



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0099178
(43) 공개일자 2016년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0021146
(22) 출원일자 2015년02월11일
심사청구일자 2015년02월11일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
켄스코 주식회사
대구광역시 달서구 달서대로85길 74 (호림동)
(72) 발명자
이창섭
대구광역시 달서구 조암남로10길 21 104동 1001호 (월성동, 월성자이아파트)
장은이
대구광역시 서구 문화로49길 26-11 2층 (평리동)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 12 항

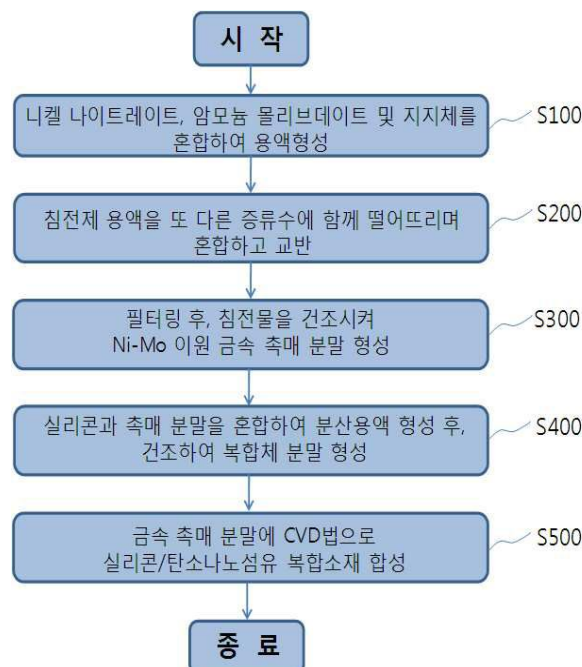
(54) 발명의 명칭 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법 및 이 방법으로 제조된 복합소재를 이용한 이차전지

(57) 요약

본 발명은 (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 몰리브데이트를 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10 중 어느 하나의 몰비율로 혼합하고, 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액과 증류수에 용해된 침전제 용액을 또 다른 증류수에 함께 떨어뜨리며 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; (d) 실리콘과 상기 이원 금속 촉매 분말을 무게비율이 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 중 어느 하나로 혼합하여 분산용액을 형성한 후, 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계; 및 (e) 상기 복합체 분말에 화학기상증착법을 이용하여 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하는 단계를 포함한다.

이와 같은 본 발명은, 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 제조방법을 제공하고, 이를 이용하여 높은 충방전 용량 효율을 갖는 이차 전지 제조방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2013.01)

H01M 4/0428 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

정재원

대구광역시 수성구 범안로 40 (범물동, 범물청아타운, 105동 1106호)

(72) 발명자

박희구

대구광역시 수성구 청호로 365 (가든하이츠3단지, 307동 103호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012026209

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 전이금속촉매를 기반으로 한 탄소나노섬유의 합성과 전극재료로의 응용

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 몰리브데이트를 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10 중 어느 하나의 몰비율로 혼합하고, 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계;
- (b) 상기 용해된 용액과 증류수에 용해된 침전제 용액을 또 다른 증류수에 함께 떨어뜨리며 혼합하고 교반하는 단계;
- (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계;
- (d) 실리콘과 상기 이원 금속 촉매 분말을 무게비율이 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 중 어느 하나로 혼합하여 분산용액을 형성한 후, 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계; 및
- (e) 상기 복합체 분말에 화학기상증착법을 이용하여 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 금속촉매 분말을 상기 무게비율로 에탄올에 투입하여 볼밀(ball mill)로 교반하여 분산용액을 형성하는 단계;

상기 분산용액을 약 100℃에서 12시간 이상 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계인 것을 특징으로 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 지지체는 알루미늄 나이트레이트인 것을 특징으로 하는 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 침전제는 암모늄 카보네이트인 것을 특징으로 하는 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

수평 석영관 반응장치를 이용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계인 것을 특징으로 하는 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법.

청구항 6

- (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10 중 어느 하나의 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계;
- (b) 상기 용해된 용액과 증류수에 용해된 침전제 용액을 또 다른 증류수에 함께 떨어뜨리며 혼합하고 교반하는 단계;
- (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계;
- (d) 실리콘과 상기 이원 금속 촉매 분말을 무게비율이 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 중 어느 하나로 혼합하여 분산용액을 형성한 후, 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계;
- (e) 상기 복합체 분말에 화학기상증착법을 이용하여 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하는 단계; 및
- (f) 상기 합성된 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 활물질을 제조하고, 상기 제조된 활물질을 니켈폼에 딥코팅하여 형성된 것을 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 금속촉매 분말을 상기 무게비율로 에탄올에 투입하여 볼밀(ball mill)로 교반하여 분산용액을 형성하는 단계;

상기 분산용액을 약 100℃에서 12시간 이상 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계인 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 지지체는 알루미늄 나이트레이트인 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 침전제는 암모늄 카보네이트인 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 작업전극(working electrode)을 상기 활물질로 제조하고, 상기 상대전극 및 기준전극은 Li 금속을 재질로 하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은,

에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 각각 1:1:3의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 LiPF₆를 용해하여 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 12

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은,

에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)가 1:1의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 LiClO₄를 용해하여 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노섬유 복합소재 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 보다 상세하게는 양질의 탄소나노섬유 및 이차 전지를 제공할 수 있는 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법 및 이 방법으로 제조된 복합소재를 이용한 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소는 sp, sp², sp³의 혼성결합을 할 수 있는 원소로서, 분자 간의 결합방식에 따라 다양한 동소체(흑연, 다이아몬드, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 그래핀 등)를 가진다. 탄소의 여러 동소체 중에서 탄소나노섬유는 탄소 함량이 90% 이상인 1 μm 미만의 굵기를 가지는 섬유상의 탄소재료로서 herringbone, platelet, spiral 등의 다양한 형태를 가진다. 이러한 탄소나노섬유는 복합재료, 전자파 차폐재, 초박형 디스플레이기기, 탄소반도체, 이차전지의 음극재 등 다양한 소재로 활용이 가능하다. 특히, 최근 화석에너지 고갈문제와 더불어 노트북이나 스마트폰과 같은 휴대용 전자기기가 보급됨에 따라 전지의 경량화, 소형화, 고용량화가 요구되고 있다. 이러한 요구에 따라 탄소나노섬유는 환경 친화적이며 경량화, 고용량화가 가능한 리튬이차전지의 음극재로서 주목받고 있다.

[0003] 이차전지는 여러 번의 충전과 방전이 가능하여 재사용할 수 있는 전지로서, 리튬 이차전지가 나오기 전까지 주로 사용된 전지에는 납축전지와 Ni-Cd 전지가 있다. 이러한 이차전지는 메모리 효과와 환경오염문제라는 단점을 지니고 있다. 하지만 리튬 이차전지는 환경적으로 안정하며 노트북이나 휴대폰과 같은 소형 IT기기들이 보급됨에 따라 요구되는 경량화, 소형화, 고용량화가 가능하여 더욱 각광받게 되었다. 리튬 이차전지는 크게 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구성되어 있으며, 음극은 양극으로부터 나온 리튬이온을 가역적으로 흡수·방출하면서 외부회로를 통해 전자를 흐르게 하여 전기를 발생시키는 역할을 한다.

[0004] 리튬 이차전지의 성능향상을 위해서 주로 하는 연구는 음극재인 탄소재료의 성능개선과 새로운 재료의 개발에 대한 것이다. 리튬 이차전지의 충·방전 성능은 리튬이 삽입될 수 있는 음극 활물질의 구조에 영향을 많이 받므로 더 많은 리튬이온이 삽입될 수 있도록 음극 활물질인 탄소재료의 성능개선과 개발에 중점을 두고 있다. 지금까지 이러한 음극으로는 1981년 벨 연구소에 의해 처음 개발된 그래파이트(graphite)를 주로 사용하였다. 그래파이트(graphite)는 충·방전 시 결정구조나 부피에 변화가 적다는 장점이 있지만 372 mAh/g 이라는 적은 최대 이론용량 때문에 리튬 이차전지의 성능에 한계를 가져왔다.

[0005] 따라서 리튬 이차전지의 고용량화와 성능개선을 위해 새로운 탄소계 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 탄소계 음극 활물질 중 탄소나노섬유(Carbon nanofibers, CNFs)는 그래파이트와 마찬가지로 리튬의 삽입·탈리 과정 동안 결정구조의 변화가 작아 리튬 이차전지가 우수한 수명을 나타낼 수 있는 기반을 제공하여 새로운 음극 활물질로 주목받고 있다. 하지만 탄소나노섬유 또한 탄소계 물질이기 때문에 충·방전 특성은 우수하지만 용량이 낮아 용량을 높일 수 있는 새로운 리튬 이차전지의 음극 활물질로서 실리콘(Si)을 이용한 연구가 제시되었다.

[0006] 실리콘은 4,200 mAh/g 이라는 높은 최대이론용량을 가져 전지의 고용량 음극 활물질로 적합하지만 충·방전 중

400%에 달하는 부피변화로 인해 균열이 형성되어 집전체와 전기적 접촉이 저하되고 큰 비가역용량이 생겨 충·방전 특성이 저하되는 문제를 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0497775호(등록일자: 2004년02월27일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 제조방법을 제공하고, 이를 이용하여 높은 충방전 용량 효율을 갖는 이차 전지 제조방법을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1 특징은 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법으로, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10 중 어느 하나의 몰비율로 혼합하고, 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액과 증류수에 용해된 침전제 용액을 또 다른 증류수에 함께 떨어뜨리며 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; (d) 실리콘과 상기 이원 금속 촉매 분말을 무게비율이 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 중 어느 하나로 혼합하여 분산용액을 형성한 후, 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계; 및 (e) 상기 복합체 분말에 화학기상증착법을 이용하여 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하는 단계를 포함한다.

[0010] 여기서, 상기 (d) 단계는, 상기 금속촉매 분말을 상기 무게비율로 에탄올에 투입하여 볼밀(ball mill)로 교반하여 분산용액을 형성하는 단계; 상기 분산용액을 약 100℃에서 12시간 이상 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계인 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 바람직하게는 상기 지지체는 알루미늄 나이트레이트인 것일 수 있고, 상기 침전제는 암모늄 카보네이트인 것일 수 있으며, 상기 (d) 단계는, 수평 석영관 반응장치를 이용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계인 것일 수 있다.

[0012] 그리고, 본 발명의 제2 특징은 이차전지 제조방법으로, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브레이트를 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10 중 어느 하나의 몰비율로 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계; (b) 상기 용해된 용액과 증류수에 용해된 침전제 용액을 또 다른 증류수에 함께 떨어뜨리며 혼합하고 교반하는 단계; (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계; (d) 실리콘과 상기 이원 금속 촉매 분말을 무게비율이 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 중 어느 하나로 혼합하여 분산용액을 형성한 후, 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계; (e) 상기 복합체 분말에 화학기상증착법을 이용하여 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하는 단계; 및 (f) 상기 합성된 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 활물질을 제조하고, 상기 제조된 활물질을 니켈폼에 딥코팅하여 형성된 것을 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하는 단계를 포함한다.

[0013] 여기서, 상기 (d) 단계는, 상기 금속촉매 분말을 상기 무게비율로 에탄올에 투입하여 볼밀(ball mill)로 교반하여 분산용액을 형성하는 단계; 상기 분산용액을 약 100℃에서 12시간 이상 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계인 것이 바람직하고, 상기 지지체는 알루미늄 나이트레이트인 것이 바람직하며, 상기 침전제는 암모늄 카보네이트인 것이 바람직하다.

[0014] 그리고, 상기 작업전극(working electrode)을 상기 활물질로 제조하고, 상기 상대전극 및 기준전극은 Li 금속을 재질로 하는 것이 바람직하고, 상기 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 에틸메틸

카보네이트(EMC)를 각각 1:1:3의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 LiPF_6 를 용해하여 형성되는 것이 바람직하다.

[0015] 더하여, 상기 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)가 1:1의 무게비율로 혼합된 용액에 1M의 LiClO_4 를 용해하여 형성되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 이와 같은 본 발명은 공침법(co-precipitation)으로 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하고, 화학기상증착법으로 용이하게 양질의 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 제조방법을 제안함으로써, 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법을 제공한다. 또한, 이와 같은 방법으로 합성된 탄소나노섬유를 작업전극 활물질로 하여 충방전 용량 효율이 높은 이차전지 제조방법을 제공한다.

[0017] 그리고, 이와 같은 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 합성 시, 탄소나노섬유가 실리콘의 부피팽창에 유연한 공간을 제공하여 리튬 이차전지의 음극 활물질로 실리콘만 사용한 경우에 발생하는 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 적용되는 화학기상증착(CVD) 장치의 구성을 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 또 다른 실시예로서, 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 음극전극으로 사용된 3전극 이차전지의 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 실시예에 적용되는 Ar이 채워진 글로브 박스(glove box)에서 제조되는 3전극 전지의 모식도이고,

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율이 5:5인 시료를 기반으로 반응 온도를 달리하여 성장시킨 탄소나노섬유의 SEM 사진이고,

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비를 달리하여 합성한 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 SEM 사진이고,

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율에 따라 합성한 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위하여 Raman Spectroscopy의 결과이고,

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율에 따라 합성된 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위한 XRD 분석 결과이고,

도 9는 Raman과 XRD의 결과를 바탕으로 결정성이 가장 우수한 탄소나노섬유가 합성된 조건인 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 촉매로 합성한 탄소나노섬유의 XPS spectra의 결과이고,

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 SEM 이미지이고,

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성된 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 결정성을 조사하기 위하여 Raman 분석 결과이고,

도 12는 본 발명의 실시예에 따라 실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성된 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 결과이고,

도 13은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율이 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유는 전해질로 LiPF_6 를 사용하였고, Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 촉매로 합성한 탄소나노섬유는 전해질로 LiPF_6 와 LiClO_4 를 사용하여 CV를 수행한 결과이고,

도 14는 본 발명의 실시예에 따라 실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재는 전해질로 LiPF_6 와 LiClO_4 를 사용하고, 실리콘과 촉매의 비율이 2:8인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재는 전해질로 LiPF_6 를

사용하여 측정된 CV의 결과이고,

도 15은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4, 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 제작한 전지의 20th cycle동안의 용량을 나타낸 결과이고,

도 16은 본 발명의 실시예에 따라 실리콘과 촉매의 비율이 4:6, 2:8인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 제작한 전지의 20th cycle 동안의 용량을 나타낸 결과이다.

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 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 이용한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이다.

[0024] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 제조방법은, (a) 니켈 나이트레이트와 암모늄 폴리브데이트를 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10 중 어느 하나의 몰비율로 혼합하고, 지지체와 함께 증류수에 용해시키는 단계(S100); (b) 상기 용해된 용액과 증류수에 용해된 침전제 용액을 또 다른 증류수에 함께 떨어뜨리며 혼합하고 교반하는 단계(S200); (c) 상기 교반된 용액을 필터링하고 침전물을 건조시켜 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하는 단계(S300); (d) 실리콘과 상기 이원 금속 촉매 분말을 무게비율이 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 중 어느 하나로 혼합하여 분산용액을 형성한 후, 건조하여 복합체 분말을 형성하는 단계(S400); 및 (e) 상기 복합체 분말에 화학기상증착법을 이용하여 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하는 단계(S500)를 포함하여 구성된다.

[0025] 이처럼 본 발명은 공침법(co-precipitation)으로 Ni-Mo 이원 금속 촉매 분말을 형성하고, 화학기상증착법으로 용이하게 양질의 탄소나노섬유를 합성하는 방법을 제안함으로써, 균일하게 탄소나노섬유가 성장하고, 탄소원소의 평균값이 높고, 무정형도가 낮으며 결정성이 매우 우수하고 비표면적이 매우 높을 뿐만 아니라, 결정성 피크도 높은 탄소나노섬유와 실리콘/탄소나노섬유 복합소재가 합성됨을 다수개의 분석장비를 이용하여 확인하였고, 이 방법으로 제조된 복합체를 작업전극으로 하는 3극 전극의 이차전지를 제조하여, 전기화학적 특성을 조사하였다.

실험재료

[0027] 본 발명의 실시예에서는 사용한 시약과 가스는 [표 1]과 [표 2]에 나타내었다. 탄소나노섬유의 합성을 위한 촉매는 니켈 나이트레이트(nickel nitrate)와 암모늄 폴리브데이트(ammonium molybdate)를 사용하여 제조하였으며, 지지체로는 알루미늄 나이트레이트(aluminum nitrate), 침전제로는 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate)를 사용하였다. 또한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 합성을 위해 마이크로 사이즈의 실리콘을 사용하였다. 그리고, 탄소나노섬유의 합성가스에는 캐리어 가스로 질소, 기상반응 촉진 가스로 수소를 사용하였으며, 탄소나노섬유의 탄소원으로 에틸렌 가스를 사용하였다.

표 1

Reagents	Molecular formula	Specification
Nickel nitrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96.0%
Ammonium molybdate	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98.0%
Aluminium nitrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98.0%
Ammonium carbonate	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30.0%
Silicon	Si	99.9%

[0028]

표 2

Gas	Molecular formula	Specification	Manufacturer
N_2 gas	N_2	99%	Korea Standard Gas Co
H_2 gas	H_2	20%	Korea Standard Gas Co
C_2H_4 gas	C_2H_4	20%	Korea Standard Gas Co

[0029]

[0030] Ni-Mo 이원촉매 제조

[0031] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에서는 Ni-Mo 이원 금속 촉매를 제조하는데 공침법(co-precipitation method)을 이용하였으며, 탄소나노섬유 성장에 적합한 촉매의 조건을 알아보기 위해 니켈 나이트레이트(nickel nitrate)와 암모늄 몰리브데이트(ammonium molybdate)를 물 비 기준 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10으로 비율을 조절하여 제조하였다. 위 비율대로 니켈 나이트레이트(nickel nitrate)와 암모늄 몰리브데이트(ammonium molybdate), 알루미늄 나이트레이트(aluminium nitrate)와 함께 증류수에 용해한 후, 침전물 생성을 위해 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate)를 증류수에 용해하여 두 용액을 또 다른 증류수에 함께 떨어뜨리고 1시간 동안 교반하여 용액을 안정화시켰다. 이 후 필터링하여 얻은 침전물을 100 °C 건조기에서 12시간 이상 건조시켜 촉매 분말을 얻었으며, 이를 이용하여 탄소나노섬유를 합성하였다.

[0032] 탄소나노섬유의 합성

[0033] 도 2는 본 발명의 실시예에 적용되는 화학기상증착법(CVD)을 위한 장치의 구성을 나타낸 도면이다.

[0034] 도 2에 나타낸 바와 같이, 탄소나노섬유는 수평 석영관 반응장치를 이용하여 화학기상증착법으로 성장시켰다. 80 mm(직경)× 1400 mm(길이)의 수평 석영 반응관으로 반응장치를 제작하였으며, 균일한 온도분포를 얻기 위해 3-zone으로 구성하였다. 전자식 Mass Flow Controller(MFC)로 반응 가스들의 유량을 조절하였으며, 탄소나노섬유를 성장시키기 위해 탄소원으로 에틸렌을 사용하고, 기상반응 촉진가스로는 수소를, 캐리어가스로 질소를 사용하였다.

[0035] 석영관 보트에 탄소나노섬유를 성장시키기 위해 합성한 금속촉매를 고르게 펼쳐 반응로에 넣었다. 이 후 반응의 안정화를 위해 질소를 흘려주며 10 °C/min로 합성온도까지 온도를 올려주었다. 목표 합성온도에 도달하면 기상반응촉진가스인 질소를 잠시 흘려준 후, 탄소원인 에틸렌을 수소와 함께 흘려주어 탄소나노섬유를 성장시켰다. 반응이 끝난 후 질소 분위기에서 온도를 상온까지 강하시켰다.

[0036] 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 합성

[0037] 탄소나노섬유는 리튬 이온의 삽입·탈리 과정에서 결정구조의 변화가 작아 리튬 이차전지가 우수한 수명을 나타낼 수 있는 기반을 제공하지만 작은 이론용량을 가진다. 이러한 단점을 해결하기 위해 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하였다. 가장 우수한 전기적 특성을 나타내는 복합소재를 합성하기 위해서 실리콘과 촉매를 무게비율 기준으로 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8으로 조절하였다. 위 비율대로 실리콘 파우더와 Ni-Mo 촉매를 에탄올 50 mL에 넣고 볼밀(ball mill)을 이용하여 12시간 이상 교반하였다. 이 후 분산용액을 100 °C 건조기에서 12시간 이상 건조하여 얻은 분말로 화학기상증착법을 이용하여 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하였다.

[0038] 이차 전지의 제조(S600) 및 전기화학적 특성 조사

[0039] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예로서, 실리콘/탄소나노섬유 복합소재가 음극전극으로 사용된 3전극 이차전지의 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이다. 이하에서 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 형성방법은 도 1에서 예시된 바와 같다.

[0040] 도 3에 나타난 바와 같이, Ni-Mo 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유와 이를 이용해 합성한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 3전극 전지를 제조하였다. 활물질로 사용할 시료와 바인더 PTFE (Polytetra fluoroethylene)를 8:2 wt% 비율로 혼합하고 IPA (Isopropyl Alcohol)로 점성을 조절하여 2000 rpm에서 20분 동안 원심 혼합기로 교반시켜 dipping 용액을 제조하였다. 교반시킨 dipping 용액으로 전류 집전체인 니켈폼(Ni foam)을 담금(dipping)법으로 코팅하였다. 활물질이 코팅 된 니켈폼(Ni foam)을 상온에서 대기 건조 후, 100 °C 건조기에서 24시간 이상 건조시켜 3전극 전지의 음극재로 사용하였다.

[0041] 3전극 전지는 Ar이 채워진 글로브 박스(glove box)에서 제조하였으며, 3전극 전지의 모식도를 도 4에 나타내었다. 3전극 전지는 half cell로 제작하였으며, 작업전극(working electrode)으로는 제조한 활물질을, 상대(counter) 및 기준 전극(reference electrode)으로는 리튬 금속을 분리막으로는 전해질이 wetting된 glass fiber separator를 사용하였다. 전해질로는 EC (ethylene carbonate):PC (propylene carbonate):EMC (ethyl methyl carbonate)가 1:1:3의 무게비율로 혼합된 용액에 1 M LiPF₆가 용해된 전해질과 EC (ethylene carbonate):PC (propylene carbonate)가 1:1 무게비율로 혼합된 용액에 1 M LiClO₄가 용해된 전해질을 사용하였다.

[0042] 분석기기

[0043] 이원계 금속촉매를 기반으로 합성한 탄소나노섬유와 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 성장유무와 섬유의 형태 및 크기를 Scanning electron microscopy (SEM, Hitachi, S-4800)으로 관찰하였으며, 특정 부분을 Energy dispersive spectroscopy (EDS, Horiba, 7593-H)로 정성·정량 분석하였다. 또한 결정구조 및 미세분석은 Raman spectroscopy (Raman, Horiba Jobin-Yvon, LabRam HR) 및 X-ray diffraction (XRD, PANalytical, X'pert PRO-MPD)으로 수행하였다.

[0044] Raman의 경우 514 nm Ar⁺ laser를 사용하였으며, XRD는 10~80° 의 2θ 범위에서 Cu Kα 선을 사용하여 0.016의 scan step로 측정하였다. 합성된 탄소나노섬유에서 탄소와 Ni 및 Mo의 결합을 조사하기 위하여 Al Kα 선을 이용하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000)를 측정하였다. 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 비표면적은 Specific surface area analyzer (BET, Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 측정하였다.

[0045] 합성된 탄소나노섬유와 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 음극재로 사용하여 조립한 3전극 전지의 가역성을 알아보기 위하여 Electrochemical interface (solartron, SI1287)을 이용하여 순환전압전류법 (Cyclic Voltammetry)으로 0.01~2 V의 전압에서 100 mV/s의 주사속도로 전류를 인가하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 또한 Automatic battery cycler (WonATech Co.,Ltd, WBCS3000)를 사용하여 충·방전 용량 및 cycle 특성을 조사하였다.

[0046] **결과 및 토의**

[0047] **합성 온도에 따른 탄소나노섬유**

[0048] 탄소나노섬유 합성 시 합성 온도가 탄소나노섬유의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 합성 온도를 600 ℃, 700 ℃, 800 ℃로 조절하였다. 이때 Ni과 Mo의 농도비율이 5:5인 시료를 기반으로 하였으며, 탄소원으로는 에틸렌 가스를 사용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 성장시켜 탄소나노섬유의 형태변화를 관찰하고 물리화학적 특성을 분석하였다.

[0049] **SEM**

[0050] 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율이 5:5인 시료를 기반으로 반응 온도를 달리하여 성장시킨 탄소나노섬유의 SEM 사진을 도 5에 나타내었다. SEM으로 탄소나노섬유의 미세구조를 분석한 결과, 탄소나노섬유의 형태와 성장에 있어 반응온도가 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 도 5에 나타난 바와 같이, (a)와 (b)에서는 탄소나노섬유가 잘 성장하지 않았으나, (c)에서는 40 nm의 직경을 가지는 곧은 형태의 탄소나노섬유가 잘 성장한 것을 확인할 수 있었다.

[0051] **EDS**

[0052] SEM으로 관찰한 탄소나노섬유의 특정부분을 EDS를 사용하여 정성·정량 분석하였으며 그 결과를 [표 3]에 나타내었다. 반응 온도를 달리하여 성장시킨 탄소나노섬유의 탄소원소 평균값을 비교했을 때, 합성 온도가 600 ℃와 700 ℃인 경우 각각 36.28%, 34.15%로 낮은 탄소원소 평균값을 나타내었다. 반면 합성 온도가 800 ℃인 경우 88.94%로 높은 탄소원소 평균값을 나타냈다. 합성온도가 800 ℃인 경우 SEM과 EDS 결과를 종합해 보았을 때, 탄소원소의 평균값이 높으며 탄소나노섬유도 균일하게 잘 성장하였다. 따라서 이 후 합성온도를 800 ℃로 하여 탄소나노섬유를 성장시켜 실험을 진행하였다.

표 3

Synthesis temperature	C	O	Ni	Mo	Al
600 ℃	36.28	41.14	2.83	0.55	19.20
700 ℃	34.15	46.17	1.22	1.08	17.39
800 ℃	88.94	8.76	0.30	0.49	1.51

[0053]

[0054] **금속촉매 비율에 따른 탄소나노섬유**

[0055] 합성 온도와 마찬가지로 탄소나노섬유의 형태와 특성에 영향을 미치는 요소 중 하나인 촉매의 조성을 달리하여 실험을 진행하였다. Ni-Mo 이원계 촉매의 농도비율을 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10으로 달리하여 촉매의 조성비가 탄소나노섬유의 합성에 미치는 영향을 조사하였다. 탄소나노섬유의 탄소원으로는 에틸렌 가스를 이용하여 합성온도 800 ℃에서 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 성장시켰다.

[0056] **SEM**

[0057] 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비를 달리하여 합성한 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 SEM 사진을 도 6에 나타내었다. 도 6에서 촉매로 Ni만 사용하는 (a)는 직경이 30 nm인 구부러진 형태의 탄소나노섬유가 관찰되었으며, Ni과 Mo의 농도비율이 8:2인 (b)에서는 35 nm ~ 75 nm로 다양한 직경을 가지는 곧은 형태의 탄소나노섬유가 관찰되었다. 또한 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4, 5:5, 4:6인 (c), (d), (e)의 경우 직경이 50 nm인 곧은 형태의 섬유가 균일하게 잘 성장하였다.

[0058] 이와는 반대로 Ni과 Mo의 농도비율이 2:8인 (f)는 탄소나노섬유가 잘 성장하지 않았으며, 촉매로 Mo만 사용한 (g)의 경우 탄소나노섬유가 성장하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 순수한 Mo를 촉매로 사용한 경우 촉

매의 활성이 나타나지 않은 것으로 보아 Mo은 주촉매인 Ni의 활성을 돕는 조촉매의 역할을 하는 것으로 보인다.

[0059] EDS

[0060] SEM으로 관찰한 탄소나노섬유의 특정 부분을 EDS로 정성·정량 분석하였으며, Ni과 Mo의 농도비율에 따른 각 원소의 평균값을 [표 4]에 나타내었다. 탄소 원소의 평균값은 Ni과 Mo의 농도비율이 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8인 경우 각각 84.50%, 88.96%, 84.31%, 88.94%, 85.22%, 87.00%로 탄소나노섬유가 잘 성장한 경우 높게 나타났지만, Ni과 Mo의 농도비율이 0:10일 때는 탄소나노섬유가 잘 성장하지 않아 탄소 원소의 평균값이 33.59%로 낮게 나타났다.

표 4

Sample	C	O	Ni	Mo	Al
Ni:Mo = 10:0	84.50	11.67	1.29	0	2.54
Ni:Mo = 8:2	88.96	5.35	2.35	1.17	2.18
Ni:Mo = 6:4	84.31	11.32	1.18	0.76	2.43
Ni:Mo = 5:5	88.94	8.76	0.30	0.49	1.51
Ni:Mo = 4:6	85.22	9.62	0.88	1.22	3.06
Ni:Mo = 2:8	87.00	7.18	0.70	3.89	1.23
Ni:Mo = 0:10	33.59	44.25	0	2.67	19.49

[0061]

[0062] Raman

[0063] Ni과 Mo의 농도비율에 따라 합성한 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위하여 Raman Spectroscopy로 분석하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 나타난 바와 같이, Raman spectra에서 1340 cm^{-1} 과 1580 cm^{-1} 에 D-band와 G-band가 나타났다. D-band는 탄소나노섬유 이외의 탄소질의 불순물이나 그래파이트(graphite)의 구조적 결함에 의한 band이고, G-band는 흑연 결정체로 흑연화 된 탄소나노섬유를 나타내는 band 이다.

[0064] D-band의 intensity/G-band의 intensity 비(D/G ratio)를 무정형도라고 하며, 이로써 탄소나노섬유의 상대적 결정성을 평가할 수 있다. 촉매의 농도비에 따라 합성한 탄소나노섬유의 Raman spectra에서 D/G ratio를 계산하여 [표 5]에 나타내었다. [표 5]에서 무정형도를 비교하면, Ni만 사용한 경우는 D/G 비가 1.04로 가장 높았으며, Ni과 Mo의 농도비율을 6:4로 하였을 때 D/G 비가 0.67로 가장 낮게 나타났다. 따라서 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4일 때 합성한 탄소나노섬유의 결정성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

표 5

Sample	D/G
Ni:Mo = 10:0	1.04
Ni:Mo = 8:2	0.70
Ni:Mo = 6:4	0.67
Ni:Mo = 5:5	0.84
Ni:Mo = 4:6	0.81
Ni:Mo = 2:8	0.95

[0065]

[0066] XRD

[0067] 도 8은 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율에 따라 합성된 탄소나노섬유의 결정성을 조사하기 위한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 도 8에 나타낸 바와 같이, 촉매의 농도비율에 따라 피크의 세기(intensity)에는 차이가 있지만 모두 $2\theta = 26^\circ$ 부근에서 graphite의 결정구조를 나타내는 피크가 나타났다. Ni과 Mo의 농도비율이 5:5인 경우를 제외하고 Ni의 비율이 증가함에 따라 피크의 세기(intensity)가 증가하는 경향이 나타났으며, 특히 Ni과 Mo의 농도비율이 10:0, 8:2, 6:4인 경우 피크의 세기(intensity)가 상대적으로 높게 나타났다. XRD 결과를 Raman 결과와 비교해 보았을 때, Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 경우에서 D/G 값이 가장 낮으며 그래파이트(graphite)의 결정구조를 나타내는 피크의 세기(intensity)가 높아 결정성이 가장 우수한 탄소나노섬유가 합성되는 것을 알 수 있었다.

[0068] XPS

[0069] Raman과 XRD의 결과를 바탕으로 결정성이 가장 우수한 탄소나노섬유가 합성된 조건인 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 촉매로 합성한 탄소나노섬유의 XPS spectra를 도 9에 나타내었으며, 그 결과를 [표 6]에 정리하였다. 도 9에 나타낸 바와 같이, C1s에서 가장 낮은 결합에너지인 284.22 eV는 CNFs의 C-C(sp^2)결합을 나타내며, 285.57 eV는 CNFs의 C-C(sp^3)결합을 나타낸다. 또한 287.09 eV는 C-O결합을 나타내며, 289.53 eV는 COO결합을 나타낸다. 또한 도 9의 O1s에서 532.89 eV는 C=O결합을 나타내며, 534.27 eV는 C-O결합, 531.02 eV는 Al_2O_3 결합, 535.08 eV는 N_2O -Al결합, 529.9 eV는 촉매와 관련된 MoO_2 결합을 나타낸다.

표 6

Name	Peak BE	Analysis
C1s Scan A	285.57	C-C Of CNF (sp ³)
C1s Scan B	284.22	C-C of CNF (sp ²)
C1s Scan C	287.09	C-O combination
C1s Scan D	289.53	COO combination
O1s Scan A	532.89	C=O combination
O1s Scan B	534.27	C-O combination
O1s Scan C	531.02	Al ₂ O ₃ combination
O1s Scan D	535.08	N ₂ O-Al combination
O1s Scan E	529.9	MoO ₂ combination

[0070]

[0071] 실리콘/탄소나노섬유 복합소재

[0072] Ni과 Mo의 농도비율별로 제조하여 성장시킨 탄소나노섬유의 특성분석결과 결정성이 가장 우수한 Ni과 Mo의 농도 비율이 6:4인 촉매로 실리콘과 복합소재를 합성하였다. 실리콘 파우더와 Ni-Mo 촉매를 물리적으로 혼합시킨 후 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 성장시켜 복합소재를 합성하였으며, 이 때 실리콘과 촉매의 무게비율을 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8로 하여 합성하였다.

[0073] SEM

[0074] 본 발명의 실시예에 따라 실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 SEM 이미지를 도 10에 나타내었다. 도 10에 나타낸 바와 같이, 실리콘과 촉매의 비율이 8:2인 (a)는 직경이 25 nm인 곧은 형태의 탄소나노섬유가 성장하였고, 실리콘과 촉매의 비율이 6:4, 5:5, 4:6, 2:8인 (b), (c), (d), (e)의 경우 직경이 50 nm인 곧은 형태의 탄소나노섬유가 성장한 것을 확인할 수 있었다. 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 모든 비율에서 탄소나노섬유가 잘 성장하였으며, 특히 (b), (c), (d), (e)의 경우 균일한 탄소나노섬유가 성장하였다.

[0075] EDS

[0076] SEM으로 관찰한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 특정부분을 EDS로 정성·정량 분석하였으며, 실리콘과 촉매의 비율에 따른 각 원소의 평균값을 [표 7]에 나타냈다. 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 모든 비율에서 탄소원소의 평균값이 높게 나타났다. 특히 실리콘과 촉매의 비율이 5:5, 4:6, 2:8인 경우, 각각 탄소원소 평균값이 78.53%, 74.41%, 85.17%로 비교적 높게 나타났다.

표 7

Sample	Si	C	O	Ni	Mo	Al
Si:CNFs=8:2	28.93	62.3	7.46	0.35	0.45	0.5
Si:CNFs=6:4	19.69	69.05	9.04	0.47	0.8	0.94
Si:CNFs=5:5	11.25	78.53	8.42	0.39	0.66	0.75
Si:CNFs=4:6	10.87	74.41	11.78	0.64	1.09	1.22
Si:CNFs=2:8	4.19	85.17	7.63	0.7	1.07	1.23

[0077]

[0078]

Raman

[0079]

실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성된 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 결정성을 조사하기 위하여 Raman 분석을 하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11에 나타낸 바와 같이, 521 cm^{-1} 부근에서 결정질 실리콘을 나타내는 band가 나타났고, 1340 cm^{-1} 부근에서 탄소나노섬유 이외의 탄소질의 불순물에 의해 나타나는 D-band와 1580 cm^{-1} 에서 흑연화 된 탄소나노섬유를 나타내는 G-band가 나타났다.

[0080]

실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 Raman spectra에서 무정형도를 나타내는 D/G ratio를 계산하여 [표 8]에 나타내었다. [표]에 나타낸 바와 같이, 모든 비율의 시료에서 D/G ratio가 비슷하게 나타났다. 특히, 실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 경우 D/G ratio가 0.9594로 가장 낮게 나타나 이 조건에서 성장된 탄소나노섬유의 결정성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

표 8

sample	D/Gratio
Si:CNFs=8:2	1.0336
Si:CNFs=6:4	0.9667
Si:CNFs=5:5	1.0218
Si:CNFs=4:6	0.9594
Si:CNFs=2:8	1.1591

[0081]

[0082]

XRD

[0083]

실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성된 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 실험을 수행하였으며, 측정 결과를 도 12에 나타내었다. 모든 비율에서 $2\theta = 26^\circ$ 부근에서 흑연의 결정구조를 나타내는 피크가 관찰되었으며, 그 중 실리콘과 촉매의 비율이 5:5, 4:6, 2:8인 경우 특성 피크의 세기(intensity)가 크게 나타났다. XRD 결과를 Raman 결과와 비교해 보았을 때, 실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 경우 D/G ratio 값이 가장 낮으며, 흑연의 결정구조를 나타내는 피크의 세기(intensity)가 높은 편으로 나타나 탄소나노섬유의 결정성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0084]

BET

[0085]

본 발명의 실시예에서 실리콘과 촉매의 비율에 따라 합성한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 비표면적을 측정한

BET 결과를 [표 9]에 나타내었다. [표 9]에 나타낸 바와 같이, 실리콘과 촉매의 비율이 4:6, 2:8일 때 각각 $396 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 비교적 높은 비표면적을 나타냈다.

표 9

Sample	Surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Si:CNFs= 8:2	27
Si:CNFs= 6:4	47
Si:CNFs= 5:5	48
Si:CNFs= 4:6	396
Si:CNFs= 2:8	151

전기화학적 특성

본 발명의 실시예에 따라 Ni-Mo촉매로 성장시킨 탄소나노섬유와 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. 측정에 사용한 시료에는 결정성이 우수하게 나타난 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4, 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유와 비표면적(surface area)이 높은 실리콘과 촉매의 비율이 4:6, 2:8인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 이용하였다. 이때, 전기화학적 특성에 대한 전해질의 영향을 알아보기 위해 EC (ethylene carbonate):PC (propylene carbonate):EMC (ethyl methyl carbonate)가 1:1:3의 무게 비율로 혼합된 용액에 LiPF_6 를 용해시킨 전해질과 EC (ethylene carbonate):PC (propylene carbonate)가 1:1의 무게비율로 혼합된 용액에 LiClO_4 를 용해시킨 전해질을 사용하여 실험을 진행하였다.

Cyclic Voltammetry

선택한 시료들을 음극재로 사용하여 조립한 3전극 전지의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 0.01~2 V (vs. Li/Li^+)의 전위구간에서 100 mV/s의 주사속도로 cyclic voltammetry (CV)를 수행하였다.

본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율이 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유는 전해질로 LiPF_6 를 사용하였고, Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 촉매로 합성한 탄소나노섬유는 전해질로 LiPF_6 와 LiClO_4 를 사용하여 CV를 수행하였으며 그 결과를 도 13에 나타내었다. 전해질을 LiPF_6 를 사용한 Ni과 Mo의 농도비율이 8:2, 6:4인 두 시료 모두 첫 번째 충전 cycle에서는 1.1 V와 0.5 V에서 환원피크가 나타났지만 두 번째 충전 사이클(cycle)에서는 1.1 V와 0.5 V에서 환원피크가 나타나지 않았다.

또한, 전해질을 LiClO_4 를 사용한 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 시료는 첫 번째 충전 cycle에서는 0.5 V에서 환원 피크가 나타났지만 두 번째 충전 cycle에서는 0.5 V에서 환원피크가 나타나지 않았다. 세 시료 모두 첫 번째 충전 cycle에서 나타난 환원피크가 두 번째 충전 cycle에서 없어진 것으로 보아 이는 solid electrolyte interface (SEI)층의 형성으로 인한 비가역적 반응 때문인 것으로 생각된다.

실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재는 전해질로 LiPF_6 와 LiClO_4 를 사용하여 cyclic voltammetry를 수행하였으며, 실리콘과 촉매의 비율이 2:8인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재는 전해질로 LiPF_6 를 사용하여 CV를 수행하였으며, 측정한 CV의 결과를 도 14에 나타내었다. 실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 경우 전해질로 LiPF_6 를 사용하여 측정한 CV 결과와 LiClO_4 를 사용한 CV 결과 모두 첫 번째 충전 cycle에서는 0.5 V에서 환원피크가 나타났지만, 두 번째 충전 cycle에서는 0.5 V에서 환원피크가 나타나지 않았다.

또한, 실리콘과 촉매의 비율이 2:8인 시료를 전해질로 LiPF_6 를 사용한 경우, 첫 번째 충전 cycle에서는 0.9 V와

0.5 V에서 환원피크가 나타났지만, 두 번째 충전 cycle에서는 0.9 V와 0.5 V에서 환원피크가 나타나지 않았다. 세 시료 모두 첫 번째 충전 cycle에서 나타난 환원피크가 두 번째 충전 cycle에서 사라진 것으로 보아 이 또한 solid electrolyte interface (SEI) 층의 형성으로 인한 비가역적 반응 때문인 것으로 생각된다.

[0095] **Galvanostatic charge-discharge**

[0096] 본 발명의 실시예에 따라 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4, 8:2인 촉매로 합성한 탄소나노섬유를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 제작한 전지의 20th cycle동안의 용량을 도 15에 나타내었다. 측정에 사용한 시료는 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 촉매를 이용하여 합성한 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 사용하였으며, 실리콘과 촉매의 비율이 4:6, 2:8인 시료를 리튬 이차전지의 음극재로 사용하여 제작한 전지의 20th cycle 동안의 용량을 도 16에 나타내었다.

[0097] 탄소나노섬유의 cycle 특성에 대한 결과는 [표 10]에 나타낸 바와 같이, Ni과 Mo의 농도비율이 8:2인 시료에 전해질로 LiPF₆를 사용한 경우, 초기 용량 527 mAh/g에서 20 cycle 후 39 mAh/g으로 7.4%의 retention rate을 보였다. Ni과 Mo의 농도비율이 6:4이며 전해질로 LiPF₆를 사용한 경우 초기 용량 570 mAh/g에서 20 cycle 후 85 mAh/g으로 15.05%의 retention rate을 나타내고, 전해질로 LiClO₄를 사용한 경우 초기용량 263 mAh/g에서 20 cycle 후 177 mAh/g으로 retention rate가 67.23%로 나타내었다.

[0098] 도 16은 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 cycle 특성에 대한 결과이다. [표 11]에 나타낸 바와 같이, Si과 촉매의 비율이 4:6일 때 전해질로 LiPF₆를 사용한 경우, 초기용량 1,311 mAh/g에서 20 cycle후 161 mAh/g으로 12.59%의 retention rate를 나타내고, 전해액을 LiClO₄를 사용한 경우 초기용량 1,068 mAh/g에서 20 cycle후 242 mAh/g으로 22.71%의 retention rate를 나타내었다. 또한 Si과 촉매의 비율이 2:8일 때 전해질로 LiPF₆를 사용한 경우, 초기용량 1,137 mAh/g에서 20 cycle후 133 mAh/g으로 retention rate가 11.7%로 나타났다.

[0099] 탄소나노섬유와 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 cycle특성에서 전해질로 LiPF₆를 사용한 경우 높은 초기용량을 나타내지만 cycle이 진행됨에 따라 용량이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이는 CV 결과에서 알 수 있듯이 SEI 층의 형성으로 인한 비가역적 반응에 의한 것으로 보인다. 또한 전해질을 LiClO₄를 사용한 경우는 초기용량은 LiPF₆를 사용한 경우보다 낮지만 유지율이 더욱 우수하게 나타났다.

표 10

Sample	Max.discharge capacity (mAh/g)	After 20 cycles	
		Discharge capacity (mAh/g)	
			Retentionrate (%)
Ni:Mo = 8:2 (LiPF ₆)	527	39	7.4
Ni:Mo = 6:4 (LiPF ₆)	570	85	15.05
Ni:Mo = 6:4 (LiClO ₄)	263	177	67.23

a Retention rate (%) = discharge capacity at 20cycle/discharge capacity at maximum × 100

[0100]

표 11

Sample	Max. discharge capacity (mAh/g)	After 20 cycles	
		Discharge capacity (mAh/g)	Retention rate (%)
Si:CNFs = 4:6 (LiPF ₆)	1311	161	12.59
Si:CNFs = 4:6 (LiClO ₄) 4)	1068	242	22.71
Si:CNFs = 2:8 (LiPF ₆)	1137	133	11.7

a Retention rate (%) = discharge capacity at 20 cycle / discharge capacity at maximum × 100

[0101]

[0102] 결론

[0103] 본 발명에서는 Ni-Mo 이원계 촉매를 비율별로 제조하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하여 물리화학적 특성을 조사하였으며, 실리콘 입자와 Ni-Mo 촉매의 물리적 혼합을 통해 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하였다. 더 나아가 이를 리튬 이차전지의 음극재로 적용하여 전기화학적 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

[0104] 1. 화학증기증착법에서 Ni과 Mo의 농도비율이 5:5인 시료를 기반으로 온도의 영향을 조사한 결과 합성온도가 800℃일 때 직경이 50 nm인 탄소나노섬유가 가장 잘 성장하였다.

[0105] 2. Ni-Mo을 다양한 농도비율로 합성한 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 SEM/EDS 측정 결과, Ni과 Mo의 농도비율이 8:2~4:6인 경우 탄소원소의 평균값이 84.31% ~ 88.96%로 직경이 50 nm인 끝은 형태의 탄소나노섬유가 성장하였다.

[0106] 3. Raman spectra에서는 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 촉매로 합성한 탄소나노섬유의 D/G ratio값이 0.67로 무정형도가 가장 낮아 결정성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

[0107] 4. XRD 결과, 2θ = 26° 부근에서 탄소나노섬유의 흑연구조를 나타내는 결정성 피크가 모든 촉매비율에서 관찰되었으며, 특히 Ni과 Mo의 농도비율이 10:0, 8:2, 6:4 인 경우 특성 피크의 intensity가 높게 나타났다.

[0108] 5. Ni과 Mo의 농도 비율이 6:4인 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유의 XPS 분석 결과, C1s scan에서 CNFs의 sp² 및 sp³의 C-C 결합을 나타내는 피크가 284.22 eV 및 285.57 eV 에서 관찰되었다.

[0109] 6. Ni과 Mo의 농도비율이 6:4인 촉매로 실리콘/탄소나노섬유 복합소재를 합성하였으며, EDS 결과 실리콘과 촉매의 비율이 5:5, 4:6, 2:8인 경우 탄소원소의 평균값이 74.41% ~ 85.17%로 높게 나타났다.

[0110] 7. Raman 분석 결과, 실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 경우 D/G ratio가 0.9594로 가장 낮게 나타났다.

[0111] 8. XRD 분석 결과, 실리콘과 촉매의 비율이 5:5, 4:6, 2:8인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 경우 탄소나노섬유를 나타내는 특성 피크의 세기(intensity)가 크게 나타났다.

[0112] 9. BET 측정 결과, 실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재의 경우 비표면적이 396 m²g⁻¹로 가장 크게 나타났다.

[0113] 10. Cyclic Voltammetry 측정 결과, 탄소나노섬유와 실리콘/탄소나노섬유 복합소재에 전해질로 LiPF₆와 LiClO₄를 사용했을 때 모든 시료에서 첫 번째 충전cycle에서는 환원피크가 나타났지만 두 번째 충전 cycle에서는 환원피크가 나타나지 않았다.

[0114] 11. Galvanostatic Charge-discharge 측정 결과, 탄소나노섬유에서 Ni과 Mo의 농도비율이 6:4일 때 전해질로

LiPF₆를 사용한 경우 초기 용량 570 mAh/g에서 20 cycle 후 15.05%의 retention rate를 나타내었고, 전해질로 LiClO₄를 사용한 경우 초기용량 263 mAh/g에서 20 cycle 후 retention rate가 67.23%로 높게 나타났다.

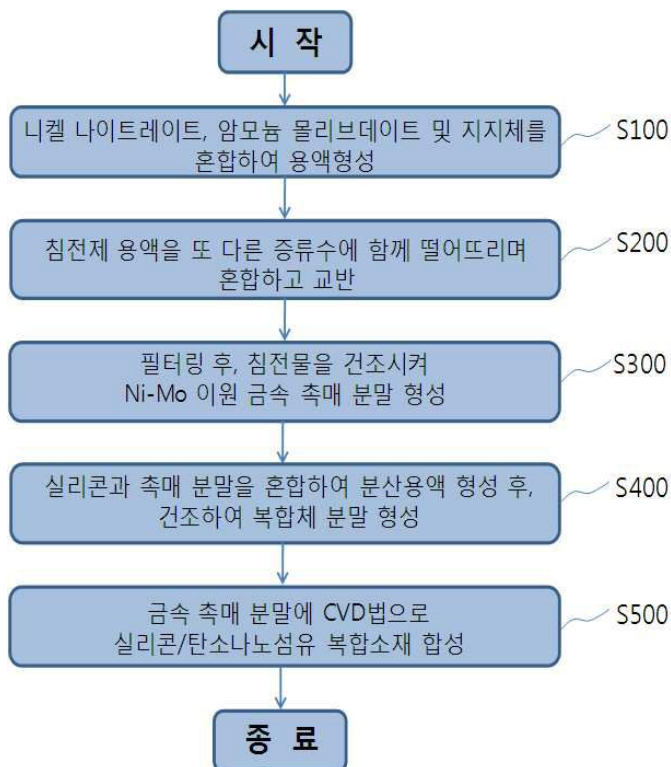
[0115] 12. 실리콘과 촉매의 비율이 4:6인 실리콘/탄소나노섬유 복합소재에서 전해질을 LiPF₆를 사용한 경우 초기용량 1311 mAh/g에서 20 cycle후 12.59%의 retention rate를 나타내었으며, 전해질을 LiClO₄를 사용한 경우 초기용량 1068 mAh/g에서 20 cycle후 22.71%의 retention rate를 나타내었다.

[0116] 13. 탄소나노섬유와 실리콘/탄소나노섬유 복합소재 모두의 cycle특성에서 전해질을 LiClO₄를 사용한 경우가 초기용량은 LiPF₆를 사용한 경우보다 낮지만 유지율이 더욱 우수하게 나타났다.

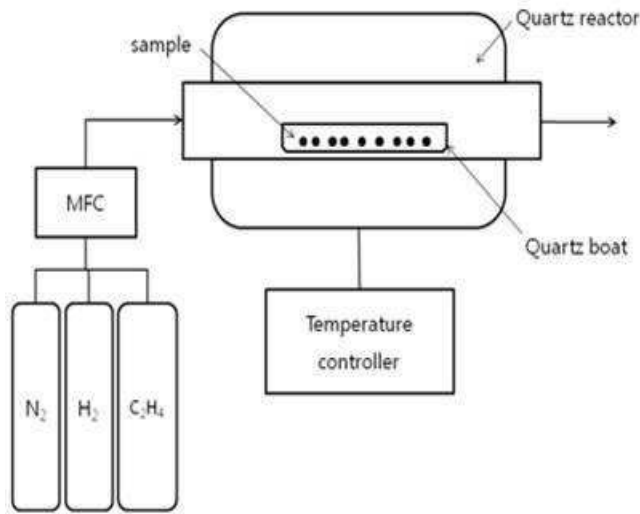
[0117] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

도면1



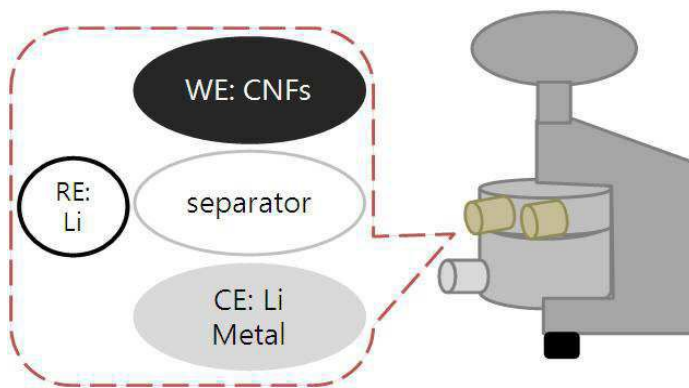
도면2



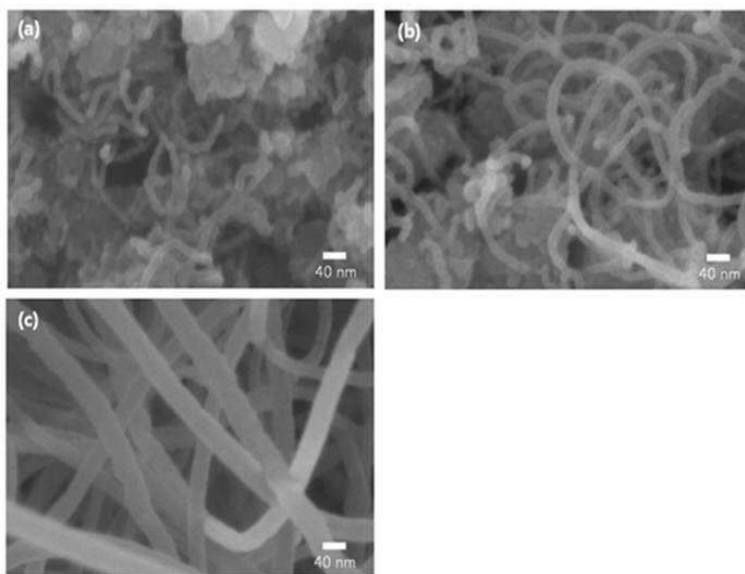
도면3



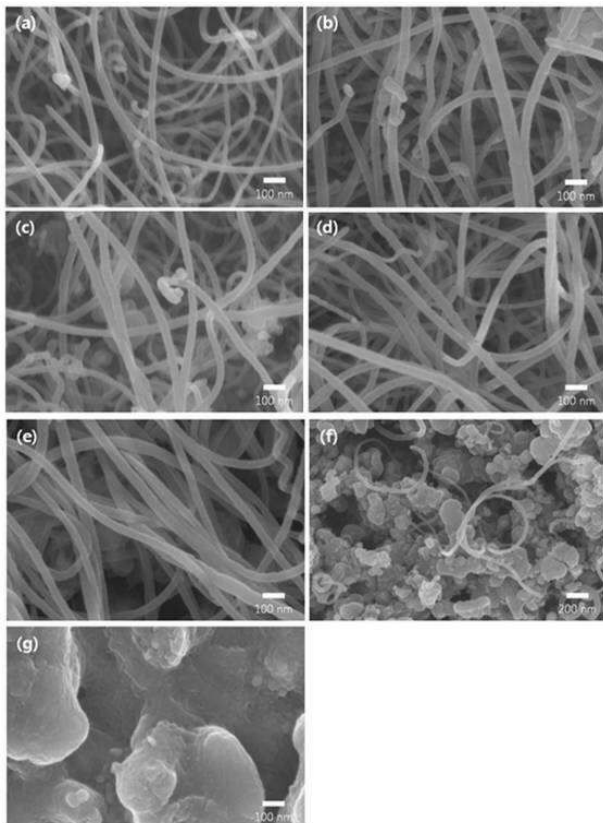
도면4



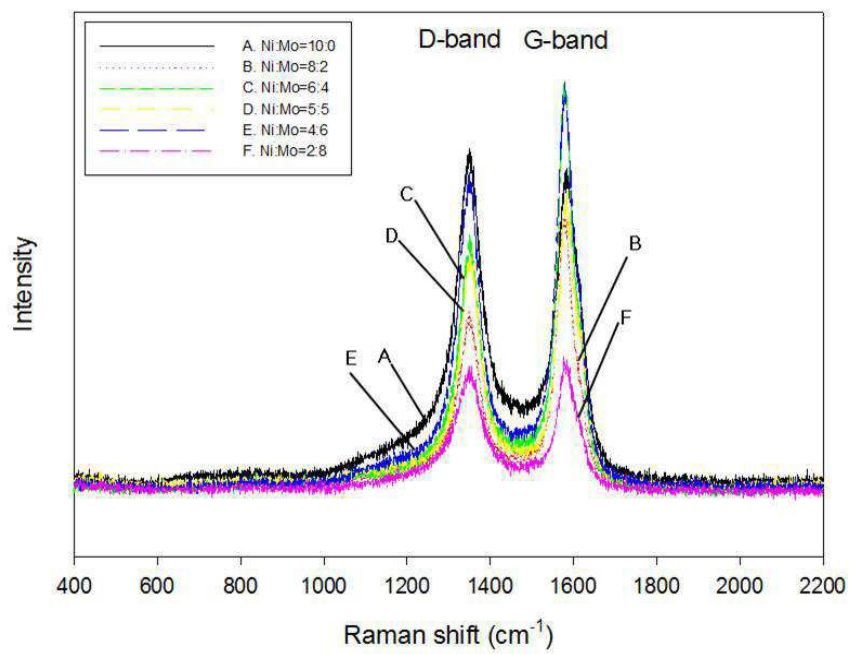
도면5



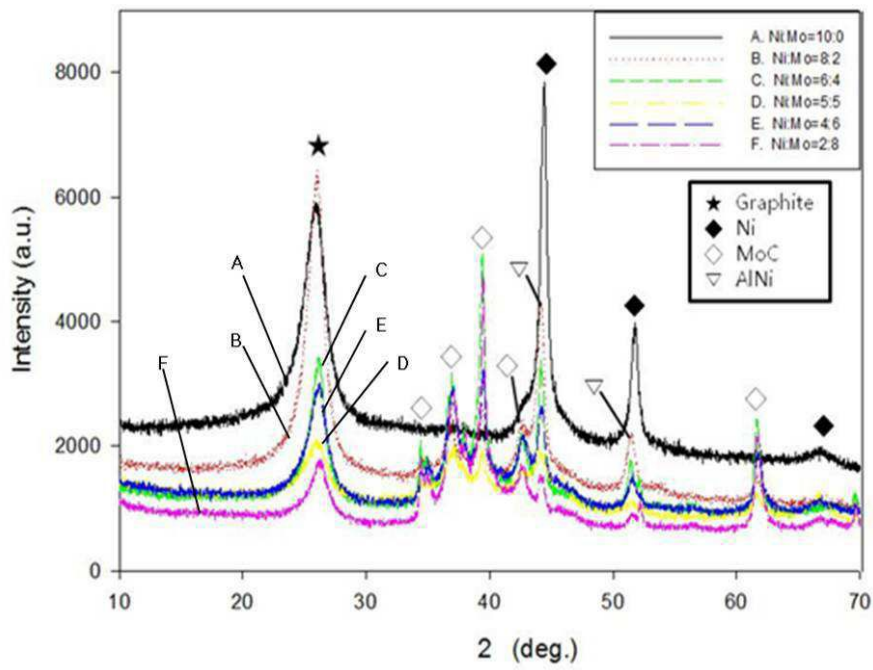
도면6



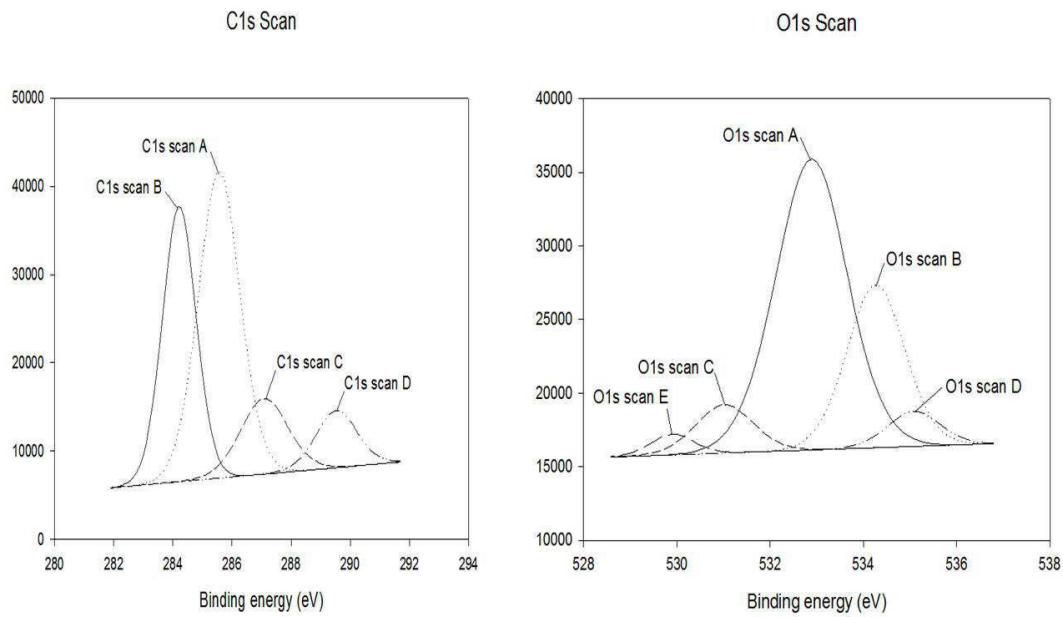
도면7



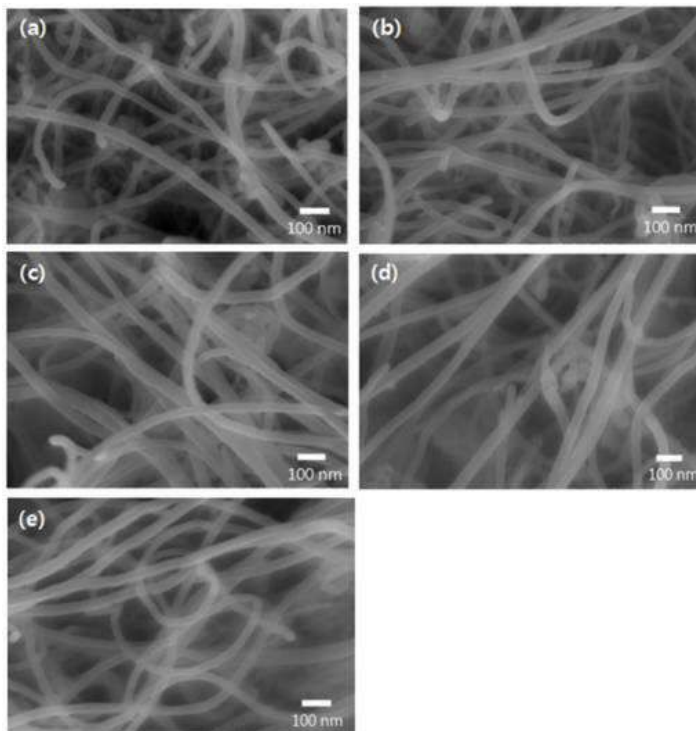
도면8



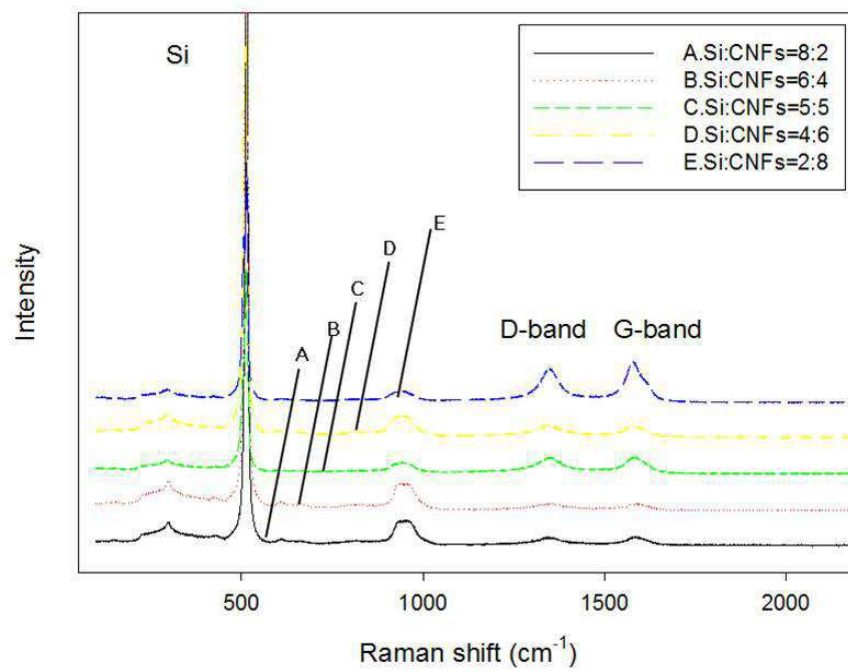
도면9



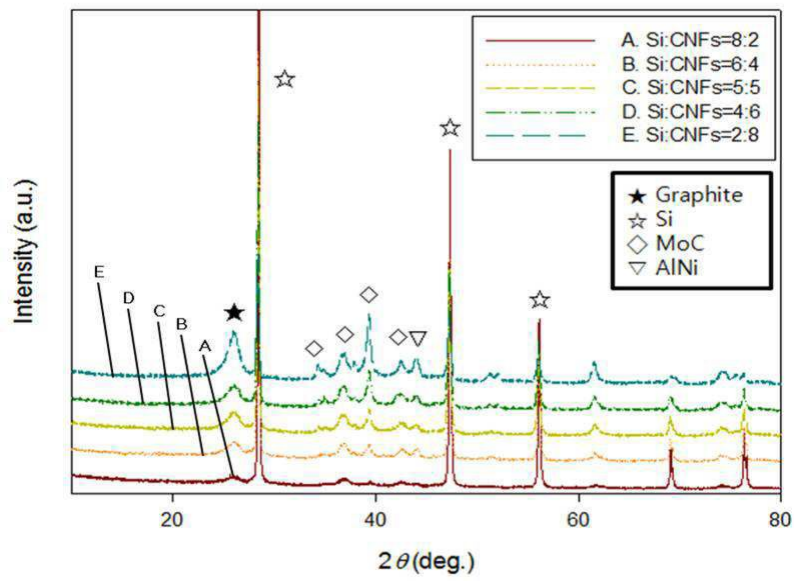
도면10



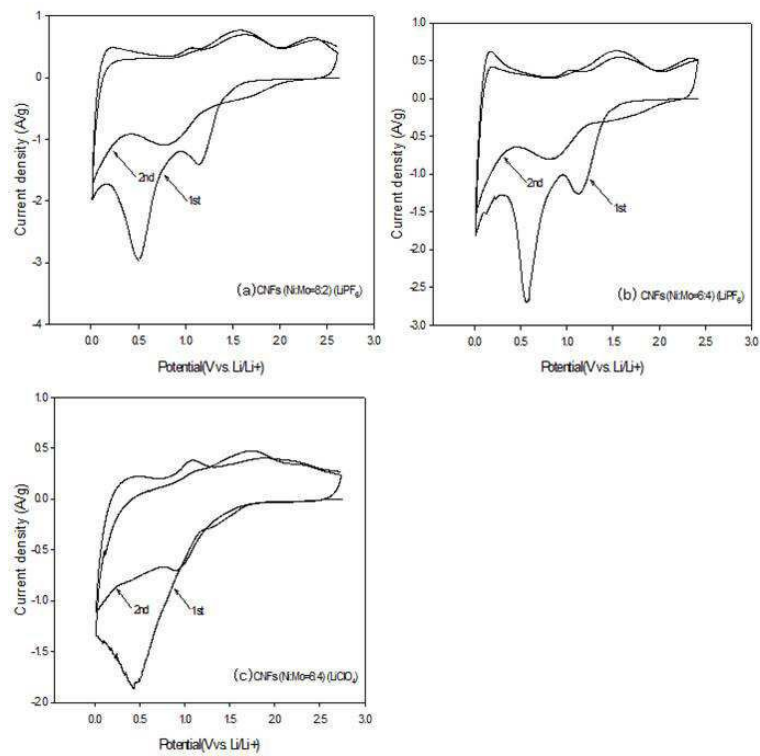
도면11



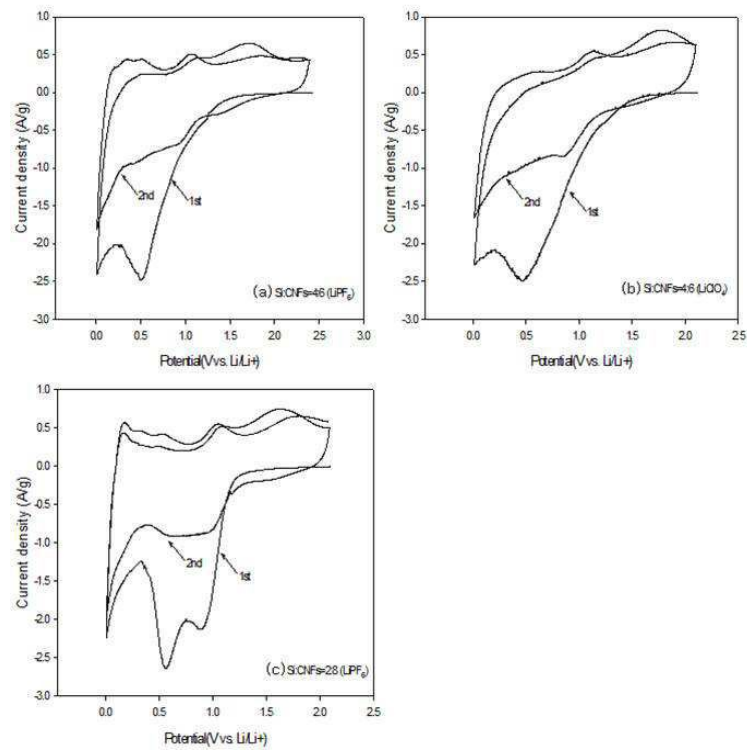
도면12



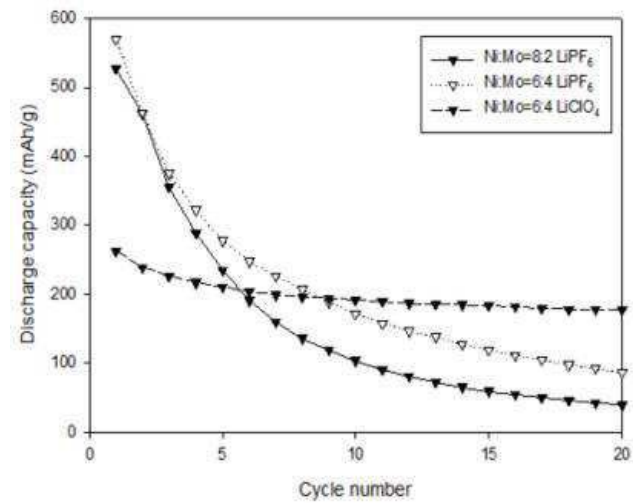
도면13



도면14



도면15



도면16

