

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0045820 (43) 공개일자 2014년04월17일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/02 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울시 성북구 안암로 145 (안암동)
(21) 출원번호	10-2012-0112057	(72) 발명자 유종성 서울 관악구 난곡로 55, 102동 1404호 (신림동, 관악산휴먼시아아파트)
(22) 출원일자	2012년10월09일	(74) 대리인 특허법인충현
심사청구일자	2012년10월09일	

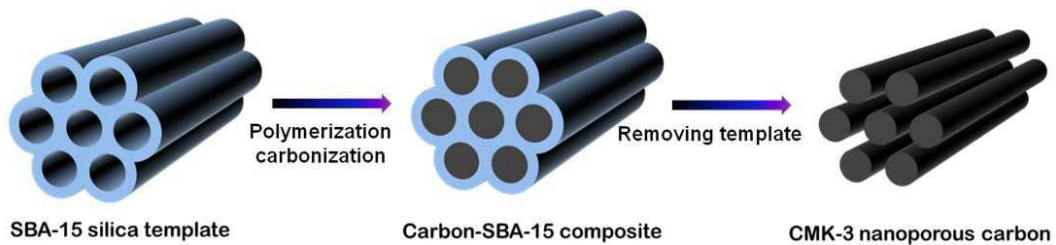
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 메조 다공성 탄소 구조체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메조 다공성 탄소 구조체 및 그 제조방법에 관한 발명이다. 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 고표면적, 큰 세공 부피와 세공 크기를 가져 리튬이온의 저장능력 및 충방전 효율이 우수한 리튬이차전지의 제공을 가능하게 하는 메조 다공성 탄소 구조체 및 그 제조방법의 제공이 가능하며, 상기 메조 다공성 탄소 구조체를 리튬이차전지의 음극활물질로 하는 리튬이차전지의 제공이 가능하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KRF 2010-0029245
부처명	교육과학기술부
연구사업명	전략연구
연구과제명	차세대 연료전지용 M ₁ M ₂ M ₃ M ₄ 다원계 최적 복합 전극 소재 및 특성평가
기 여 율	0.4/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	KRF 2011-0031571
부처명	교육과학기술부
연구사업명	글러벌후런티어
연구과제명	멀티스케일 에너지시스템 연구
기 여 율	0.3/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.29 ~ 2020.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	R31-2011-000-10035-0
부처명	교육과학기술부
연구사업명	월드클래스유니버시티
연구과제명	차세대 태양광 발전 시스템용 융합 소재 및 소자특성평가
기 여 율	0.3/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2008.12.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

복수 개의 섬유(fiber) 형태의 선형 탄소구조체가 다각형 배열(polygonal array)로 규칙적으로 정렬되며,
상기 복수 개의 섬유(fiber) 형태의 선형 탄소구조 사이에는 1.0nm ~ 50nm로 이격된 세공이 형성되고,
상기 세공이 3차원적으로 연결되어 형성된 무정형 또는 막대형의 메조 다공성 탄소 구조체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 메조 다공성 탄소 구조체는 페놀 및 파라포름알데히드를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이는 0.1 μ m ~ 4.0 μ m이며, 직경은 200 ~ 1500nm이고, BET 표면적은 500 m²g⁻¹ ~ 2000 m²g⁻¹인 것을 특징으로 하는 막대형 메조 다공성 탄소 구조체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 세공 전체의 부피는 0.80 cm³g⁻¹ ~ 2.65 cm³g⁻¹인 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체.

청구항 5

1) 각각의 직경이 2.0nm ~ 50nm인 복수 개의 원통형 채널이 형성되고,

이러한 복수 개의 원통형 채널이 다각형 배열로 규칙적으로 정렬되며,

염산, 황산, 질산 및 인산으로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 농도 변화에 의해 길이가 조절되어 형성된 메조 다공성 실리카 주형을 합성하는 단계;

2) 상기 합성된 메조 다공성 실리카 주형을 통해 막대형의 메조 다공성 탄소 구조체를 형성하는 단계; 및

3) 상기 메조 다공성 탄소 구조체의 형성 후 상기 실리카 주형을 제거하는 단계;

를 포함하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 1)단계에서, 상기 염산은 0.1~4.0 M 의 범위에서 상기 막대형 메조 다공성 실리카 주형의 길이를 조절하며, 상기 염산의 농도가 높아질수록 상기 막대형 메조 다공성 실리카 주형의 길이가 짧게 합성되는 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 1)단계에서, 상기 염산을 투입하지 않는 경우 상기 2)단계에서 형성되는 메조 다공성 탄소 구조체는 막대형이 아닌 무정형의 다공성 탄소 구조체가 형성되는 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 2)단계에서 형성된 메조 다공성 탄소 구조체는, 그 내부에 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조체가 다각형 배열(polygonal array)로 규칙적으로 정렬되며,

상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이에는 1.0nm ~ 50nm로 이격된 세공이 형성되고,

상기 세공이 3차원적으로 연결되어 형성된 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 2)단계의 메조 다공성 탄소 구조체의 형성은 페놀 및 파라포름알데히드 혼합물을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 10

제 5항에 있어서,

상기 2)단계에서 형성된 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이는 0.1 μ m ~ 4.0 μ m이며, 직경은 200 ~ 1500nm이고, BET 표면적은 500 m²g⁻¹ ~ 2000 m²g⁻¹인 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 세공 전체의 부피는 0.80 cm³g⁻¹ ~ 2.65 cm³g⁻¹인 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 12

제 5항에 있어서,

상기 2)단계의 다공성 탄소 구조체의 형성은 중합(polymerization) 및 탄화(carbonization)를 통해 실리카 주형을 복제하여 형성되는 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 13

제 5항에 있어서,

상기 3)단계의 제거는 수산화 나트륨 또는 불산(Hydrofluoric acid, HF) 수용액을 투입하여 제거하며, 상기 수산화 나트륨을 1.0 ~ 5.0 M로 투입하여 제거하거나 상기 HF 수용액을 20~40중량%로 투입하여 제거하는 것을 특

징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 14

제 9항에 있어서,

상기 페놀 및 파라포름알데히드의 혼합물은 페놀에 대하여 파라포름알데히드가 0.5 ~ 2.0 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질.

청구항 16

제 14항에 따른 음극활물을 포함하는 리튬이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 메조 다공성 탄소 구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 고표면적, 큰 세공 부피 및 큰 세공 크기를 가져 리튬이차전지의 용량 및 효율을 증대시키는 메조 다공성 탄소 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 산업의 비약적인 발전으로 노트북 컴퓨터, 휴대폰, DMB폰, 휴대형 통신 장치 등 소형 전기전자기구들이 단순한 정보수신에서 쌍방향 통신을 기본으로 하는 멀티미디어 기능이 보편화되는 새로운 통신 패러다임의 정보통신시대가 도래하고 있다. 이러한 다기능 전기전자기구들의 요구에 부응하기 위해 고용량, 고출력 이차전지가 전지재료를 중심으로 연구 개발되고 있다.

[0003] 흑연계 리튬이온 이차전지가 시장에 등장한 이래로 전지의 에너지밀도는 비약적으로 발전하여 개발초기보다 2배가 넘어서고 있다. 그러나 여전히 고용량 전지의 요구는 지속되고 있으며 특히, 고효율 충방전 특성이 우수한 음극재 개발이 필요한 실정이다. 전지의 용량은 음극재료의 충방전 특성에 지배받기 때문에 음극 활물질의 개선은 전지 개발자에게는 큰 관심의 대상이 되고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지의 음극 재료로서 흑연계 탄소 재료를 사용하는 것에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있으나, 흑연계 탄소재료의 경우 단위 체적당의 에너지 밀도를 높게는 할 수 있지만 하이브리드차 등의 자동차 분야에 적용하기 위해서는 충방전 속도 면에서 개선이 여전히 필요한 실정이고, 비정질계 탄소 재료를 사용한 리튬이온 이차전지는, 불가역 용량이 큰 것에 더하여, 단위 체적당의 에너지 밀도가 낮다는 결점이 있었다. 그리하여 에너지 밀도가 높고 효율이 높은 탄소 재료로 세공하려는 노력이 활발하였다.

[0005] 한편, 다공성 물질은 기공(포어, pore)의 직경 크기에 따라 마이크로포어 (micropore) (<2 nm), 메조포어 (mesopore) (2~50 nm) 및 마크로포어(macropore) (>50 nm)의 세 가지로 분류될 수 있다. 또한, 기공(pore) 크기 및 분포 그리고 표면적의 제어를 통해 다공성 물질은 촉매, 분리 시스템, 저유전상수 물질, 수소 저장 물질, 포토닉스 크리스탈을 포함하여 많은 분야에 이용될 수 있어 매우 관심을 끄는 물질이다.

[0006] 다공성 물질로는 무기물질, 금속, 폴리머 및 탄소 등을 포함하며, 그중 탄소는 우수한 화학적, 기계적 및 열적 안정성을 갖고, 다양하게 이용될 수 있는 저가의 유용한 물질로서, 표면 특성과 이온 전도성이 우수한 것을 특징으로 한다. 따라서, 고속의 충-방전 사이클에서도 리튬이온 저장 능력이 우수하고, 단위 체적당 에너지 밀도

가 높은 다공성 탄소 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 다만, 여전히 고표면적이면서 잘 발달된 세공을 통해 우수한 다공성 구조를 가지는 탄소 물질을 합성하기는 매우 어렵다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 고표면적, 큰 세공 부피와 세공 크기를 가지는 메조 다공성 탄소 구조체 및 이를 음극 소재로 활용하여 리튬이온 저장능력이 우수하고, 고효율 충방전에도 용량의 유지가 가능한 리튬이온 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 위와 같은 과제를 해결하기 위해 본 발명의 한 특징에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 복수 개의 섬유(fiber) 형태의 선형 탄소 구조체가 다각형 배열(polygonal array)로 규칙적으로 정렬되며, 상기 복수 개의 섬유 형태의 선형 탄소구조 사이에는 1.0nm~50nm로 이격된 세공이 형성되고, 상기 세공이 3차원적으로 연결되어 형성된다.

[0009] 또한 상기 메조 다공성 탄소 구조체는 페놀 및 파라포름알데히드를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한 상기 메조 다공성 탄소 구조체는 모양이 규칙적이지 않는 무정형이거나 또는 보통 막대형을 가지는데 막대형일 경우 길이는 0.1 μ m ~ 4.0 μ m이며, 직경은 200 ~ 1500nm이고, BET 표면적은 500 m²g⁻¹ ~ 2000 m²g⁻¹인 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한 상기 세공 전체의 부피는 0.80 cm³g⁻¹ ~ 2.65 cm³g⁻¹인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법은 1) 각각의 직경이 2.0nm ~ 50nm인 복수 개의 원통형 채널이 형성되고, 이러한 복수 개의 원통형 채널이 다각형 배열로 규칙적으로 정렬되며, 염산, 황산, 질산 및 인산으로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 농도 변화에 의해 막대형 실리카의 길이가 조절되어 형성된 메조 다공성 실리카 주형을 합성하는 단계와, 2) 상기 합성된 메조 다공성 실리카 주형을 통해 메조 다공성 탄소 구조체를 형성하는 단계, 및 3) 상기 메조 다공성 탄소 구조체의 형성 후 상기 실리카 주형을 제거하는 단계를 포함한다.

[0013] 또한 상기 1)단계에서, 상기 염산은 0.1~4.0 M 의 범위에서 상기 막대형 메조 다공성 실리카 주형의 길이를 조절하며, 상기 염산의 농도가 높아질수록 상기 메조 다공성 실리카 주형의 길이가 짧게 합성되는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한 상기 1)단계에서, 상기 염산을 투입하지 않는 경우 상기 2)단계에서 형성되는 메조 다공성 탄소 구조체는 막대형이 아닌 무정형의 다공성 탄소 구조체가 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한 상기 2)단계에서 형성된 메조 다공성 탄소 구조체는, 그 내부에 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조가 다각형 배열(polygonal array)로 규칙적으로 정렬되며, 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이에는 1.0nm ~ 50nm로 이격된 세공이 형성되고, 상기 세공이 3차원적으로 연결되어 형성된 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한 상기 2)단계의 무정형 및 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 형성은 페놀 및 파라포름알데히드 혼합물을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한 상기 2)단계에서 형성된 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이는 0.1 μ m ~ 4.0 μ m이며, 직경은 200 ~ 1500nm이고, BET 표면적은 500 m²g⁻¹ ~ 2000 m²g⁻¹인 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한 상기 세공 전체의 부피는 0.80 cm³g⁻¹ ~ 2.65 cm³g⁻¹인 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한 상기 2)단계의 메조 다공성 탄소 구조체의 형성은 중합(polymerization) 및 탄화(carbonization)를 통해

실리카 주형을 복제하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [0020] 또한 상기 3)단계의 제거는 수산화 나트륨 또는 불산(Hydrofluoric acid, HF) 수용액을 투입하여 제거하며, 상기 수산화 나트륨을 1.0 ~ 5.0 M로 투입하여 제거하거나 상기 HF 수용액을 20~40중량%로 투입하여 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한 상기 페놀 및 파라포름알데히드의 혼합물은 페놀에 대하여 파라포름알데히드가 0.5 ~ 2.0 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 리튬이차전지용 음극활물질은 본 발명에 따른 상기 메조 다공성 탄소 구조체를 포함한다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 리튬이차전지는 본 발명에 따른 상기 음극활물질을 포함한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 고표면적, 큰 세공 부피와 세공 크기를 가져 리튬이온의 저장능력 및 충방전 효율이 우수한 리튬이차전지의 제공을 가능하게 하는 메조 다공성 탄소 구조체 및 그 제조방법의 제공이 가능하며, 상기 메조 다공성 탄소 구조체를 리튬이차전지의 음극활물질로 하는 리튬이차전지의 제공이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명에 따른 막대형 메조 다공성 탄소 구조체를 제조하는 과정의 개략적인 모식도이다.
- 도 2는 각 실시예들의 SEM 이미지 및 HR-TEM 이미지를 보여주는 사진이다.
- 도 3은 SAX 패턴(도 2a)와 질소 흡-탈착 등온선과 BJH 탈착 포어 사이즈 분배(도 2b)를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 각 실시예들의 갈바노스태틱(galvanostatic) 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 100 mAh g⁻¹에서 본 발명에 따른 각 실시예와 비교예의 갈바노스태틱 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 100 mAh g⁻¹에서 본 발명에 따른 각 실시예와 비교예의 사이클 수행력 및 쿨롬 효율성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 100 mAh g⁻¹에서 1000 mAh g⁻¹까지 본 발명에 따른 각 실시예와 비교예의 속도성능(rate performances) 및 100 mAh g⁻¹으로 다시 돌아갔을 때의 속도성능(rate performances) 을 측정한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 각 실시예들의 전형적인 니퀴스트 플롯(Typical Nyquist plots)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이에 본 발명자들은 고표면적과 큰 세공 부피 및 세공 크기를 가져 리튬이온의 저장 용량을 향상시키며 계속된 충방전에도 그 용량을 유지할 수 있는 다공성 탄소체를 개발하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0027] 일반적으로 리튬이차전지의 음극활물질은 탄소 물질로 이루어지며, 이러한 탄소 물질의 충간을 리튬이온이 계속적으로 이동하며 충방전 되게 된다. 다만, 이러한 계속된 충방전에 의해 상기 리튬이차전지의 음극활물질은 점차 퇴화하게 된다.
- [0028] 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 리튬이차전지의 계속된 충방전에도 불구하고 리튬이온의 저장 능력이 크게 훼손되지 않으며, 고표면적과 큰 세공 부피 및 세공 크기를 가져 용량을 오래 유지할 수 있다.

- [0029] 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 메조포어 및 마크로포어 크기의 기공을 포함할 수 있으며, 본 발명에서 기술하는 기공 및 포어는 상기 메조 다공성 탄소 구조체의 기공에 해당할 수 있다. 또한 본 발명에서 기술하는 세공은 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 구성하는 복수 개의 섬유(fiber)형태의 규칙적 배열을 가진 선형 탄소구조 사이에 이격되어 형성된 것일 수 있다.
- [0030] 구체적으로 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 독립된 막대형 구조들로 구성되고, 각 막대형 구조 내부에는 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조가 다각형 배열(polygonal array)로 규칙적으로 정렬되며, 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이에는 1.0nm ~ 50nm로 이격된 세공이 형성되고, 상기 세공이 3차원적으로 연결되어 메조다공 구조가 형성된 것 일 수 있다.
- [0031] 상기 메조 다공성 탄소 구조체는 그 형태에 특별한 제한이 있는 것은 아니며, 바람직하게는 무정형 또는 막대형을 포함 할 수 있다.
- [0032] 상기 무정형의 메조 다공성 탄소 구조체는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법에서 염산을 사용하지 않는 경우 막대형이 아닌 무정형의 메조 다공성 탄소 구조체로 형성될 수 있다.
- [0033] 상기 막대형의 메조 다공성 탄소 구조체는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법에서 염산을 투입하는 경우 상기 막대형의 메조 다공성 탄소 구조체로 형성될 수 있다.
- [0034] 상기 막대형의 메조 다공성 탄소 구조체의 경우 본 발명의 효과인 리튬 이온의 저장 능력 및 충방전 효율이 우수한 리튬 이차전지의 제공이 가능할 수 있어 바람직하다.
- [0035] 또한 상기 무정형의 메조 다공성 탄소 구조체의 경우에도 리튬 이온의 저장 능력 및 충방전 효율을 우수하게 달성할 수 있어 바람직하다.
- [0036] 상기 다각형 배열은 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 형성하는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 6각형 일 수 있다.
- [0037] 또한 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조체의 개수는 다각형의 메조 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 상기 다각형 중 본 발명의 바람직한 실시예인 6각형을 형성할 수 있는 최소 7개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조체일 수 있다.
- [0038] 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이에는 1.0nm ~ 50nm로 이격된 세공이 형성되고, 상기 세공이 3차원적으로 연결되어 메조다공 구조가 형성된 것 일 수 있다.
- [0039] 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이가 1.0nm 미만으로 이격되면 상기 세공의 크기 및 부피가 지나치게 작아져서 바람직하지 않으며, 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이가 50nm를 초과하여 이격되면 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 형성이 안정적이지 못해 바람직하지 않다.
- [0040] 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조체 사이에 이격되어 형성된 세공은 3차원적으로 서로 연결될 수 있으며, 이를 통해 고표면적과 큰 세공 부피 및 큰 세공 크기를 가능하게 하여 리튬이차전지의 효율을 향상시키면서 리튬이온의 저장 능력이 우수한 리튬이차전지용 음극활물질로의 제공이 가능할 수 있다.
- [0041] 상기 세공의 3차원적인 연결의 형태는 메조 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있으면서 큰 세공 부피 및 큰 세공 크기를 가능하게 하는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조가 다각형 배열로 규칙적으로 형성되도록 연결되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 다각형은 6각형인 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 메조 다공성 탄소 구조체는 메조포어 및 마크로포어 크기의 기공(pore)을 포함할 수 있으며, 상기 기공의 크기는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 기공을 형성할 수 있는 것으로서 상기 마크로포어 및 메조포어 크기 이내라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 메조 다공성 탄소 구조체 내의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조의 직경은 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법에 사용되는 실리카 주형의 원통형 채널 직경인 2.0nm ~ 50nm의 범위에서 형성되는 것이 바람직하다. 상기 실리카 주형의 원통형 채널 직경이 2.0nm 미만이면 메조 다공성 탄소 구조체가 잘 형성되지 않으며 또한 탄소 구조체로서 충분한 효과를 달성할 수 없어 바람직하지 않으며, 상기 실리카 주형의 원통

형 채널 직경이 50nm를 초과하는 것이면 형성될 메조 다공성 탄소 구조체의 세공의 크기 및 부피가 작아질 우려가 있어 바람직하지 않다.

- [0044] 상기 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조는 구조체 내에 상기 마이크로포어 크기의 기공을 포함할 수 있으며, 상기 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조를 이루는 것이라면 그 모양은 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 바람직하게는 원통형의 선형 탄소구조체 일 수 있다. 그리하여 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 그 내부에 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조체가 다각형 배열로 규칙적으로 정렬되어 형성될 수 있다.
- [0045] 상기 메조 다공성 탄소 구조체는 탄소 전구체를 포함하여 이루어질 수 있으며, 상기 탄소 전구체는 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조를 형성하는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 본 발명에 따른 가장 바람직한 실시예는 페놀 및 파라포름알데히드를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0046] 또한 상기 탄소 전구체로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이스 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이 사용될 수 있다.
- [0047] 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 산촉매 (예를 들어, 황산, 염산 등)를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스 또는 자일로오스 등의 단량체를 들 수 있으며, 상기 개시제 (예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴, t-부틸퍼아세테이트, 벤조일퍼옥시드, 아세틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드 등)를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아, 멜라민, $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 등의 단량체를 들 수 있다.
- [0048] 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이는 $0.1\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이가 $0.1\mu\text{m}$ 미만이면 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 크기가 지나치게 작아 안정하게 형성되기 어려워 바람직하지 않으며, 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이가 $4.0\mu\text{m}$ 를 초과하면 리튬이차전지에 있어서 리튬이온의 저장능력이 떨어짐과 동시에 충방전 효율이 떨어져 바람직하지 않다.
- [0049] 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 직경은 $200 \sim 1500\text{nm}$ 인 것이 바람직한데, 상기 직경이 200nm 미만이면 세공의 부피 및 세공의 크기가 작아져 리튬이온의 저장능력 및 충방전 효율이 떨어지는 리튬이차전지를 제공할 수 있어 바람직하지 않으며, 상기 직경이 1500nm 를 초과하는 경우에는 본 발명에 따른 막대형 메조 다공성 탄소 구조체가 안정적으로 형성되기 어려워 바람직하지 않다.
- [0050] 상기 메조 다공성 탄소 구조체의 BET 표면적은 $500\text{ m}^2\text{g}^{-1} \sim 2000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 인 것이 바람직하며, 상기 BET 표면적이 $500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 미만인 경우에는 충분한 리튬이온 저장 능력을 발휘할 수 없어 바람직하지 않으며, 상기 BET 표면적이 $2000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 을 초과하는 경우에는 세공의 부피 및 크기가 작아질 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0051] 상기 세공의 전체 부피는 $0.80\text{ cm}^3\text{g}^{-1} \sim 2.65\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 인 것이 바람직하며, 상기 세공의 부피가 $0.80\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 미만인 경우에는 리튬이온의 저장능력 및 충방전 효율이 떨어질 수 있어 바람직하지 않으며, 상기 세공의 전체 부피가 $2.65\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 를 초과하는 경우에는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체가 안정적으로 형성되기 어려워 바람직하지 않다.
- [0052] 결국, 상기 메조 다공성 탄소 구조체를 리튬이차전지용 음극활물질로 하여 리튬이차전지를 제조하는 경우에는 고표면적, 큰 세공 부피 및 세공 크기를 가지게 되어 충방전 효율 및 우수한 리튬이온 저장 능력이 달성되어 그 용량이 향상된 리튬이차전지의 제공이 가능하다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법은 1) 각각의 직경이 $2.0\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 인 복수 개의 원통형 채널이 형성되고, 이러한 복수 개의 원통형 채널이 다각형 배열로 규칙적으로 정렬되며, 염산의 농도 변화에 의해 길이가 조절되어 형성된 메조 다공성 실리카 주형을 합성하는 단계와, 2) 상기 합성된 실리카 주형을 통해 막대형의 메조 다공성 탄소 구조체를 형성하는 단계, 및 3) 상기 메조 다공성 탄소 구조체의 형성 후 상기 실리카 주형을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0054] 상기 메조 다공성 실리카 주형은 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 형성하기 바람직하며, 또한 상기 실리카는 메조 다공성 탄소 구조체의 형성 후 제거가 용이하여 주형으로 사용되기 바람직하다.
- [0055] 상기 메조 다공성 실리카 주형은 상기 메조 다공성 탄소 구조체를 형성하기 위하여 원통형 채널을 포함하며, 상기 원통형 채널의 직경은 바람직하게는 2.0nm ~ 50nm인 것이 바람직하다. 상기 원통형 채널의 직경이 2.0nm미만인 경우에는 막대형 메조 다공성 탄소 구조체가 안정적으로 형성되기 어려워 바람직하지 않으며, 상기 원통형 채널의 직경이 50nm를 초과하는 경우에는 세공의 부피 및 크기가 작아질 수 있어 바람직하지 않다.
- [0056] 상기 1)단계의 메조 다공성 실리카 주형의 합성에서 상기 실리카 주형에는 복수 개의 원통형 채널이 형성되는 것이 바람직하며, 이러한 복수 개의 원통형 채널이 다각형 배열로 규칙적으로 형성되는 것이 바람직한데, 상기 다각형은 메조 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있는 것이라면 특별한 제한이 있는 것은 아니지만, 바람직하게는 6각형을 이루는 것으로서 메조 다공성 채널의 개수가 7개가 되도록 상기 원통형 채널을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 1)단계의 실리카 주형의 합성시 막대형 실리카 주형의 길이 조절이 가능하며, 상기 길이의 조절은 염산, 황산, 질산 및 인산으로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 농도를 변화시켜 조절할 수 있으며, 이중 염산을 이용하는 것이 가장 바람직하고, 이 경우 염산의 농도가 높아질수록 그 길이가 짧아질 수 있다. 또한 상기 염산의 농도는 바람직하게는 0.1 ~ 4.0 M의 범위로 조절하여 길이를 조절할 수 있다. 상기 염산의 농도가 0.1 M 미만인 경우에는 농도가 적어 효과가 없어 바람직하지 않으며, 4.0 M을 초과하는 경우에는 너무 농도가 강해져 균일한 구조체가 형성되지 못해 역시 바람직하지 않다.
- [0058] 상기 1)단계에서, 상기 염산을 투입하지 않는 경우 상기 2)단계에서 형성되는 메조 다공성 탄소 구조체는 막대형이 아닌 무정형의 다공성 탄소 구조체가 형성될 수 있다. 이러한 무정형의 메조 다공성 탄소 구조체의 경우에도 리튬 이온의 저장 능력 및 충방전 효율을 우수하게 달성할 수 있어 바람직하다.
- [0059] 상기 2)단계에서 형성된 메조 다공성 탄소 구조체는 그 내부에 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조가 다각형 배열로 규칙적으로 정렬되며, 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이에는 1.0nm ~ 50nm로 이격된 세공이 형성되고, 상기 세공이 3차원적으로 연결되어 형성될 수 있다.
- [0060] 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이가 1.0nm미만으로 이격되면 상기 세공의 크기 및 부피가 지나치게 작아져서 바람직하지 않으며, 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조 사이가 50nm를 초과하여 이격되면 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체의 형성이 안정적이지 못해 바람직하지 않다.
- [0061] 상기 복수 개의 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조가 이격되어 형성된 세공은 3차원적으로 서로 연결될 수 있으며, 이를 통해 고표면적과 큰 세공 부피 및 큰 세공 크기를 가능하게 하여 리튬이차전지의 효율을 향상시키면서 리튬이온의 저장 능력이 우수한 리튬이차전지용 음극활물질로의 제공이 가능할 수 있다.
- [0062] 상기 세공의 3차원적인 연결의 형태는 메조 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있으면서 큰 세공 부피 및 큰 세공 크기를 가능하게 하는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 복수 개의 다공성 섬유(fiber)형태의 선형 탄소구조가 다각형 배열로 규칙적으로 형성되도록 연결되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 다각형은 6각형인 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 2)단계의 메조 다공성 탄소 구조체의 형성에서, 탄소 전구체는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있는 것이라면 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 바람직한 일실시예로서 페놀 및 파라포름알데히드를 포함할 수 있다.
- [0064] 또한 상기 탄소 전구체로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이스 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이 사용될 수 있다.
- [0065] 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 산촉매 (예를 들어, 황산, 염산 등)를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스 또는 자일로오스 등의 단량체를 들 수 있으며, 상기 개시제 (예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴, t-부틸퍼아세테이트, 벤조일퍼옥시드, 아세틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드 등)를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트,

우레아, 멜라민, $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 등의 단량체를 들 수 있다.

- [0066] 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이는 $0.1\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이가 $0.1\mu\text{m}$ 미만이면 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 크기가 지나치게 작아 안정하게 형성되기 어려워 바람직하지 않으며, 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 길이가 $4.0\mu\text{m}$ 를 초과하면 리튬이차전지에 있어서 리튬이온의 저장능력이 떨어짐과 동시에 충방전 효율이 떨어져 바람직하지 않다.
- [0067] 상기 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 직경은 $200\text{nm} \sim 1500\text{nm}$ 인 것이 바람직하는데, 상기 직경이 200nm 미만이면 세공의 부피 및 세공의 크기가 작아져 리튬이온의 저장능력 및 충방전 효율이 떨어지는 리튬이차전지를 제공할 수 있어 바람직하지 않으며, 상기 직경이 1500nm 를 초과하는 경우에는 본 발명에 따른 막대형 메조 다공성 탄소 구조체가 안정적으로 형성되기 어려워 바람직하지 않다.
- [0068] 상기 무정형 및 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 BET 표면적은 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 인 것이 바람직하며, 상기 BET 표면적이 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 미만인 경우에는 충분한 리튬이온 저장 능력을 발휘할 수 없어 바람직하지 않으며, 상기 BET 표면적이 $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 을 초과하는 경우에는 세공의 부피 및 크기가 작아질 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0069] 상기 세공의 전체 부피는 $0.80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \sim 2.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 인 것이 바람직하며, 상기 세공의 부피가 $0.80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 미만인 경우에는 리튬이온의 저장능력 및 충방전 효율이 떨어질 수 있어 바람직하지 않으며, 상기 세공의 전체 부피가 $2.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 를 초과하는 경우에는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체가 안정적으로 형성되기 어려워 바람직하지 않다.
- [0070] 상기 2)단계의 메조 다공성 탄소 구조체의 형성은 메조 다공성 실리카 주형을 복제하여 형성될 수 있는데, 상기 복제는 중합(polymerization) 및 탄화(carbonization)를 통해 이루어질 수 있다. 상기 중합 및 탄화를 통한 실리카 주형의 복제를 통해 상기 실리카 주형의 원통형 채널을 탄소체로 충전될 수 있다.
- [0071] 상기 3)단계의 제거는 상기 실리카 주형을 제거할 수 있는 물질이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있지만, 바람직하게는 수산화 나트륨 또는 불산(Hydrofluoric acid, HF) 수용액을 투입하여 제거할 수 있다. 상기 수산화 나트륨은 바람직하게는 $1.0 \sim 5.0 \text{ M}$ 로 투입하여 제거할 수 있으며, 상기 HF 수용액은 20~40중량%로 투입하여 제거할 수 있다. 상기 수산화 나트륨이 1.0 M 미만이거나 상기 HF 수용액이 20중량% 미만으로 첨가되면 실리카의 제거가 충분히 이루어지지 않아 바람직하지 않으며, 상기 수산화 나트륨이 5.0 M 을 초과하거나 상기 HF 수용액이 40중량%를 초과하여 첨가되면 실리카 주형의 제거가 충분히 이루어졌음에도 수산화 나트륨 또는 HF 수용액의 양이 지나치게 많이 소모되어 비효율적이므로 바람직하지 않다.
- [0072] 상기 2)단계의 막대형 메조 다공성 탄소 구조체의 형성시 탄소 전구체로 사용되는 페놀 및 파라포름알데히드의 혼합물은 페놀에 대하여 파라포름알데히드가 $0.5 \sim 2.0$ 몰비로 혼합될 수 있다. 상기 페놀과 파라포름알데히드가 상기 몰비로 혼합되는 경우 본 발명에 따른 막대형 메조 다공성 탄소 구조체가 상기 실리카 주형의 원통형 채널에서 우수한 탄소 구조체로 형성될 수 있어 바람직하다.
- [0073] 결국, 상기 메조 다공성 탄소 구조체의 제조방법에 의해 제조된 메조 다공성 탄소 구조체를 리튬이차전지의 음극활물질로 활용하여 리튬이차전지를 제조하게 되면 고표면적, 큰 세공 부피 및 큰 세공 크기를 가지게 되어 용량이 향상되며, 충방전 효율이 우수한 리튬이차전지의 제공이 가능하다.
- [0074] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 리튬이차전지용 음극활물질은 본 발명에 따른 상기 메조 다공성 탄소 구조체를 포함할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 리튬이차전지는 본 발명에 따른 메조 다공성 탄소 구조체를 포함하는 음극활물질을 포함할 수 있다. 상기 리튬이차전지는 당업계에 적용되는 공지의 제조방법에 의해 제조된 모든 리튬이차전지를 포함할 수 있다.
- [0076] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에

서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1

규칙 메조 다공성 탄소 구조체(ordered mesoporous carbon)는 주형구조(template)로서 실리카를 주성분으로 하는 SBA-15를 사용하고 탄소 전구체(carbon precursor)로서 페놀/파라포름알데히드(phenol/paraformaldehyde) 수지를 사용하여 나노캐스팅 방법(nanocasting method)에 의해 합성하였다. 기존의 규칙 메조 다공성 실리카체(ordered mesoporous silica)로서 막대 모형이며, 열수 상태 아래서 염산의 농도 조절에 의해 준비된 다른 길이의 막대형 SBA-15가 템플레이트로서 사용되었다.

이때 염산의 농도 조절은 본 실시예에 의해 수득되는 최종 다공성 탄소 구조체의 길이를 결정하며, 본 실시예 1에서는 최종 다공성 탄소 구조체의 길이가 0.4~1.0 μm 가 되도록 조절하여 투입하였다.

본 실시예에 따른 다공성 탄소 구조체의 전형적인 제조공정은 도 1에 의해 나타냈다.

도 1에 의하면 탄소 전구체의 배양, 중합, 탄화 및 주형 템플레이트로 사용된 SBA-15의 제거 과정을 포함한다.

구체적으로는, 템플레이트로 사용된 실리카 주형으로서, 진공상태 아래에서 12시간 동안 100℃로 가열된 SBA-15 1.0g에 페놀 0.375g이 투입되었다.

페놀과 SBA-15의 혼합물은 페놀/파라포름알데히드 수지와 SBA-15 혼합물을 생산하기 위해 24시간 동안 130℃의 진공상태 아래에서 파라포름알데히드 0.238g과 함께 반응시켰다.

이러한 혼합물은 분당 1℃의 속도로 160℃까지 가열한 후, 이를 질소 분위기 하에서 5시간 동안 유지하였다. 그 후 온도를 다시 분당 5℃의 속도로 950℃까지 상승시켰고, 그 후 SBA-15 구조의 메조세공 안에서 크로스 링크(cross-linked)된 페놀수지를 탄화시키기 위해 7시간 동안 이를 유지하였다. 이러한 탄화 후 SBA-15 주형은 NaOH 3.0 M을 사용하여 제거하였다. 그리고 이를 실리카가 완전히 제거된 순수한 다공성 탄소 구조체를 얻기 위해 에탄올과 물을 1:1의 부피비로 혼합한 수용액으로 세척하여 최종 다공성 탄소 구조체를 수득하였다. 이렇게 제조된 본 실시예 1에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 실시예 1 내지 실시예 3 중 가장 짧은 길이를 가지며, 이를 OMC-3(ordered mesoporous carbons)라 명명하였다. 그리고 이를 리튬이차전지용 음극활물질로 하여 리튬이차전지를 제조하였다.

실시예 2

상기 실시예 1에서 최종 수득되는 메조 다공성 탄소 구조체의 길이가 0.8~1.6 μm 가 되도록 염산의 농도를 조절하여 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 최종 메조다공성 탄소 구조체를 수득하였다. 이렇게 제조된 본 실시예 2에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 실시예 1 내지 실시예 3 중 중간 길이를 가지며, 이를 OMC-2(ordered mesoporous carbons-2)라 명명하였다. 그리고 이를 리튬이차전지용 음극활물질로 하여 리튬이차전지를 제조하였다.

실시예 3

상기 실시예 1에서 최종 수득되는 최종 다공성 탄소 구조체의 길이가 1.6~3.4 μm 가 되도록 염산의 농도를 조절하여 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 최종 메조 다공성 탄소 구조체를 수득하였다. 이렇게 제조된 본 실시예 3에 따른 메조 다공성 탄소 구조체는 실시예 1 내지 실시예 3 중 가장 긴 길이를 가지며, 이를 OMC-1(ordered mesoporous carbons-3)이라 명명하였다. 그리고 이를 리튬이차전지용 음극활물질로 하여 리튬이차전지를 제조하였다.

비교예

상기 실시예 1에서 메조 다공성 탄소 구조체 대신에 흑연을 리튬이차전지용 음극활물질로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0092] 실험예

[0093] <실험예 1: 실시예들의 표면 관찰 실험>

[0094] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 경우를 가지고 메조 다공성 탄소 구조체의 표면 형태와 구조를 주사전자 현미경(SEM, scanning electron microscopy) 및 투과전자 현미경(TEM, transmission electron microscopy) 사진에 의해 관찰하였다.

[0095] 이때 SEM 이미지는 10Kv의 전압을 가하여 작동된 히타치 S-4700

[0096] 마이크로스코프를 사용하여 획득하였다. 또한 TEM 분석은 120kV에서 작동하는 EM 912 오메가 transmission electron microscope에 의해 수행되었다. 또한 질소 흡착 등온선은 77 K의 KICT SPA-3000 Gas Adsorption Analyzer를 통하여 측정되었다.

[0097] 측정 전, 각각의 샘플은 12시간 동안 20 μ Torr, 150 $^{\circ}$ C 조건에서 기체를 제거하였다.

[0098] BET(The Brumauer-Emmett-Teller) 방법은 표면적(S_{BET})을 측정하는데 사용되었다. 전체 세공 부피(total pore volume, V_{total})는 탄소 기공의 메조포어 부피(V_{MESO})와 마이크로 부피(V_{MICRO})가 HK(the Horvath-Kawazoe) 방법을 사용하여 흡착 등온선을 분석한 것으로부터 계산되는 동안, 0.99의 상대적인 압력에서 흡착된 가스의 양으로 결정되었다. 세공 크기 분포(PSD, The pore size distribution)은 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법을 사용하여 흡착 분포의 분석으로부터 도출하였다. 이의 결과는 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	세공크기 (nm)
실시예 3 (OMC-1)	691	0.36	0.66	1.02	2.8
실시예 2 (OMC-2)	1022	0.46	0.88	1.34	3.3
실시예 1 (OMC-3)	1220	0.45	1.14	1.59	3.6

[0099]

[0100] 또한 하기 도 1은 SEM 이미지 및 TEM 이미지를 보여주는 사진이다. 하기 도 1에서 a는 실시예 3, c는 실시예 2, e는 실시예 1에 의해 합성된 메조 다공성 탄소 구조체의 대표적인 SEM 이미지를 보여주는 것이다. 각각의 메조 다공성 탄소 구조체는 대응하는 SBA-15 인 실리카 주형의 전환된 형태를 보유하였다. 상기 도 1 (a)에서 보는 바와 같이 실시예 3의 경우는 길이가 대략 1.8 μ m이며, 직경은 0.3 μ m에 달하는 메조 다공성 탄소 구조체를 보여주고 있다. 또한 도 1 (c)는 실시예 2의 경우로서 그 길이가 1.0 μ m이며, 직경이 0.6 μ m인 실시예 2의 SEM 이미지를 보여주는 사진이다. 또한 도 1 (e)는 실시예 1의 경우로서, 그 길이가 실시예 2 및 실시예 3의 경우보다 더욱 수축하여 거의 구 모양을 이룰 정도가 되었으며, 직경은 600nm 정도인 실시예 1의 SEM 이미지 사진이다. 각각의 경우들은 염산의 농도 변화에 의해 조절된 막대 모양의 SBA-15 실리카 주형의 사이즈에 영향을 받는다. 도 1 (b)는 실시예 3, (d)는 실시예 2, (f)는 실시예 1에 있어서, 각각의 메조세공 구조에 관한 HR-TEM 이미지를 보여주는 것이다.

[0101] 한편 도 2(a)는 각 실시예들의 스몰앵글 x-선스펙트럼 (small angle x-ray : SAX) 패턴을 나타낸 것이며, 각각의 피크는 대칭인 6각형의 구조가 반영된 100, 110 및 200과 연관되어 있다. 도 1의 (a), (b), (c)를 통해 실시예 3, 실시예 2 및 실시예 1에 대하여 $2\theta=1.22$, 1.11 및 1.08을 보이는 로우 앵글 디플렉션 피크(The low angle diffraction peak)는 각각의 합성된 메조 다공성 탄소 구조체의 메조세공 구조가 탄화 및 실리카의 제거 후에도 여전히 보유된다는 것을 확인시켜 준다. 또한 실시예 1과 같이 다공성 탄소 구조체의 길이가 감소하면서 (100)으로 피크의 위치가 이동함은 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이 포어 크기(PSD)의 증가와도 상호 관련된

다고 할 수 있다. 그러나 XRD 시그널의 크기가 두드러지게 나타나지 않는 것을 보면 탄소 구조체의 메조세공의 구조가 일부 와해된 것을 알 수 있다.

[0102] 한편 각각의 다공성 탄소 구조체의 표면적과 세공 구조는 질소 흡착 분석기에 의해 분석되었다. 이러한 질소 흡-탈착 등온선과 BJH 탈착 포어 사이즈 분배는 도 3b에 나타났다. 각각의 다공성 탄소 구조체가 H4 타입 히스테레시스 루프와 함께 타입 IV를 나타냄은 전형적으로 메조포러스 물질에 의해 보여졌다는 것을 도 3b에서 명백하게 보여줄 수 있다. 타입-IV 등온선은 메조포러스 물질의 특성이다. 그리고 히스테레시스는 세공 안에서 질소의 모세 응축 때문이다. 타입 H4의 히스테레시스 루프(loop)는 모든 다공성 탄소체의 HR-TEM 이미지에 의해 관찰된 좁고 긴 포어들을 가리킨다. 또한 BET 표면적, 세공 부피 및 각각의 다공성 탄소 구조체의 세공 크기(Pore size, PSD)는 상기 표 1에 요약되어 있다. 이때 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3은 각각 1220, 1022 및 691($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)인 표면적을 보여준다. 또한 가장 길이가 짧은 실시예 1의 경우가 가장 넓은 표면적(S_{BET} , 1220 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), 전체 세공 부피(V_{total} , 1.59 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) 및 세공 크기(3.6nm)를 가지고 있는 것으로 보아 다공성 탄소 구조체의 길이가 짧아질수록 표면적만큼 세공 부피 및 세공 크기가 증가하는 것이 발견되었다. 이것은 도 3a의 SAX 패턴과 함께 도 2의 SEM 및 TEM 이미지로부터 관측된 결과와도 일치한다. 이렇게 보다 넓은 표면적과 세공 부피는 리튬이온의 저장 용량이 향상된 실시예 1의 세공이 가능성이 기대되었다. 한편, 짧은 채널 길이와 큰 세공 크기에 따른 독특한 나노구조는 실시예 1의 메조포어 및 마이크로포어 구조안에서 향상된 저장용량과 함께 리튬이온과 전해질 이온의 이동을 용이하게 할 수 있다.

[0103] <실험예 2: 충방전 효율 및 리튬이온 저장 용량의 비교>

[0104] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예를 가지고 그들의 충방전 효율 및 용량을 다각적으로 비교 분석하는 실험을 진행하였다.

[0105] 도 4는 0.01V에서 3.0V까지 전위창과 함께 100 mAg^{-1} 의 일관된 흐름으로 실시하여 준비된 각 실시예들의 갈바노스태틱(galvanostatic) 충방전 곡선을 나타낸다. 이를 통해 실시예들의 첫번째 충전 용량이 매우 높다는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 각각의 방전용량은 각각 1012, 815, 526 mAhg^{-1} 로 나타났다. 그러나 전환할 수 없는 용량 손실은 각각 58, 59, 63%인 것으로 나타났다. 이것은 증가된 SEI(Solid electrolyte interface) 층에 의해 일어나는 것으로 판단된다. 첫번째 사이클에서 각각의 쿨롬(coulombic) 효율은 42.4(실시예 1), 41.1(실시예 2), 37.5(실시예 3)인 반면에 두번째 사이클에서는 각각 90.4(실시예 1), 89.9(실시예 2), 90.8(실시예 3)으로 증가하였으며, 10번째 사이클부터는 95%, 30번째 사이클부터는 98%로 그 효율성이 증가되었다.

[0106] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예와 비교한 도 5의 경우에는 비교예의 경우보다 실시예들의 경우가 각각의 전압에서 용량이 더욱 증가하는 경향을 보임을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 본 발명에 따른 막대형 메조다공성 탄소 구조체를 리튬이차전지의 음극활물질로 활용하는 경우가 일반 탄소재료(예: 흑연-비교예)를 리튬이차전지의 음극활물질한 경우에 비해 리튬이온의 저장 용량이 더욱 증가하게 되는 것임을 확인할 수 있었다.

[0107] 또한 하기 도 6에서는 비교예의 경우보다 본 발명의 실시예에 따른 경우들이 사이클 횟수가 증가하여도 높은 용량 및 효율성을 달성하는 것임을 확인할 수 있었다. 특히 도 6에서는 본 발명의 실시예 1의 경우 100%에 가까운 효율을 보이는 것임을 확인할 수 있어 그 용량 및 효율이 우수한 리튬이차전지용 음극활물질의 소재임을 확인할 수 있었다.

[0108] 또한 도 7에서는 100 mAhg^{-1} 에서 1000 mAhg^{-1} 까지 증가시켰다가 다시 100 mAhg^{-1} 으로 돌아 갔을 때 그 용량을 다시 회복하는 능력을 확인한 결과를 나타낸 그래프이다. 이를 살펴보면, 본 발명의 실시예들도 비교예와 비교하여 최초 100 mAhg^{-1} 일때의 용량에서 큰 손실 없이 회복함을 확인할 수 있으며, 특히 실시예 1의 경우는 비교예의 경우보다 역시 월등히 우수한 용량을 보이는 것을 확인할 수 있어 리튬이온 저장 능력이 우수하여 보다 향상된 리튬이차전지용 음극활물질의 소재로 활용될 수 있음을 보여주었다.

[0109] 또한 도 8은 본 발명에 따른 실시예들의 Nyquist plots을 보여주는 그래프이다. 또한 하기 표 2는 각각의 접촉 저항값과 관련된 측정치들을 정리한 것이며, 구체적으로는 R_{SEI} 는 SEI 저항을 뜻하며, R_{ct} 는 충전 이동 저항을 뜻하고, ZW는 워버그 임피던스(Warburg impedance)를 뜻한다. 하기 표 2를 살펴보면 각각의 저항 값들 중 실시예 1의 경우가 모든 저항값에서 가장 낮은 저항 값을 보여 전류, 리튬이온 및 전해질이온의 이동을 원활하고 빠르

게 수행할 수 있어 우수한 리튬이차전지용 음극활물질의 소재임이 확인되었다. 이렇게 본 발명의 실시예 1이 가장 낮은 저항값을 보이는 주요한 이유는 실시예 1의 세공 각각의 크기 평균이 3.6nm로서 크며, 또한 큰 세공 부피 및 표면적에 따른 결과라고 할 것이다.

표 2

Sample	R_{SEI}/Ohm	R_{ct}/Ohm	Z_w/Ohm
실시예 3 (OMC-1)	44.73	39.65	65.76
실시예 2 (OMC-2)	25.63	25.01	43.17
실시예 1 (OMC-3)	19.62	15.78	13.44

[0110]

[0111]

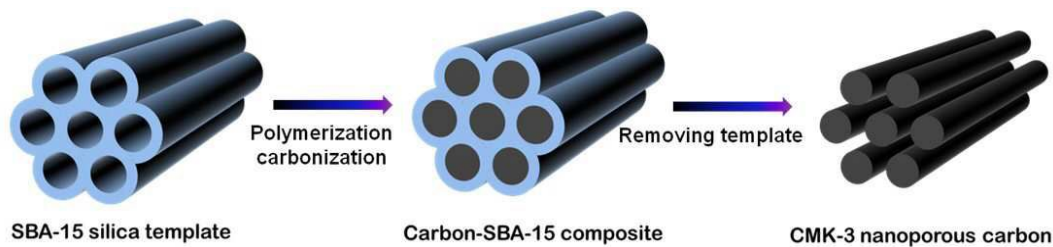
상기 실험예의 결과들로 보아, 본 발명에 따른 실시예들이 비교예의 경우보다 우수한 리튬이차전지용 음극활물질의 소재임이 확인되었으며, 구체적으로는 리튬이온의 저장 용량 및 사이클 수행 효율 및 속도용량이 보다 우수한 것임을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명의 실시예들 중에서도 실시예 1의 경우는 다공성 탄소 구조체의 길이가 가장 짧으면서도 넓은 비표면적, 넓은 세공 부피 등으로 인해 가장 우수한 메조 다공성 탄소 구조체임을 확인할 수 있었다. 그리하여 이러한 실시예들을 리튬이차전지용 음극활물질의 소재로 활용하여 리튬이차 전지를 제조하는 경우 리튬이온의 저장능력이 우수하며, 충방전 효율이 우수하고, 용량 유지 능력이 뛰어난 리튬이차전지의 제조가 가능함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0112]

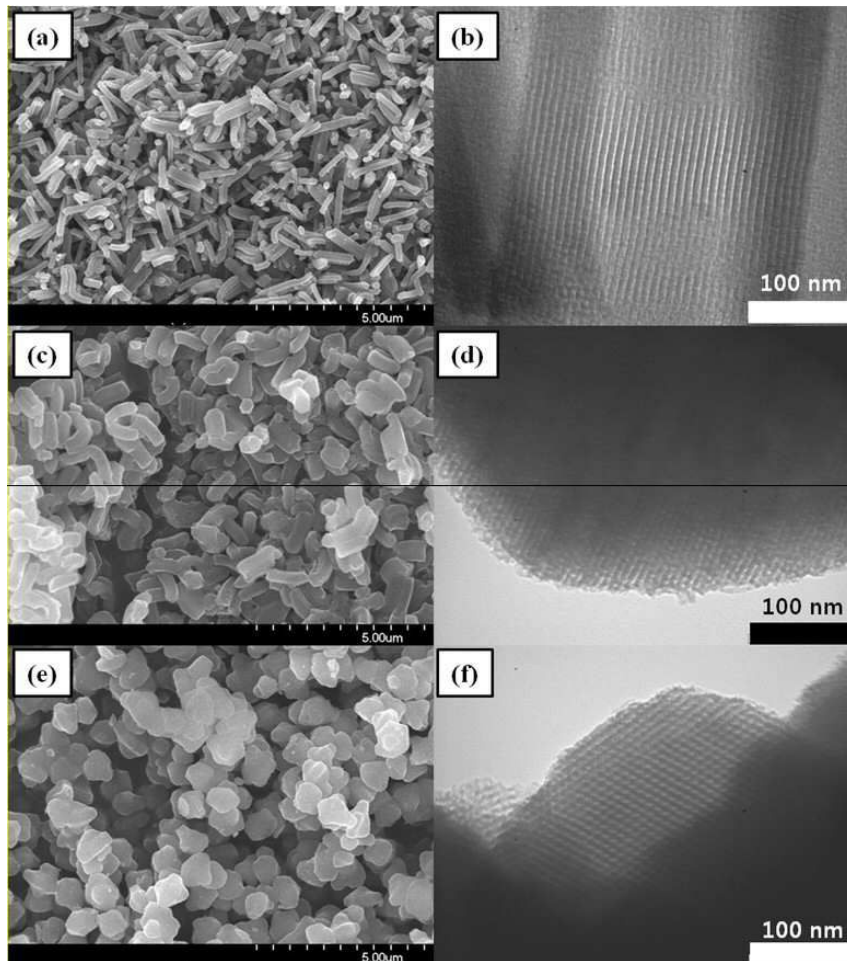
상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 첨부된 특허 청구 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

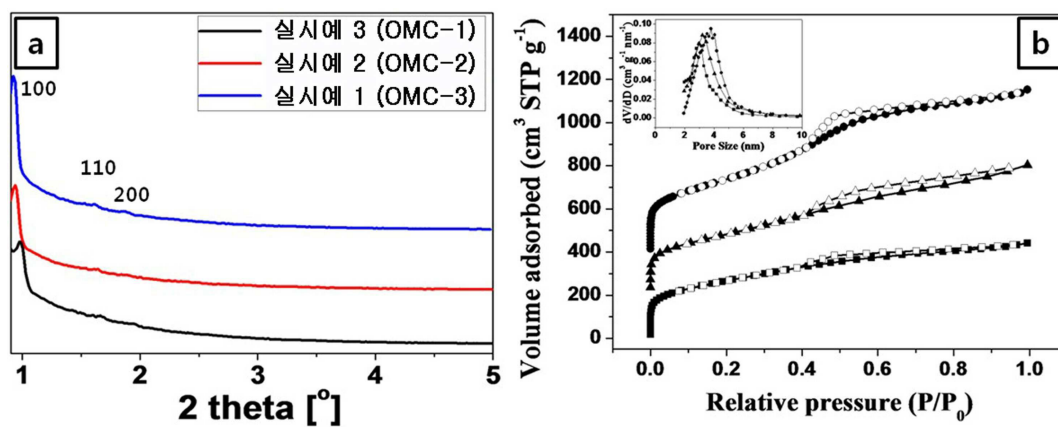
도면1



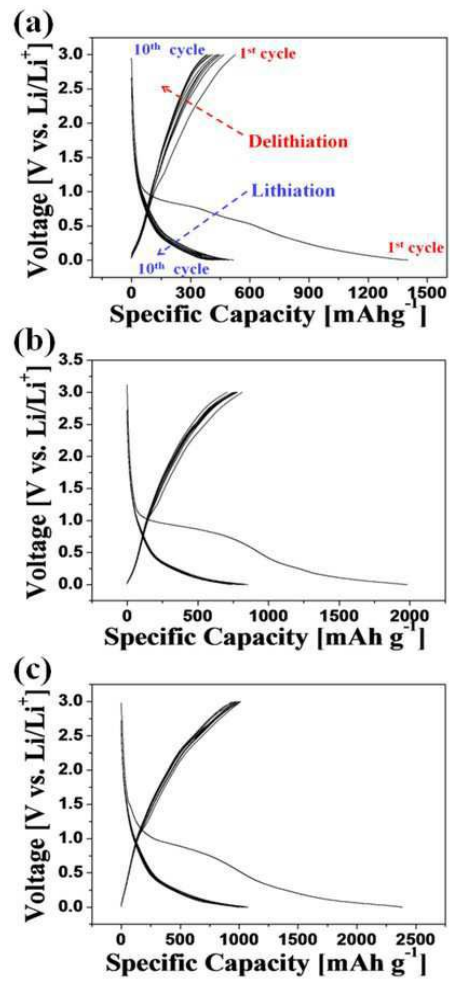
도면2



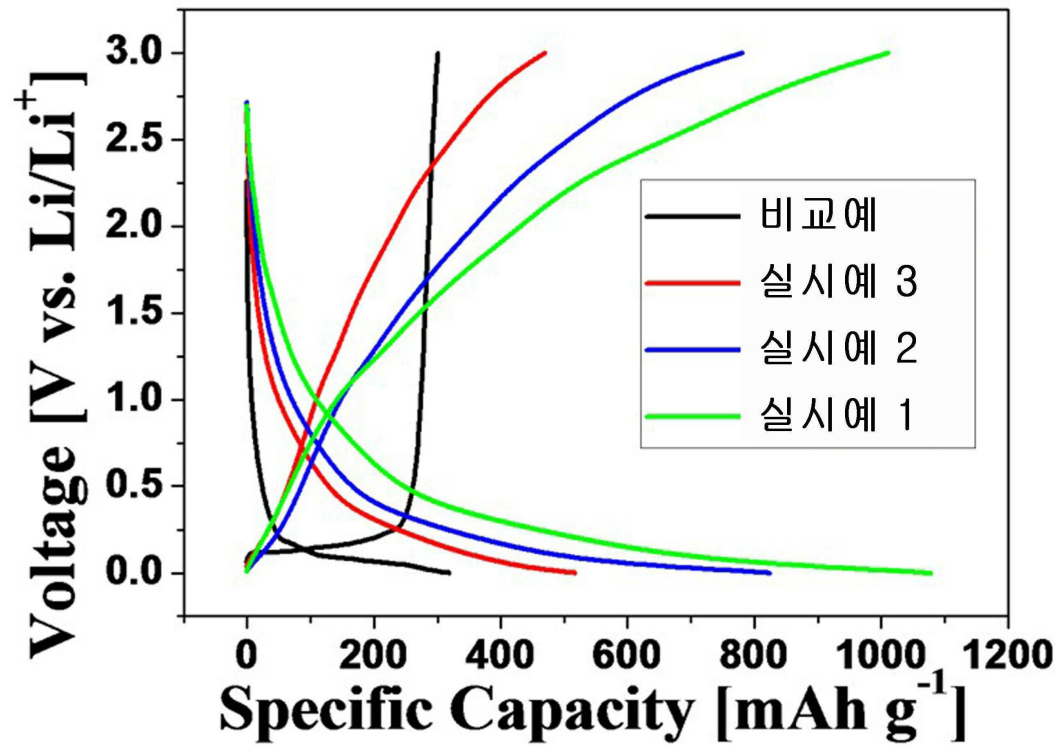
도면3



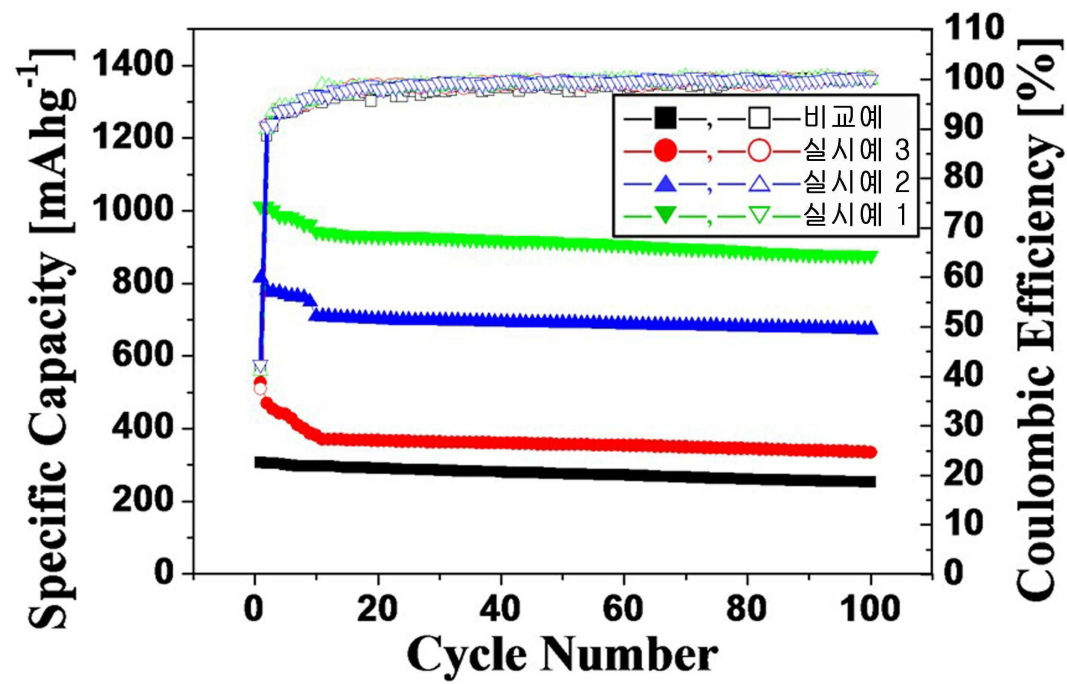
도면4



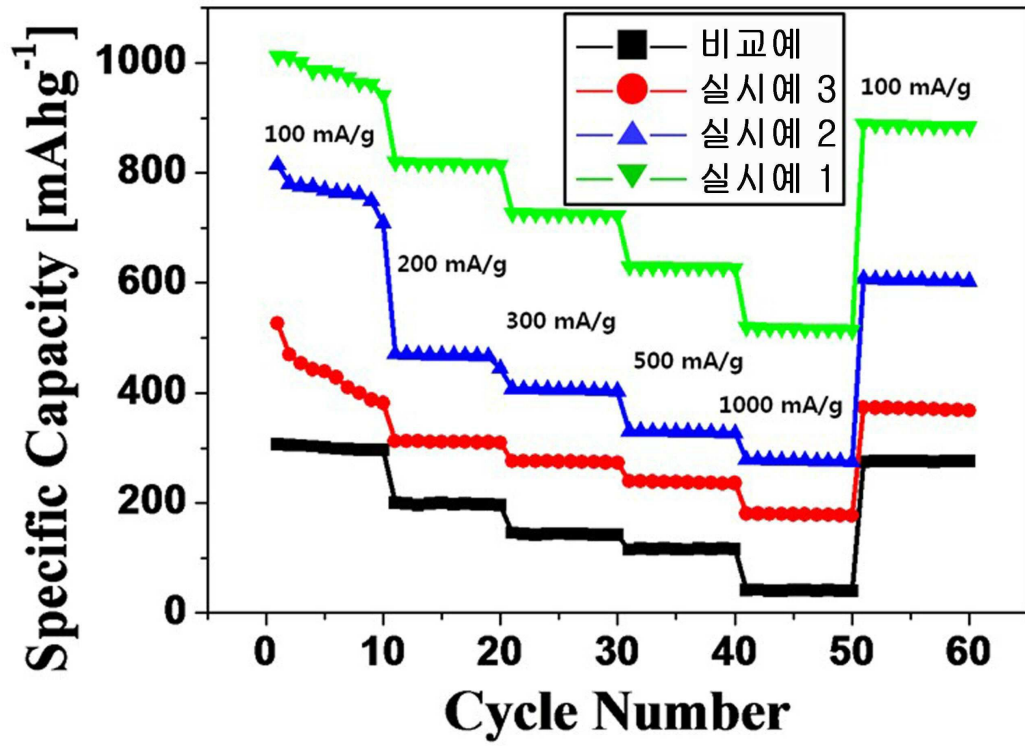
도면5



도면6



도면7



도면8

