



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월20일
(11) 등록번호 10-0814817
(24) 등록일자 2008년03월12일

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01) H01M 10/04 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0005625

(22) 출원일자 2007년01월18일

심사청구일자 2007년01월18일

(56) 선행기술조사문헌

JP05109408 A

KR100481661 B1

KR1020050084413 A

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

문희성

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

김재명

경기도 수원시 장안구 울전동 삼성아파트 203동 302호

김윤진

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 퇴-손종태

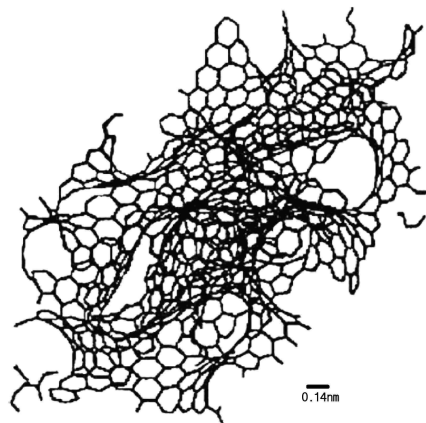
(54) 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 리튬 전지, 연료전지, 및 수소 저장체

(57) 요약

본 발명은 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 리튬 전지, 연료 전지, 및 수소 저장체에 관한 것으로서, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 카바이드 전구체를 할로겐족 원소 함유 기체와 열화학 반응시켜서 상기 카바이드 전구체 내의 탄소를 제외한 나머지 원소를 추출함으로써 제조된 것으로서, 라만 피크 분석시 1350cm^{-1} 에서의 강도(G 밴드의 강도; I_G)에 대한 1590cm^{-1} 에서의 강도(D밴드의 강도; I_D)의 비율(I_G/I_D)이 0.3 내지 5의 범위에 있는 것이다.

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 나노 크기의 공극을 가짐으로써 반응물의 공급 및 부산물의 배출이 원활하게 이루어지며, 넓은 표면적을 가짐으로써, 리튬 전지의 음극 활물질, 연료 전지의 촉매 담체, 및 수소 저장체로 이용 가능하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 전해질을 포함하며,

상기 음극 활물질은 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하고,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 라만 피크 분석시 1350cm^{-1} 에서의 강도(G 밴드의 강도; I_G)에 대한 1590cm^{-1} 에서의 강도(D밴드의 강도; I_D)의 비율(I_G/I_D)이 0.3 내지 5의 범위에 있는 것인 리튬 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 카바이드 전구체를 할로젠족 원소 함유 기체와 350 내지 1200°C 의 온도로 열화학 반응시켜서 상기 카바이드 전구체 내의 탄소를 제외한 나머지 원소를 추출함으로써 제조된 것인 리튬 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 열화학 반응 온도는 500 내지 1100°C 인 것인 리튬 전지.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 카바이드 전구체는 탄소와 주기율표 3족 원소, 4족 원소, 5족 원소, 6족 원소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소와의 화합물인 것인 리튬 전지.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 카바이드 전구체는 SiC_4 , B_4C , TiC , ZrC_x , Al_4C_3 , CaC_2 , $\text{Ti}_x\text{Ta}_y\text{C}$, $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{C}$, TiN_xC_y , ZrN_xC_y , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지(x와 y는 화학양론비에 따라 정해짐).

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 할로젠족 원소 함유 기체는 Cl_2 , TiCl_4 , F_2 , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 1000 내지 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인 리튬 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 1200 내지 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인 리튬 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 X선 회절 분석시 $2\theta=25^\circ$ 에서 그래파이트(002, graphite peak) 면의 피크가 나타나는 것인 리튬 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 투과 전자 현미경 분석시 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴(halo-pattern)을 나타내는 것인 리튬 전지.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지 중 어느 하나인 것인 리튬 전지.

청구항 12

서로 대향하여 위치하는 애노드 전극, 캐소드 전극, 및 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하며,

상기 애노드 전극 또는 캐소드 전극 중 적어도 하나의 전극은 촉매 및 상기 촉매를 담지하는 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하고,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 라만 피크 분석시 1350cm^{-1} 에서의 강도(G 밴드의 강도; I_G)에 대한 1590cm^{-1} 에서의 강도(D밴드의 강도; I_D)의 비율(I_G/I_D)이 0.3 내지 5의 범위에 있는 것인 연료 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 카바이드 전구체를 할로젠족 원소 함유 기체와 350 내지 1200°C 의 온도로 열화학 반응시켜서 상기 카바이드 전구체 내의 탄소를 제외한 나머지 원소를 추출함으로써 제조된 것인 연료 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 열화학 반응 온도는 500 내지 1100°C 인 것인 연료 전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 카바이드 전구체는 탄소와 주기율표 3족 원소, 4족 원소, 5족 원소, 6족 원소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소와의 화합물인 것인 연료 전지.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 카바이드 전구체는 SiC_4 , B_4C , TiC , ZrC_x , Al_4C_3 , CaC_2 , $\text{Ti}_x\text{Ta}_y\text{C}$, $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{C}$, TiN_xC_y , ZrN_xC_y , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 연료 전지(x와 y는 화학양론비에 따라 정해짐).

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 할로젠족 원소 함유 기체는 Cl_2 , TiCl_4 , F_2 , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 연료

전지.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 1000 내지 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인 연료 전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 1200 내지 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인 연료 전지.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 X선 회절 분석시 $2\theta=25^\circ$ 에서 그래파이트(002, graphite peak) 면의 피크가 나타나는 것인 연료 전지.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 투과 전자 현미경 분석시 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴(halo-pattern)을 나타내는 것인 연료 전지.

청구항 22

제12항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연료 전지는 고분자 전해질형 연료 전지, 직접 산화형 연료 전지, 용융탄산염 연료 전지, 고체산화물 연료 전지, 또는 인산형 연료 전지 중 어느 하나인 것인 연료 전지.

청구항 23

카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하며,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 라만 피크 분석시 1350cm^{-1} 에서의 강도(G 밴드의 강도; I_G)에 대한 1590cm^{-1} 에서의 강도(D밴드의 강도; I_D)의 비율(I_G/I_D)이 0.3 내지 5의 범위에 있는 것인 수소 저장체.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 카바이드 전구체를 할로젠족 원소 함유 기체와 300 내지 1200°C 의 온도로 열화학 반응시켜서 상기 카바이드 전구체 내의 탄소를 제외한 나머지 원소를 추출함으로써 제조된 것인 수소 저장체.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 열화학 반응 온도는 500 내지 1100°C 인 것인 수소 저장체.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 카바이드 전구체는 탄소와 주기율표 3족 원소, 4족 원소, 5족 원소, 6족 원소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소와의 화합물인 것인 수소 저장체.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 카바이드 전구체는 SiC_4 , B_4C , TiC , ZrC_x , Al_4C_3 , CaC_2 , Ti_xTa_yC , Mo_xW_yC , TiN_xC_y , ZrN_xC_y , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 수소 저장체(x와 y는 화학양론비에 따라 정해짐).

청구항 28

제24항에 있어서,

상기 할로겐족 원소 함유 기체는 Cl_2 , $TiCl_4$, F_2 , 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 수소 저장체.

청구항 29

제23항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 1000 내지 $1500\frac{m^2}{g}$ 인 것인 수소 저장체.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 1200 내지 $1500\frac{m^2}{g}$ 인 것인 수소 저장체.

청구항 31

제23항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 X선 회절 분석시 $2\theta=25^\circ$ 에서 그래파이트(002, graphite peak) 면의 피크가 나타나는 것인 수소 저장체.

청구항 32

제23항에 있어서,

상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 투과 전자 현미경 분석시 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴(halo-pattern)을 나타내는 것인 수소 저장체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<8> [산업상 용도]

<9> 본 발명은 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 리튬 전지, 연료 전지, 및 수소 저장체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반응물의 공급 및 부산물의 배출이 원활하게 이루어지며, 반응 표면적이 넓은 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 리튬 전지, 연료 전지, 및 수소 저장체에 관한 것이다.

<10> [종래 기술]

<11> 탄소 재료는 그 결정성에 따라 비정질 탄소 또는 결정질 탄소를 분류된다. 상기 비정질 탄소로는 흑연화도가 낮거나 X-선 회절에서 거의 회절선이 나타나지 않는 탄소 물질로서, 석탄계 핏치 또는 석유계 핏치를 소성하여 얻는 이흑연화성 탄소(soft carbon), 페놀 수지 등의 고분자 수지를 소성하여 얻는 난흑연화성 탄소(hard carbon) 등이 있다.

<12> 또한 상기 결정질 탄소로는 천연 흑연 또는 인조 흑연이 있다.

<13> 이러한 탄소 재료는 전도성이 우수하여 전지의 도전체로 널리 사용되고 있으며, 최근 활발히 연구되고 있는 연료 전지의 촉매 담지체로도 유용하게 사용되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<14> 본 발명의 목적은 나노 크기의 공극을 가짐으로써 반응물의 공급 및 부산물의 배출이 원활하게 이루어지며, 넓은 표면적을 갖는 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 리튬 전지, 연료 전지, 및 수소 저장체를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 탄소, 및 나노 크기의 공극을 포함하고, 라만 피크 분석시 1350cm^{-1} 에서의 강도(G 밴드의 강도; I_G)에 대한 1590cm^{-1} 에서의 강도(D밴드의 강도; I_D)의 비율(I_G/I_D)이 0.3 내지 5의 범위에 있는 것인 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 리튬 전지, 연료 전지, 및 수소 저장체를 제공한다.

<16> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하다.

<17> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 X선 회절 분석시 $2\theta=25^\circ$ 에서 그래파이트(002, graphite peak) 면의 약 피크가 나타나는 것이 바람직하다.

<18> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 투과 전자 현미경 분석시 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴(halo-pattern)을 나타내는 것이 바람직하다.

<19> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<20> 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 전해질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 것인 리튬 전지를 제공한다.

<21> 또한, 본 발명은 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극, 캐소드 전극, 및 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하며, 상기 애노드 전극 또는 캐소드 전극 중 적어도 하나의 전극은 촉매 및 상기 촉매를 담지하는 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 것인 연료 전지를 제공한다.

<22> 본 발명은 또한, 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 수소 저장체를 제공한다.

<23> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체를 라만 피크 분석하는 경우, 1350cm^{-1} 에서의 강도(G 밴드의 강도; I_G)에 대한 1590cm^{-1} 에서의 강도(D밴드의 강도; I_D)의 비율(I_G/I_D)이 0.3 내지 5의 범위에 있는 것이 바람직하다.

<24> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 BET법으로 측정된 비표면적은 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하고, 1200 내지 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

<25> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 X선 회절 분석시 $2\theta=25^\circ$ 에서 그래파이트(002, graphite peak) 면의 약 피크가 나타나는 것이 바람직하다.

<26> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 투과 전자 현미경 분석시 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴(halo-pattern)을 나타내는 것이 바람직하다.

<27> 일반적으로, 라만 피크 분석 결과, X선 회절 분석 결과 및 투과 전자 현미경 분석 결과는 결정화도에 대한 척도로서 자주 사용되는데, 본 발명에 따른 카바이드 유도 탄소 구조체는 상술한 바와 같은 분석 결과를 가짐으로써, 그 구조가 단범위(short range order)에서 결정화도를 갖는 비정질 탄소에 근접한 구조적 특성을 갖게 된다. 이와 같이, 단범위에서 결정화도를 갖는 비정질 탄소의 경우, 구부러진 그래파이트 시트 및 비6원환(non-6-membered ring) 구조의 개공(open pore)이 혼재된 구조를 갖는다.

<28> 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 카바이드 유도 탄소 구조체의 나노 구조를 모식적으로 나타내었다. 도 1을 참고하면, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 구부러진 그래파이트 시트, 및 비6원환(non-6-membered ring) 구조의 개공(open pore)이 혼재된 구조를 가짐을 알 수 있다.

- <29> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체가 단범위에서 결정화도를 갖는 비정질 탄소로서, 구부러진 그래파이트 시트, 및 비6원환(non-6-membered ring) 구조의 개공(open pore)이 혼재된 구조를 가지고, BET법으로 측정된 비표적이 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 경우, 고용량 에너지 저장원으로서 사용이 가능하다.
- <30> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 카바이드 전구체를 할로젠족 원소 함유 기체로 열화학 처리하여 제조할 수 있다.
- <31> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체를 제조하는 방법은 대한민국 특허 공보 특2001-0013225호에 자세하게 기재되어 있는바, 여기서는 상기 카바이드 유도 탄소 구조체의 자세한 제조 방법은 생략하기로 한다.
- <32> 상기 카바이드 전구체는 주기율표 3 내지 6족의 원소 중에서 선택되는 원소의 카바이드 전구체를 사용하는 것이 바람직하고, SiC, B₄C, TiC, ZrC_x, Al₄C₃, CaC₂, Ti_xTa_yC, Mo_xW_yC, TiN_xC_y, ZrN_xC_y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 x와 y는 화학양론비에 의하여 정하여 지는 것이 바람직하다.
- <33> 상기 카바이드 전구체를 할로젠족 원소 함유 기체로 열화학 처리하면, 상기 카바이드 전구체 입자 내의 탄소를 제외한 원소가 제거되면서 나노 공극이 형성된다. 그 결과, 나노 크기의 공극을 가지는 카바이드 유도 탄소 구조체를 얻을 수 있다.
- <34> 특히, 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 카바이드 유도 탄소 구조체를 제조하기 위해서는, 상기 할로젠족 원소 함유 기체는 Cl₂, TiCl₄ 또는 F₂ 기체인 것이 바람직하고, 상기 열역학적 처리는 350 내지 1200℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하고, 500 내지 1100℃의 온도에서 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.
- <35> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 상기와 같은 나노 크기의 공극을 가짐으로써 반응물의 공급 및 부산물의 배출이 원활하게 이루어지며, 넓은 표면적을 갖는다. 따라서, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 다양한 분야에서 에너지 저장체로서 이용이 가능하다. 상기 에너지 저장체로는, 예를 들어, 일차 전지, 이차 전지, 리튬 전지 등의 음극, 연료 전지 촉매의 담체, 또는 수소 저장체 등 다양한 분야에서 이용이 가능하다.
- <36> 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 전해질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 상기 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 것인 리튬 전지를 제공한다.
- <37> 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지에 모두 적용이 가능하다.
- <38> 또한, 본 발명은 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극, 캐소드 전극, 및 상기 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하며, 상기 애노드 전극 또는 캐소드 전극 중 적어도 어느 한 전극은 촉매 및 상기 촉매를 담지하는 상기 카바이드 유도 탄소 구조체를 포함하는 것인 연료 전지를 제공한다.
- <39> 상기 연료 전지는 고분자 전해질형 연료 전지, 직접 산화형 연료 전지, 용융탄산염 연료 전지, 고체산화물 연료 전지, 또는 인산형 연료 전지에 모두 적용이 가능하고, 바람직하게는 고분자 전해질형 연료 전지, 직접 산화형 연료 전지에 적용될 수 있다.
- <40> 또한, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 나노 크기의 공극이 일정하게 분포되어 있고 넓은 표면적을 가지고 있어, 확산에 의한 수소의 이동을 원활하게 하므로 수소 저장체로 이용하는 것도 가능하다.
- <41> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <42> <카바이드 유도 탄소 구조체의 제조>
- <43> (실시예 1)
- <44> 카바이드 전구체로서 평균 입경 0.7 μm 의 α -SiC 100g을 사용하고 그래파이트 반응챔버, 트랜스포머(transformer) 등으로 구성된 고온전기로를 이용하였다. 1000℃에서 분당 0.5 l의 Cl₂ 가스를 흘려 열화학 반응을 7시간 동안 유지하여 Si를 전구체로부터 추출함으로써 카바이드 유도 탄소 구조체 30g을 제조하였다.
- <45> (실시예 2)
- <46> 카바이드 전구체로서, 평균 입경이 3 μm 인 ZrC 100g를 사용하고 600℃에서 5시간 동안 열화학 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 카바이드 유도 탄소 구조체 13g을 제조하였다.

- <47> (실시예 3)
- <48> 카바이드 전구체로서, 평균 입경이 3 μ m인 Al₄C₃ 100g를 사용하고 700℃에서 5시간 동안 열화학 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 카바이드 유도 탄소 구조체 25g을 제조하였다.
- <49> (실시예 4)
- <50> 카바이드 전구체로서, 평균 입경이 0.8 μ m인 B₄C 100g를 사용하고 1000℃에서 3시간 동안 열화학 반응시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 카바이드 유도 탄소 구조체를 제조하였다.
- <51> (비교예 1)
- <52> 카바이드 전구체로서, 실시예 4와 동일한 출발물질인 B₄C를 사용하였으나, 합성온도를 1300℃, 반응시간을 12시간으로 하여 실시예 4에서와 마찬가지로의 방법으로 카바이드 유도 탄소 구조체 21g을 제조하였다.
- <53> (제조된 카바이드 유도 탄소 구조체의 물성 측정)
- <54> 상기 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 라만 피크 분석, X선 회절 분석, 및 투과 전자 현미경 분석을 수행하였으며, 그 결과 I_G/I_D 값이 약 0.5 내지 1이며, 2 θ = 25° 에서 그래파이트(002) 면의 약 피크가 나타나고, 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴(halo-pattern)을 나타내었다. 또한, 합성 후 비표면적은 1000 내지 1100 m²/g의 값을 나타내었다.
- <55> 도 2에는 상기 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체의 한 입자에 대한 라만 피크 분석 결과를 도시하였다(514.5nm, 2mW, 60sec(2회), 50 \times). 도 2를 참고하면, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 1350cm⁻¹에서의 무질서-유도된 D 밴드(disordered-induced D band)의 강도가 약 1.75이고, 1590cm⁻¹에서의 그래파이트 G 밴드(graphite G band)의 강도가 약 1.70으로서, 그 비율인 I_G/I_D 값이 약 0.97 정도임을 알 수 있다.
- <56> 또한, 도 3에는 상기 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체의 한 입자에 대한 X선 회절 분석 결과를 도시하였다. 도 4는 그래파이트 결정의 구조를 모식적으로 나타낸 도면이고, 도 5는 결정질 그래파이트의 X선 회절 분석 결과를 나타내는 도면이다.
- <57> 도 3을 참고하면, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 2 θ = 25° 에서 그래파이트(002) 면의 약 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 그래파이트(002) 면의 피크란, 도 4에 도시된 바와 같이, 그래파이트 결정의 구조를 육각 기둥 모양으로 가정한 경우, 육각 기둥의 상면에 평행한 방향으로 입사되는 X선 회절로 야기되는 피크를 의미하며, 도 5에 도시된 바와 같이, 일반적으로 결정질 그래파이트는 2 θ = 25° 의 위치에서 매우 강한 피크를 나타낸다. 그러나, 본 발명에 따른 카바이드 유도 탄소 구조체는 2 θ = 25° 의 위치에서 매우 약한 피크를 나타내며, 따라서 결정질 그래파이트와는 상이한 비정질의 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.
- <58> 또한, 도 6에는 상기 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체의 한 입자에 대한 투과 전자 현미경(TEM) 사진을 도시하였다. 도 6을 참고하면, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴(halo-pattern)을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 결정질 탄소의 경우 전자 회절 패턴이 복수 개의 점들이 산개한 형태를 갖지만, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 도 6에 도시된 바와 같이 전자 회절 패턴이 이러한 점 형상을 나타내지 않고, 완전한 원형으로서 비정질 탄소의 할로-패턴을 나타내며, 따라서 결정질 탄소와는 상이한 비정질 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.
- <59> 상기 실시예 2에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 라만 피크 분석, X선 회절 분석, 및 투과 전자 현미경 분석을 수행하였으며, 그 결과, I_G/I_D 값이 약 1 내지 1.3이며, 2 θ = 25° 에서 그래파이트(002) 면의 약 피크가 나타났고, 전자 회절 패턴이 비정질 탄소의 할로-패턴을 나타내었다. 또한 합성 후 비표면적은 1200m²/g의 값을 보였다.
- <60> 도 7에는 상기 실시예 2에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체의 한 입자에 대한 X선 회절 분석 결과를 도시하였다. 상기 도 7을 참고하면, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 2 θ = 25° 에서 그래파이트(002) 면의 약 피크가 나타나는 것을 알 수 있다.
- <61> 상기 실시예 3에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 라만 피크 분석, X선 회절 분석, 및 투과 전자 현미경 분석을 수행하였으며, 그 결과, I_G/I_D 값이 약 1 내지 3.2이며, 2 θ = 25° 에서 그래파이트(002) 면의 약

피크가 나타났고, 전자 회절 패턴이 비정질 할로-패턴을 나타내었다. 또한, 합성 후 비표면적은 1050 내지 1100m²/g의 값을 보였다.

<62> 상기 실시예 4에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 라만 피크 분석, X선 회절 분석, 및 투과 전자 현미경 분석을 수행하였으며, 그 결과, I_G/I_D 값이 약 0.4 내지 1이며, 2θ = 25° 에서 그래파이트(002) 면의 약 피크가 나타났고, 전자 회절 패턴이 비정질 할로-패턴을 나타내었다. 또한, 합성 후 비표면적은 1310m²/g의 값을 보였다.

<63> 상기 비교예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 라만 피크 분석 및 X선 회절 분석 결과, I_G/I_D 값이 약 6 내지 7이었으며, 2θ = 25° 에서 그래파이트(002) 면의 좁은 싱글 피크가 나타났다. 또한, 400m²/g 로 현저히 낮은 비표면적 값을 나타내었다.

<64> 하기 표 1에는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 대한 카바이드 유도 탄소 구조체의 주요 물성들을 요약 기재하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
카바이드 전구체	α-SiC	ZrC	Al ₄ C ₃	B ₄ C	B ₄ C
입자 크기 ¹⁾ (μm)	0.7	3	1 ~ 5	0.8	0.8
결정계 ¹⁾	6방정계	등축정계	삼방정계	삼방정계	삼방정계
주결합 ¹⁾	공유결합	이온결합	공유결합	공유결합	공유결합
합성온도 ²⁾ (°C)	1000	600	700	1000	1300
합성 시간 ²⁾ (시간)	7	5	5	3	12
개공직경(nm)	0.7	0.6 ~ 1.2	1.5	4.0	4.0
카바이드 유도 탄소 구조체의 비표면적(m ² /g)	1000~1100	1200	1050	1310	400
등온 질소 흡착 유형	I ³⁾	I ³⁾	I ³⁾	IV ⁴⁾	IV ⁴⁾
기공부피(cm ³ /cm ³)	0.58	0.64	0.86	0.75	0.54
할로겐화 이후 카바이드 유도 탄소 구조체 함량(질량%)	29.8	13	25	20.8	21
I _G /I _D 비율	0.5 ~ 1	1 ~ 1.3	1 ~ 3.2	0.4 ~ 1	6 ~ 7

<66> 1) 카바이드 전구체의 물성(카바이드 전구체의 입자 크기는 카바이드 유도 탄소 구조체의 제조 이후에도 변함 없음)

<67> 2) 카바이드 유도 탄소 구조체의 합성 조건

<68> 3) 흡착이 기체의 압력에 무관하게 발생하며, 흡착 세기가 크고, 특정한 흡착점에만 흡착이 발생하는 유형

<69> 4) 중개공에 모세관 응축 현상이 발생하는 경우로서, 상대압력에 관계없이 흡착곡선보다 탈착곡선이 위에 존재하는 유형

<70> (리튬 이차 전지의 제조 및 성능 측정)

<71> (실시예 5)

<72> 음극으로는 상기 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체와 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 96 : 4 의 중량비로 혼합하여 음극용 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 구리박(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후, 120 °C에서 12시간 이상 건조시킨 후, 압연(pressing)하여 45μm의 두께를 갖는 음극 극판을 제조하였다.

<73> 상기 음극을 작용극으로 하고 금속 리튬박을 대극으로 하여, 작용극과 대극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로서 디에틸 카보네이트(DEC)와 에틸렌 카보네이트(EC)의 혼합 용

매(DEC : EC = 1 : 1)에 LiPF_6 가 1(몰/L)의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하여 2016 코인타입(coin type)의 반쪽셀(half cell)을 제조하였다.

<74> (비교예 2)

<75> 카바이드 유도 탄소 구조체를 대신하여 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbeads: MCMB)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 반쪽셀을 제조하였다.

<76> 상기 실시예 5, 및 비교예 2에서 제조된 전지의 전기적 특성을 평가하였다. 상기 전지의 전기적 특성 평가는 100mA/g의 전류밀도로 충방전하여 행하였다. 충전은 CC/CV mode로 행하였고, 종지전압은 0.02V로 유지하였으며, 전류가 0.01mA일 때 충전을 종료하였다. 방전은 CC mode로 행하였고, 종지전압은 1.5 V로 유지하였다. 상기 조건으로 실시예 5, 및 비교예 2에서 제조된 전지에 대하여 충방전을 실시하여 사이클 수명 특성을 평가하였다. 그 결과, 상기 실시예 5에서 제조한 전지가 비교예 2에서 제조한 전지 보다 사이클 수명 특성이 개선됨을 확인할 수 있다.

<77> (연료 전지의 제조 및 성능 측정)

<78> (실시예 6)

<79> 상업용 Nafion 115막(두께: 125 μm)을 각각 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 3% 과산화수소, 0.5M 황산 수용액에서 2시간 처리한 후, 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 탈이온수에서 1시간 동안 세척하여 준비한 H형 Nafion 115막을 고분자 전해질 막으로 하였다.

<80> 상기 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 20중량%로 담지된 Pt 3.0g 및 10중량% 나피온(제품명: Nafion, Dupont사제) 수계 분산액 10g을 이소프로필알코올 30ml에 첨가한 후 기계적으로 교반하여 캐소드 촉매층 형성용 조성물을 제조하였다.

<81> 상기 캐소드 촉매층 형성용 조성물을 스크린 인쇄법으로 고분자 전해질 막의 일면에 직접 코팅하여 캐소드 촉매층을 형성하였다. 이때 캐소드 촉매층 형성 면적은 $5 \times 5\text{cm}^2$ 이며 촉매 로딩량은 각각 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. 상기와 동일한 방법으로 실시하여 고분자 전해질 막의 다른 일면에 애노드 촉매층을 형성하였다.

<82> 캐소드 촉매층 및 애노드 촉매층이 양면에 각각 형성된 고분자 전해질 막 양면에 탄소지를 두고 컴프레션 몰더(compression molder)를 이용하여 135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 300psi, 3분 동안 가압하여 고분자 전해질 막에 전극 기재를 접합하여 막-전극 어셈블리를 제조하였다.

<83> 제조된 막-전극 어셈블리를 두 장의 가스켓(gasket) 사이에 삽입한 후 일정형상의 기체 유로 채널과 냉각 채널이 형성된 2개의 세퍼레이터에 삽입하고 구리 엔드(end) 플레이트 사이에서 압착하여 단전지를 제조하였다.

<84> (비교예 3)

<85> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체에 담지된 Pt를 대신하여 Pt/C(20중량%, E-tek사제)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 실시하여 단전지를 제조하였다.

<86> 상기 실시예 6, 및 비교예 3에 따라 제조된 단전지에 대하여 캐소드 전극 층에는 메탄올을, 애노드 전극층에는 건조 공기(ambient air)를 주입하고, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전압-전류 특성을 관찰하였다. 그 결과, 실시예 6의 연료 전지는 비교예 3의 연료 전지에 비해 우수한 출력 밀도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

<87> (제조된 카바이드 유도 탄소 구조체의 수소 저장 능력)

<88> 상기 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체의 수소 저장 능력을 알아보기 위해 고압력에서 무게 변화를 직접 측정할 수 있는 MSB장비(RUBOTHERM, 독일)를 사용하여 측정하였다.

<89> 상기 측정은 0.3 내지 0.5g의 시료를 장치에 넣고, 진공상태에서 무게를 측정하고 헬륨과 수소를 넣고 나서 무게를 측정하여 부력을 보정하였다. 일정한 온도(25 $^{\circ}\text{C}$)에서 압력을 10 bar에서 100 bar까지 단계별로 올려가며 늘어난 시료의 무게를 전자저울로 직접 측정하였다. 이때 압력은 일정하게 유지되며 평형에 도달했을 때 시료의 증가된 무게를 측정하고 측정된 무게는 시료와 흡착된 수소의 무게를 포함하기 때문에 원래의 시료의 무게로부터 흡착된 수소의 무게를 측정하였다.

<90> 상기 실험 결과 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체는 상온에서 상당량의 수소를 흡장하여, 충분히 수소 저장체로 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

<91> 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

발명의 효과

<92> 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 나노 크기의 공극을 가짐으로써 반응물의 공급 및 부산물의 배출이 원활하게 이루어지며, 넓은 표면적을 갖는다.

<93> 따라서, 상기 카바이드 유도 탄소 구조체는 다양한 분야에서 에너지 저장원으로써 이용이 가능하다. 예를 들어, 일차 전지, 이차 전지, 리튬 전지 등의 음극, 연료 전지의 담체, 또는 수소 저장체 등 다양한 분야에서 이용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

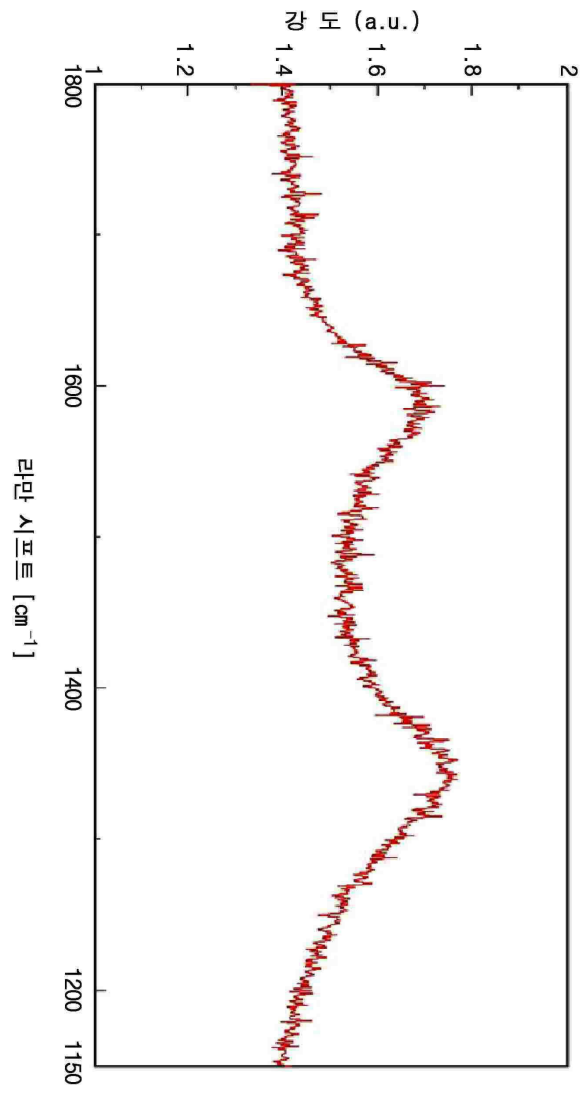
- <1> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 카바이드 유도 탄소 구조체의 나노 구조를 개략적으로 도시한 모식도.
- <2> 도 2는 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 라만 피크 분석 결과를 도시한 그래프.
- <3> 도 3은 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 X선 회절 분석 결과를 도시한 그래프.
- <4> 도 4는 그래파이트 결정 구조를 개략적으로 도시한 모식도.
- <5> 도 5는 종래기술에 따른 결정질 그래파이트에 대한 X선 회절 분석 결과를 도시한 그래프.
- <6> 도 6은 실시예 1에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 투과 전자 현미경(TEM) 사진.
- <7> 도 7은 실시예 2에서 제조된 카바이드 유도 탄소 구조체에 대한 X선 회절 분석 결과를 도시한 그래프.

도면

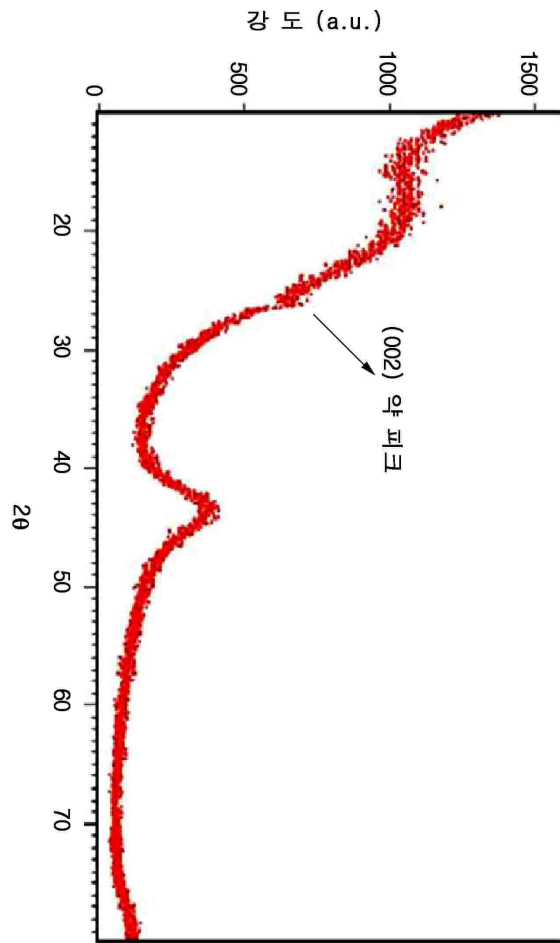
도면1



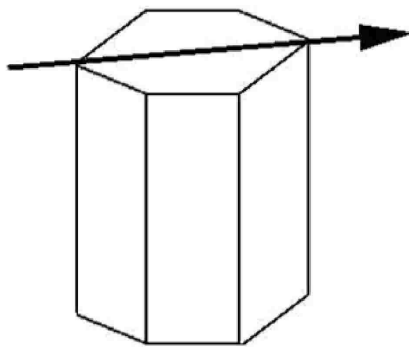
도면2



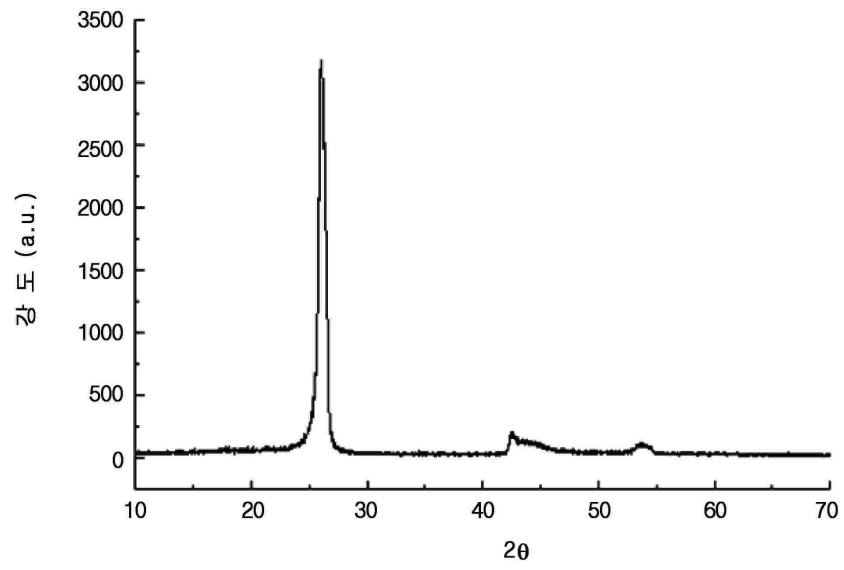
도면3



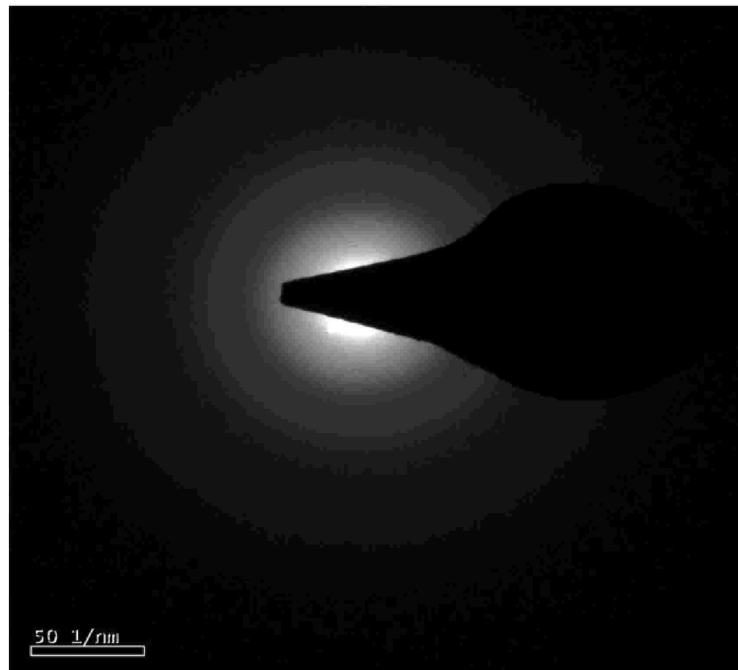
도면4



도면5



도면6



도면7

