



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0111442
(43) 공개일자 2021년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/205 (2017.01) B01J 19/10 (2018.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/205 (2021.01)
B01J 19/10 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2020-0026361
(22) 출원일자 2020년03월03일
심사청구일자 2020년03월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
양승재
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 송도
자이하버뷰2단지아파트 207동 702호
신민창
경기도 부천시 지봉로 143, e-편한세상3차아파트
301동 1207호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 13 항

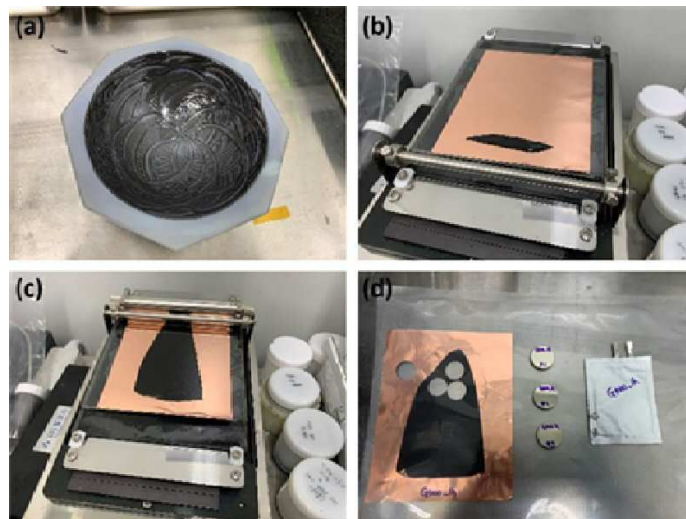
(54) 발명의 명칭 흑연 나노볼의 저온 합성법 및 이의 리튬이온전지 음극재료의 활용

(57) 요약

본 발명은 흑연 나노볼의 저온 합성법과 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법에 관한 것으로서, 상기 흑연 나노볼의 저온 합성법과 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법은 1) 타닌산과 니켈 수화물을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계, 2) 상기 혼합물에 수산화나트륨을 첨가 및 분산하여 분산액을 제조하는 단계, 3) 상기 분산액을 동결 건조하여 금속-유기화합물을 제조하는 단계 및 4) 상기 금속-유기화합물을 400 내지 1000 °C의 목표온도까지 승온시키는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 저온 합성법에 따라 제조한 흑연 나노볼과 이러한 흑연 나노볼을 이용하는 전극 활물질 제조방법을 통해 제조된 전극 활물질을 제공함으로써, 종래의 리튬 이온 전지의 완충시간을 획기적으로 줄이는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711085983
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실육성사업(BRL)
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711095665
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	신진중견연계
연구과제명	유무기 배위결합을 기반으로한 CNT섬유 하이브리드 복합소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 탄닌산과 니켈 수화물을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계;
- 2) 상기 혼합물에 수산화나트륨을 첨가 및 분산하여 분산액을 제조하는 단계;
- 3) 상기 분산액을 동결 건조하여 금속-유기화합물을 제조하는 단계; 및
- 4) 상기 금속-유기화합물을 400 내지 1000℃의 목표온도까지 승온시키는 단계를 포함하는 흑연 나노볼의 저온 합성법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니켈 수화물은 니켈 질산 6 수화물인 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼의 저온 합성법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2)단계의 분산은 초음파 분산기를 30분간 분산하는 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼의 저온 합성법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3)단계의 동결 건조는 -70 내지 -80℃에서 12 내지 24시간 동안 동결 건조하는 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼의 저온 합성법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 4)단계의 상기 승온은 분당 5℃씩 올라가는 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼의 저온 합성법.

청구항 6

- 1) 탄닌산과 니켈 수화물을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계;
- 2) 상기 혼합물에 수산화나트륨을 첨가 및 분산하여 분산액을 제조하는 단계;
- 3) 상기 분산액을 동결 건조하여 금속-유기화합물을 제조하는 단계;
- 4) 상기 금속-유기화합물을 400 내지 1000℃의 목표온도까지 승온시키는 단계;
- 5) 상기 목표온도까지 올라간 금속-유기화합물을 1000℃에서 추가 열처리 하는 단계;
- 6)상기 열처리된 금속-유기화합물을 300 내지 500℃에서 산화하는 단계; 및

7) 상기 산화된 금속-유기화합물을 강산으로 식각하는 단계를 포함하는
흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 니켈 수화물은 니켈 질산 6 수화물 또는 황산 니켈 6수화물인 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼을 이용한
전극 활물질 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 2)단계의 분산은 초음파 분산기를 30분간 분산하는 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질
제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 3)단계의 동결 건조는 -70 내지 -80℃에서 12 내지 24시간 동안 동결 건조하는 것을 특징으로 하는 흑연
나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 4)단계의 상기 승온은 분당 4 내지 6℃씩 올라가는 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질
제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 5)단계의 추가 열처리는 40 내지 80분간 수행하는 것을 특징으로 하는 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질
제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 6)단계의 산화는 산소를 이용하는 산화 과정을 특징으로 하는 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질
제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 7)단계의 상기 강산은 과염소산(HClO_4), 염산(HCl), 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4) 또는 이들의 혼합액인 것을

특징으로 하는 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흑연 나노볼 및 이를 이용한 리튬이온전지 음극재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저온 합성법을 이용하여 제조한 흑연 나노볼 및 상기 저온 합성법을 이용한 흑연 나노볼을 적용한 리튬이온전지 음극재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 배터리는 19세기 초의 볼타 전지부터 납 축전지, 니켈/카드뮴 전지, 가장 최근의 리튬이온 전지까지 발전은 계속 되고 있다. 특히 현재 가장 두루 사용되는 리튬이온 전지는 이차 전지의 일종으로서 필요할 때 전기를 만들어 내며, 여러 번 충전하여 사용할 수 있다는 장점으로 인해 가장 선호하는 전지이다.

[0003] 최근 환경규제 강화, 고유가 지속, 화석에너지 고갈 등으로 자동차 업계에서는 친환경 자동차를 필두로 한 차세대 메인 스트림을 준비하고 있다. 그러나 전기 자동차를 충전하기 위한 충전소 인프라가 절대적으로 부족한 현실이며, 주동력원인 전기모터를 구동시키기 위하여 사용되는 리튬이온 배터리를 완전히 충전하는데 상당한 시간이 필요한 문제점이 있다.

[0004] 상기 리튬이온 전지는 크게 4가지 양극 물질(Cathode Materials), 음극 물질(Anode Materials), 전해질(Electrolyte), 분리막(Separator)로 구성된다. 이때 음극재로 가장 선호되는 것이 흑연으로 대표적인 삽입반응소재(Intercalation Materials)의 음극 활물질(Anode Materials)이다.

[0005] 삽입반응은 층상구조를 가진 전극 물질의 틈새(interstitial vacancies) 내에 리튬 이온이 삽입/탈리되는 과정이다. 이때 흑연 소재 자체의 화학적 안정성이 뛰어나면 가격이 저렴하여 재료를 쉽게 확보 할 수 있다는 장점이 있으나, 충/방전 과정을 거듭할 경우 흑연 소재의 부피가 지속해서 변화하여 전극의 효율이 떨어지게 되며, 많은 리튬 이온을 빠르게 저장하는 데 어려움이 있다.

[0006] 이에 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 리튬이온전지를 완충하는데 걸리는 시간을 획기적으로 줄일 수 있으면서 안정적으로 급속 충/방전이 가능한 음극소재를 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1564374호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1785268호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 목적은, 저온합성법을 이용하여 제조한 흑연 나노볼 및 이의 제조방법을 제공하고, 본 발명의 다른 목적은 상기 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 및 상기 전극 활물질의 제조방법을 제공함으로써, 상기 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질을 포함하는 리튬 이온 전지의 음극재를 제공하고자 함에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 흑연 나노볼의 저온 합성법을 제공한다.

[0012] 상기 흑연 나노볼의 저온 합성법은 1) 타닌산과 니켈 수화물을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계, 2) 상기 혼합물에 수산화나트륨을 첨가 및 분산하여 분산액을 제조하는 단계, 3) 상기 분산액을 동결 건조하여 금

속-유기화합물을 제조하는 단계 및 4) 상기 금속-유기화합물을 400 내지 1000℃의 목표온도까지 승온시키는 단계를 포함한다.

[0013] 상기 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명은 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 전극 활물질 제조방법은 1) 타닌산과 니켈 수화물을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계, 2) 상기 혼합물에 수산화나트륨을 첨가 및 분산하여 분산액을 제조하는 단계, 3) 상기 분산액을 동결 건조하여 금속-유기화합물을 제조하는 단계, 4) 상기 금속-유기화합물을 400 내지 1000℃의 목표온도까지 승온시키는 단계, 5) 상기 목표온도까지 올라간 금속-유기화합물을 1000℃에서 추가 열처리 하는 단계, 6)상기 열처리된 금속-유기화합물을 300 내지 500℃에서 산화하는 단계 및 7) 상기 산화된 금속-유기화합물을 강산으로 식각하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0016] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 저온 합성법에 따라 제조한 흑연 나노볼과 이러한 흑연 나노볼을 이용하는 전극 활물질 제조방법을 통해 제조된 전극 활물질을 제공함으로써, 종래의 리튬 이온 전지의 완충시간을 획기적으로 줄일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본발명의 일 실시예들의 용액 및 분산액의 사진으로 (a) 타닌산 수용액; (b)질산 니켈 6수화물 수용액; (c)타닌산-질산 니켈 6수화물 수용액; (d)타닌산-질산 니켈 6수화물-수산화나트륨 분산액 이미지를 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예를 통해 전지를 제조하는 과정을 도시한다.

도 3은 본 발명의 일 실시예들의 온도별 탄화 샘플에 대한 (a)XRD patterns 및 (b)Raman spectra를 도시한다.

도 4는 본 발명의 일 실시예들의 온도별 탄화 샘플에 대한 TEM image를 도시한다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 수산화나트륨의 유무에 따른 TEM image를 도시한다.

도 6은 본 발명의 실시예 8의 (a) XRD pattern 과 (b) Raman spectrum, 그리고 비교 자료 (c) 니켈금속의 Raman spectrum을 도시한다.

도 7은 본 발명의 실시예 8의 TEM image를 도시한다.

도 8은 본 발명의 실시예 8의 질소 흡착/탈착 등온선(N_2 adsorption - desorption isotherm)를 도시한다.

도 9는 실시예 9 및 비교예 2의 0.1 ~ 2C의 다양한 전류 밀도에서의 싸이클 특성(도 9(a))과 실시예 9의 다양한 전류 밀도에서의 Voltage profile(도 9(b)) 그리고 0.5C에서 실시예 9의 싸이클 특성(도 9(c))을 도시한다.

도 10은 실시예 9 및 비교예 2의 포메이션 단계에 해당하며, 비교예 2와 실시예 9의 Voltage profiles 및 그 이후의 싸이클에 대한 Voltage profiles을 도시한다.

도 11은 실시예 9 및 비교예 2의 Impedance spectra를 도시한다.

도 22는 전기화학 특성 평가가 끝난 실시예 9 적극 활물질의 Raman spectrum 및 TEM image를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 고율 특성이 뛰어난 리튬 이온 배터리용 음극 소재인 흑연질 탄소 나노 캡슐, 즉 전극 활물질에 관한 것이다. 흑연질 탄소 나노 캡슐은 타닌산 - 니켈 기반의 유기 금속 배위 결합물로부터 열분해 과정을 거쳐 수득할 수 있다. XRD, Raman spectrum, TEM 분석으로부터 흑연화 과정을 통해 그래핀 층이 겹겹이 쌓여 있음을 확인하였으며, 니켈 입자를 중심으로 흑연화가 진행됨으로써 이방성을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 또한, 중공 구조는 그래핀 층의 박리 없이 리튬 이온의 삽입/탈리 동안 변형을 완화할 수 있다. 전기화학적 반응 동안 구조적으로 안정성을 유지하는 것은 안정적인 전기화학적 특성을 유지하는 데 필수적이다. 따라서, 캡슐 형태의 구조는 안정된 전기화학 반응을 제공할 수 있다.

- [0020] 상기 흑연질 탄소 나노 캡슐을 제조하는데 필요한 흑연 나노볼을 제조하기 위해서는 흑연화가 불가능한 타닌산(Tannic acid)을 니켈 금속 이온(NiII)과 배위결합을 유도한 후 1000 ℃에서 열분해 과정을 거친다. 열분해 이후 염산을 이용하여 잔여 니켈 금속 입자를 식각함으로써 최종적으로 등방적 성질이 뛰어난 40 겹 이상의 그래핀 층이 적층된 흑연 나노볼을 수득할 수 있다.
- [0021] 이러한 흑연 나노볼을 이용한 흑연질 탄소 나노 캡슐, 즉 전극 활물질의 얇은 껍질은 리튬 이온의 확산 거리를 효과적으로 줄일 수 있다. 그 결과 고율에서 상용 흑연 대비 20배 이상 뛰어난 200 mAh/g @ 2C 용량 발현이 가능하다. 또한, Impedance 결과로부터 계면의 저항이 상용 흑연보다 낮아 향상된 리튬 이온의 접근성을 가진다. 한편, 고율에서도 평탄전위 구간이 잘 형성되기 때문에 full cell 구현 시 높은 출력 전압을 기대할 수 있을 것이다.
- [0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0023] 본 발명의 일 형태에 따라 흑연 나노볼의 저온 합성법을 제공한다.
- [0024] 상기 흑연 나노볼의 저온 합성법은 1) 타닌산과 니켈 수화물을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계, 2) 상기 혼합물에 수산화나트륨을 첨가 및 분산하여 분산액을 제조하는 단계, 3) 상기 분산액을 동결 건조하여 금속-유기화합물을 제조하는 단계 및 4) 상기 금속-유기화합물을 400 내지 1000℃의 목표온도까지 승온시키는 단계를 포함한다.
- [0025] 상기 1)단계의 타닌산과 니켈 수화물의 비율은 타닌산이 2 중량부 일 때 니켈 수화물은 1.8 중량부이고, 상기 1)단계의 증류수는 40중량부이며, 상기 니켈 수화물은 니켈 질산 6 수화물(Nickel Nitrate hexahydrate) 또는 황산 니켈 6수화물(Nickel Sulfate hexahydrate)이고, 바람직하게는 니켈 질산 6 수화물이다.
- [0026] 상기 2)단계의 수산화나트륨은 0.67 중량부이고, 상기 2)단계의 분산은 초음파 분산기를 이용하여 30분간 분산할 수 있다. 이때 상기 타닌산과 수산화나트륨의 비율 수용액의 pH가 7 이상이 되어야 하며, 이는 pH가 7이상일 때 타닌산과 금속의 배위 결합이 잘되기 때문이다. 이에 상기 수용액의 pH가 7 이상이 된다면 상기 첨가 중량은 한정되지 않으며, 상기 타닌산과 수산화나트륨의 첨가 중량은 조절가능하다. 또한 변화된 타닌산과 수산화나트륨의 중량에 따라 니켈 수화물의 중량 또한 조절 가능하다.
- [0027] 이때 상기 타닌산과 니켈 질산 6수화물이 용해된 투명한 상태의 용액에 수산화나트륨을 첨가하는 순간 용액의 색이 탁해지며 콜로이드 입자가 형성되는 것을 육안으로 확인할 수 있다(도 1). 타닌산과 철 이온의 용액의 pH를 높일수록 색깔이 탁해지며 착화 상태(complexation state)가 바뀌는 기존의 여러 보고와 비슷한 거동을 보인다. pH를 조절하여 타닌산 기반의 동결 건조된 배위 결합물이 니켈의 회절패턴 없이 잘 형성됨을 X-선회절 분석을 통해 확인 할 수 있었다.
- [0028] 상기 3)단계의 동결 건조는 -70 내지 -80℃에서 20 내지 12 내지 24시간 동안 동결 건조하고, 바람직하게는 -80℃에서 24시간 수행할 수 있다. 이때 동결건조 시간이 부족하면 샘플의 균일성에 문제가 발생되고 24시간 이상 동결건조하는 것은 샘플 제조에 있어 특별한 문제는 없으나, 그에 따른 특별한 효과도 없다.
- [0029] 상기 4)단계의 목표온도는 400 내지 1000℃이나, 바람직하게는 600 내지 1000℃일 수 있다. 그리고 상기 4)단계의 상기 승온 조건은 분당 4 내지 6℃씩 올라가고, 바람직하게는 5℃씩 올라갈 수 있다. 최대 분당 10℃의 온도 로 승온 시에도 흑연질 탄소소재를 수득할 수는 있으나 전기화학 데이터의 결과를 기반으로 가장 효과적인 승온 온도는 분당 4 내지 6℃의 온도로 승온한 샘플의 결과가 더 좋으며, 바람직하게는 5℃의 온도로 승온한 샘플의 결과가 가장 좋다.
- [0030] 본 발명의 다른 형태에 따라 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법을 제공한다.
- [0031] 상기 흑연 나노볼을 이용한 전극 활물질 제조방법은 1) 타닌산과 니켈 수화물을 증류수에 용해하여 혼합물을 제조하는 단계, 2) 상기 혼합물에 수산화나트륨을 첨가 및 분산하여 분산액을 제조하는 단계, 3) 상기 분산액을 동결 건조하여 금속-유기화합물을 제조하는 단계, 4) 상기 금속-유기화합물을 400 내지 1000℃의 목표온도까지 승온시키는 단계, 5) 상기 목표온도까지 올라간 금속-유기화합물을 1000℃에서 추가 열처리 하는 단계, 6)상기 열처리된 금속-유기화합물을 300 내지 500℃에서 산화하는 단계 및 7) 상기 산화된 금속-유기화합물을 강산으로 식각하는 단계를 포함한다.
- [0032] 상기 1)단계의 타닌산과 니켈 수화물의 비율은 타닌산이 2 중량부 일 때 니켈 수화물은 1.8 중량부이고, 상기 1)단계의 증류수는 40중량부이며, 니켈 수화물은 니켈 질산 6 수화물(Nickel Nitrate hexahydrate) 또는 황산 니켈 6수화물(Nickel Sulfate hexahydrate)이고, 바람직하게는 니켈 질산 6 수화물(Nickel Nitrate

hexahydrate)이다.

- [0033] 상기 2)단계의 수산화나트륨은 0.67 중량부이고, 상기 2)단계의 분산은 초음파 분산기를 이용하여 30분간 분산할 수 있다.
- [0034] 상기 3)단계의 동결 건조는 -70 내지 -80℃에서 20 내지 12 내지 24시간 동안 동결 건조하고, 바람직하게는 -80℃에서 24시간 수행할 수 있다. 이때 동결건조 시간이 부족하면 샘플의 균일성에 문제가 발생되고 24시간 이상 동결건조하는 것은 샘플 제조에 있어 특별한 문제는 없으나, 그만큼 별다른 효과가 없다.
- [0035] 상기 4)단계의 목표온도는 400 내지 1000℃이나, 바람직하게는 600 내지 1000℃일 수 있다. 상기 목표온도를 1000℃ 초과하여 제조된 음극 활물질은 음극재로 활용하였을 때 고율 특성이 저하되는 부작용이 있다. 그리고 상기 4)단계의 상기 승온 조건은 분당 4 내지 6℃씩 올라가고, 바람직하게는 5℃씩 올라갈 수 있다. 최대 분당 10℃의 온도로 승온 시에도 흑연질 탄소소재를 수득할 수는 있으나 전기화학 데이터의 결과를 기반으로 가장 효과적인 승온 온도는 분당 4 내지 6℃의 온도로 승온한 샘플의 결과가 더 좋으며, 바람직하게는 5℃의 온도로 승온한 샘플의 결과가 가장 좋다.
- [0036] 상기 5)단계의 추가 열처리는 55 내지 65분간 수행하고, 바람직하게는 60분간 수행할 수 있다.
- [0037] 상기 6)단계의 산화는 산소를 이용한 산화 과정을 수행하는 것으로 산소 분위기에서 열처리하여 수행한다. 이때 산소 분위기에서 산화하는 과정을 수행하지 않고 7단계 과정을 거치면 니켈의 식각이 원활히 되지 않고, 6단계의 과정을 거치면 대부분의 니켈이 제거된다.
- [0038] 상기 7)단계의 상기 강산은 과염소산(HClO₄), 염산(HCl), 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄) 또는 이들의 혼합액일 수 있고, 0.5 내지 1.5M의 농도 일 수 있다. 바람직하게는 1M의 염산(HCl)일 수 있다.
- [0039] 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.
- [0041] **실시예 1.**
- [0042] 2.0g의 타닌산(Tannic acid)과 1.8g의 니켈 질산 6 수화물(Nickel nitrate hexahydrate)을 40ml의 증류수에 용해한 후, 0.67g의 수산화나트륨(Sodium hydroxide)을 섞어서 콜로이드 입자가 포함된 분산액을 만든다. 이때 상기 분산액 반응물의 균일한 분산을 위해 초음파분산기로 30분간 분산한다.
- [0043] 상기 제조된 분산액을 -80℃에서 24시간 동안 동결 건조하여 금속-유기화합물을 제조한다. 상기 금속-유기화합물은 분당 5℃씩 승온시키는 튜브 퍼니스의 질소 분위기에서 목표 온도 400℃까지 승온한다. 이때 샘플 명은 G400 이다.
- [0044]
- [0045] **실시예 2.**
- [0046] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 목표 온도는 500℃이고, 이때 제조된 샘플 명은 G500이다.
- [0048] **실시예 3.**
- [0049] 상기 실시예 2과 동일하게 수행하되 상기 목표 온도는 600℃이고, 이때 제조된 샘플 명은 G600이다.
- [0051] **실시예 4.**
- [0052] 상기 실시예3과 동일하게 수행하되 상기 목표 온도는 700℃이고, 이때 제조된 샘플 명은 G700이다.
- [0054] **실시예 5.**

- [0055] 상기 실시예 4과 동일하게 수행하되 상기 목표 온도는 800℃이고, 이때 제조된 샘플 명은 G800이다.
- [0057] **실시예 6.**
- [0058] 상기 실시예 5과 동일하게 수행하되 상기 목표 온도는 900℃이고, 이때 제조된 샘플 명은 G900이다.
- [0060] **실시예 7.**
- [0061] 상기 실시예 6과 동일하게 수행하되 상기 목표 온도는 1000℃이고, 이때 제조된 샘플 명은 G1000이다.
- [0063] **실시예 8.**
- [0064] 상기 실시예 7과 동일하게 수행한 후, 상기 목표 온도에 도달한 샘플을 1000℃에서 1시간 동안 추가로 열처리를 유지하고, 이렇게 제조된 샘플 명은 G1000_1h로 명명하였다.
- [0065] 상기 추가 열처리된 최종 탄화체는 잔여 금속 입자를 제거하기 위해 400℃ 튜브 퍼니스의 산소 분위기에서 산화 과정을 거친 후 80℃에서 3시간 동안 1M의 염산(HCl) 용액으로 식각하는 과정을 수행하여 전극 활물질을 제조한다.
- [0067] **실시예 9.**
- [0068] 흑연질 탄소 나노 캡슐의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 상기 실시예8에 따라 제조한 전극 활물질(흑연질 탄소 나노 캡슐), 카본블랙의 일종인 도전재(Super P)와 바인더(Polyvinylidene fluoride, PVdF)를 8:1:1의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용액에 분산시키면서 점도를 조절하여 슬러리를 제조한다. 만들어진 슬러리를 구리 포일에 코팅해 전극을 제조한 후 80℃ 오븐에서 1시간 건조한다. 잔여 NMP를 기화시키기 위해 진공 분위기에서 200℃ 오븐에서 12시간 추가 건조한다. 이렇게 제조된 전극 활물질은 압연 과정을 거친 후 드라이 룸 내에서 리튬 금속을 상대전극으로 하여 코인 셀 및 파우치 셀을 제조한다.
- [0069] 상기 실시예 9의 제조과정을 통해 제조된 코인 셀과 파우치 셀은 도 2에 이미지로 도시한다.
- [0070] 상기 도 2을 참조하면, 도 2 (A)는 제조된 전극 슬러리 이미지이고, 도 2 (B)는 집전체 위에 올려둔 슬러리 이미지이며, 도 2 (C)는 바코터를 이용하여 집전체 위에 슬러리를 코팅하는 모습이고, 도 2 (D)는 도 2 (C)를 건조하여 제조한 전극을 코인 셀 및 파우치 셀로 제조한 이미지 이다.
- [0072] **비교예 1.**
- [0073] 상기 실시예 6과 동일하게 수행하되, 상기 수산화나트륨(Sodium hydroxide)을 제외하고 수행한다.
- [0075] **비교예 2.**
- [0076] 상기 실시예 9과 동일하게 수행하되 상기 실시예 8에 의해 제조된 전극 활물질 대신 상용 흑연(Graphite flakes, Alpha aesar)을 전극으로 이용하여 수행한다.
- [0078] **시험예 1.**
- [0079] 실시예 1 내지 7에 따라 제조된 샘플들에 대한 X-선 회절분석, 라만 분석 및 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F) 촬영을 실시한다.
- [0080] 상기 각 샘플의 X-선 회절분석 프로파일은 Ni 베타 필터링 된 CuK α 방사선($\lambda = 0.154184$ nm)이 장착된 다목적 X-선 회절분석기(X' Pert Pro MRD, Philips)를 이용해 기록되었으며, 라만 분광법은 광학 라만 현미경(RAMAN plus comfocal laser Raman microscope, Nanophoton)을 이용해 각각의 스펙트럼으로부터 물리 화학적 표면 분

석을 시행한다.

- [0081] 결과는 도 3 및 도 4에 도시한다.
- [0082] 상기 도 3은 배위 결합물의 온도별 탄화 거동을 살펴보기 위해 400℃부터 1000℃까지 각각 100℃ 단위로 열분해를 한 후, 이 샘플들에 대한 X-선 회절분석과 라만 분석을 시행한 결과 이다.
- [0083] 상기 도 3을 참조하면, G400의 X-선 회절 패턴으로부터 비정질 탄소와 유사한 거동을 보였으나, 열처리 온도를 올린 G500에서 결정 패턴이 관찰되었다. 이는 니켈 입자의 전형적인 회절 패턴이며 600℃에서 더욱 선명해진다. G700에서 흑연 결정에서 관찰되는 것과 유사한 (002), (10) 패턴이 관찰되었으며 탄화온도가 높아질수록 더욱 선명해진다. 한편 G600부터 G900까지 회절패턴 중 30° 내지 40° 구간에서 패턴이 관찰되는데, 이는 Na_2CO_3 가 형성되어 X-선 회절 때문에 기록된 것으로 보인다. G1000에서는 흑연 결정과 니켈 입자의 회절패턴이 선명해졌으며 Na_2CO_3 는 열분해 되어 더 이상 관찰되지 않는다. 한편, 라만 분석결과에서 G400, G500, G600 샘플은 D-band에 비해 약한 G-band만이 관찰되었으나 G700 이후의 샘플부터 뾰족한 G-band와 더불어 2D-band가 관측된다. 이는 전형적인 흑연 재료에서 관측되는 것으로서, 흑연질 탄소 나노 캡슐이 흑연의 성질을 띠었음을 알 수 있다.
- [0084] 상기 도 4를 참조하면 온도별 TEM 분석결과 역시 상기 도 3의 X-선 회절분석 및 라만 분석결과와 부합함을 알 수 있다.
- [0085] G400은 비정질 탄소와 유사한 구조를 보이지만, G500에서는 둥근 검은 입자가 관측되는데, 이는 니켈의 나노 입자들이다. 열처리 온도가 높아질수록 니켈 나노 입자가 커지며, G700부터 흑연질 다층 구조들이 관측되기 시작한다. 열처리 온도가 높아질수록 흑연질 다층 구조들이 선명해진다. 캡슐의 코어 부근에 있던 니켈은 열 온도가 높아질수록 니켈 입자들끼리 뭉치고 다른 곳으로 이동되어 일부 확대 이미지에서 관측되지 않았다. 니켈 입자가 뭉치는 원인은 나노 스케일 재료의 융점 강하에 의해 설명될 수 있다.
- [0086] 이때 종래의 니켈에 의한 촉매작용으로 인한 흑연화의 시작 온도는 900℃로 알려져 있다. 니켈에 의한 흑연화와 관련된 여러 연구 결과의 열처리 온도보다 낮은 온도인 600℃에서 흑연화가 가능한 이유는 수산화나트륨이 포함된 배위 결합물을 탄화하였기 때문이다.
- [0088] **시험예 2.**
- [0089] 상기 시험예 1의 가능성을 확인하기 위한 것으로 수산화나트륨이 흑연화에 영향을 미치는지 확인하고자 상기 실시예 6과 비교예 1의 투과전자현미경(transmission electron microscope : TEM, JEM-2100F) 촬영을 실시한다.
- [0090] 촬영이미지는 도 5에 도시한다.
- [0091] 상기 도 5를 참조하면 수산화나트륨이 포함된 G900 샘플의 TEM 이미지는 전체적으로 흑연질 다층 구조가 형성돼 있는 반면, 수산화나트륨 없이 탄화한 비교예 1 샘플의 TEM 이미지는 국부적으로 흑연질 다층 구조가 형성되고, 일부에선 흑연화가 진행되지 않았음을 확인할 수 있다.
- [0093] **시험예 3.**
- [0094] 상기 실시예 8에 따라 제조된 전극 활물질에 대한 X-선 회절분석 및 라만 분석 및 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F) 촬영을 실시한다.
- [0095] 분석결과는 도 6a, 도 6b 및 도 7에 도시한다.
- [0096] 상기 도 6a와 도 6b를 참조하면 실시예 8 (G1000_1h)의 X-선회절 분석을 한 결과 흑연 패턴(002), (10) 이외의 다른 패턴을 관찰할 수 없었다. 니켈 입자가 염산 용액에 의해 식각됨으로써 잔여 니켈이 제거되었음을 확인할 수 있었다(도 6a). 한편, 라만 분석결과에서는 $<1000\text{ cm}^{-1}$ 부근의 결과 이외에는 G, 2D-band가 여전히 잘 관찰되었다(도 6b).
- [0097] 또한 상기 도 3의 라만 분석결과와 도 6의 G1000_1h의 결과를 대조하였을 때 1000 cm^{-1} 미만의 파장에서 도 6c의 니켈 금속의 Raman spectrum과 유사한 패턴이 보이는데, 이는 니켈 금속에 의한 진동의 여부에 의한 차이로

볼 수 있다. TEM 분석결과 역시 니켈이 가운데 부분(중공)에 위치하여, 니켈주변에서 흑연화가 진행이 되었음을 확인할 수 있고, 또한 입자의 사이즈가 커진 니켈 입자가 더 이상 관측되지도 않았다.

[0098] 상기 도6을 참조하면 G1000_1h의 흑연질 다층 구조는 일반적인 흑연에서 관측되는 성질과 다르게 다양한 방면으로 정렬되어 있어 등방적 성질을 가지고 있다.

[0099] 즉, 상기 G1000_1h의 X-선 회절 분석, 상기 G1000_1h의 TEM 분석과 상기 G1000_1h의 라만 분석을 통해 G1000_1h의 잔여 니켈이 거의 제거되었음을 확인할 수 있었다. SEM 분석으로부터 고배율로 확대할 경우 구슬과 같은 입자들이 마치 포도처럼 뭉쳐져 있음을 확인할 수 있었고 같은 배율 상의 TEM 이미지의 구조와 상당히 부합하였다.

[0101] 시험예 4.

[0102] 상기 실시예 8에 따라 제조된 전극 활물질의 질소 흡착 실험을 수행하다. 이는 액체 질소 온도(77K)에서의 질소 흡착 등온선을 비표면적기 측정기(Micrometritics ASAP 2020)을 이용하여 측정한다. 초고순도 가스(99.999%)를 사용하여 질소 흡착 등온선을 얻는다. 상기 질소 흡착 분석 이전에, 유리 챔버 내의 G1000_1h 샘플(0.1 내지 0.2g)을 10^{-5} Torr의 진공 하 120 °C에서 24시간 동안 건조했다.

[0103] 흡착 결과는 도 8에 도시한다.

[0104] 상기 도 8은 G1000_1h의 비표면적 특성을 확인하기 위해 비표면적 측정기로부터 얻은 질소 흡착 등온선이며, 이는 등온선으로부터 약 100 m²/g의 BET surface area 수준의 비표면적이 측정되었다. 배위 결합물에 첨가된 NaOH에 의해 고온에서 활성화 과정을 거치면서 일부 탄소가 산화되어 이산화탄소로 배출되어 형성된 미세기공에 의해 비표면적이 측정된 것이다. 상대압력이 > 0.8인 부근에서 급격히 질소가 흡착되는 사실로부터 많은 중간기공이 존재함을 확인할 수 있으며, 이는 TEM 결과에 대조해 볼 경우 니켈이 차지하고 있었던 약 20nm 직경의 코어 부분이 중간기공에 기여한 것임을 알 수 있다.

[0106] 실험예 5.

[0107] 실시예 9과 비교예 2의 코인 셀 전지의 전기화학적 특성을 평가하고자 WBCS 3000 Battery Cycler(Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험 및 율속 시험을 진행하였다. 율속 시험은 0.1 ~ 2C 순으로 각 셀의 전류량 변화를 주며 실험하였다. Impedance 시험은 0.1C의 율속으로 2회의 충·방전을 진행한 후 0.2V 까지 방전이 된 샘플에 대해 시행되었다. 시험장비는 CHI 608C: (CH Instrumental Inc.)를 사용하였으며, 0.1 Hz~105 Hz의 범위에서 수행하였다.

[0108] 상기 수행 결과는 도 9 내지 도 11에 도시하였다.

[0109] 상기 도 9의 (a)는 0.1 내지 2C 의 다양한 전류 밀도에서의 상용 흑연 및 G1000_1h의 사이클 특성을 나타내고, 도 9의 (b)는 G1000_1h의 다양한 전류 밀도에서 Voltage profile을 나타내며, 도 9의 (c)는 0.5C에서 G1000_1h의 사이클 특성을 나타낸다.

[0110] 상기 도 9를 참조하면 도 9(a)는 상용 흑연의 충·방전 용량은 첫 번째 사이클에서 약 500 mAh/g의 용량을 나타내고 두 번째 사이클에서 400mAh/g의 용량을 보인 반면, G1000_1h 은 첫 번째에서 1,418 mAh/g 용량을 나타냈지만 두 번째 사이클에서 485 mAh/g으로 매우 감소하는 결과를 확인 할 수 있다.

[0111] 다양한 C-rate에서의 율속에 따른 용량 특성 및 사이클 특성을 본 결과, 0.1C 와 0.2C에서는 용량 차이가 거의 없으나 0.5C부터 율속 차이가 벌어지며, 1C 및 2C에서 그 차이가 더욱 확연해진다. 상용 흑연의 경우 0.2C의 율속까지는 안정적이었으나 0.5C부터 급격히 용량이 감소하기 시작한다. 이후 1C 와 2C에서 용량이 거의 0에 가깝게 나와 고율에서의 사이클 안정성이 매우 떨어졌다. 반면 G1000_1h 은 0.1C에서 비교적 용량 유지율이 떨어졌으나, 0.2C부터 안정화 되었다. 고율에서 불안정했던 흑연과 달리 0.5C에서 용량 감소 현상이 발생하지 않았으며 1C에서는 충·방전을 거듭할수록 용량이 증가하게 된다. 이는 고율에서 충·방전을 거듭하면서 그래핀 층이 겹겹이 쌓인 캡슐의 중공 내부로 리튬 이온이 더욱 잘 퍼지게 되어 실질적인 용량 증가에 기여한 것이다. 등방적 성질이 뛰어난 흑연질 탄소 나노 입자의 구조적 특성 덕분에 리튬 이온이 입자에 쉽게 접근하고 삽입/탈리됨으로써 0.5C, 1C 와 2C의 흑연보다 훨씬 높은 용량 값을 가질 수 있음을 확인하였다. 2C에서 상용 흑연의 15 mAh/g 용량에 비해 흑연질 탄소 나노 캡슐의 용량은 200mAh/g로 약 10배 이상의 용량 차이가 발생하였으며 0.5C

에서 250회가량의 충·방전을 진행하면서 용량 감소 현상이 거의 발생하지 않았다.

[0112] 상기 도 10은 활물질의 종류를 달리하여 제작한 전극에 대한 포메이션 과정의 전압 프로파일을 나타낸 것이다. 도 10(a)에 나타난 바와 같이 상용 흑연을 활물질로 사용하였을 경우 초기 쿨롱 효율이 높다. 반면, 도 10(b)에서는 초기 방전 용량은 상당히 높으나, 충전 용량은 그에 미치지 못한다. 초기 쿨롱 효율이 상당히 낮은 이유로는 상용 흑연 대비 높은 비표면적 수치에 의한 것이다. 비표면적이 클수록 Li_2CO_3 이 잘 형성되는 경향이 있으며, 활물질의 표면에서 리튬과 부반응으로 Li_2CO_3 이 형성되어 비가역용량에 기여하여 쿨롱 효율이 낮게 나오게 된다.

[0113] 상기 도 10의 도 10(c), 도 10(d)는 포메이션 이후 세 번의 충·방전을 반복한 전압 프로파일을 도시한 것이다. 도 10(c)의 경우 모든 곡선이 도 10(a)와 유사한 곡선을 보이며 0.2V 미만 영역에서 평탄 전위가 잘 형성됨을 알 수 있다. 전극 활물질의 용량이 0.1C에서 흑연의 이론용량인 372 mAh/g보다 크게 나온 이유는, 캡슐 표면과 내부의 중공에 흡착된 리튬 이온이 용량에 기여한 결과이다. G1000_1h의 초기 0.1C에서의 전압 프로파일과 유사한 개형을 고율에서의 충·방전 과정 동안에도 잘 보여준다.

[0114] 상기 도 11(b)의 상기 Impedance 결과로부터 전해액/활물질 계면에서 두 개의 반원 모양의 그래프가 관측된다. 도 11(b)의 2개의 반원은 고체 전해액 계면(solid electrolyte interface, SEI)층의 저항 (R_{SEI}) 및 전해질/전극 계면에서의 전하 이동 저항(R_{CT})에 대응한다. R_{SEI} 와 R_{CT} 의 값은 흑연보다 G1000_1h에서 더 작았는데, 이는 높은 표면적을 가진 흑연 나노볼(Graphite Nano Balls, GNB)의 표면 특성에 의해 Li^+ 이온의 전도성이 향상됨을 보여준다. 또한, 저주파 범위에서 상기 도 11(c)의 Warburg 계수 σ_w 는 Z_{re} 와 $\omega^{1/2}$ 의 관계로 선형 도시되어 계산되었다. Warburg 계수 σ_w 는 리튬 이온의 확산 계수와 관련이 있으며, 리튬 이온의 확산 계수 (D_{Li})는 다음의 공식으로부터 계산되었다.

$$D_{\text{Li}} = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{AF^2 C \sigma_w} \right)^2 \quad (1)$$

[0115] 계산된 GNB 전극의 리튬 이온 확산 계수는 $5.83 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 으로써, 이는 일반 흑연 전극($1.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)보다 훨씬 큰 수치이다. 이러한 GNB의 리튬 확산도는 비표면적과 관련이 있다.

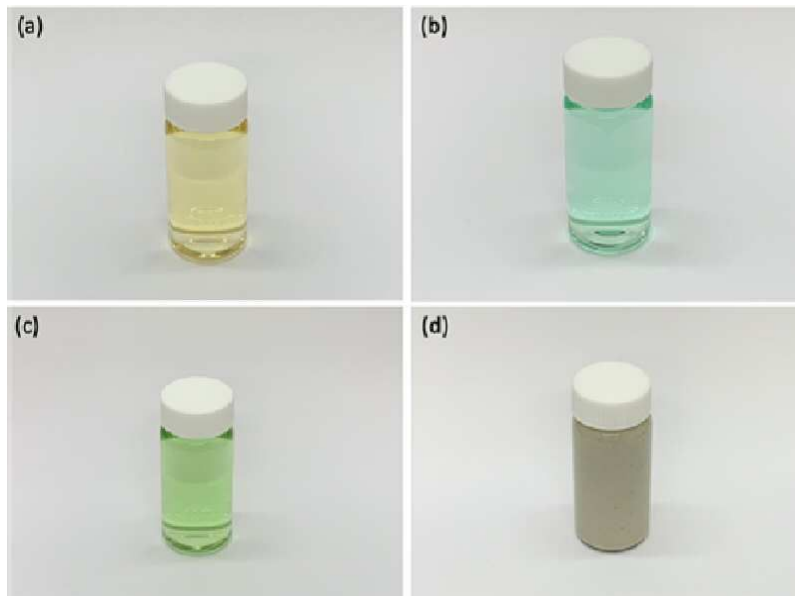
[0116] 즉, 상기 도 11(b), 도 11(c)을 통해 G1000_1h 활물질은 리튬 이온이 쉽게 접근할 수 있는 요건을 갖추었으며, 활물질에 접근한 리튬 이온의 삽입/탈리가 쉬움을 설명할 수 있다.

[0117] 또한 도 12의 전기화학 특성 평가가 끝난 실시예 9의 전극 활물질의 Raman spectrum 및 TEM image를 통해 리튬 이온의 지속적인 삽입/탈리를 거친 이후에도 흑연질 구조를 잘 유지하고 있음을 알 수 있다.

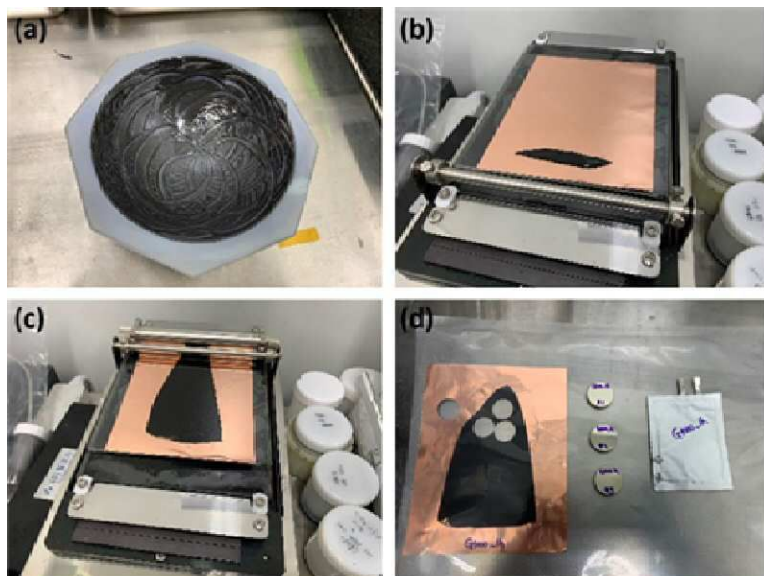
[0118] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

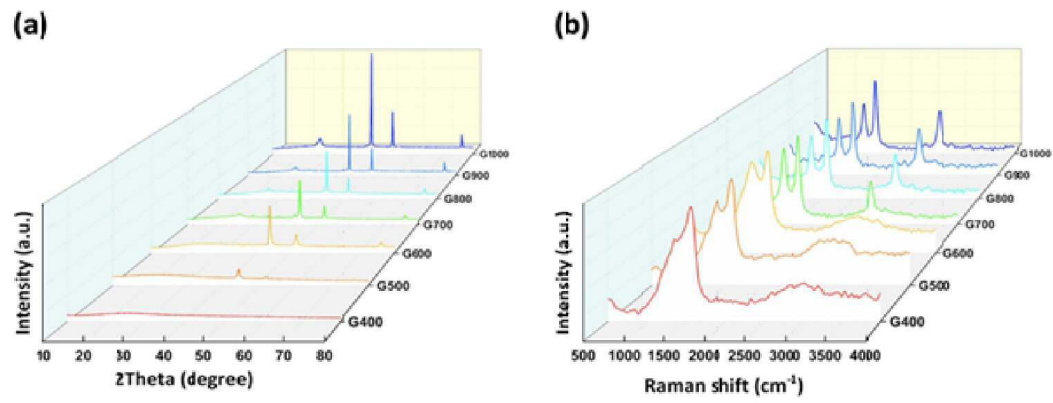
도면1



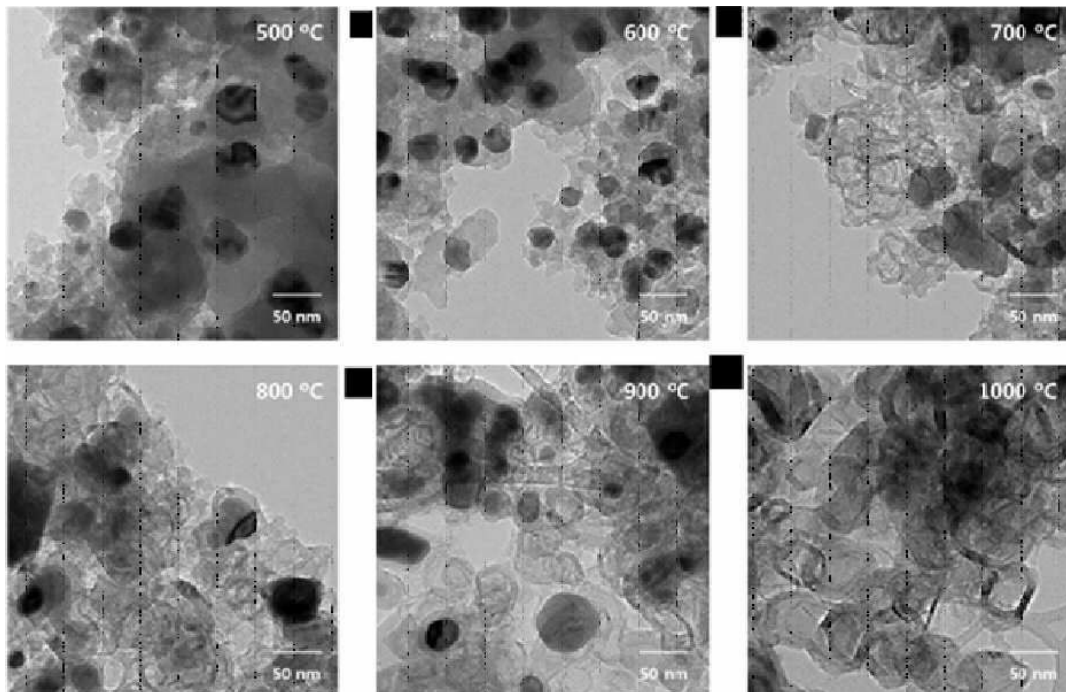
도면2



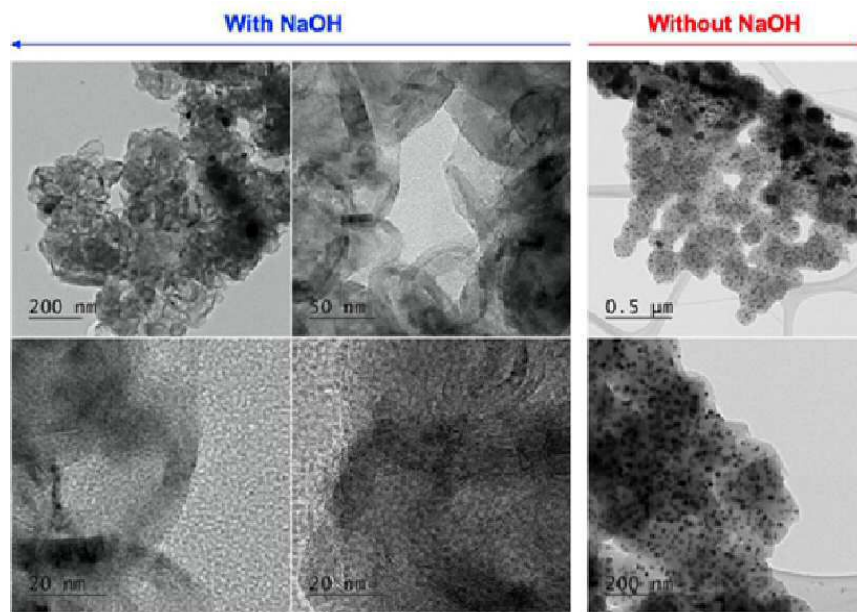
도면3



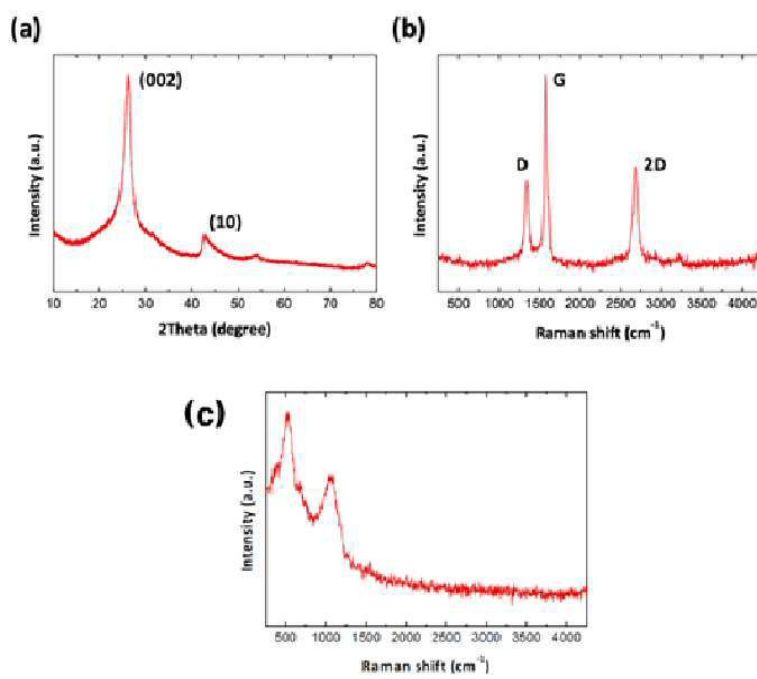
도면4



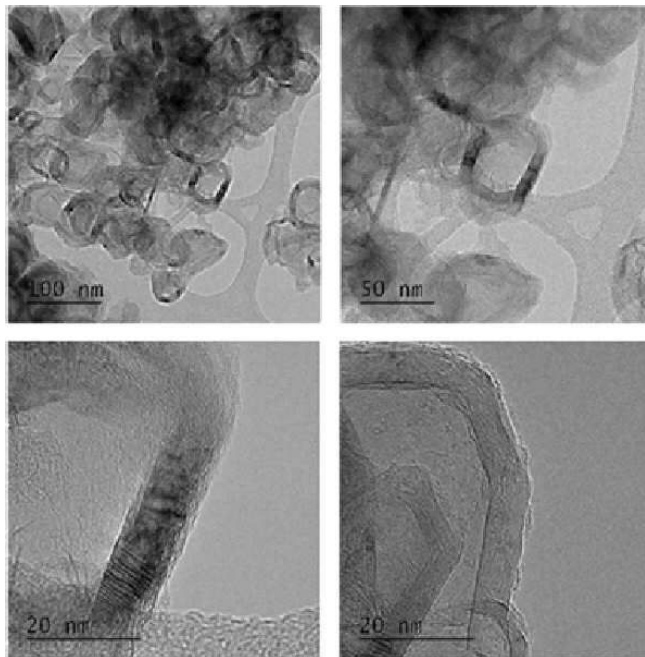
도면5



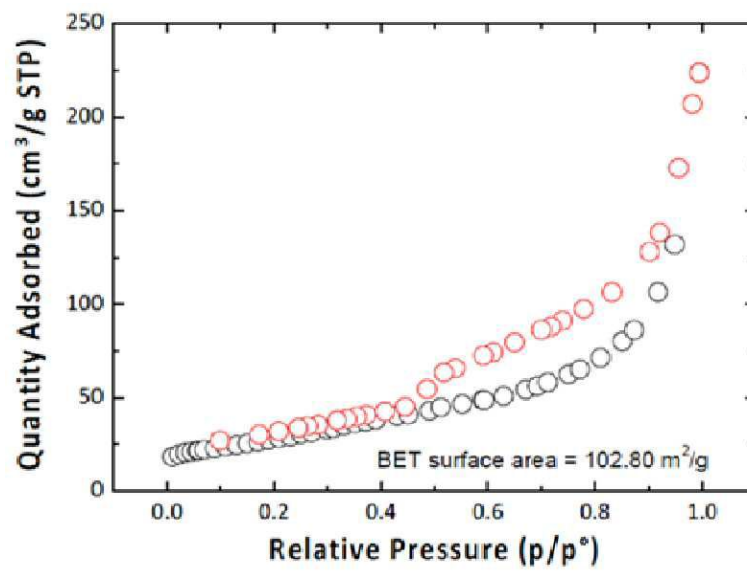
도면6



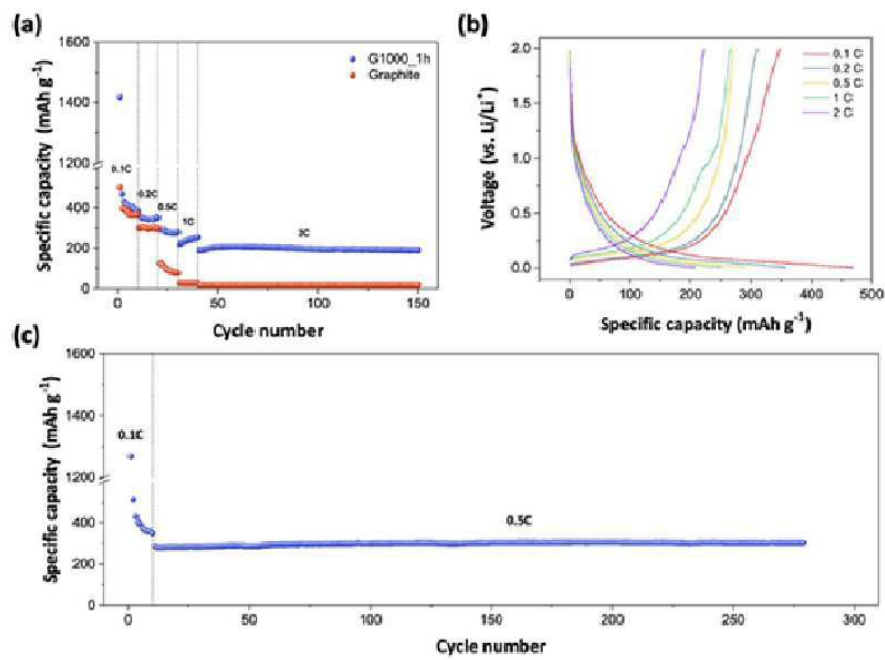
도면7



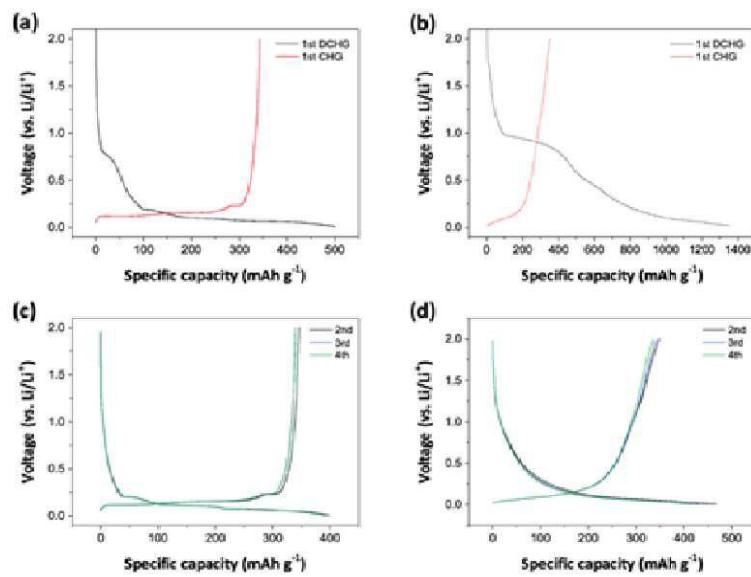
도면8



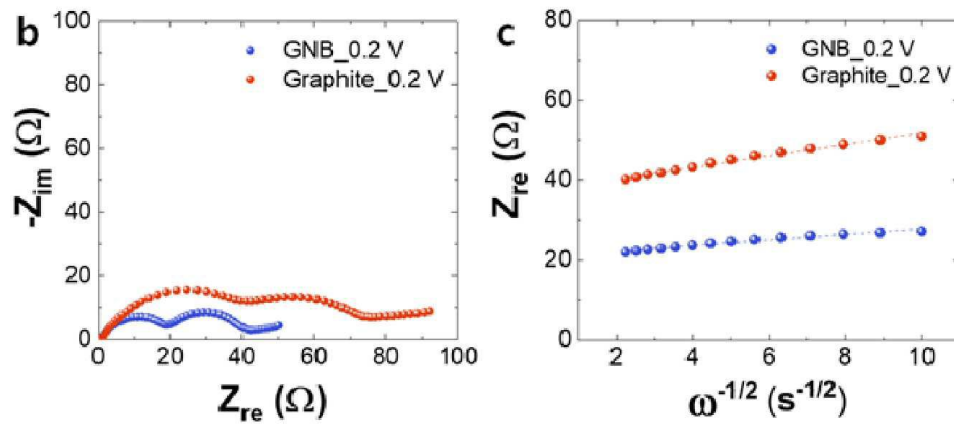
도면9



도면10



도면11



도면12

