



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0053808
(43) 공개일자 2017년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/058 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0156036
(22) 출원일자 2015년11월06일
심사청구일자 2015년11월06일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
이창섭
대구광역시 달서구 조암남로10길 21 104동 1001호
(월성동, 월성자이아파트)
현유라
경상북도 경산시 경산로16길 2-1, 202호 (옥곡동, 인디빌)
박희구
대구광역시 수성구 청호로 365, 307동 103호 (범어동, 가든하이츠3차아파트)
(74) 대리인
김일환

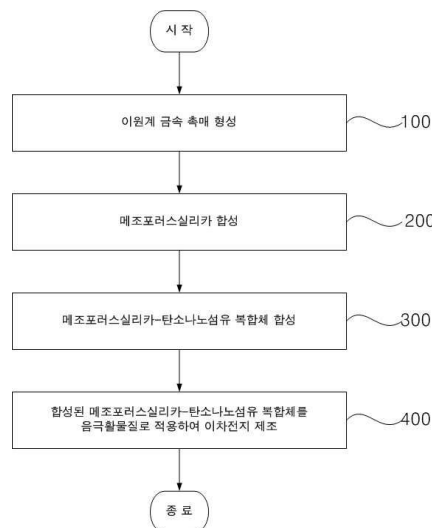
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 메조포러스 실리카 탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소나노섬유 복합체 및 이를 이용한 리튬 이차전지 제조방법에 관한 것으로, (a) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 메조포러스 실리카가 도포된 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계; 및 (c) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015035858

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신창의인력양성사업

연구과제명 전해질 개발 고에너지 리튬 이차전지용 전이금속산화물/실리콘/탄소섬유 나노복합체 합성 및 고기능성

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스실리카를 합성하는 단계;
- (b) 상기 (a) 단계의 메조포러스 실리카가 도포된 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계; 및
- (c) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 메조포러스실리카는 육방구조를 갖는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계는, 탄소 소스로는 부피 퍼센트 비율이 에틸렌 가스 20퍼센트와 질소 80퍼센트의 가스를 사용하고, 기상반응 촉진가스는 부피 퍼센트 비율이 수소 가스 20퍼센트와 질소 80퍼센트의 가스를 사용하고, 캐리어 가스로는 질소가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 4

(a) 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 이원계 촉매분말을 형성하는 단계;

(b) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계의 메조포러스 실리카와 상기 (a) 단계에서의 이원계 촉매분말을 혼합한 용액에 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계; 및

(d) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트의무게비(Fe:Cu)를 7:3으로 하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 상기 메조포러스 실리카는 육방구조를 갖는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서

상기 (d) 단계는, 탄소 소스로는 부피 퍼센트 비율이 에틸렌 가스 20퍼센트와 질소 80퍼센트의 가스를 사용하고, 기상반응 촉진가스는 부피 퍼센트 비율이 수소 가스 20퍼센트와 질소 80퍼센트의 가스를 사용하고, 캐리어 가스로는 질소가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 메조포러스 실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법.

청구항 8

(a) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계의 메조포러스 실리카가 도포된 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계;

(c) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및

(d) 전해질이 함유된 분리막을 사이에 위치시키고 상기 탄소나노섬유가 합성된 상기 니켈폼을 작업전극(WE)으로 하고, 리튬 금속을 상대전극(CE)하는 이차전지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 메조포러스 실리카는 육방구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (d) 단계에서, 전해질은, EC(ethylene carbonate): PC(propylene carbonate)가 각각 1:1비율로 혼합된 용액에 1M의 LiClO_4 를 용해한 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 11

(a) 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하에 이원계 촉매분말을 형성하는 단계;

(b) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계의 메조포러스 실리카와 상기 (a) 단계에서의 이원계 촉매분말을 혼합한 용액에 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계;

(d) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및

(e) 전해질이 함유된 분리막을 사이에 위치시키고 상기 탄소나노섬유가 합성된 상기 니켈폼을 작업전극(WE)으로 하고, 리튬 금속을 상대전극(CE)하는 이차전지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (a) 단계는, 상기 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트의 무게비(Fe:Cu)를 7:3으로 하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 상기 메조포러스 실리카는 육방구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 (e) 단계에서, 전해질은, EC(ethylene carbonate): PC(propylene carbonate)가 각각 1:1비율로 혼합된 용액에 1M의 LiClO₄을 용해한 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 탄소나노섬유 복합체 및 리튬 이차전지 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 메조포러스 실리카와 탄소나노섬유 복합체의 합성 및 합성된 메조포러스실리카와 탄소나노섬유 복합체를 음극재로 이용한 리튬 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이차전지는 주로 휴대폰 등 모바일 IT 기기의 전원으로 사용되고 있지만, 대용량화 기술이 발전함에 따라 전기 자동차 및 에너지저장시스템 등의 용도로 사용이 확대되고 있는 중이다. 중대형 리튬 이차전지의 상용화를 위해서는 전지의 용량을 늘려야 하고, 이를 위해서는 음극재의 고용량화가 필요하다.
- [0003] 리튬 이차전지의 음극재는 충전할 때 리튬 이온을 받아들이는 역할을 하며, 종류에는 천연 흑연, 인조흑연, 저결정성 탄소, 금속 음극재가 있으며, 현재까지는 주로 천연 흑연(NG-core)과 인조 흑연이 사용되고 있다.
- [0004] 하지만, 탄소계 음극 활물질은 안정성과 가역성은 뛰어나나 용량 측면에서 한계가 있다. 이것은 음극 활물질의 Li 이온 인터칼레이션/디인터칼레이션(intercalation/deintercalation) 반응에서, Li 이온 하나가 6개의 카본 사이트를 차지하여 음극 용량의 손실이 발생하여, 리튬 이차전지의 용량을 제한시키는 주된 요인으로 작용하고 있다.
- [0005] 현재 리튬 이차전지의 음극 활물질로 쓰이고 있는 탄소 재료는 최대 용량 372 mAh/g으로 낮은 이론 용량을 가지고 있어, 새롭게 개발되고 있는 음극소재들에 비해 현저히 낮다. 향후 중대형 리튬 이차전지가 요구하는 고용량화와 고출력화를 위하여 실리콘이나 주석 등을 기반으로 하는 비탄소계 새로운 음극 활물질이 활발히 개발되고 있다.
- [0006] 이 중에서도 실리콘(Si)은 가장 높은 이론 용량(4,200 mAh/g)을 가지고 있어 고용량 음극소재로 매력적이다. 하지만, 실리콘 충·방전 과정에서 발생하는 큰 부피 팽창으로 인해 전극 수명 특성이 급격히 저하되는 문제점을 가지고 있다.
- [0007] 따라서, 낮은 이론 용량을 가지고 있는 탄소계 물질과 높은 이론 용량은 가지고 있지만 부피 팽창의 문제를 가지고 있는 실리콘계 물질을 복합체로 만들면 개별 소재가 가지고 있는 문제점을 해결할 수가 있다고 판단된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0497775호(등록일자: 2004년 02월 27일)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 높은 이론 용량을 가지는 메조포러스 실리카를 탄소나노섬유에 복합함으로써, 탄소 소재의 이론 충전 용량을 초과하는 충전효율을 기대할 수 있으며, 탄소나노섬유는 충·방전 과정에서 실리콘의 부피 팽창을 완화하는 유연한 공간을 제공함으로써 리튬 이차전지의 고용량화와 수명단축 문제를 동시에 해결하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 이를 위해, 본 발명의 일 태양에 따르면, (a) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스실리카를 합성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 메조포러스실리카가 도포된 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계; 및 (c) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학 기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 메조포러스실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0011] 다른 실시예에 따르면, (a) 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 이원계 촉매분말을 형성하는 단계; (b) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하는 단계; (c) 상기 (b) 단계의 메조포러스 실리카와 상기 (a) 단계에서의 이원계 촉매분말을 혼합한 용액에 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계; 및 (d) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계를 포함하는 메조포러스실리카를 이용한 탄소나노섬유 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 상기 메조포러스실리카는 육방구조를 가지고, 상기 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트의무게비(Fe:Cu)를 7:3으로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0013] 또한, 탄소 소스로는 부피 퍼센트 비율이 에틸렌 가스 20퍼센트와 질소 80퍼센트의 가스를 사용하고, 기상반응 촉진가스는 부피 퍼센트 비율이 수소 가스 20퍼센트와 질소 80퍼센트의 가스를 사용하고, 캐리어 가스로는 질소 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 다른 태양에 따르면, (a) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스실리카를 합성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 메조포러스 실리카가 도포된 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계; (c) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및 (d) 전해질이 함유된 분리막을 사이에 위치시키고 상기 탄소나노섬유가 합성된 상기 니켈폼을 작업전극(WE)으로하고, 리튬 금속을 상대전극(CE)하는 이차전지를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.
- [0015] 다른 실시예에 따르면, (a) 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼합된 촉매 화합물을 이용하여 이원계 촉매분말을 형성하는 단계; (b) 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하는 단계; (c) 상기 (b) 단계의 메조포러스 실리카와 상기 (a) 단계에서의 이원계 촉매분말을 혼합한 용액에 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 진공 건조하는 단계; (d) 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성하는 단계; 및 (e) 전해질이 함유된 분리막을 사이에 위치시키고 상기 탄소나노섬유가 합성된 상기 니켈폼을 작업전극(WE)으로하고, 리튬 금속을 상대전극(CE)하는 이차전지를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 상기 메조포러스실리카는 육방구조를 가지고, 상기 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트의무게비(Fe:Cu)를 7:3으로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 상기 전해질은, EC(ethylene carbonate): PC(propylene carbonate)가 각각 1:1비율로 혼합된 용액에 1M의 LiClO_4 를 용해한 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은, 높은 이론 용량을 가지는 메조포러스 실리카를 탄소나노섬유에 복합함으로써, 탄소 소재의 이론 충전 용량을 초과하는 충전효율을 기대할 수 있을 뿐만아니라 탄소나노섬유는 충·방전 과정에서 실리콘의 부피 팽창을 완화하는 유연한 공간을 제공할 수 있다.
- [0019] 또한, Fe-Cu 이원계 촉매와 메조포러스 실리카를 이용하여 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성함으로써, 간단하고 용이한 양질의 전기화학적 특성을 갖는 리튬 이차전지의 음극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0020] 이를 통해, 리튬 이차전지의 고용량화와 수명단축 문제를 동시에 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체 제조과정 및 이를 이용한 이차전지 제

조과정을 나타낸 순서도,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이원계 금속 촉매 제조과정의 모식도,

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 이원계 금속 촉매와 메조포러스 실리카를 이용해 니켈폼에 딥코팅하는 과정을 나타낸 모식도,

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 적용되는 화학기상증착 장비의 모식도,

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 리튬 이차전지의 음극활물질로 적용한 3전극 실험용 전지의 개략도,

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카의 SEM 이미지를 나타낸 사진,

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 600℃에서 에틸렌으로부터 합성된 탄소나노섬유와 메조포러스실리카-탄소나노섬유 복합체의 SEM 이미지를 나타낸 사진,

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 EDS 측정 결과를 나타낸 것,

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 TEM 이미지를 나타낸 것,

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 그래프,

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프,

도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 결정성을 비교하기 위한 Raman 분석 결과를 나타낸 그래프,

도 13은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 순환전압전류곡선을 나타낸 그래프,

도 14는 바인더를 사용하여 합성된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카를 3전극 셀의 30회 사이클 동안 방전 용량과 효율을 나타낸 그래프,

도 15는 바인더를 사용하지 않고 니켈 폼에 직접 합성한 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 음극활물질로 사용하여 제작된 3전극 셀의 30회 사이클 동안 충·방전 용량과 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 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.
- [0023] 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.
- [0024] 본 명세서에서 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.
- [0026] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체 제조 및 이를 이용한 이차전지 제조과정을 나타낸 순서도이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라, 먼저, 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼

합된 촉매 화합물을 이용하여 이원계 금속 촉매를 형성한다(S100). 또한, 졸-겔 방법으로 물과 에탄올이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성한다(S200).

[0029] 이어, 합성된 메조포러스 실리카와 상기 이원계 금속 촉매를 혼합한 용액에 니켈폼을 딥코팅(Dipcoating)한 후, 건조하고, 상기 딥코팅된 니켈폼을 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 합성한다(S300). 여기서, 상기 S100 단계에 형성된 이원계 금속 촉매를 따로 이용하지 않고, 바인더 없이 메조포러스 실리카로 도포된 니켈 폼에서 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성할 수 있으며, 이때에는 니켈 폼이 촉매역할을 수행한다.

[0030] 이어, 전해질이 함유된 분리막을 사이에 위치시키고 상기 탄소나노섬유가 합성된 상기 니켈폼을 작업전극(WE)으로 하고, 리튬 금속을 상대전극(CE)하는 이차전지를 제조한다(S400).

[0032] 이와 같이 본 발명의 실시예에서는, 리튬 이차전지 음극 활물질의 성능을 개선 시키고자 흑연 재료 대신에 철(Fe)-구리(Cu) 이원계 전이금속 촉매와 메조포러스 실리카를 화학기상증착법(CVD)을 사용하여 합성하거나 상기 이원계 전이금속 촉매없이 메조포러스실리카를 화학기상증착법을 사용하여 합성한 메조포러스실리카-탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제안한다. 또한, 상기 메조포러스실리카-탄소나노섬유 복합체를 작업전극으로 하여 이차전지의 제조방법을 제안하고, 리튬 이차전지용 음극 활물질로서의 전기화학적 성능 특성을 조사하였다.

[0034] 실험

[0035] <이원계 금속 촉매와 메조포러스 실리카 합성>

[0036] 본 발명의 실시예에서, 탄소나노섬유 합성에 사용되는 이원계 촉매와 실리콘 전구체로 사용되는 메조포러스 실리카는 다음과 같이 합성하였다.

[0037] 먼저, 이원계 촉매는 Fe-Cu 금속원으로 철 나이트레이트($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)와 구리 나이트레이트($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 무게비(Fe:Cu=0.7:0.3)로 공침법을 사용하여 촉매를 합성하였다.

[0038] 또한, 탄소나노섬유와 복합하고자 하는 실리콘계 물질로 메조포러스 실리카는 sol-gel 방법으로 합성하였다. H_2O 와 Ethanol이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI(cetyltrimethylammoniumchloride)과 메조포러스 실리카 물질의 전구체인 TEOS(tetraethylorthosilicate)를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하였다.

[0039] 또한, 탄소나노섬유의 합성을 위한 탄소 소스로는 C_2H_4 (20/80 vol%) 가스를 사용하였고, 기상반응 촉진 가스로는 H_2/N_2 (20/80 vol%)를 그리고 캐리어 가스(carrier gas)로 N_2 를 사용하였다.

[0040] 일반적으로 전극을 구성하는 물질로 바인더(binder), 전기 전도성 첨가제(electronic conducting additive)와 집전체(current collector)는 전지의 제조 공정에 있어서 매우 중요한 요소이다. 이는 전지의 전체적인 성능이 이러한 재료 성능에 의존하기 때문이다.

[0041] 전극은 리튬 삽입 및 탈리 과정 동안 부피 변화가 반복적으로 발생했을 때, 활물질의 결합이 약해지거나 전도성 첨가제와 접촉 저항도 증가한다. 특히, 고용량 전극의 경우에는 실리콘(Silicon), 주석(Tin) 등과 같은 활물질을 사용하므로, 더 큰 부피 변화를 갖게 되어 집전체와 음극 활물질의 결합력이 약해지게 된다.

[0042] 따라서, 본 발명에서는 바인더를 사용하지 않고 CVD법을 사용하여 집전체 니켈 폼 상에 직접 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성하여 집전체와 음극활물질의 결합력을 높이고, 전극의 부피 팽창 문제를 개선하고자 하였다.

[0043] 먼저, 바인더를 사용하지 않는 경우는, 도 3에 도시된 바와 같이, 집전체인 니켈 폼(Ni foam)을 Fe-Cu 촉매 용액, Fe-Cu 촉매와 메조포러스 실리카가 혼합된 용액, 또는 메조포러스 실리카 용액에 담그어 도포한 후(딥코팅), 80℃에서 12시간 건조시켜, 니켈 폼에 촉매와 메조포러스 실리카를 증착시켰다. 이에 대해 보다 자세히 살펴보면 다음과 같다.

[0045] (a) 단계로서, 이원계 촉매(철-구리계 전이금속 촉매) 합성(S100)

[0046] 본 발명의 실시예에 따른 제조방법에 따라 탄소나노섬유 복합체를 제조하기 위한 실험재료를 살펴보면, 본 발명

의 실시예에서 사용한 기본적인 재료와 가스를 표1과 표2에 나타내었다.

표 1

[0047]

반응물질	스펙(Specification)	제조사
Iron(III) Nitrate Nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	98%	대정화금주식회사
Copper(II) Nitrate Trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	99%	대정화금주식회사
Aluminum Nitrate Nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	98%	대정화금주식회사
Ammonium Molybdate Tetrahydrate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	98%	대정화금주식회사
Ammonium Carbonate ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)	30%	대정화금주식회사

표 2

[0048]

가스	스펙(Specification)	제조사
N_2	99%	대한표준가스
H_2/N_2	20/80 vol%	대한표준가스
$\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$	20/80 vol%	대한표준가스

[0050] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이원계 촉매 제조과정의 모식도이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에서는 공침법을 이용하여 철-구리(Fe-Cu)계 전이금속 촉매를 제조하여 탄소나노섬유 합성에 사용하였다.

[0051] Fe-Cu금속원으로 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 무게비가 0.7:0.3(Fe:Cu)인 촉매를 제조하였다.

[0052] 이 촉매물질을 전이금속 질산염에 포함된 전이금속을 지지해주는 지지체 역할을 하는 알루미늄(Al_2O_3)을 생성하는 aluminum nitrate과 함께 증류수에 용해시켜 시료 용액(A용액)을 제조하였다. 상기 지지체는 나노 크기의 금속 촉매를 붙잡아 두는 역할을 하는데, 만약 지지체를 사용하지 않고 나노 입자의 금속 촉매만을 사용하여 탄소나노섬유의 합성 온도까지 온도를 올리게 되면, 나노 금속 입자는 불안정해지므로 여러 개의 금속 촉매가 서로 달라붙어 덩어리를 형성하는 응집현상이 일어난다.

[0053] 이처럼 촉매입자가 덩어리가 형성하면 탄소나노섬유가 잘 성장되지 않으므로 지지체를 사용하고, 이는 높은 온도에서도 금속 촉매가 서로 달라붙지 않도록 고정시켜 주는 일종의 매트릭스 역할을 한다.

[0054] 또한, 반응 가스에 대해 촉매 활성을 보이는 Fe, Co, Ni 등의 전이금속 입자들을 고온에서 반응시간 동안 입자간의 응집을 최대한 억제하기 위해서는 Mn, Cr, Mo, W, Zr, Ti 등의 비활성 금속 입자를 혼합해주는 것이 좋으므로 ammonium molybdate를 증류수에 용해시켜 다른 용액(B용액)을 제조한 후 A와 B용액을 혼합하였다.

[0055] 상기 A용액에 포함된 전이금속과 알루미늄을 침전시켜 주는 역할을 하는 침전제인 ammonium carbonate를 용해시켜 C용액을 제조하였다. A와 B를 혼합한 용액과 C용액을 조금씩 혼합시켜 침전물을 얻었다. 침전물을 안정화시키기 위해서 충분히 교반시킨 후 필터링하고 80℃의 오븐에서 24시간 이상 건조하여 분말 상태를 얻었다.

[0057] (b) 단계로서, 메조포러스 실리카 합성(S200)

[0058] 탄소나노섬유와 복합하고자 하는 실리콘계 물질로 메조포러스 실리카는 졸 겔(sol-gel) 방법으로 합성하였다. H_2O 와 Ethanol이 일정 비율로 혼합된 용액에 계면활성제인 CTACI와 메조포러스 실리카 물질의 전구체인 TEOS를 첨가하여 메조포러스 실리카를 합성하였다.

[0060] (c) 단계로서, 니켈폼에 탄소나노섬유 합성(S300)

[0061] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 철-구리계 전이금속 촉매와 메조포러스 실리카를 이용해 니켈폼에 딥코팅하는 과정을 나타낸 모식도이다. 가령, 바인더 없이 Fe-Cu 촉매가 도포된 니켈 폼에서 탄소나노섬유를 합성하거나, 바인더 없이 Fe-Cu/메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼에서 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성하거나, 바인더 없이 메조포러스 실리카로 도포된 니켈 폼에서 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성하는(이때에는 니켈폼이 촉매역할을 수행함) 3가지 형태로 이루어지는데, 이하에서 자세히 살펴본다.

[0062] 상기 철-구리계 전이금속 촉매 및/또는 메조포러스 실리카를 불밀을 사용하여 20분 동안 혼합하고, 이때 IPA가 사용될 수 있다. 이어, 전극 활물질의 전기화학반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 하는 집전체로 니켈 폼을 사용하여 위에서 준비된 Fe-Cu 촉매용액 또는 촉매와 메조포러스 실리카가 혼합된 용액, 메조포러스 실리카 용액 안에 니켈 폼을 담그어 촉매와 메조포러스 실리카를 도포한 후, 80℃에서 12시간 건조하였다.

[0063] 그리고 나서, 합성된 탄소나노섬유(탄소나노섬유)와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체(메조포러스 실리카-탄소나노섬유 composite)의 합성은 석영관 반응장치에서 화학기상증착법(CVD)으로 수행하였으며 실험 장치를 도 4에 나타내었다. 탄소나노섬유(탄소나노섬유)와 메조포러스실리카-탄소나노섬유(메조포러스 실리카-탄소나노섬유) 복합체를 합성하기 위한 탄소 소스로는 에틸렌 가스 20부피 퍼센트와 질소 80부피 퍼센트의 비율(C_2H_4/N_2)(20/80 vol%) 가스를 사용하였고, 기상반응 촉진가스는 수소/질소(20/80 vol%)를, 캐리어 가스로는 질소가스(99%)를 사용하였다.

[0064] 반응로에 각각 Fe-Cu 촉매 또는 Fe-Cu/메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼을 넣은 후 질소 분위기를 유지하며, 10℃/min로 온도를 올려주었다. 600℃에 도달하면 30분간 그 온도를 유지하며 질소 가스와 수소 가스를 같이 흘려준 뒤, 10분 동안 수소 가스와 에틸렌 가스를 흘려주었다. 반응이 끝난 후 에틸렌과 수소 가스를 차단하고 질소 가스를 흘려주어 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 상온까지 냉각시켜 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성하였다.

[0066] <이차전지의 제조>

[0067] 본 발명의 또 다른 실시예로서, 상술한 방법으로 제조된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 리튬 이차전지의 음극 활물질로 적용하여 3전극 전지를 조립하였다. 전기화학적 특성을 수행하기 위한 3전극 전지의 조립은 Ar이 채워진 glove box 안에서 제조하였으며, 실험용 전지의 개략도를 도 5에 나타내었다.

[0068] 보통 셀 조립 과정에서 음극 활물질과 집전체의 결합력을 높이기 위해 바인더를 사용한다. 하지만, 본 발명의 실시예에서는 바인더(binder)를 사용하지 않고 CVD 방법을 사용하여 집전체로 사용된 니켈 폼 위에 직접 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 합성물을 합성하여 집전체와 음극활물질의 결합력을 높이고자 하였다.

[0069] 전지는 반쪽 전지(halfcell)로 만들었고 작업전극(WE:Working Electrode)으로는 제조된 활물질, 상대전극(CE:Counter Electrode) 및 기준전극(SE:Standard Electrode)로는 리튬 금속, 분리막으로는 전해질로 적신 분리막(Glass fiber separator)을 사용하였다.

[0070] 이때 전해질은 두 가지 종류를 사용하였다. EC(ethylene carbonate): PC(propylene carbonate)가 각각 1:1 비율로 혼합된 용액에 1M $LiClO_4$ 을 용해한 것을 사용하였다.

[0072] <분석>

[0073] 제조한 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 형태, 조성 및 결정성을 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-4800), 에너지분산분광법(EDS, Thermo ARL, ARL-3460), 투과전자현미경(TEM, Jeol, JEM-2100F), X-선 회절분광법(XRD, PANalytical, X'pert PRO-MPD), 라만 분광법(Raman spectroscopy, Horiba Jobin-Yvon, LabRam HR) 및 X-선 광전자분광법(XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000) 으로 특성 분석하였다. 탄소나노섬유 및 메조포러스실리카-탄소나노섬유 복합체에 대한 리튬이차전지 음극재로서의 전기화학

적 특성은 3전극 전지를 사용하여 순환 전압전류법 및 배터리 시험기(Solartron, SI 1287)로 조사하였다.

[0074] 또한, 제조한 리튬 이차전지 음극재의 물리적 성질 및 전기화학적 특성을 알아보기 위해 바인더 사용 유무에 따라 실험을 진행하였고, 본 발명에서 바인더를 사용한 것은 B로 나타내고, 바인더를 사용하지 않은 것은 BF로 지칭하였다(B: Binder, BF: Binder free).

[0076] <주사전자현미경(SEM)>

[0077] 먼저, 바인더를 사용하여 집전체 니켈 폼에 결합된 탄소나노섬유의 전체적인 형태와 메조포러스 실리카 결합 상태를 알아보기 위해 SEM 이미지를 측정하였다.

[0078] SEM 이미지 측정결과, 도 6(a)를 참조하면, 바인더를 사용하여 니켈 폼 위에 탄소나노섬유가 잘 코팅되어 있음을 확인할 수 있고, 도 6(b)를 참조하면, 바인더를 사용하여 니켈 폼 위에 메조포러스 실리카가 잘 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

[0079] 도 7은 각각 (a)Fe-Cu, (b)Fe-Cu/메조포러스 실리카, (c)메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼에 화학기상증착법을 사용하여 합성한 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 측정한 SEM 이미지이다. 이때, SEM 이미지 결과, 도 7(a)를 참조하면, 바인더 없이 Fe-Cu 촉매가 도포된 니켈 폼 상에 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체가 성장되었음을 알 수 있으며, 도 7(b)를 참조하면, 바인더 없이 Fe-Cu/메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체가 성장되었음을 알 수 있으며, 도 7(c)를 참조하면, 바인더 없이 메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체가 성장되었음을 알 수 있다. 또한, 도 7(a) 내지 도 7(c)에서 성장된 탄소나노섬유의 평균 직경은 25~100nm로 나타났다.

[0081] <에너지분산분광법(EDS)>

[0082] 바인더 없이 합성된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 특정 부분을 정성 및 정량 분석하기 위해서 EDS를 측정하였으며, 이를 도 8에 나타내었다.

[0083] 도 8(a)를 참조하면, 바인더 없이 Fe-Cu 촉매가 도포된 니켈 폼에서 합성된 탄소나노섬유의 경우에는 탄소 원소의 평균값은 92.82%를 나타내었으며, 도 8(b)를 참조하면, 바인더 없이 Fe-Cu/메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼에서 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우에는 탄소 원소의 평균값은 90.11%를 나타내었다.

[0084] 또한, 도 8(c)를 참조하면, 바인더 없이 메조포러스 실리카로 도포된 니켈 폼에서 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우에는, 탄소 원소의 평균값은 94.23%를 나타내었다. 이와 같이, EDS 결과와 SEM 결과를 비교해 보았을 때, 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체가 니켈 폼 위에 잘 성장되었으며 탄소 원소의 평균값 또한 높게 나타났음을 알 수 있었다.

[0086] <투과전자현미경(TEM)>

[0087] 합성한 메조포러스 실리카 물질의 기공발달과 합성된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 구조를 알아보기 위하여 TEM 측정을 하였으며 그 이미지를 도 9에 나타내었다.

[0088] 도 9(a)를 참조하면, 모두 균일한 기공을 갖는 메조포러스 실리카가 합성되었음을 알 수 있으며, 도 9(b)를 참조하면, 바인더 없이 Fe-Cu 촉매가 도포된 니켈 폼에서 합성된 탄소나노섬유의 경우에는 다양한 직경의 홀을 가진 튜브형 구조를 보여주고 있으며, 도 9(c)를 참조하면, 바인더 없이 메조포러스 실리카로 도포된 니켈 폼에서 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우에는 탄소나노섬유가 메조포러스 실리카에 감싸져 있음을 알 수 있었고, 도 9(d)는 도 9(c)와 같이 바인더 없이 메조포러스 실리카로 도포된 니켈 폼에서 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우에서 규소(Si)와 산소(O)를 분석하여 기본적 원소 매핑(elemental mapping)을 나타낸 것으로, 전체적으로 메조포러스 실리카의 분포를 확인할 수 있었다.

[0090] <X-선 회절분광법(XRD)>

- [0091] 합성된 메조포러스 실리카, 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 결정구조를 분석하기 위해 XRD를 수행하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0092] 도 10(a)를 참조하면, 합성된 메조포러스 실리카의 XRD 패턴으로, Si(211), Si(220)면의 결정성 피크가 나타나는 것으로 보아 합성된 물질이 육방구조(hexagonal structure)를 가지고 있는 메조포러스 실리카임을 확인할 수 있었다.
- [0093] 도 10(b)를 참조하면, 바인더 없이 Fe-Cu 촉매가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 CNF의 경우에는, XRD 패턴으로 C(002), C(331)면의 결정성 피크로 탄소 피크와 Cu(111), Cu(200)면의 결정성 피크인 구리 피크와, Ni(111), Ni(200)면의 결정성 피크인 니켈 피크가 관찰되었다.
- [0094] 도 10(c)를 참조하면, 바인더 없이 Fe-Cu/메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우에는, XRD 패턴으로 C(002), C(331)면의 결정성 피크로 탄소 피크와, Cu(111), Cu(200)면의 결정성 피크인 구리 피크와, Ni(111), Ni(200)면의 결정성 피크인 니켈 피크와, 실리콘의 특성 피크인 Si(200)면의 결정성 피크가 관찰되었다.
- [0095] 도 10(d)를 참조하면, 바인더 없이 메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우에는, XRD 패턴으로 C(002), C(331)면의 결정성 피크로 탄소 피크와, Ni(111), Ni(200)면의 결정성 피크인 니켈 피크와, 실리콘의 특성 피크인 Si(200)면의 결정성 피크가 관찰되었다.
- [0096] 도 10(b) 및 도 10(c)는 각각 바인더 없이 Fe-Cu 촉매를 이용하여 합성된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 XRD 패턴으로 모두 C(002), C(331)면의 결정성 피크로 탄소 피크와 Cu(111), Cu(200)면의 결정성 피크인 구리 피크가 관찰 되었다. 특히, 도 10(c) 및 도 10(d)는 각각 바인더 없이 Fe-Cu 촉매를 이용하는 경우와 하지 않는 경우에도 SiO₂-탄소나노섬유 복합체에는 실리콘의 특성 피크인 Si(200)면의 결정성 피크가 나타났다.
- [0098] <X-선 광전자분광법(XPS)>
- [0099] 합성된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체에서 탄소와 실리콘의 결합에너지(binding energy)를 조사하기 위해 XPS 분석을 수행하였으며 그 결과를 도 11에 나타내었다.
- [0100] 도 11(a)의 바인더 없이 Fe-Cu 촉매가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 탄소나노섬유의 경우와, 도 11(b)의 바인더 없이 Fe-Cu/메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우와, 도 11(c)의 바인더 없이 메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우와 같이, 도 11(a) 내지 도 11(c) 모두, C1s(284~285eV)는 탄소나노섬유의 sp²와 sp³ 결합을 나타내고 있다. 특히, 도 11(c)에서는 Si2p(105eV) 및 O1s(534eV)가 SiO₂ 결합을 나타내고 있어, 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카가 복합체를 이루고 있음을 보여주고 있다.
- [0102] <라만 분광법(Raman)>
- [0103] 합성된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 결정성을 비교하기 위하여 Raman 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.
- [0104] 도 12(a)의 바인더 없이 Fe-Cu 촉매가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 탄소나노섬유의 경우와, 도 12(b)의 바인더 없이 Fe-Cu/메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우와, 도 12(c)의 바인더 없이 메조포러스 실리카가 도포된 니켈 폼 상에 합성된 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우와 같이, 도 12(a) 내지 도 12(c) 모두, 합성된 물질은 모두 1,340 cm⁻¹ 근처에서 D-band(Defect-like band)와 1,580 cm⁻¹ 근처에서 G-band(Graphite-like band)를 나타내고 있다.
- [0105] 이때, D-band와 G-band의 경우, sp³(disordered graphite) 및 sp²(ordered graphite) 결합을 나타내며, G-band와 D-band의 intensity ratio(D/G)로써 그 물질의 상대적인 결정성을 알 수 있다.
- [0106] 도 12(a) 내지 도 12(c)의 I_D/I_G 값은 각각 1.423, 1.685, 1.012를 나타내었으며, 이 중 도 12(c)의 I_D/I_G 값이

1에 가까운 것으로 보아 sp^3 및 sp^2 결합 비율이 비슷하며, 도 12(a)와 도 12(b)에 비해 intensity가 높은 것으로 보아 결정성이 상대적으로 높다는 것을 알 수 있다.

[0108] <Cyclic Voltammetry>

[0109] 도 13은 합성된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 Li 이차전지의 음극재로 사용하였을 경우의 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 그래프 이다. 이때, 0 ~ 2.5V(V vs. Li/Li^+)의 전위구간에서 100mA/g의 전류를 인가하여 수행하였다.

[0110] 전극의 리튬 삽입·탈리 반응에서 에너지에 따라 산화, 환원 전위를 가지는 특정자리가 달라지며, 완전한 가역 반응일 경우 전위변화속도에 관계없이 산화, 환원 피크(peak)의 차이가 작아 순환전압전류곡선(CV)의 형태가 대칭적으로 일정하게 나타난다.

[0111] 도 13(a)를 참조하면, 바인더 없이 니켈 폼에 Fe-Cu 촉매를 증착시킨 후 합성한 탄소나노섬유를 음극 활물질로 사용하였을 경우로서, 첫 번째 충전 시 0.4V에서 환원 피크가 그리고 방전 시 0.4V에서 산화 피크가 나타났으며, 두 번째 충전 시에는 환원 피크가 사라졌으며, 방전 시에는 첫 번째와 같은 산화 피크가 나타났다.

[0112] 도 13(b)를 참조하면, 바인더 없이 니켈 폼에 Fe-Cu 촉매와 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 합성한 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 음극 활물질로 사용하였을 경우로서, 첫 번째 충전 시 0.4V에서 환원 피크가 그리고 방전 시 0.4V에서 산화 피크가 나타났으며, 두 번째 충전 시에는 환원 피크가 사라졌으며, 방전 시에는 첫 번째와 같은 산화 피크가 나타났다.

[0113] 도 13(c)를 참조하면, 바인더 없이 니켈 폼에 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 합성한 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 음극 활물질로 사용하였을 경우로서, 첫 번째와 두 번째 충전 시 0.8V에서 환원 피크가 나타났으며, 방전 시에는 0.6V, 1.2 V, 1.8V에서 산화 피크를 나타내었다.

[0114] 여기서, SiO_2 의 Si는 리튬과 합금화반응($Si + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xSi$)을 통해 가역적 용량을 발생시킨다. 이는 SiO_x 에 리튬이 삽입되어 Li_xSi 가 형성됨으로써 나타나는 가역적 용량을 의미한다. 충전시 사라진 환원 피크의 감소는 SiO_2 와 리튬의 비가역적 반응에 의한 것으로 전해질 분해 및 solid electrolyte interface (SEI) 생성과 관련이 있는 것으로 보여지며, 방전 시 나타내는 산화 피크는 Li_xSi 로부터 리튬이 탈착되면서 Si가 생성되는 역반응을 나타내는 것으로, 이로써 SiO_2 가 재생됨을 알 수 있다.

[0116] <Cycle performances>

[0117] 본 발명에서 합성한 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 음극 활물질로 적용하여 제조된 3전극 셀의 용량 및 사이클 특성(cycle ability)과 같은 전기화학적 특성을 알아보기 위해 100mA/g의 전류를 인가하여 충·방전 특성을 조사하였다.

[0118] 표 3 및 도 14는 바인더를 사용하여 합성한 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카를 음극 활물질로 사용하여 제작된 3전극 셀의 30회 사이클 동안 방전 용량과 효율을 각각 나타낸 것이며, 이는 바인더의 사용 유무에 따른 전기화학적 특성을 조사하고자 함이다.

표 3

샘플	최대 방전용량 (mAh/g)	30회 사이클 후	
		방전용량(mAh/g)	유지효율(%)
(a)메조포러스 실리카 /Ni foam	1711	213	12.4
(b) 탄소나노섬유/Ni foam	176	35	19.9
유지효율(%)= 30회 사이클에서 방전용량/최대 방전용량 ×100			

[0120] 도 14(a)를 참조하면, 바인더를 사용하여 니켈 폼에 합성한 메조포러스 실리카를 음극 활물질로 사용하였을 경우는, 초기 용량 1711 mAh/g에서 30회 사이클 후 213 mAh/g으로 감소하여 12.4%의 유지효율을 보여주었다.

[0121] 도 14(b)를 참조하면, 바인더를 사용하여 니켈 폼에 Fe-Cu 촉매로 성장시킨 탄소나노섬유를 음극 활물질로 사용하였을 경우는, 초기 용량 176 mAh/g에서 30회 사이클 후 35 mAh/g으로 감소하여 19.9%의 유지효율을 보여주었다. 이것으로 보아, Si 입자의 높은 이론용량으로 인해 탄소나노섬유 보다 메조포러스 실리카의 초기 용량이 높게 나타났지만, 큰 부피팽창으로 인해 유지효율은 다소 낮게 나타남을 알 수 있었다.

[0122] 표 4 및 도 15는 바인더를 사용하지 않고 니켈 폼에 직접 합성한 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 음극 활물질로 사용하여 제작한 3전극 셀의 30회 사이클 동안 방전 용량 및 유지효율을 각각 나타낸 것이다.

표 4

샘플	최대 방전용량 (mAh/g)	30회 사이클 후	
		방전용량(mAh/g)	유지효율(%)
(a)탄소나노섬유-BF/Fe-Cu/ /Ni foam	256	231	90.2
(b) 탄소나노섬유-BF/Fe-Cu/메조포러스 실리카 /Ni foam	289	169	58.5
(c)탄소나노섬유-BF/메조포러스 실리카 /Ni foam	2,420	2,092	86.4
유지효율(%)= 30회 사이클에서 방전용량/최대 방전용량 ×100			

[0124] 도 15(a)를 참조하면, 니켈 폼에 Fe-Cu 촉매를 증착시킨 후 합성한 탄소나노섬유를 음극 활물질로 사용하였을 경우로서, 초기 용량 256mAh/g에서 30회 사이클 후 231 mAh/g으로 감소하여 90.2%의 유지효율을 보여주었다.

[0125] 도 15(b)를 참조하면, 니켈 폼에 Fe-Cu 촉매와 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 합성한 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 음극 활물질로 사용하였을 경우로서, 초기 용량 289mAh/g에서 30회 사이클 후 169mAh/g으로 감소하여 58.5%의 유지효율을 보여주었다.

[0126] 도 15(c)를 참조하면, 니켈 폼에 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 합성한 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 음극 활물질로 사용하였을 경우로서, 초기 용량 2,420mAh/g에서 30 cycle 후 2,092mAh/g으로 감소하여 86.4%의 유지효율을 보여주었다.

[0127] 따라서, 도 14의 바인더를 사용한 음극 활물질보다 도 15의 바인더를 사용하지 않은 음극 활물질들의 유지 효율이 높은 것을 볼 수 있었다. 이것은 탄소나노섬유가 실리온의 부피 팽창의 완충제 역할을 할 때 니켈 폼에 직접 합성한 음극 활물질들이 리튬 삽입 및 탈리 과정 동안 부피 팽창/수축을 견딜 수 있는 결합력을 보여주기 때문이라고 생각된다.

[0128] 또한, 탄소나노섬유 보다 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체가 Si 입자의 높은 이론 용량으로 인해 방전 용량이 높게 나타났으나, 도 15(b) 내지 도 15(c)의 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체들은 제조방법에 따라 용량의 차이가 많이 나타났다.

[0129] 즉, 도 15(b)의 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우, 니켈 폼에 Fe-Cu 촉매와 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 합성한 것으로, Fe-Cu 촉매로 인해 탄소나노섬유가 많이 성장되어 메조포러스 실리카가 제 역할을 하지 못하여 용량이 낮게 나타난 것으로 생각된다.

[0130] 반면에, 도 15(c)의 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 경우는, 니켈 폼에 촉매 없이 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 합성한 것으로서, 니켈 폼 자체가 촉매 역할을 하여 탄소나노섬유가 성장되게 되었기 때문에, 탄소나노섬유가 많이 성장된 도 15(b)의 경우보다, 도 15(c)의 경우가 메조포러스 실리카로 인하여 높은 용량을 가질 뿐만아니라, 탄소나노섬유도 알맞게 성장되어 유지효율 또한 높게 나타났다.

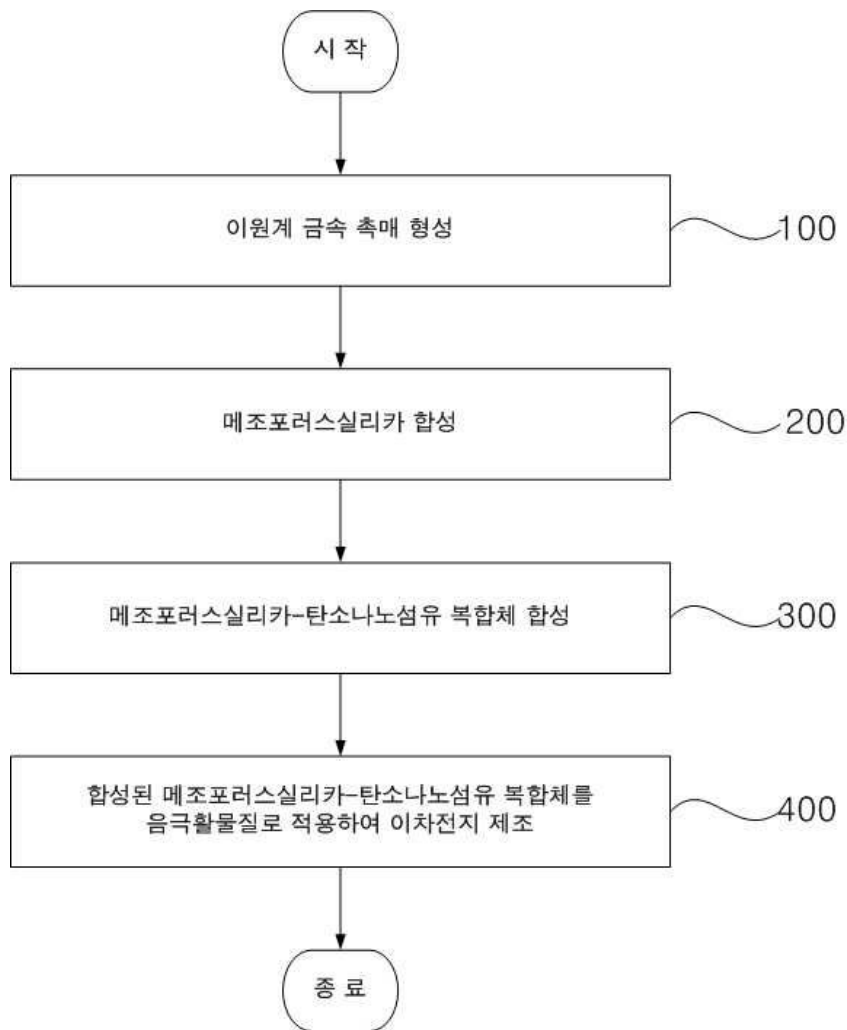
[0132] <결론>

[0133] 본 발명에서는 Fe-Cu 이원계 촉매와 메조포러스 실리카를 사용하여 화학기상증착법으로 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성하였다. 합성한 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 물리화학적 성질을 여러 가지 분광학적인 방법으로 분석하였으며, 이 물질들을 리튬이차전지의 음극소재로 사용하였을 때의 전기화학적 특성을 조사하였다. 이 실험을 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

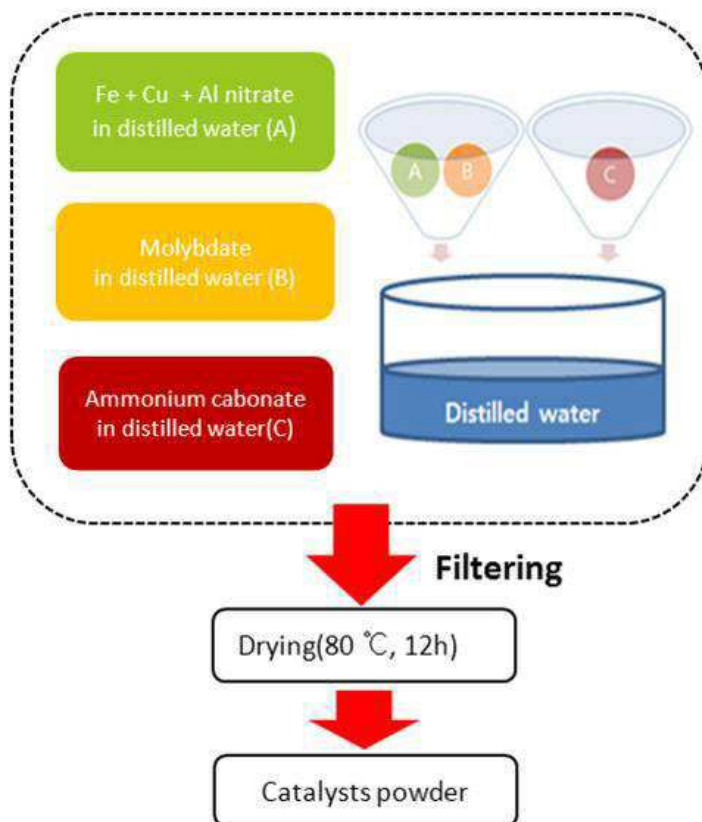
- [0134] 1) SEM 측정결과, Fe-Cu, Fe-Cu/ 메조포러스 실리카, 메조포러스 실리카 가 도포된 니켈 폼 상에 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체가 성장되었음을 알 수 있었으며, 성장된 탄소나노섬유의 평균 직경은 25~100 nm로 나타났다.
- [0135] 2) TEM 측정결과, 모두 균일한 기공을 갖는 메조포러스 실리카가 합성되었음을 알 수 있었으며, 탄소나노섬유는 다양한 직경의 홀을 가진 튜브형 구조를 가지면서 메조포러스 실리카를 감싸고 있는 것을 볼 수 있었다.
- [0136] 3) XRD 측정결과, 합성된 메조포러스 실리카 는 Si(211), Si(220)면의 결정성 피크가 나타나 합성된 물질이 육방구조를 가지는 메조포러스 실리카임을 확인할 수 있었다. 또한, 합성된 탄소나노섬유 및 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체의 XRD 패턴에는 모두 C(002), C(331)면의 결정성 피크와 Cu(111), Cu(200)면의 결정성 피크가 나타났으며, 특히, 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체에는 실리콘의 특성 피크인 Si(200)면의 결정성 피크가 나타났다.
- [0137] 4) XPS 측정결과, C1s (284 ~ 285eV)는 탄소나노섬유의 sp^2 와 sp^3 결합을 나타내고, Si2p(105eV) 및 O1s(534eV)가 SiO₂ 결합을 나타내어 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카가 복합체를 이루고 있음을 알 수 있었다.
- [0138] 5) Raman 측정결과, 합성된 탄소나노섬유와 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체 모두 1,340 cm⁻¹ 근처에서 D-band 그리고 1,580 cm⁻¹ 근처에서 G-band를 나타내고 있으며, 이 중 니켈 폼에 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 합성한 것이 intensity가 높은 것으로 보아 결정성이 상대적으로 높다는 것을 알 수 있었다.
- [0139] 6) 순환전압전류곡선의 결과, 사라진 환원피크의 감소는 SiO₂와 리튬의 비가역적 반응에 의한 것으로 전해질 분해 및 SEI 생성과 관련이 있는 것으로 보이며, 방전시 나타내는 산화 피크는 Li_xSi로부터 리튬이 탈착되면서 Si가 생성되는 역반응에 의한 것으로, 이로써 Li_xSi가 SiO₂로 재생됨을 알 수 있었다.
- [0140] 7) Galvanostatic 충·방전 결과, 탄소나노섬유 보다 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체가 Si 입자의 높은 이론 용량으로 인해 방전 용량이 높게 나타났으며, 특히, 니켈 폼에 메조포러스 실리카를 증착시킨 후 메조포러스 실리카-탄소나노섬유 복합체를 합성한 것이 초기 용량 2,420 mAh/g에서 30 cycle 후 2,092 mAh/g으로 감소하여 86.4%의 가장 높은 충·방전 용량 및 유지효율을 보여주었다.
- [0142] 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 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

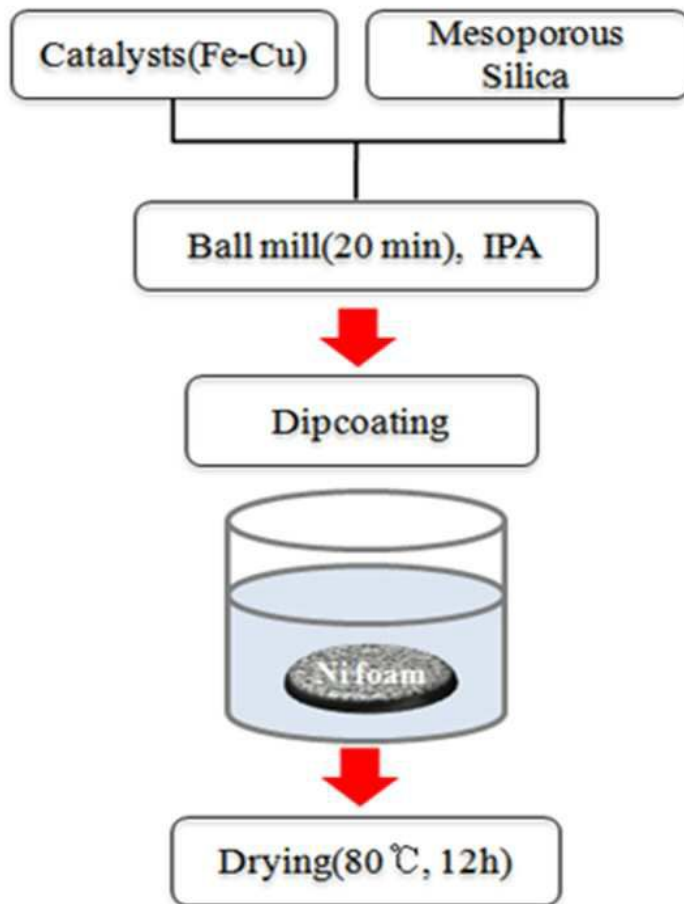
도면1



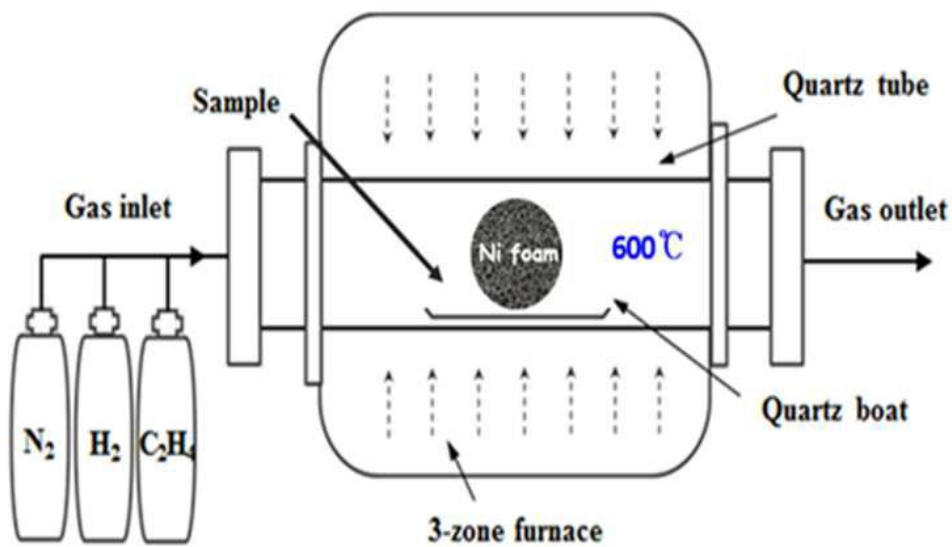
도면2



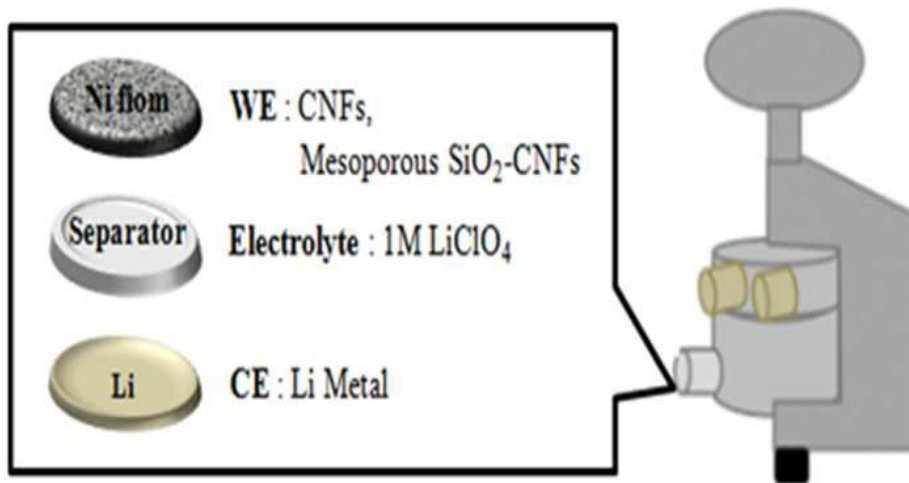
도면3



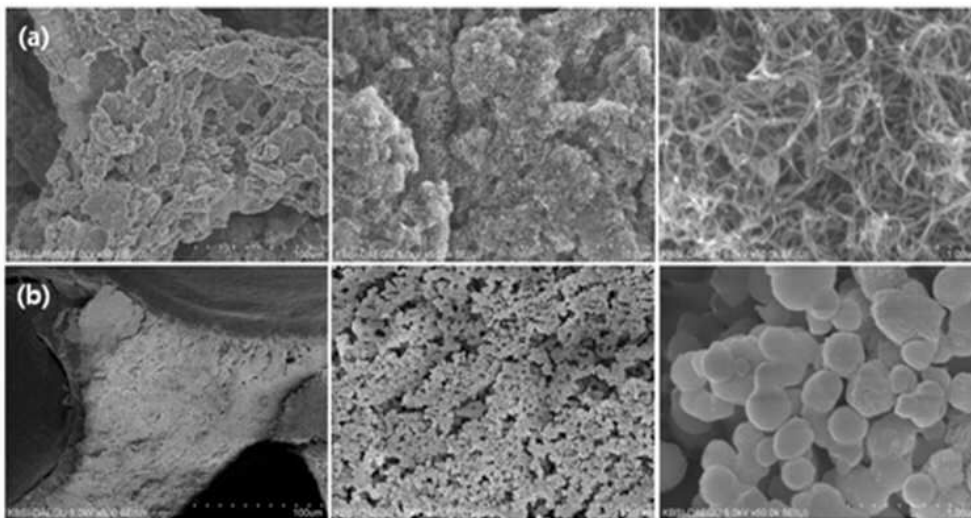
도면4



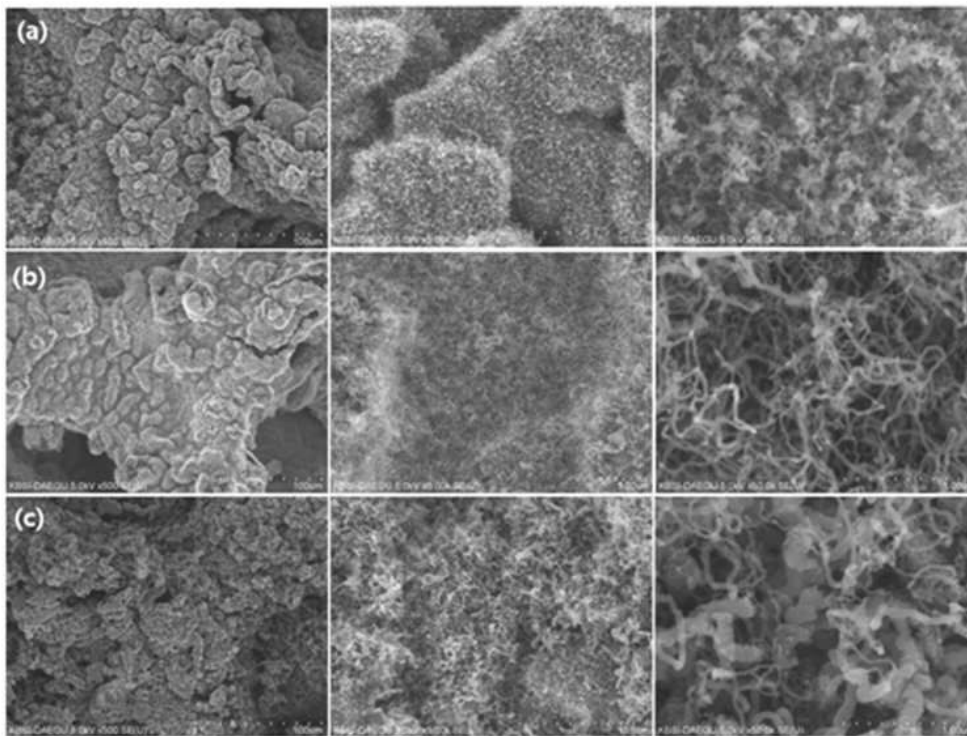
도면5



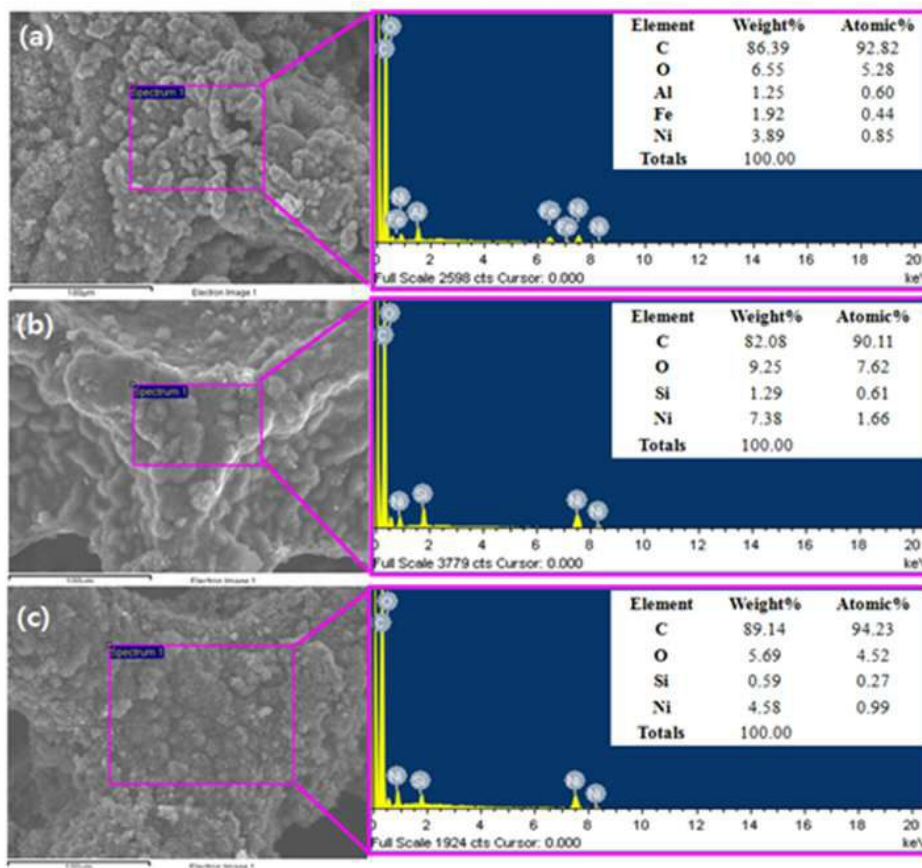
도면6



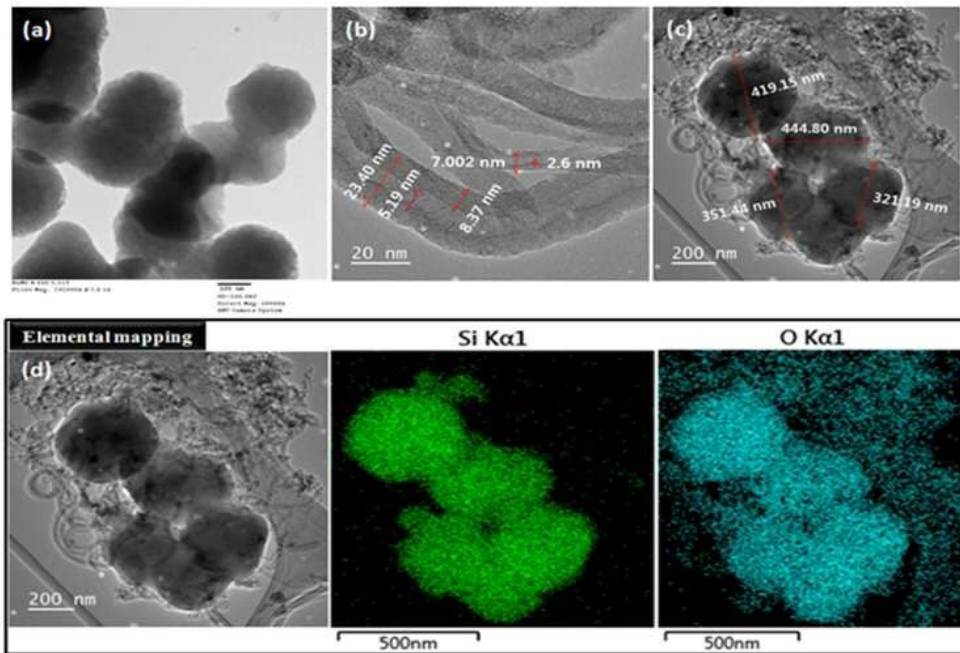
도면7



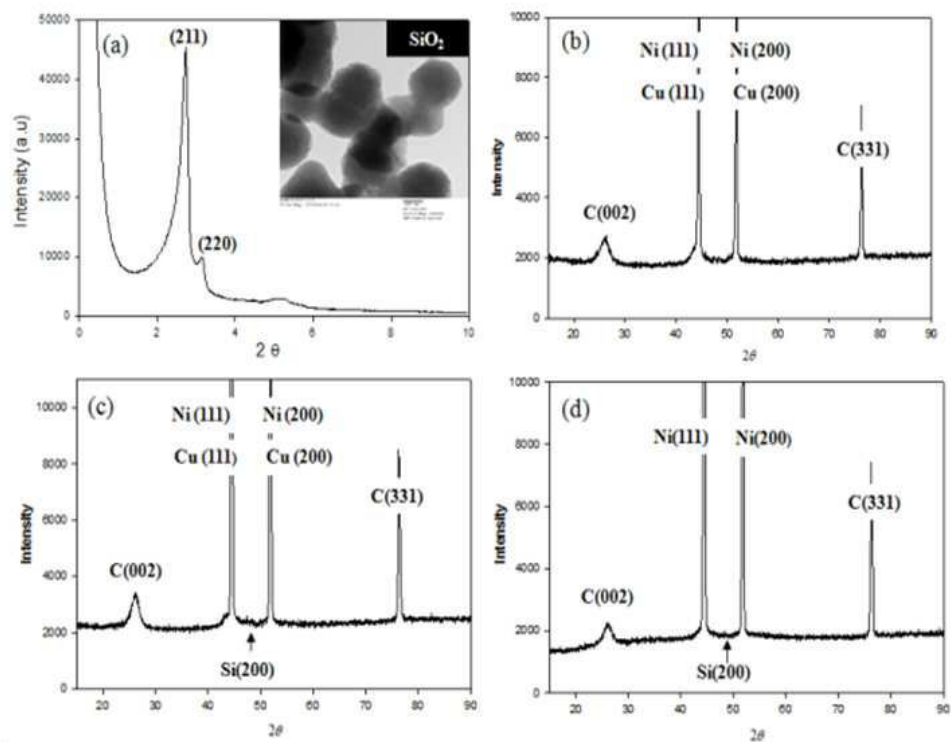
도면8



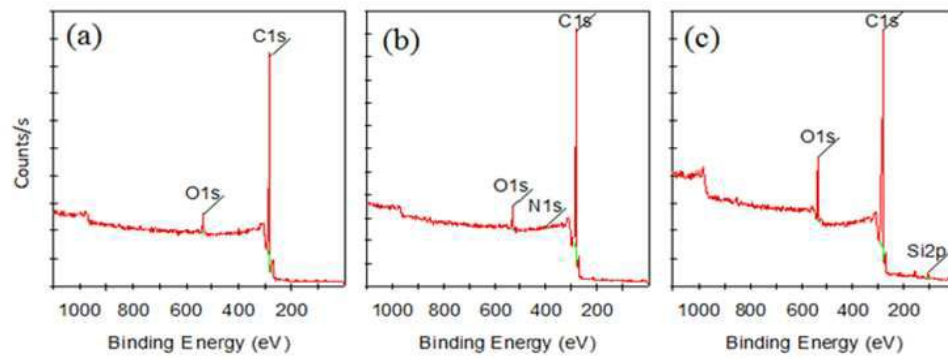
도면9



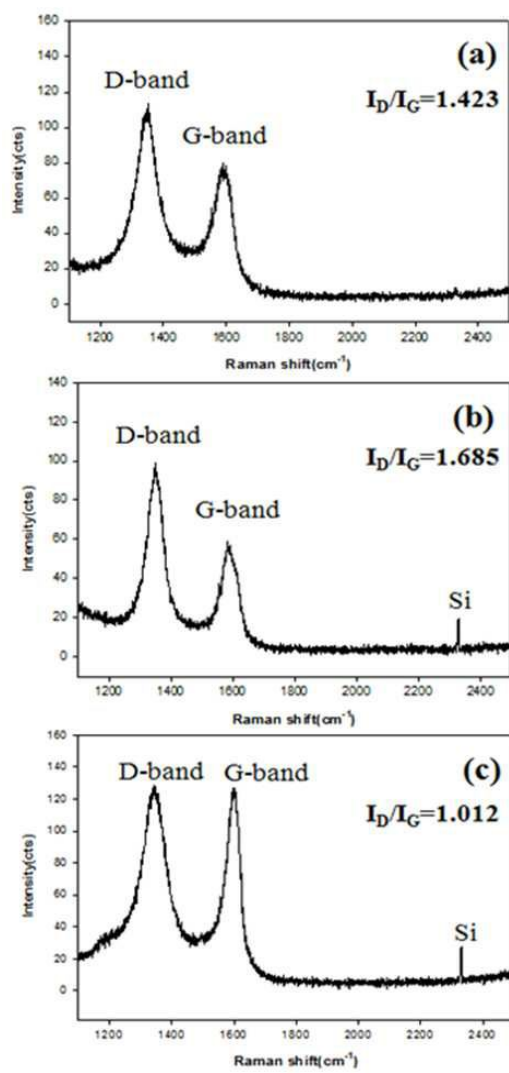
도면10



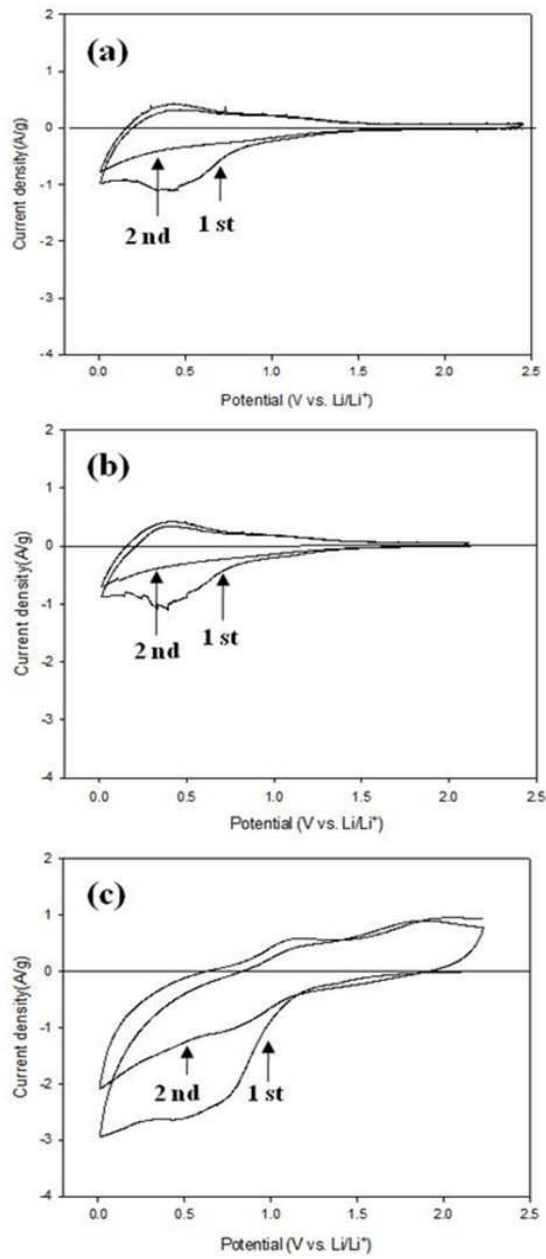
도면11



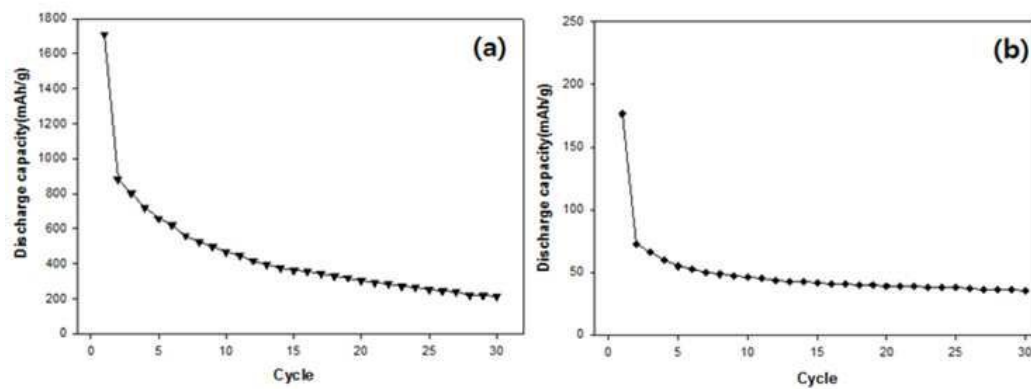
도면12



도면13



도면14



도면15

