면 형태 및 구조를 주사전자현미경법(SEM), 초고해상도 주사전자현미경법(UHR-SEM) 및 투과전자현미경법(TEM)에 의해 확인하였다. SEM 이미지와 UHR-SEM 이미지는 Hitachi S-4700 현미경을 사용하여 10 kV의 가속전압 하에, 그리고 Hitachi S-5500 현미경을 사용하여 30 kV의 가속전압 하에 얻었다. TEM 분석은 EM 912 Omega를 사용하여 120 kV에서 수행하였다.
- [0041] N₂ 흡착/탈착 등온곡선은 150 °C에서 12 시간 동안 탄소로부터 기체를 20 mTorr까지 제거한 후, KICT SPA-3000 기체흡착분석기를 사용하여 -196 °C에서 측정되었다. 비표면적(S_{BET})은 질소 흡착량으로부터 브루나우어-에멧-텔러(BET) 방정식을 사용하여 계산하였다. 총 세공부피(V_{Total})는 0.99의 상대압력에서 흡착된 기체의 양으로부터 결정하였다. 다공성 탄소의 미세세공 부피(V_{Micro})와 미세세공 크기는 흡착 등온곡선의 분석 결과로부터 호바스-카바조에(HK) 방법을 이용하여 계산하였다. 세공 크기분포(PSD)는 바렛-조이너-할렌다(BJH) 방법을 이용하여 흡착 분석 결과로 구하였다.

[0042] **전기화학적 특성 확인**

- [0043] 코인형 전지의 충방전 특성은 일정한 온도(실온)에서 BaSyTec 다채널 전지시험 시스템을 사용하여 확인하였다. 시험장치는 10 초 단위로 결과가 기록되도록 프로그래밍하였다. 3.0-0.01 V의 전압범위에서, 최초 형성과정에서는 100 mA/g의 속도로, 그리고 이후 사이클에서는 속도를 달리하여 사이클을 수행하였다. CV 측정은 0.1 mV/s의 스캔속도로 수행하였으며, EIS 측정은 100 KHz~0.01 Hz의 주파수범위에서 바이어스 전위 0, 진폭 10 mV로 수행하였다. 임피던스 스펙트럼은 Z_{view} 소프트웨어를 사용하여, 제시된 등가회로에 피팅하여 분석하였다.

[0044] **제조예<HCMS의 탄소캡슐의 제조>**

- [0045] 마이크로미터 이하 크기의 고체 코어/메조세공 껍질(SCMS) 실리카 구조를 템플릿으로 하여 "나노캐스팅" 기법에

의해 중공형 매크로세공의 중공형 코어/메조세공 껍질 나노구조를 갖는 탄소캡슐을 합성하였고, 상세한 합성방법은 하기와 같다.

[0046] 우선, 40 mL의 암모니아 수용액(32 wt%)을 1 L의 에탄올과 80 mL의 탈이온수를 포함하는 용액에 가하였다. 30 °C에서 약 15 분 동안 교반한 다음, 60 mL의 TEOS(98%, ACROS)를 얻어진 혼합액에 가하고 이 반응혼합액을 약 6 시간 동안 더 교반하여 균일한 실리카 구체를 얻었다. 실리카 구체를 포함하는 콜로이드용액에 50 mL의 TEOS와 20 mL의 C₁₈-TMS(90% tech., Aldrich)를 포함하는 혼합용액을 가한 후 1 시간 동안 더 반응시켰다. 이렇게 하여 얻어진 옥타데실기를 가지는 실리카 껍질/고체 코어 나노복합체를 원심분리로 회수한 다음, 실온에서 건조시키고 823 K에서 6 시간 동안 산소분위기 하에서 더 소성하여 목적하는 SCMS 실리카 물질을 얻었다.

[0047] 규화된 프레임웍에 알루미늄을 함침법에 의해 도입하여 SCMS 실리카의 표면 상에, 페놀과 파라포름알데히드의 중합에 있어 촉매의 역할을 하는 산점을 형성하였다. 총 1.0 g의 SCMS 실리카를, 0.3 mL의 물에 0.27 g의 AlCl₃·6H₂O를 포함하는 수용액에 가한 후, 얻어진 슬러리를 2 시간 동안 교반하고, 침전물을 회수하여 세척하였다. 잔류물을 공기 중에서 353 K에서 건조하였다. 마지막으로, Al이 함침된 SCMS 실리카를 823 K에서 5 시간 동안 공기 중에서 소성하여 SCMS 알루미늄노규산을 얻었다.

[0048] 100 °C에서 12 시간 동안 진공 하에 가열하여 1.0 g의 SCMS 알루미늄노규산의 메조세공에 총 0.374 g의 페놀을 도입하였다. 얻어진 페놀이 도입된 SCMS 템플릿을 진공 하에 130 °C에서 24 시간 동안 파라포름알데히드(0.238 g)와 반응시켜 페놀수지/SCMS 알루미늄노규산 복합체를 얻었다. 얻어진 복합체를 1 K/min의 속도로 160 °C까지 가열한 후 질소 흐름 하에서 5 시간 동안 유지하였다. 이어, 5 K/min의 속도로 온도를 950 °C까지 올린 후 7 시간 동안 유지하여 SCMS 구조체 메조세공 내부의 가교된 페놀수지를 탄화하였다. 얻어진 SCMS 템플릿을 2.0 N NaOH로 용해시키고 EtOH-H₂O 용액(EtOH과 H₂O의 부피비 = 1 : 1)으로 세척하여 HCMS의 탄소캡슐을 수득하였다.

[0049] 실시예 1

[0050] HCMS의 탄소캡슐을 애노드로 사용한 Li 이온전지의 전기화학적 특성을 CR2032 프레스(Hohsen Corp., Japan) 내에서 제작한 코인형 전지를 사용하여 조사하였다. 전지제작의 전과정은 챔버 내의 산소 및 수분 함량이 각각 1 ppm 미만인 아르곤 글러브박스 내에서 수행하였다. 순수한 Li 금속포일(순도 99.9 %, 두께 150 μm)을 기준전극 및 상대전극으로 사용하였고, Cu 포일 상에 압착시킨 상기 제조예로부터 얻은 HCMS의 탄소캡슐을 작업전극으로 사용하였다. 모든 코인형 전지에 대하여, 에틸렌카보네이트(EC) 및 디메틸카보네이트(DMC) 혼합액(부피비 1:1) 내의 1.0 M LiPF₆를 전해질로 사용하였으며, 흔히 사용하는 폴리프로필렌-폴리에틸렌 소재(Celgard 2400)를 분리막으로 사용하였다.

[0051] 비교예 1

[0052] HCMS의 탄소캡슐 대신에 CMK-3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0053] 비교예 2

[0054] HCMS의 탄소캡슐 대신에 그라파이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0055]

[0056] <HCMS의 탄소캡슐의 표면 특징과 구조적 특징>

[0057] 도 1은 HCMS의 탄소캡슐의 대표적인 SEM 및 TEM 이미지이다. 도 1a의 SEM 이미지로부터, HCMS의 탄소캡슐이 입자크기 120±10 nm의 균일한 개별입자로서 생성된 것을 알 수 있다. TEM 이미지(도 1b)를 통해 HCMS의 탄소캡슐이 직경 약 60 nm의 중공형 매크로세공 코어와 두께 약 30 nm의 껍질로 이루어진 것을 알 수 있다. 도 9의 TGA 분석결과 제조된 HCMS의 탄소캡슐은 잔류물 함량이 약 2 wt%였는데, 이는 구조형성을 위한 템플릿으로 사용된 고체 코어-메조세공 껍질(SCMS) 실리카가 거의 완전히 제거되었음을 뜻한다.

[0058] 도 2의 질소 흡착-탈착 등온곡선은 IUPAC 명명법에 따라 메조세공 물질 특유의 H₂형 히스테리시스를 나타내는 IV형 등온곡선으로 분류할 수 있으며, HCMS의 탄소캡슐의 세공크기분포(PSD; pore size distribution)가 좁은

것을 알 수 있는데, 이는 HCMS의 탄소캡슐이 겹질 내부에 메조세공을 가짐을 재확인시켜 준다. 이러한 결과는 TEM 이미지 분석결과(도 1b)와도 잘 일치한다. 세공크기는 PSD 최대값으로부터 약 3.5 nm로 추정되었으며, HCMS의 탄소캡슐의 BET 표면적은 $2418 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 등온곡선을 통해 알 수 있듯이, 실리카/탄소 복합체 내부의 메조크기 두께의 실리카 벽이 제거되어 생성된 메조세공과 더불어, (총 부피의 약 22 %에 해당하는) 미세세공이 탄소 전구체의 탄화에 의해, 그리고 부분적으로는 실리카/탄소 복합체 내부의 마이크로크기 두께의 실리카 벽으로부터 형성되었음을 알 수 있다. 따라서, 각 HCMS의 탄소캡슐이 메조세공 겹질 내부의 메조세공 및 마이크로세공과 더불어 매크로세공(매크로크기의 중공형 코어)을 갖는 계층적 나노구조를 가짐을 알 수 있다. 이와 대조적으로, CMK-3 역시 BET 표면적은 $1228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 크지만, SEM 및 UHR-SEM 이미지(도 10)와 질소 흡착-탈착 등온곡선(도 11)에서는 뚜렷한 계층적 나노구조가 관찰되지 않았다. 또한, BET 측정결과 CMK-3의 미세세공 부피는 $0.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 으로 총 세공부피($1.77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)의 약 32 v/v%이었으며, 메조세공의 크기는 약 3.6 nm로 나타났다. 이처럼 큰 표면적과 메조세공 부피, 특히 특유의 계층적 나노구조로 인해 HCMS의 탄소캡슐은 향상된 Li 저장능력과 계층능력을 가진다.

[0059] <다공성 탄소물질의 Li 저장능력>

[0060] 실시예 1인 HCMS의 탄소캡슐 전극의 Li^+ 삽입/추출 반응을 순환 전압전류법(CV)에 의해 분석하였다. 도 3은 2.5 V와 0 V 사이에서 0.1 mV/s의 스캔속도로 측정한 HCMS의 탄소캡슐 전극의 CV도이다. 첫 번째 스캔 사이클에서, 약 1.25 V에서 시작하여 0.75 V 근방에 피크를 갖는 넓은 캐소드 환원파가 나타나는데, 이것은 리튬과 전해질 사이의 반응으로 인해 탄소전극 표면에 형성된 고체-전해질 계면(SEI) 패시베이션층에 의한 것이다. SEI 층은 리튬의 삽입과 추출이 진행됨에 따라 안정화되는데, 전류응답이 크게 감소하고 2 번째 사이클부터는 해당 피크가 사라지는 것을 통해 확인할 수 있다.

[0061] 도 4는 최초 10 사이클 동안 100 mA/g로 정전류 충방전하여 얻은 결과이다. 최초 리튬화 과정에서 비용량 약 1500 mAh/g의, 약 0.9 V(vs. Li/Li+)에서 시작되는 전압 평탄부위가 관찰되었는데, 이것은 전해질의 분해와 SEI의 형성에 따른 것이다. 첫 번째 사이클에서 관찰된 약 1728 mAh/g의 큰 비가역용량은 표면적이 매우 큰 HCMS의 탄소캡슐의 SEI 형성에 주로 기인하는 것이다. HCMS의 탄소캡슐의 가역적인 Li 저장능력은 약 1431 mAh/g이었으며 2 번째~10 번째 사이클에서는 비용량이 약간 감소하였는데, 실시예 1인 HCMS의 탄소캡슐 전극의 사이클 성능이 우수함을 알 수 있다.

[0062] 첫 번째 사이클에서의 쿨롱효율은 41.3 %에 불과하나, 2 번째 사이클에서는 88.5%로 증가하였다. 10 번째 사이클 이후에는 쿨롱효율이 90%를 넘었으며, 30번째 사이클 이후에는 95%를 넘어섰다. 비표면적이 큰 리튬 이온전지용 다공성 탄소물질의 초기 쿨롱효율이 낮은 것은 여러 차례 보고되었는데, 비표면적과 함께 잔류 H 원자의 주위와 같은 특정위치에 리튬이 비가역적으로 삽입되어 전해질의 분해와 전극/전해질 계면에서의 SEI 막 형성을 일으키는 것이 주된 이유이다.

[0063] 도 5는 실시예 1(HCMS의 탄소캡슐) 및 비교예 1-2(CMK-3 및 그래파이트)를 100 mA/g의 속도로 충방전했을 때 2 번째 충방전 사이클에서 얻어진 정전류도이다. 충전 과정에서 측정한 HCMS의 탄소캡슐(실시예 1), CMK-3(비교예 1), 그리고 상용화된 그래파이트(비교예 2)의 가역적 Li 저장능력은 각각 약 1387 mAh/g, 748 mAh/g, 305 mAh/g이었다. HCMS의 탄소캡슐의 Li 저장능력은 그래파이트의 이론적 능력치(372 mAh/g)³⁵의 3.7 배에 해당하는 값으로, 비교예 1인 CMK-3의 경우보다 훨씬 높았다. 일반적으로, 나노구조의 다공성 탄소물질은 200~1100 mA/g 범위의 Li 저장능력을 나타내었다. Zhou 등은 메조세공 탄소(CMK-3)를 Li 이온전지의 애노드 물질로 사용하여 100 mA/g에서 1100 mAh/g을 얻었다고 보고한 바 있다. Stein 등은 3차원 구조의 매크로다공성 탄소를 사용하여 0.1 C(1 C = 372 mA/g)에서 435 mAh/g의 Li 이온전지 용량을 얻었다. 다중모드 다공성 탄소를 애노드 물질을 사용한 경우에는 100 mA/g에서 약 900 mAh/g의 저장능력이 얻어졌다. 따라서, 애노드로서 적용된 나노구조의 탄소 물질들 중에서 HCMS의 탄소캡슐(실시예 1)이 가장 높은 Li 이온 저장능력을 나타낼 수 있다.

[0064] 도 6은 100 mA/g에서 여러 탄소물질의 정전류 사이클 특성을 나타낸 것이다. HCMS의 탄소캡슐은 가역적 Li 저장능력이 약간 감소하였을 뿐 80 번째 사이클까지 매우 높은 안정성을 보였다. 다른 탄소물질들과 비교할 때, HCMS의 탄소캡슐은 초기 저장능력이 우수하였을 뿐 아니라 80 번째 사이클에서도 훨씬 높은 Li 저장능력을 나타냈다(80 번째 사이클 후에 HCMS의 탄소캡슐(실시예 1), CMK-3(비교예 1) 및 그래파이트(비교예 2) 전극의 비용량은 각각 약 1141 mAh/g, 513 mAh/g, 245 mAh/g이었다). SEI 막의 형성에 따른 매우 큰 비가역적 용량손실로

인해 초기 쿨롬효율은 41.3%로 낮았으나, 2 번째 사이클에서부터 쿨롬효율이 88.5%로 30 번째 사이클 후에는 95%를 넘어 다른 탄소물질과 같은 수준에 이르렀다.

[0065] 하이브리드 전기자동차나 전기자동차와 같은 고에너지 장치를 구동하기 위해서는 Li 이온전지의 계수능력이 좋아야 한다. 도 7은 여러 전류밀도에서 상용화된 그라파이트(비교예 2), CMK-3(비교예 1) 및 HCMS의 탄소캡슐 애노드(실시예 1) 물질의 계수능력을 비교한 것이다. HCMS의 탄소캡슐 애노드를 사용한 전지는 탁월한 계수능력을 보이며, 1000 mA/g의 높은 전류밀도에서도 높은 계수능력을 나타낸다. 또한, 전류밀도를 다시 100 mA/g으로 낮춘 후에는 원래의 계수능력을 거의 회복하였다. 따라서, 많은 수의 사이클 후에도, 그리고 높은 속도에서도 탁월한 계수능력이 유지됨을 알 수 있다.

[0066] 이상의 결과로부터, Li 이온전지의 성능은 3 가지 주요변수, 즉 Li 이온 저장능력, 사이클 특성, 그리고 계수능력에 주로 의존하며, 이들은 활성 전극물질의 세공구조에 크게 좌우됨을 알 수 있다. Li 이온 저장능력과 활성 전극물질의 세공구조 사이의 관계를 더 조사하기 위하여, 1000 mA g⁻¹의 속도로 10 회의 충방전 사이클을 수행한 후 활성 전극물질 HCMS의 탄소캡슐과 CMK-3에 대하여 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 측정을 실시하였다. 도 8은 두 물질의 나이퀴스트도이다. 두 전극 모두 고~중주파수 범위에서 움푹 패인 반원 형태를, 저주파수에서 사선 형태를 나타낸다. 반원 형태가 나타나는 주된 이유는 접촉저항과 SEI 저항(R_{SEI}), 그리고 전하전달저항(R_{ct}) 때문이며, 사선 형태는 와버그 효과에 의한 것으로 다공성 탄소물질 내에서의 리튬 확산과 연관된다. 일반적으로, 접촉저항은 작으므로 무시할 수 있다. 임피던스 스펙트럼 분석을 위해 등가회로를 도 12에 나타내었다. 또한, Z_{view} 코드를 사용하여 임피던스 스펙트럼을 제시된 등가회로에 피팅함으로써 R_{SEI} , R_{ct} , 와버그 임피던스(Z_w)를 포함한 몇몇 주요 동작패라미터를 구하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω	Z_w/Ω
비교예 1(CMK-3)	9.47	22.91	29.05
실시예 1(HCMS의 탄소캡슐)	8.49	3.71	12.9

[0068] 실시예 1의 HCMS의 탄소캡슐은 비교예 1의 CMK-3와 비슷한 R_{SEI} 를 보이지만, R_{ct} 는 훨씬 낮았다(비교예 1의 약 16%), 이것은 리튬 삽입/추출의 전하전달반응이 빠르고 HCMS의 탄소캡슐 전극/전해질 계면에서 전하전달이 용이하다는 것을 뜻한다. 또한, Z_w 가 훨씬 작으므로 CMK-3와 비교할 때 HCMS의 탄소캡슐의 세공구조 내에서의 리튬의 물질전달이 빠르다는 것을 알 수 있다.

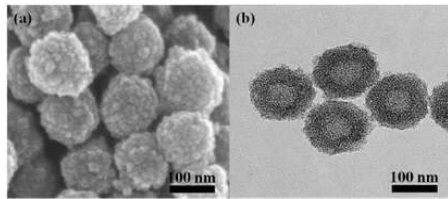
[0069] HCMS의 탄소캡슐(실시예 1)의 R_{ct} 와 Z_w 가 작은 주된 이유는 3차원적으로 서로 연결된 매크로세공 코어와 개방된 메조세공 겹질로 구성된 독특한 나노구조 때문으로, Li 이온의 확산거리를 줄여 물질전달을 빠르게 할 뿐 아니라 충방전 사이클시 코어/겹질 나노구조의 완충효과로 인한 부피변화를 줄여준다. 매크로세공과 메조세공을 갖는 3차원 다공성 물질이 작은 부피변화와 3D 세공구조의 거의 완벽한 보존으로 인해 우수한 사이클 성능을 가진다고 보고되었다. 또한, HCMS의 탄소캡슐의 큰 표면적은 Li 이온이 흡착할 수 있는 공간을 많이 제공하므로 Li 저장능력을 높여준다.

[0070] 상기에 나타난 바와 같이, 실시예 1(HCMS의 탄소캡슐)은 탁월한 Li 저장능력을 가지는 계층적 나노구조를 갖는다. 상기 HCMS의 탄소캡슐은 고도로 발달된 매크로/메조세공과 독특한 코어/겹질 나노구조, 그리고 HCMS 입자들 간에 3차원적으로 서로 연결된 큰 공극부피 등의 훌륭한 구조적 특징을 가지므로, Li 물질의 빠른 전달과 그 구조에서 기인하는 우수한 완충효과에 따른 충방전 사이클시의 부피변화 감소를 가능하게 한다. HCMS의 탄소캡슐은 CMK-3나 상용화된 그라파이트와 같은 다른 물질에 비해 훨씬 우수한 Li 저장능력과 사이클 성능, 그리고 계수능력을 보이며, 현재까지 Li 이온전지용으로 보고된 나노구조의 탄소계 애노드 물질에 비해 매우 높은 이온 저장능력을 갖는다. 또한, 실시예 1은 다양한 세공이 있어 중공형 내부와 외부 사이에 Li 저장 및 이동통로를 확보함으로써 이온 및 물질 이동저항은 9 ohm 이하이고, 전기전도도는 1.0 S/cm²을 나타냄으로써 리튬이온전지용 애노드로서 매우 적합하다.

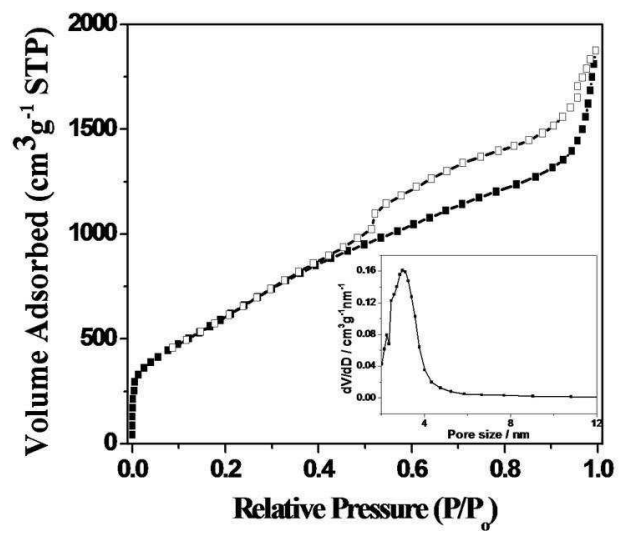
[0071] SCMS 실리카 템플릿의 크기 조절을 통해 다양한 코어 크기와 겹질 두께를 갖는 HCMS의 탄소캡슐 물질을 제조할 수 있으며, Li 저장능력을 더 개선할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 상용화된 그라파이트 및 CMK-3와 비교할 때, HCMS의 탄소캡슐은 리튬 저장능력이 우수할 뿐만 아니라, 사이클 성능과 계수능력도 더 우수하다.

도면

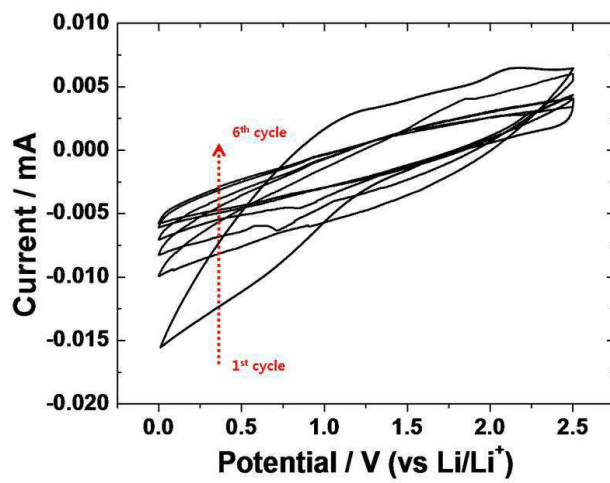
도면1



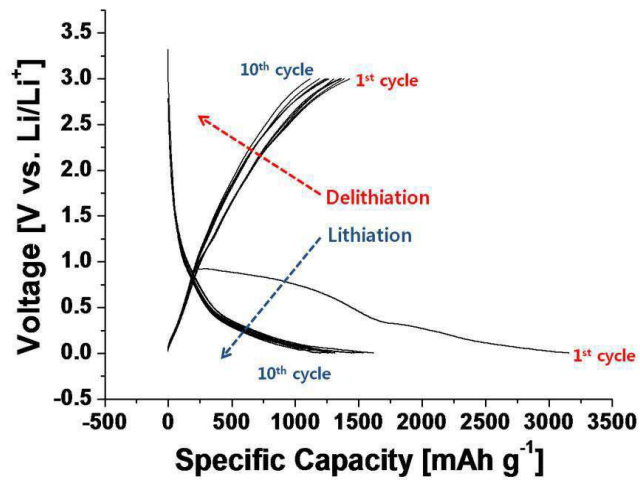
도면2



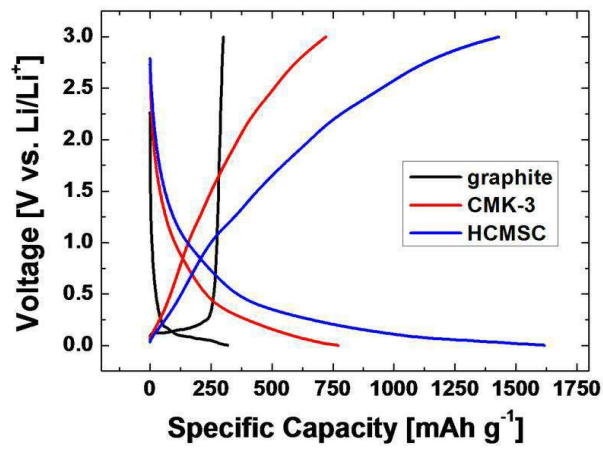
도면3



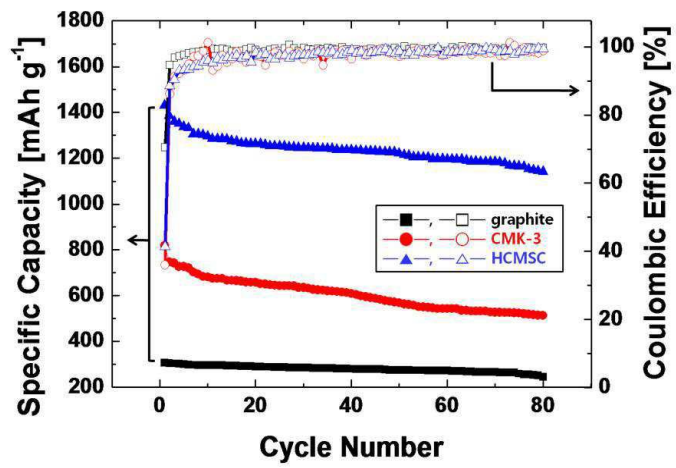
도면4



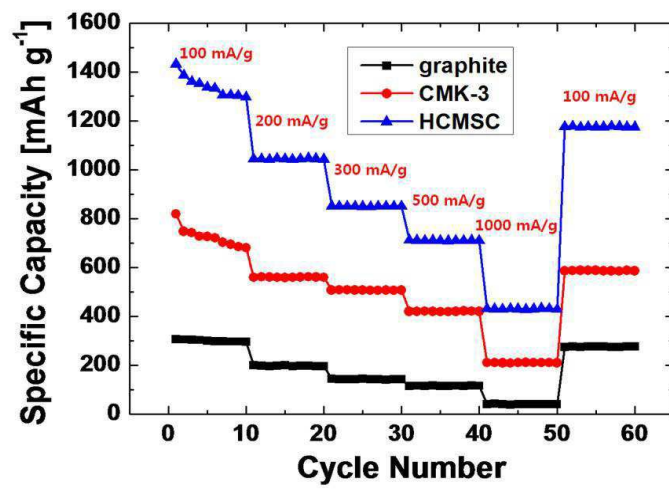
도면5



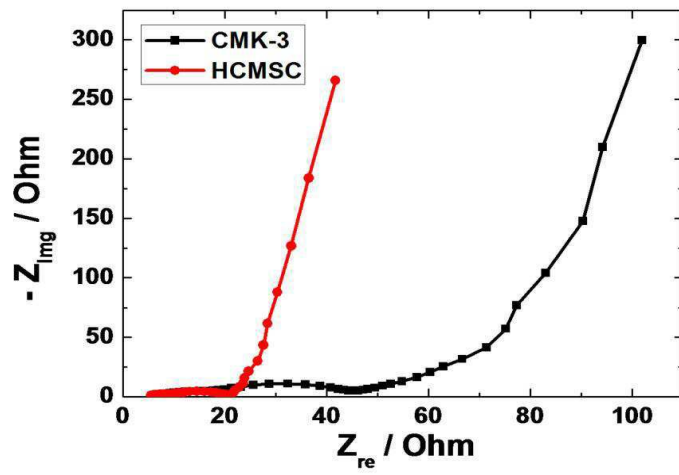
도면6



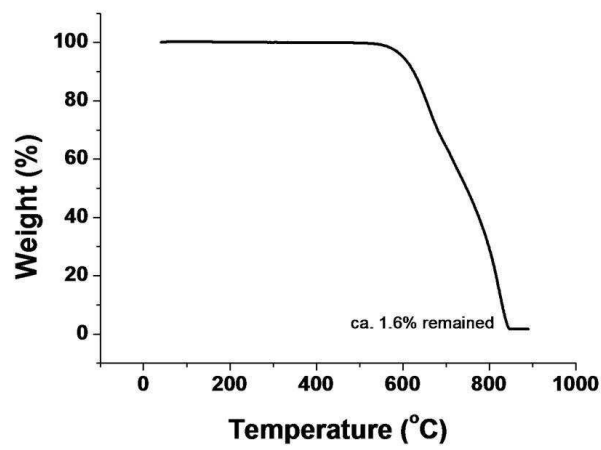
도면7



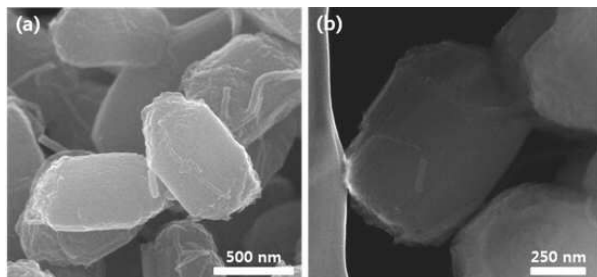
도면8



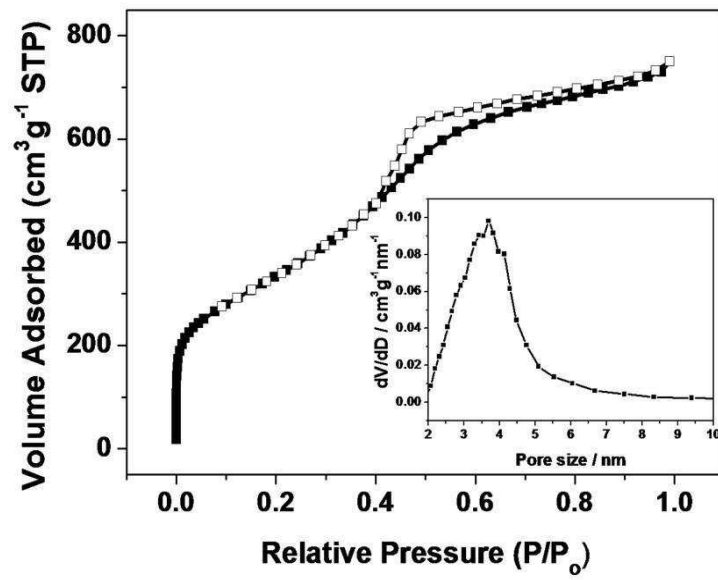
도면9



도면10



도면11



도면12

