



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월22일
 (11) 등록번호 10-1442198
 (24) 등록일자 2014년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 31/02 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
 B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0021153
 (22) 출원일자 2013년02월27일
 심사청구일자 2013년02월27일
 (65) 공개번호 10-2013-0098234
 (43) 공개일자 2013년09월04일
 (30) 우선권주장
 1020120019952 2012년02월27일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 Chem. Mater. Vol.20, 2008, pp.1029-1040
 (2007.08. 25.)*
 KR1020000064574 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 서강대학교산학협력단
 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
 (72) 발명자
 문준혁
 서울 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)
 강다영
 인천 남동구 논고개로68번길 49, 101동 2203호 (논현동, 논현힐스테이트아파트)
 (74) 대리인
 특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 20 항

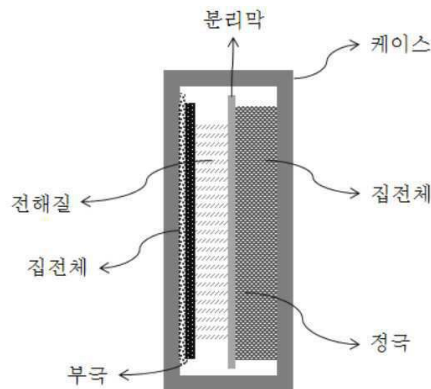
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 다공성 탄소 구조체, 이의 제조 방법, 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소 음극 활물질, 이를 이용한 리튬 이온 배터리, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은, 다공성 탄소 구조체, 이의 제조 방법, 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소 음극 활물질, 이를 이용한 리튬 이온 배터리, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0030293
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발사업
 연구과제명 3차원 응력분산구조의 다원계 전극소재 제조기술개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 서강대학교산학협력단
 연구기간 2011.09.30 ~ 2012.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201042003
 부처명 지식경제부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 신재생에너지기술개발사업
 연구과제명 나노구조의 고효율성 탄소전극제조
 기 여 율 1/2
 주관기관 서강대학교산학협력단
 연구기간 2010.04.01 ~ 2011.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

나노입자 응집체에 탄소전구체 레졸을 주입하여 가교시켜 복합체를 형성하고;
상기 복합체를 소결하여 탄화시키고 상기 나노입자를 제거하며;
상기 소결 후, 금속 함유 용액을 이용하여 처리하고 재소결하는 것
을 포함하는,
그래파이트화 된 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 탄소전구체 레졸은 계면활성제를 추가 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 소결 후, 상기 다공성 탄소 구조체를 아미노기로 개질하는 것을 추가 포함하는, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 탄소전구체 레졸은 블록 공중합체를 추가 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 금속 함유 용액은 Ga, Nb, Ti, V, Zr, Ni, Cu, Al, Si, Cr, Mn, Zn, Mo, Hf, W, Ta, Sn 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 다공성 탄소 구조체는 역전 오팔 구조를 가지는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체는 메조 기공 또는 매크로 기공을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 1 nm 내지 1 μm인 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 구조체의 크기는 1 μm 내지 100 μm인 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 나노입자 응집체는 유기물 나노입자 및 무기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 유기물 나노입자는 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리헨타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리헨타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 이들의 공중합체 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 무기물 나노입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화주석, 산화아연 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 탄소전구체 레졸은, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플로로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 플로로글루시놀(phloroglucinol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것을 포함하거나; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $CH_2=CRR'$ (여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법.

청구항 17

제 1 항, 제 2 항, 및 제 4 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되고, 그래파이트화 된, 3 차원의 규칙적인 매크로 기공을 갖는, 다공성 탄소 구조체.

청구항 18

제 17 항에 따른 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는, 탄소 음극 활물질.

청구항 19

제 18 항에 따른 상기 탄소 음극 활물질을 포함하는 음극, 리튬금속을 포함하는 양극, 분리막, 및 전해액을 포함하는, 리튬 이온 전지.

청구항 20

제 18 항에 따른 탄소 음극 활물질을 포함하는 페이스트를 제조하는 것, 및 상기 페이스트를 집전체 상에 코팅하는 것을 포함하는, 리튬 이온 전지의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,
상기 페이스트는 상기 탄소 음극 활물질, 도전제 및 접착제와 혼합되는 것을 포함하는 것인, 리튬 이온 전지의 제조 방법.

명세서

기술분야

본원은, 다공성 탄소 구조체, 이의 제조 방법, 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소 음극 활물질, 이를 이

[0001]

용한 리튬 이온 배터리, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보임으로써 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.
- [0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로서 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이, 리튬의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물을 주로 사용한다.
- [0004] 상기 음극 활물질로서 리튬의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 인조 흑연, 천연 흑연 및 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 중 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2 V 로 낮아, 흑연을 음극 활물질로 사용한 전지는 3.6 V 의 높은 방전 전압을 나타내어, 리튬 전지의 에너지 밀도면에서 이점을 제공하며, 또한 뛰어난 가역성으로 리튬 이차 전지의 장 수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 흑연을 활물질로 극판을 제조할 경우 극판 밀도가 낮아져 극판의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서 용량이 낮은 문제점이 있다. 또한, 높은 방전 전압에서는 흑연이 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬워, 전지의 오동작 및 과충전 등에 의해 발화 혹은 폭발의 위험성이 있다.
- [0005] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 새로운 음극 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 고용량의 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 대한 연구는 Si, Sn, 및 Al 등의 재료를 중앙으로 연구되고 있다. 실리콘(Si)은 리튬과의 화합물 형성 반응을 통해 리튬을 가역적으로 인터칼레이션, 디인터칼레이션하며 이론적 최대 용량이 약 $4,020 \text{ mAh/g}$ ($9,800 \text{ mAh/cc}$, 비중 2.23)으로서 탄소재에 비하여 매우 크기 때문에 고용량 음극 재료로서 유망하다. 그러나, 충방전 시 리튬과의 반응에 의해서 부피 변화가 일어나며, 이로 인하여 실리콘 활물질 분말의 미분화 및 실리콘 활물질 분말과 집전체와의 전기적 접촉 불량 발생한다. 이는 전지의 사이클이 진행됨에 따라 전지 용량을 급격하게 감소시켜 사이클 수명이 짧아지는 원인이 된다.
- [0006] 리튬 이온 이차전지는 작동전압이 3.6 V 로 높다. 에너지 밀도가 높기 때문에 리튬 이온 이차전지는 소형화 및 경량화가 가능하고 동일용량에서 니카드 전지와 비교해 무게는 $1/2$, 부피는 40% 내지 50% 작아질 수 있으며, 니켈수소전지와 비교해 무게는 $1/2$, 부피는 20% 내지 30% 로 작아질 수 있어, 휴대용 전자기기 및 이동통신기기에 주로 장착되고 있다. 리튬 이온 이차전지의 음극 활물질로는 탄소재료, 특히 흑연계 탄소재료가 활용되어 왔으나, 이론적 최대 용량이 372 mAh/g 으로 현재 상용화된 리튬 이온 전지용 흑연은 300 mAh/g 내지 320 mAh/g 정도의 용량을 나타내고 있다. 이러한 상용화된 리튬 이온 전지용 흑연은 매우 무질서한 구조를 가지고 있다. 따라서 규칙적인 다공성 구조를 갖는 탄소 물질을 적용하여 전해질과 전극 간의 반응 면적을 극대화시키고, 반응 속도를 증가시키려는 연구가 진행되고 있다. 대한민국 공개특허 제10-2009-0109225호에서는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 대해 개시한 바 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은, 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 다공성 탄소 구조체, 이의 제조 방법, 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소 음극 활물질, 이를 이용한 리튬 이온 배터리, 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 제 1 측면은, 나노입자 응집체에 탄소전구체 레졸을 주입하여 가교시켜 복합체를 형성하고 및, 상기 복합체를 소결하여 탄화시키고 상기 나노입자를 제거하는 것을 포함하는, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되는, 다공성 탄소 구조체를 제공하고자 한다.
- [0011] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소 음극 활물질을 제공하

고자 한다.

[0012] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 탄소 음극 활물질을 포함하는 리튬 이온 전지를 제공하고자 한다.

[0013] 본원의 제 5 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 탄소 음극 활물질을 포함하는 페이스트를 제조하는 것, 및 상기 페이스트를 집전체 상에 코팅하는 것을 포함하는, 리튬 이온 전지의 제조 방법을 제공하고자 한다.

발명의 효과

[0014] 본원에 의하면, 역학적으로 견고하고 화학적 안정성이 뛰어나며, 열전도 및 전기전도도가 높고 규칙적인 다공성 구조를 갖는 탄소 음극 활물질, 및 상기 탄소 음극 활물질을 이용하여 구조적 안정성으로 인해 반복사용 효율이 안정적이면서 리튬 이온 전지용 흑연보다는 높은 용량을 내며, 전해질과 전극에서 일어나는 화학반응을 극대화 시킨 리튬 이온 배터리를 제공할 수 있다.

[0015] 본원에 따른 상기 리튬 이온 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에 리튬 이온 이차 전지의 소형화 및 경량화가 가능할 수 있다.

[0016] 본원에 따른 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는, 나노미터 크기의 기공을 가지면서 상기 기공이 서로 연결되어 3차원의 네트워크 구조를 가지는 역전 오팔 구조의 다공성 구조체를 제공하여 광촉매 반응 및 광전기 화학 전환 특성을 통해 염료감응 태양전지뿐만 아니라, 공기 및 수질 오염의 자기 정화, 수소연료전지를 위한 물 분해를 통한 수소 생산 등 폭넓은 범위에서 다양한 응용이 가능할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본원의 일 구현예에 있어서, 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체 음극을 포함한 리튬 이온 이차 전지의 모식도이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, 도식화된 세 종류의 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체의 합성 과정의 개략도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, 도 2에 나타난 합성 절차에 따라 제조된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체의 주사전자현미경(SEM), 투과 전자현미경(TEM) 사진이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, 그래파이트화된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체의 XRD 스펙트럼이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 적용한 리튬 이온 배터리 전극 제조 과정의 개략도이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, 사이클에 따른 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체의 종류에 따른 용량 곡선이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) PS 콜로이드 결정 및 (b) 상기 결과로 수득된 역전 오팔 탄소(inverse opal carbon : IOC), (c) 아미노페닐 그래프팅된 역전 오팔 탄소 (a-IOC), (d) 전형적인 입자 IOC 및 (e) 메조 기공을 포함하는 역전 오팔 탄소 (mIOC) 구조의 주사전자현미경(SEM) 사진, 및 (f) mIOC 내 메조 기공의 투과전자현미경(TEM) 사진이다 [상기 (b)의 삽도는 상기 순수 IOC의 TEM 사진임].

도 8은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) IOC, (b) a-IOC의 X선 광전자분광법 (XPS) 스펙트럼의 N 1s 피크를 나타낸 것이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 있어서, IOC 및 mIOC에 대한 질소 흡착/탈착 등온선을 나타낸 것이다 (삽도는 mIOC의 포어-크기 분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 분석을 이용하여 측정되었음).

도 10은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 1 번째 사이클 및 (b) 10 번째 사이클에서 역전 오팔 탄소 및 표면 처리된 탄소에 대한 방전/충전 플롯(plot)이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 있어서, IOC 및 a-IOC에 대한 방전/충전 사이클 수의 함수로서 비용량을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 1 번째 사이클 및 (b) 10 번째 사이클에서 역전 오팔 탄소 및 메조다

공성 역전 오팔 탄소에 대한 방전/충전 플랫 이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 있어서, IOC 및 mIOC에 대한 방전/충전 사이클 수의 함수로서 비용량을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) IOC 및 mIOC의 비율 성능 및, (b) 10 번 사이클 후 1.25 V에서 IOC/Li 및 mIOC/Li의 극좌표 선도 (Nyquist Plot)을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0019] 그러나, 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고, 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0020] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0022] 이하, 본원에 대하여 도면을 참조하여 구현예와 실시예를 이용하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 본원에 이러한 구현예와 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본원의 제 1 측면은, 나노입자 응집체에 탄소전구체 레졸을 주입하여 가교시켜 복합체를 형성하고 및, 상기 복합체를 소결하여 탄화시키고 상기 나노입자를 제거하는 것을 포함하는, 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체 레졸은 계면활성제를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결 후, 금속 함유 용액을 이용하여 처리하고 재소결하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 함유 용액은 Ga, Nb, Ti, V, Zr, Ni, Cu, Al, Si, Cr, Mn, Zn, Mo, Hf, W, Ta, Sn 및 이들의 조합들로 이루어지 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결 후, 상기 다공성 탄소 구조체를 아미노기로 개질하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체 레졸은 블록 공중합체를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 블록 공중합체는 예를 들어, 폴리올레핀의 블록 공중합체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 역전 오팔 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체는 무기물 코팅될 수 있으며, 예를 들어, 상기 무기물 코팅은 졸겔 방법을 통해 탄소의 표면에 무기물을 도입할 수 있는 방식으로, 예를 들어, SnCl₄에 담긴 탄소를 열처리를 하여 SnO₂를 표면에 코팅하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 메조 기공 또는 매크로 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 1 nm 내지 약 1 μm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 10 nm 내지 약 1 μm, 50 nm 내지 약 1 μm, 약 100 nm 내지 약 1 μm, 약 200 nm 내지 약 1 μm, 약 300 nm 내지 약 1 μm, 약 400 nm 내지 약 1 μm, 약 500 nm 내지 약 1 μm, 약 600 nm 내지 약 1 μm, 약 700 nm 내지 약 1 μm, 약 800 nm 내지 약 1 μm, 약 900 nm 내지 약 1 μm, 약 1 nm 내지 약 900 nm, 약 1 nm 내지 약 800 nm, 약 1 nm 내지 약 700 nm, 약 1 nm 내지 약 600 nm, 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 1 nm 내지 약 400 nm, 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체의 크기는 약 1 μm 내지 약 100 μm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소 구조체의 크기는 약 1 μm 내지 약 100 μm, 약 1 μm 내지 약 90 μm, 약 1 μm 내지 약 80 μm, 약 1 μm 내지 약 70 μm, 약 1 μm 내지 약 60 μm, 약 1 μm 내지 약 50 μm, 약 1 μm 내지 약 40 μm, 약 1 μm 내지 약 30 μm, 약 1 μm 내지 약 20 μm, 약 1 μm 내지 약 10 μm, 약 5 μm 내지 약 100 μm, 약 5 μm 내지 약 90 μm, 약 5 μm 내지 약 80 μm, 약 5 μm 내지 약 70 μm, 약 5 μm 내지 약 60 μm, 약 5 μm 내지 약 50 μm, 약 5 μm 내지 약 40 μm, 약 5 μm 내지 약 30 μm, 약 5 μm 내지 약 20 μm, 약 5 μm 내지 약 10 μm, 약 20 μm 내지 약 100 μm, 약 20 μm 내지 약 90 μm, 약 20 μm 내지 약 80 μm, 약 20 μm 내지 약 70 μm, 약 20 μm 내지 약 60 μm, 약 20 μm 내지 약 50 μm, 약 20 μm 내지 약 40 μm, 약 20 μm 내지 약 30 μm, 약 50 μm 내지 약 100 μm, 또는 약 80 μm 내지 약 100 μm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자 응집체는 유기물 나노입자 및 무기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기물 나노입자는 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼퓨릴메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 이들의 공중합체 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 나노입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화주석, 산화아연 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체 레졸은, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플로로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 플로로글루시놀(phloroglucinol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 탄소수 1 내지 20을 가지는 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산 촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것을 포함하거나; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), CH₂=CRR' (여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 탄소 구조체를 제공하고자 한다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 역전 오팔 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 3차원 기공 배열을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제

한되지 않을 수 있다.

- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 메조 기공 또는 매크로 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공들은 서로 연결되어 있는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 1 nm 내지 약 1 μm 인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 10 nm 내지 약 1 μm , 50 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 1 μm , 약 900 nm 내지 약 1 μm , 약 1 nm 내지 약 900 nm, 약 1 nm 내지 약 800 nm, 약 1 nm 내지 약 700 nm, 약 1 nm 내지 약 600 nm, 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 1 nm 내지 약 400 nm, 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체의 크기는 약 1 μm 내지 약 100 μm 인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소 구조체의 크기는 약 1 μm 내지 약 100 μm , 약 1 μm 내지 약 90 μm , 약 1 μm 내지 약 80 μm , 약 1 μm 내지 약 70 μm , 약 1 μm 내지 약 60 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 약 1 μm 내지 약 40 μm , 약 1 μm 내지 약 30 μm , 약 1 μm 내지 약 20 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 약 5 μm 내지 약 100 μm , 약 5 μm 내지 약 90 μm , 약 5 μm 내지 약 80 μm , 약 5 μm 내지 약 70 μm , 약 5 μm 내지 약 60 μm , 약 5 μm 내지 약 50 μm , 약 5 μm 내지 약 40 μm , 약 5 μm 내지 약 30 μm , 약 5 μm 내지 약 20 μm , 약 5 μm 내지 약 10 μm , 약 20 μm 내지 약 100 μm , 약 20 μm 내지 약 90 μm , 약 20 μm 내지 약 80 μm , 약 20 μm 내지 약 70 μm , 약 20 μm 내지 약 60 μm , 약 20 μm 내지 약 50 μm , 약 20 μm 내지 약 40 μm , 약 20 μm 내지 약 30 μm , 약 50 μm 내지 약 100 μm , 또는 약 80 μm 내지 약 100 μm 인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체는 아미노기로 개질된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 다공성 탄소 구조체를 포함하는 탄소 음극 활물질을 제공하고자 한다.
- [0047] 본원의 제 4 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 탄소 음극 활물질을 포함하는 음극, 리튬금속을 포함하는 양극, 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬 이온 전지를 제공하고자 한다.
- [0048] 본원의 제 5 측면은, 상기 본원의 제 3 측면에 따른 탄소 음극 활물질을 포함하는 페이스트를 제조하는 것, 및 상기 페이스트를 집전체 상에 코팅하는 것을 포함하는, 리튬 이온 전지의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페이스트는 상기 탄소 음극 활물질, 도전제 및 접착제와 혼합되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페이스트는 닥터 블레이드 방식에 의하여 상기 집전체 상에 코팅되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0052] 먼저 본원의 일 구현예에 따른 본원에 따른 리튬 이온 전지는, 도 1에 도시된 바와 같이, 집전체 위에 균일하게 분포된 3차원 규칙적 매크로 기공을 포함하는 탄소 구조체를 부극으로 하고, 리튬을 포함한 물질을 정극과 전해

질, 단락을 막기 위한 분리막을 포함하고 있다.

[0053] 본원의 탄소 나노구조체는 나노입자 응집체에 탄소전구체 레졸을 주입하여 가교시켜 복합체를 형성하고 및, 상기 복합체를 소결하여 탄화시키고 상기 나노입자를 제거하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자 응집체는, 일정한 크기와 구조를 갖는 입자를 물 속에서 자기조립시켜 오팔 구조를 갖는 나노입자 응집체를 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 상기 나노입자는, 복수개의 무기물 나노입자 및 복수개의 유기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 무기물 나노입자의 경우에는, 당업자에게 통상 알려진 것을 사용할 수 있으며, 특별한 제한이 없다. 본원에서는 당업계에 알려진 통상적인 무기물 성분, 예를 들어, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 황화물, 기타 세라믹 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 함유하는 나노입자일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 복수개의 무기물 나노입자의 제조에 있어서, 무기물 나노입자를 형성하는 무기물 나노입자 전구체의 비제한적인 예로는 금속 원소 또는 복합체; 금속-함유 황산염, 염산염, 질산염, 인산염, 초산염, 수산염 등의 각종 산염; 수산화물, 염화물, 유화물, 산화물, 질화물, 탄화물, 시안화물 및 이들의 조합에서 선택되는 1 종 이상을, 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매 또는 분산매에 균일하게 용해 및 혼합하여, 졸-겔법을 통해 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매 또는 분산매의 경우, 특별한 제한이 없으나, 용해 및 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 용매 또는 분산매를 용이하게 제거할 수 있는 것이 바람직하다. 상기 무기물 전구체 용액을 제조하기 위한 용매의 비제한적인 예로는 증류수; 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol) 등의 알코올류; 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane); 및 이들의 조합에서 선택된 1 종 이상의 용매를 사용할 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무기물 나노입자는 실리카 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 실리카 나노입자는 균일한 나노입자를 제조할 수 있는 방법으로서 당업계에 공지된 방법을 특별히 제한 없이 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카 나노입자는 수용액 상에서 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)와 같은 실리카 전구체를 암모니아와 적정비율로 혼합하는 Stober-Fink-Bohn 방법을 이용하여 졸-겔법으로 합성할 수 있다. 구체적으로, 상기 실리카 나노입자는 하기와 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다. 우선, 음이온성 고분자를 증류수나 완충용액에 혼합 및 교반시키고 에탄올 또는 메탄올 등의 알코올류를 첨가하여 혼합용액을 제조한다. 그 후에 상기 혼합용액에 암모니아와 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS)를 혼합시키고 교반시켜 졸-겔법에 의하여 실리카 나노입자를 제조할 수 있다. 한편, 실리카 나노입자의 크기는 증류수와 음이온성 고분자를 적정한 질량비로 조절하여 균일한 입자크기의 다양한 실리카 나노입자를 제조할 수 있다. 상기 음이온성 고분자는 수용성이고 음이온 기능을 가진 고분자인 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 상기 음이온성 고분자는 폴리아크릴산 [PA: poly(acrylic acid)] 계열, 폴리메타크릴산 [PMA:poly(methylacrylate)] 계열, 폴리티오펜아세트산[PTTA: poly(thiophene acetic acid)] 계열, 폴리술포네이트스티렌 [PSS: poly(sulfonate styrene)] 계열 중 어느 하나 또는 적어도 두 개 이상의 조합으로 이루어지는 것이 바람직하고, 상기 음이온 기능기는 카르복시기(-COO⁻), 술포산기(-SO₃⁻), 아세톡시기(-CH₂COO⁻) 등이 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 교반된 혼합 용액과 상기 알콜류의 질량비는 약 1 : 5 내지 약 15 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 암모니아와 상기 테트라에틸 오르소실리케이트(TEOS)의 질량비는 약 1 : 0.5 내지 약 5 일 수 있으며, 상기 반응 후에 알콜류로 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 나노입자는 약 90 nm 내지 약 350 nm 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 교반 과정에서의 반응 온도는 약 40℃ 내지 약 80℃ 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수개의 나노입자는 유기물 나노입자를 포함할 수 있으며, 상기 복수개의 유기물 나노입자는 고분자 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 고분자 나노입자는 균일한 나노크기의 입자로서 제조 가능한 고분자 나노입자라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 고분자 나노입자는 균일한 크기를 가지는 역전 오팔 구조의 나노입자일 수 있는데, 예를 들어, 상기 고분자 나노입자는, 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리페닐메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 폴리(1-메틸시클로헥실메타크릴레이트), 폴리시클로헥실메타크릴레이트, 폴리벤질메타크릴레이트, 폴리클로벤질메타크릴레이트, 폴리(1-페닐시클로헥실메타크릴레이트), 폴리(1-페닐에틸메타크릴레이트), 폴리퍼플루오로메타크릴레이트, 폴리(1,2-디페닐에틸메타크릴레이트), 폴리펜타브로모페닐메타크릴레이트, 폴리디페닐메틸메

타크릴레이트, 폴리펜타클로로페닐메타크릴레이트로, 이들의 조합, 이들의 공중합체, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 나노입자는 당업계에 공지된 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 무유화제 유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization) 방법을 이용하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 고분자 나노입자는 가교제(cross-linker)를 첨가하여 형성되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 가교제는 다이비닐벤젠 또는 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 사용할 수 있고, 상기 가교제를 첨가함으로써 톨루엔과 같은 오일상에 의한 입자 변형을 방지할 수 있다. 상기 유기물 나노입자는, 예를 들어, 상기 기재한 고분자, 당업계에 공지된 레진 구 또는 유기 계면활성제를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기물 나노입자는 레졸(resol) 형태로 제조되어 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체는 산소를 포함하지 않는 환원분위기에서 열처리 또는 소결에 의한 탄화 과정을 통하여 탄소로 환원될 수 있는 물질이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체의 레졸은, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플로로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 플로로글루시놀(phloroglucinol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류로서 탄소수 1 내지 20을 가지는 것, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), $CH_2=CRR'$ (여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 중합개시제는 부가중합반응을 형성할 수 있는 물질이 제한 없이 사용될 있으며, 그 예로서, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butyl peracetate), 벤조일퍼옥시드(BPO), 아세틸퍼옥시드(acetyl peroxide), 라우릴퍼옥시드(lauryl peroxide), 또는 이들의 조합에서 선택되는 1 종 이상의 개시제를 사용할 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체로서, 페놀-포름알데히드(PF) 레졸(resol)을 제조하여 사용할 수 있으며, 페놀을 약 50°C 이하의 분위기에서, 약 20 분 내지 약 30 분 동안 오븐에서 가열한 후, 마이크로튜브에 상기 페놀을 넣고 20% NaOH 수용액을 한 방울씩 적하(dropwise)시킨다. 그 후, 포르말린 수용액을 투입하고 약 60°C 내지 약 80°C (예를 들어, 약 70°C)의 분위기에서 약 50 분 내지 약 70 분 동안 반응을 시킨 후, 약 0.6 M 염산 수용액으로 적정하여 pH를 약 7.0으로 중화시키고, 진공 상태에서 약 24 시간 건조한 후, 에탄올에 약 40% 내지 약 50%의 질량분률로 녹여서 제조되는 페놀-포름알데히드 레졸을 탄소전구체로 사용할 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 오팔 구조의 나노입자 응집체를 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 다른 구현예에 있어서, 기상에 액적이 분산되어 있는 에어로졸 형태에서도 액적의 용매 제거를 통해 상기 오팔 구조의 나노입자 응집체를 제조할 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노입자 응집체는, 수중유형(oil-in-water type) 액적 또는 유중수형(water-in-oil type) 액적의 내부에 포함된 상기 복수개의 나노입자가 상기 용매 제거에 따라 자기 조립에 의해 오팔 구조의 나노입자 응집체를 형성하면서, 상기 오팔 구조의 나노입자 응집체의 공극 사이로 상기 탄소전구체가 침투되어, 상기 탄소전구체가 상기 오팔 구조의 나노입자 응집체의 중심부의 나노입자 표면에서부터 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합체를 가교함에 있어서 약 하루 정도, 약 80°C 내지 약 120°C에서 진공 챔버에 보관한 후, 약 120°C 내지 약 160°C에서 또 약 하루 정도 진공 챔버에 보관하여 탄소전구체를 가교할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 탄소전구체를 고형화할 수 있는 당업자 수준에서 통상의 방법으로 가교할 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체를 가교시킨 상기 복합체의 열처리 또는 소결을 시키는 과정은, 산소를 포함하지 않는 환원분위기 즉, He, Ne 등의 비활성 기체, 수소, 질소, 또는 SF₆ 가스를 포함하는 분위기일 수 있으며, 이러한 환원분위기에서의 열처리 또는 소결시켜 상기 복합체에 포함된 탄소전구체를 탄화시켜 상기

다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있다. 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소결 온도는 사용되는 탄소전구체의 물질의 종류에 따라 탄화될 수 있는 온도 범위를 선택하면 되며, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소결 시간은 특별히 제한되지 않으며, 상기 탄소전구체 물질이 모두 탄화되기에 충분한 시간 범위에서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소결 온도는 약 500℃ 내지 약 1,200℃, 또는 약 700℃ 내지 약 1,100℃, 또는 약 800℃ 내지 약 1,000℃ 범위일 수 있으며, 상기 열처리 또는 소결 시간은 약 1 시간 이상, 예를 들어, 약 1 시간 내지 약 10 시간의 범위일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조의 복합체에 포함된 나노입자를 제거하는 것은, 상기 나노입자를 용해 또는 소결시켜 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0067] 상기 다공성 탄소 구조체는 그 내에 기공을 포함하고 있으며, 역오팔의 구조를 가지면서 3차원의 기공 배열을 가질 수 있다. 상기 기공은 상기 복합체에 포함된 나노입자가 위치하였던 공간으로서, 상기 나노입자가 제거되면서 기공을 형성하게 되는 것이다. 또한, 상기 탄소전구체 레졸이 계면활성제를 포함하는 경우, 탄소전구체 레졸 내에 포함된 수십 nm 크기의 계면활성제가 소결되면서 상기 기공은 기공과 기공 사이에서 기공터널을 형성할 수 있으며, 이와 같은 기공터널은 상기 다공성 탄소 구조체가 그 자체로 촉매체로 사용되거나, 상기 다공성 탄소 구조체에 금속을 담지 또는 금속을 코팅한 형태로 촉매체로 사용되는 경우, 비제한적인 예로서, 연료전지에 사용되는 경우 프로톤의 전달에 더욱 효율적인 구조적 특징을 형성할 수 있는 것이다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체 내의 기공의 크기는 약 1 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 입자 내부의 기공의 크기는 사용되는 상기 나노입자 응집체를 형성하기 위하여 사용되는 나노입자의 크기에 따라 조절될 수 있다. 상기 기공이 서로 연결되는 기공터널의 크기는 사용되는 나노입자의 크기에 따라 상기 나노입자들 간의 접촉되는 면적에 따라 달라질 수 있으며, 또는 사용되는 계면활성제의 종류와 양에 따라 달라질 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 크기는 약 1 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으며, 예를 들어, 약 1 μm 내지 약 100 μm, 또는 약 10 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체의 크기는 상기 다공성 탄소 구조체의 형성에 있어서 선택되는 나노입자의 크기 및/또는 탄소전구체의 함량, 및/또는 사용되는 계면활성제의 종류 및 양에 따라 그 크기가 조절될 수 있음은 앞서 살펴본 바와 같다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 분쇄되어 적절한 용매에 분산시켜 이후 상대전극 제조에 이용할 수 있다. 상기 용매는 물 및/또는 알코올을 함유하는 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 규칙적인 매크로 기공을 갖는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체는, 예를 들어, 일정한 크기를 갖는 폴리스타이렌에 페놀/포름알데하이드 레졸을 주입하여 가교결합을 시킨 후 약 900℃ 온도조건에서 소결하면 역전 오팔 구조의 규칙적인 매크로 기공을 갖는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 얻을 수 있다 (도 2a 참조).

[0072] 또한, 일정한 크기를 갖는 폴리스타이렌에 페놀/포름알데하이드 레졸과 계면활성제를 동일한 질량비로 혼합된 용액을 주입하여 가교결합을 시킨 후 약 900℃ 온도조건에서 소결하면 역전 오팔 구조의 규칙적인 매크로 기공을 갖는 동시에 메조 크기의 기공을 갖는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 얻을 수 있다 (도 2b 참조).

[0073] 또한, 일정한 크기를 갖는 폴리스타이렌에 페놀/포름알데하이드 레졸을 주입하여 가교결합을 시킨 후 약 500℃ 이하의 온도조건에서 약 1 시간 소결한 후, 니켈 나이트라이드를 에탄올에 약 3 mmol로 혼합한 수용액을 주입한 뒤, 진공 오븐을 이용하여 에탄올을 완전히 건조시키고, 약 900℃에서 약 12 시간을 소결하고 염산을 이용하여 세척하여 니켈을 제거하고 나면, 그래파이트화된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 얻을 수 있다 (도 2c 참조).

[0074] 한편, 상기 탄소전구체를 가교함에 있어서 약 하루 정도, 약 80℃ 내지 약 120℃에서 진공 챔버에 보관한 후, 약 120℃ 내지 약 160℃ 에서 또 약 하루 정도, 진공 챔버에 보관하여 탄소전구체를 가교할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 탄소전구체를 고형화할 수 있는 당업자 수준에서 통상의 방법으로 가교할 수 있다.

[0075] 예를 들어, 상기 탄소전구체를 가교시킨 후 열처리 또는 소결을 시키는 과정은, 산소를 포함하지 않는 환원분위

기 즉, He, Ne 등의 비활성 기체, 수소, 질소, 또는 SF₆ 가스를 포함하는 분위기일 수 있으며, 이러한 환원분위기에서의 열처리 또는 소결시켜 상기 복합체에 포함된 탄소전구체를 탄화시켜 상기 다공성 탄소 구조체를 형성할 수 있다. 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소결 온도는 사용되는 탄소전구체의 물질의 종류에 따라 탄화될 수 있는 온도 범위를 선택하면 되며, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소결 시간은 특별히 제한되지 않으며, 상기 탄소전구체 물질이 모두 탄화되기에 충분한 시간 범위에서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 상기 환원분위기에서의 열처리 또는 소결 온도는 약 600℃ 내지 약 1200℃, 약 700℃ 내지 약 1,100℃, 또는 약 800℃ 내지 약 1,000℃ 범위일 수 있으며, 상기 열처리 또는 소결 시간은 약 1 시간 이상, 예를 들어, 약 1 시간 내지 약 10 시간의 범위일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0076] 예를 들어, 상기 역전 오팔 구조의 나노입자-탄소 응집체에 포함된 나노입자를 제거하는 것은, 상기 나노입자를 용해 또는 소결시켜 제거하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0077] 예를 들어, 상기 복수개의 나노입자는, 복수개의 무기물 나노입자 및 복수개의 유기물 나노입자 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 입자를 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 복수개의 나노입자는, 상기 도 2에 따른 본원의 일 구현예에서 기술된 나노입자에 대한 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복 기재를 생략한다.

[0078] 예를 들어, 상기 탄소전구체 레졸은, 페놀-포름알데히드, 하이드로퀴논-포름알데히드, 플로로글루시놀-포름알데히드, 페놀, 플로로글루시놀(phloroglucinol), 레조르시놀-포름알데히드(RF), 지방족 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계 알데히드류로서 탄소수 1 내지 20을 가지는 것, 수크로스, 글루코오스 자일로오스, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 산촉매 또는 염기성 촉매를 사용하여 축합중합반응시켜 제조되는 것; 또는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아(urea), 멜라민(melamin), CH₂=CRR'(여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20을 가지는 알킬기 또는 아릴기를 나타냄), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 단량체를 중합개시제를 사용하여 부가중합반응시켜 제조되는 것을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 중합개시제는 부가중합반응을 형성할 수 있는 물질이 제한 없이 사용될 있으며, 그 예로서, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), t-부틸퍼아세테이트(t-butyl peracetate), 벤조일퍼옥사이드(BPO), 아세틸퍼옥사이드(acetyl peroxide), 라우릴퍼옥사이드(lauryl peroxide), 또는 이들의 조합에서 선택되는 1 종 이상의 개시제를 사용할 수 있다. 상기 탄소전구체 레졸은, 상기 도 2에 따른 본원의 일 구현예에서 기술된 탄소전구체에 대한 내용을 모두 포함할 수 있으며, 편의상 중복 기재를 생략한다.

[0079] 본원의 일 구현예에 있어서, 리튬 이온 이차 전지는, 상기 3차원에서 규칙적인 기공을 갖는 탄소 구조체를 포함하는 탄소 구조체 음극과 리튬 금속을 포함하여 이루어지는 양극, 분리막 및 전해액이 케이스 내에 포함될 수 있다 (도 1).

[0080] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액은 통상의 리튬염 함유의 비수계의 유기용매 전해액을 이용할 수 있으며, 분리막은 통상의 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 분리 물질을 이용할 수 있고, 전극 간에 단락을 방지하고 이온 교환은 허용하도록 도입된다. 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체 음극의 배면은 도전 물질, 구리 박(copper foil), 알루미늄 박(aluminium foil) 등의 집전체를 포함할 수 있다.

[0081] 한편, 리튬 이온 이차 전지의 음극에 전류 및 전압이 인가되면, 전해액 내의 리튬 이온이 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체의 음극으로 이동하여 흡장되면서 충전이 일어나게 된다. 방전 시에는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체 음극에 흡장된 리튬 이온들이 양극 활물질로 이동하면서 방전이 이루어진다.

[0082] 또한, 사용되는 전해액은 비프로톤성 솔벤트 (aprotic solvent)인 유기용매에 전해질이 되는 리튬염을 용해시킨 것을 포함한다. 이때 리튬염은 LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, 또는 LiCF₃ 등을 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌카보네이트 (ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디에틸렌카보네이트(diethylene carbonate), 또는 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane) 등의 단독용매, 또는 혼합용매에 용해시킨 것을 사용한다. 또한, 정극 활물질로는 LiCoO₂, 또는 LiMnO₂ 등이 사용될 수 있다.

[0083] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소전구체 레졸로서, 페놀-포름알데히드(PF)를 함유하는 레졸(resol)을 제조하여 사용할 수 있다. 상기 레졸은, 페놀을 약 50℃ 이하의 분위기에서, 약 20 분 내지 약 30 분 동안 오븐에

서 가열한 후, 마이크로튜브에 상기 페놀을 넣고 약 20% NaOH 수용액을 한 방울씩 적하(dropwise)시킨다. 그 후, 포름알딘 수용액을 투입하고 약 60℃ 내지 약 80℃ (예를 들어, 약 70℃)의 분위기에서 약 50 분 내지 약 70 분간 반응을 시킨 후, 약 0.6 M 염산 수용액으로 적정하여 pH를 약 7.0로 중화시키고, 진공 상태에서 약 24 시간 건조한 후, 에탄올에 약 40% 내지 약 50%의 질량분율로 녹여서 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0084] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제조된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체는 탄소 구조체 불-밀을 이용하여 분말로 제조하여 리튬 이온 배터리의 음극 활물질로 적용할 수 있다.

[0085] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상대전극 제조 시 상기 제조된 역전 오팔 구조를 가지는 다공성 탄소 구조체를 포함하는 분산액을 스핀 코팅, 또는 스프레이 코팅 등 당업계에서 공지된 다양한 코팅 방법을 이용하여 기판에 코팅하여 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는 상대전극을 형성할 수 있다. 상기 다공성 탄소 구조체를 함유하는 분산액은 당업자가 코팅하기에 적절한 농도로 제조하여 사용할 수 있는 바, 이에 상기 농도가 특별히 제한되지 않을 수 있다.

[0086] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0087] **[실시예 1]**

[0088] 일 실시예에 따른 도 2에서 도식화된 바와 같이, 하기와 같이 실시하여 세 종류의 탄소 구조체를 제조하였다.

[0089] 우선, 상기 역전 오팔 구조를 가지는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체는, 유기물 나노입자로서 일정한 크기와 구조를 갖는 입자를 물 속에서 자기조립시켜 오팔 구조를 갖는 폴리스타이렌 나노입자 응집체를 형성하였다. 그리고 나서, 상기 오팔 구조를 갖는 폴리스타이렌 나노입자 응집체에 탄소전구체로서 페놀/포름알데히드-함유 레졸을, 진공 오븐을 이용하여 상기 레졸에 들어있는 에탄올을 모두 증발시켰다. 이후, 상기 레졸을 100℃ 이상의 온도 조건에서 24 시간 동안 넣어, 상기 레졸의 가교결합을 유도하였다. 상기 가교가 완료되면 질소 분위기에서 900℃ 조건으로 7 시간을 소결함으로써 상기 폴리스타이렌 나노입자를 제거하고 상기 가교된 레졸을 탄화시켜 역전 오팔 구조를 가지는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 수득하였다 (도 2a, 도 3a 참조).

[0090] 다음으로, 페놀/포름알데히드 함유 레졸에 계면활성제인 F127을 레졸과 동일 질량비로 혼합한 후, 상기 혼합물을 상기 폴리스타이렌 나노입자 응집체에 주입한 후 상기와 동일한 가교결합, 소결 과정을 거쳐서 2 nm 내지 50 nm 크기의 메조 기공을 갖는 역전 오팔 구조 탄소 구조체를 합성하였다 (도 2b, 도 3b 참조). 메조 크기의 기공은 투과전자현미경(TEM)을 통하여 확인하였다 (도 3c).

[0091] 또한, 폴리스타이렌 나노입자 응집체에 상기 탄소전구체를 주입하여 가교시킨 후에 질소 분위기로 500℃ 이하에서 1 시간 소결한 후, 에탄올에 0.3 M 니켈 나이트레이트를 첨가한 수용액을 주입하고 진공 오븐을 이용하여 에탄올을 모두 증발시켰다. 이를 다시 질소 분위기에서 900℃ 조건으로 12 시간을 소결하여 그래파이트화된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 얻었다 (도 2c, 도 3d 참조). 상기 반응에 첨가되었던 니켈은 소결 후 염산을 이용하여 세척함으로써 제거하였다.

[0092] 그래파이트화된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체의 결정성이 향상된 것은 XRD 스펙트럼을 통하여 확인하였다 (도 4). 상기 XRD 분석 결과, 니켈 처리가 되지 않은 탄소는 20도 내지 25도(degree) 영역에서 넓게 나타나는 피크를 나타내며, 반면에 니켈 처리가 된 탄소는 26도(degree)에서 날카로운 피크가 높게 나타나는 특성을 나타내었다. 상기 20도 내지 25도(degree)에서 나타나는 넓은 피크는 무질서하게 배열된 탄소를 의미하고, 26도(degree)에서 날카롭게 나타나는 피크는 배열이 잘된 흑연의 피크이므로 상기 결과를 통해 니켈 처리를 통해서 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 성공적으로 그래파이트화된 것을 확인하였다.

[0093] 상기 폴리스타이렌 입자는, 물과 스타이렌 모노머를 함유하는 에멀전을 중합시켜 약 400 nm 크기를 가지는 폴리스타이렌 입자를 제조하여 사용하였다.

[0094] 상기 레졸은 페놀류 시약에 수산화나트륨을 소량 첨가한 뒤 10 분 동안 교반시키고, 포름알데히드를 첨가하여 1

시간 동안 반응시킨 후, 산도를 7로 적정하여 진공 오븐에서 하루 동안 물을 증발시켜 얻었다.

[0095] 합성된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 리튬 이온 배터리의 음극 활물질로 적용하기 위해서 먼저 탄소 구조체 볼-밀을 이용하여 50 μm 이하의 작은 사이즈를 갖는 분말로 제조하였다. 고운 분말이 된 탄소 구조체를 도전체 (DB-100) 및 접착제 (PVdF)와 함께 6:3:1의 질량비로 혼합해서 페이스트를 제조하였다. 이 때, 전극 표면이 균일한 것이 좋은 전지의 특성을 나타내는데 있어 중요하기 때문에, 상기 분말의 분산을 용이하게 하기 위하여 볼-밀을 이용하여 30 분 이상 혼합해서 고운 페이스트를 수득하였다. 상기 페이스트를 닥터 블레이드 방식을 이용하여 200 μm 두께로 집전체 상에 코팅하였다. 상기 코팅된 샘플을 80 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 20 분 정도 건조시킨 후에 케이스에 맞는 일정한 크기로 자르고, 기관과 부착성을 높이기 위해 롤 프레스를 이용하여 본래 두께의 70%로 압축하여 사용하였다. 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 적용한 리튬 이온 배터리 전극 제조 과정은 도 5에서 도식화하였다.

[0096] 도 6은 본 실시예에 의해 제조된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체를 전극 활물질로 이용하여 제조된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체 전극에 의해서 얻어지는 반복 사용에 따른 충방전 효율 및 방전용량의 변화를 설명하기 위해서 도시한 그래프이다. 상기 그래프의 가로축은 충방전 사이클 수를 나타내며, 세로축은 각각 방전용량과 충방전 효율을 나타내며 100 mA의 정전 조건에서 측정되었다.

[0097] 도 5를 참조하면, 본 실시예에 의한 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체 음극을 이용한 경우, 방전용량이 370 mAh/g 정도로 상용화되고 있는 흑연물질에 비해서 비교할 만한 좋은 특성을 보이고, 그래파이트화된 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체 음극의 경우 350 mAh/g으로 그 보다 조금 낮은 용량 특성을 보인다. 메조 크기 기공을 갖는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체의 경우 480 mAh/g 정도로 높은 용량 특성을 나타낸다. 이를 통하여 메조 크기 기공을 갖는 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체에서 리튬 이온 이차 전지로 적용되었을 때 가장 좋은 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한 세 종류의 3차원에서 규칙적인 매크로 기공을 갖는 탄소 구조체 모두 그래프에 나타난 것처럼 반복 사용 효율이 90% 이상의 높은 효율을 나타내어 우수한 전지 특성을 나타내고 있다.

[0098] [실시예 2]

[0099] 실시예 2에서는, 역전 오팔 탄소(inverse opal carbon : IOC), 아미노페닐 그래프팅된 역전 오팔 탄소 (a-IOC), 및 메조 기공을 포함하는 역전 오팔 탄소 (mIOC)를 제조하여 이들의 성능을 비교하였다.

[0100] <IOC의 제조>

[0101] 역전 오팔 구조 탄소(inverse opal structured carbons : IOC)는 폴리스타이렌(PS) 템플릿 내로 레졸 용액의 주입(impregnation)을 통하여 제조되었다. 균일한 크기(약 400 nm)를 갖는 PS 입자는 유화제 없는 중합(emulsifier-free polymerization)을 통하여 합성되었다. 간단하게 말해서, 상기 PS 입자 용액은 상기 유리 기재 상에 붓고 드라이 컨벡션 오븐(dry convection oven) 내 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 증발 중에 조립되었다. 상기 레졸은 염기-촉매 공정에서 플로로글루시놀 (Aldrich, > 99.0%) 및 포름알데히드 (H₂O 중 37 wt%, Aldrich)로부터 제조되었다. 4 mmol의 플로로글루시놀은 에탄올/물 용액 (10:9 wt%) 중 용해되었고 그리고 나서 교반 하에 20 wt% 소듐 하이드록사이드 (NaOH) 수용액 0.125 mL과 혼합되었다. 2 시간 동안 교반 후에, 상기 포름알데히드 용액 5.25 g을 적하시켰다. 상기 플로로글루시놀/포름알데히드 (PF) 레졸은 10 분 동안 교반시키고, 그리고 나서 상기 건조된 PS 입자에 의하여 형성된 상기 오팔 구조 내로 첨가했다. 초과 용액은 3 시간 동안 진공 증발시켜 제거되었다. 상기 PS/PF 복합체는 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 시간 동안 경화되었다. 그런 다음, 질소 분위기 하에 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 동안 열처리하여 상기 IOC 분말을 수득하였다.

[0102] < a-IOC의 제조 >

[0103] 아미노기를 이용하여 개질된 IOC (a-IOC)는 디아조늄 화학을 이용하여상기 IOC 표면 상에 아미노페닐기의 그래프팅(grafting)을 통하여 제조되었다. IOC 1 g은 8.3 mmol의 p-페닐렌디아민과 탈염수 100 mL 중 분산되었고, 그 뒤에 8.3 mmol의 아질산 나트륨이 첨가되었다. 염산 용액 (37%, Sigma-Aldrich) 10 mL를 적하시켰고, 상기 혼합물은 실온에서 4 시간 동안 교반시켰다. 방향족 아미노기의 선택적 교체는 아질산 나트륨과 염산을 이용하

여 수행되었다. 상기 아미노기는 강산 용액 중 용이하게 디아조화된다(diazotized). 상기 샘플은 탈염수, 메탄올, 아세톤을 이용하여 완전하게 세척시키고 밤새 건조되었다.

[0104] < m-IOC의 제조 >

[0105] 제조 기공-함침된 역전 오팔 구조 (mIOC)는 상기 PS 템플릿 내로 PF-레졸-함유 블록 코폴리머를 함침 (infiltrating)시킴으로써 제조되었다. 본 실시예에서, 39.7 μmol 의 플로닉(pluronic) F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆, BASF)은 상기 PF 레졸에 첨가되었다. 상기 PS/PF/F127 복합체는 질소 분위기 하에 탄화시켰고; 상기 탄화는 1 °C/분의 가열 속도를 가지고 3 시간의 기간 동안 350 °C에서, 3°C/분의 가열 속도를 가지고 2 시간 동안 900 °C에서 수행되었다.

[0106] < 리튬-이온 배터리 측정 >

[0107] 작업 전극은 구리 호일 기재 상에 역전 오팔 탄소 분말을 함유하는 슬러리를 코팅함으로써 제조되었다. 모든 역전 오팔 분말은 10 분 동안 10 mm 지르코니아 볼을 이용하여 볼 밀 파쇄(crushing)하고, 이어서 45 μm 메쉬 체질(sieving)함으로써 수득되었고; 상기 역전 오팔 분말의 크기는 45 μm 미만으로 조절되었다. 상기 슬러리는 N-메틸-2-피롤리디논 (NMP) 중 용해된 탄소-기재 도전제 (DB-50, 대동 BNC, 대한민국, 10 wt%) 및 폴리(비닐리덴 플루라이드) (PVdF, 10 wt%)와 함께 활성 물질(80 wt%)로서 상기 역전 오팔 탄소와 혼합시킴으로써 제조되었다. 상기 전극은 2 cm x 2 cm 시트로 잘라져서 핫 프레스 (MTI Corp.)를 이용하여 110°C에서 압력을 가했다. 그리고 나서 상기 전극을 85°C의 진공 오븐에서 건조시켰다. 상기 파우치-유형 반전지는 상대 전극으로서 리튬 호일 및 중간에 폴리프로필렌 막 (Celgard 2400)을 이용하여 조립되었다. 상기 흡착 알루미늄 호일은 파우치 형태로 이러한 전극 조립을 커버했다. 액 전해질은 에틸렌 카보네이트 (EC)/에틸메틸 카보네이트 (EMC)/디메틸 카보네이트 (DMC)의 1:1:1 혼합물 중 용해된 1 M LiPF₆ 이었다.

[0108] < 특성화 >

[0109] 상기 표면 형태(morphology)는 15 kV에서 작동되는 SEM (Hitachi) 및 200 kV에서 작동되는 TEM (Hitachi)를 이용하여 측정되었다. 상기 화학 결합은 X-선 광전자 분광기 (XPS)를 이용하여 분석되었다. XPS 분석은 150 W의 입력 전원을 이용하여 Al K α 단색 빔 (1486.6 eV)을 갖춘 Leybold 분광광도계를 이용하여 수행되었다 (ESCALAB250 XPS 시스템, Theta 프로브 XPS 시스템). 전기 화학 실험은 Maccor 자동화된 배터리 시험기 (SERIES 4000)을 이용하여, 100 mA의 전류 밀도에서, 0.01 V 내지 2 V의 범위의 상기 전지의 정전류 충전/방전 사이클링(cycling)에 의하여 수행되었다. 비표면적(specific surface area)은 포로시미터 모델 (Porosimeter model, ASAP 2020, Micrometrics Inc.)를 이용하여 Barrett-Emmett-Teller (BET)법을 이용하여 계산되었고, 기공 크기와 체적은 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)법을 이용하여 등온선의 탈착 분기(desorption branches)로부터 결정된 포어 크기 분포 곡선으로부터 측정되었다.

[0110] < 결과 및 고찰 >

[0111] 역전 오팔 탄소 구조는 상기 탄소전구체의 함침(infiltration) 및 상기 PS 콜로이드 결정 템플릿의 선택적 제거에 의하여 형성되었다. 본 실시예에서, 본 발명자들은 상기 전구체로서 플로로글루시놀 레졸을 사용하며, 이것은 상기 페놀 레졸보다 더 빠른 중합을 유도하였다. 그리고 나서, 질소 분위기 하에 연이은 열분해는 상기 탄소를 제조하였고 상기 템플릿을 제거하여, 다공성 탄소 구조를 초래하였다.

[0112] 도 7a 및 도 7b는 상기 PS 콜로이드 결정 템플릿 및 이들의 IOC 구조의 SEM 이미지를 나타낸다. 상기 PS 템플릿으로부터 합성된 IOC는 270 nm의 직경을 가지는 상호연결된 매크로 기공의 규칙적 배열을 나타내었다. 상기 구조체의 수축은 상기 템플릿 제거 및 탄화를 위한 열처리 중에 발생하고; 선형 수축이 약 32%인 것으로 측정되었다. 도 7c는 a-IOC의 SEM 이미지를 나타낸다. 상기 아미노페닐 표면 개질은 디아조화 및 상기 탄소들과 연속적 반응에 의하여 아미노페닐디아조늄 양이온의 제조를 통하여 달성되었다. 이러한 SEM 결과는 상기 표면 처리법이 상기 역전 오팔 구조에 영향을 끼치지 않았음을 확인하였다. 상기 탄소들은 볼-밀링(ball-milling)되었고 도 7d에서 나타낸 바와 같이, 수 마이크로미터 내지 10 μm 까지 크기 범위를 제공하기 위하여 체질하였다

(sieved). 도 7e 및 도 7f는 mIOC의 SEM 및 TEM 이미지를 나타낸다. 상기 TEM 이미지는 도 7b의 삽도에서 나타내는 순수 IOC의 이미지에 비해, 5 nm 직경 메조 기공의 존재를 명확하게 나타낸다.

[0113] 아미노페닐기를 갖는 IOC의 표면 개질을 특성화하기 위하여, 도 8에서 나타난 바와 같이, XPS 스펙트럼은 측정되었다. 도 8a 및 도 8b는 각각 IOC 및 a-IOC에 대한 N 1s 중심 수준 스펙트럼을 나타낸다. 약 400 eV에서 상기 피크는 a-IOC에 대해서만 관찰되었다. 상기 피크들은 399.4 eV 및 400.2 eV에서 두 개의 가우시안-로렌치안 곡선(Gaussian-Lorentzian curves)을 이용하여 디콘볼루션(deconvoluted) 되었으며, 이것은 각각 NH₂-기, -N=N-결합에 해당되었다. 상기 -N=N-결합의 적은 기여(minor contribution)는 디아조늄 그래프팅(grafting)의 대부분 연구에서 관찰되었고 상기 페닐기 및 상기 탄소 표면 간의 아조(azo) 결합의 존재 때문이다. a-IOC 내의 아미노페닐의 상대량(relative amount)은 상기 XPS 스펙트럼을 이용하여 질소 및 탄소 간의 원소% 비에 의하여 간접적으로 측정되었다. 상기 탄소 표면의 질소량은 약 3%이다.

[0114] 질소-흡착 측정은 이들의 기공 구조를 특성화하기 위하여 IOC 및 mIOC 상에서 수행되었다. mIOC는 전형적인 유형 IV 등온선을 나타내었으며, 이것은 메조 기공의 존재를 암시하였다. 반면에, IOC는 매크로 크기 기공(macroporosity)을 가리키는 유형 II 등온선을 나타내었다. 상기 표면적은 Barrett-Emmett-Teller (BET)법을 이용하여 분석되었다 (도 9 참조). 상기 IOC 및 mIOC에 대한 측정된 비표면적(specific area)은 각각 109 m²/g 및 466 m²/g이다. 따라서, 메조 기공의 혼입(incorporation)때문에, 상기 역전 오팔 탄소의 비표면적은 4의 요소에 의하여 확대되었다. 상기 mIOC 내의 메조 기공 분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 법을 이용하여 계산되었고 (도 9의 삽도 이미지 참조), 메조 기공에 대해 약 5 nm의 평균 크기를 나타내며, 이것은 상기 TEM 결과와 일치하였다 (도 7f).

[0115] 상기 역전 오팔 탄소 입자의 분산액은 제조되고 나서 구리 집진 장치 기재(copper current-collector substrate) 상에 코팅되었다. 리튬 이온 배터리를 위한 상기 역전 오팔 탄소 음극의 전기화학적 거동은 정전류 방전/충전 측정을 통하여 측정되었다. 우선, 상기 반전지 성능에 대한 IOC의 표면 처리의 효과는 a-IOC 전극을 포함하는 IOC 전극을 비교함으로써 조사되었다. 도 10a 및 도 10b는 1 번째 및 10 번째 사이클에서 각각 상기 IOC 및 a-IOC 전지에 대한 정전류 전압 프로파일을 나타낸다. 상기 샘플 모두는 상기 전극 상에 고체-전해질 분열 간기(solid electrolyte interphase : SEI) 층의 형성에 기인하였던 큰 가역 용량 및 경질 탄소의 고유 특성을 나타냈다. 도 10a의 1 번째 방전 곡선은 0.7 V 내지 0.2 V의 포텐셜 범위 둘레에 변곡점을 나타내는데, 이것은 SEI 층의 형성을 암시했다. 1 번째 비전하 용량 (specific charge capacities)은 IOC에 대해 350 mAh/g 및 a-IOC에 대해 359 mAh/g이었으며, 이것은 방전용량 (specific discharge capacity)에 대해 측정된 값보다 더 적은 각각 60% 및 58% 이었다. 상기 10 번째 방전/충전 프로파일은 상기 1 번째 사이클보다 더 변화가 없고(monotonic); 0.7 eV 주변에서 정체가 관찰되지 않았다. 매우 화학적으로 활성있는 흑연화된 탄소(graphitic carbon)의 표면 가장자리 사이트가 전해질 분자의 증착(decomposition)을 촉진하며 따라서 SEI의 형성을 촉진한다고 보고해 왔다. 상기 SEI 층의 형성은 상기 탄소의 표면 처리에 의해 영향을 받았다. 예를 들어, 흑연화된 탄소 상에 공유결합으로 그래프팅된 아미노페닐을 포함하는 기능기는 동질(homogeneous)하며 조밀한(compact) SEI 층의 형성을 지지하는 탄소 상에 미리형성된 필름의 역할을 하였다. 이것은 1 번째 사이클에서 가역 용량(reversible capacity) 및 쿨롱 효율성(coulombic efficiency)의 향상을 종종 초래한다. 가역 용량의 11% 향상 및 쿨롱 효율성의 20% 향상은 니트로페닐 다중층과 표면 개질을 통하여 달성되었음이 보고되었다. 그러나, 본 실시예의 경우에 있어서, 상기 a-IOC에 대한 1 번째 방전/충전 프로파일은 IOC의 것에 비해 향상되지 않았다. 본 발명자들은 이것은 상기 흑연 및 페놀성 레졸-유래된 탄소의 무정형 특성 간의 결정성 구조의 차이점 때문일 것으로 생각했다. 상기 무정형 역전 오팔 탄소는 상기 흑연의 결정 구조의 가장자리 사이트가 덜 활성적일 것이며, 이것은 상기 아미노페닐 흡착으로부터 활성 부위의 안정화에 대한 낮은 영향을 초래한다 (도 7). 한편, 무정형 탄소는 500 mAh/g까지 가역 용량을 종종 나타내었으며, 이것은 본 발명의 결과에 있어 구체화된 값보다 더 높다. 이것은 본 발명의 경우에 있어서 상기 두꺼운 전극 필름의 고 저항도 때문이었을 것이다 (> 100 μm).

[0116] 역전 오팔 탄소 음극을 이용하는 상기 전지의 사이클링 성능은 도 11에 나타났다. 상기 충전/방전 사이클 수와 같이 감소된 상기 IOC 및 a-IOC 양쪽의 가역 비용량(specific capacity)은 증가되었다. 상기 비전하 용량은 상기 IOC 전지의 20 번 사이클 후에 286 mAh/g까지 감소하였으며, 이것은 비용량에 있어서 18% 감소였다. 상기 a-IOC 전지의 경우에 있어서, 상기 비용량은 상기 초기 비용량으로부터 17% 감소인 297 mAh/g로 감소하였다. IOCs 및 mIOCs 간의 비용량의 차이점은 증가된 사이클의 수처럼 계속 유사했다.

[0117] 상기 전지 성능에 대한 IOC의 상기 메조 기공의 효과는 mIOC와 함께 IOC를 비교함으로써 연구되었다. 도 12a에

서 나타난 바와 같이, 약 0.7 V 내지 0.2 V (상기 SEI 층의 형성 때문에) 포텐셜 범위의 상기 동일한 변곡점 (inflection point)은 상기 mIOC 전지에 대해 또한 관찰되었다. 상기 mIOC에 대한 상기 가역 비용량은 IOC에 대해 측정된 350 mAh/g의 값과 비교되는, 432 mAh/g이었다. mIOC의 비용량은 상업용 흑연 재료의 이론적 비용량 (372 mAh/g)과 비교할 만하였다. 상기 mIOC의 비용량은 상기 종래 모노리틱(monolithic) 매크로다공성 IOC 전극을 이용하여 측정된 것 (223 mAh/g)의 대략 2 배이었음을 주목해야 한다. 더욱이, 종래 보고의 측정은 40 mAh/g의 전류 흐름에서 수행되었음을 고려할 때, 이것은 상기 mIOC 전지의 비용량이 훨씬 높았다고 결론 지어질 수 있다 (본 실시예에서, 100 mAh/g의 전류 비율(current rate)이 사용되었음). 10 번 사이클 후에, 상기 mIOC의 가역 비용량은 375 mAh/g이었으며, 도 12b에서 나타나는 바와 같이, 이것은 IOC의 가역 비용량보다 29% 보다 더 높았다. 상기 mIOC 및 IOC 전지의 사이클 성능은 도 13에 나타난다. 상기 mIOC 전지는 20 번 사이클 후에 이것의 초기 용량의 88% 이상 유지했으나, 반면에 상기 IOC 전지는 82% 유지했다. 상기 mIOC의 용량은 20 번 사이클 후에 IOC의 용량보다 32% 더 높았다 (290 mAh/g). 따라서, 사이클 수가 증가함에 따른 상기 가역 용량의 감소는 메조 기공을 가지는 상기 IOC 전지에 대해 더 적었다. 상기 IOC 구조의 완전히 연결된 매크로 기공은 상기 전극 내에 Li 이온의 운송 및 확산을 촉진시키고, 상기 IOC 구조의 얇은 벽은 Li 이온의 인터칼레이션(intercalation)을 또한 향상시켰다. 메조 기공이 보다 용이한 운송 채널을 제공하고 고체상(solid-state) 확산을 촉진시키는데 또한 효과적임이 보고되어 왔다. 따라서, 보다 높은 비용량-심지어 높은 전류비(current rates) 및 보다 높은 사이클 성능-은 mIOC의 메조- 및 매크로다공성 구조의 존재에 기인할 수 있다.

[0118] 메조다공성(mesoporosity)의 효과는 보다 높은 비전류에서 IOC 및 mIOC의 상기 비율 성능(rate performance)을 비교함으로써 추가로 평가되었다. 도 14a는 다양한 전류 밀도에서 IOC 및 mIOC의 상기 비용량을 나타낸다. 상기 비전류는 100 mA/g 내지 300 mA/g로 증가되었음에 따라, 상기 mIOC의 가역 용량은 432 mA/g 내지 285 mA/g (34%)로 감소되었다. 한편, 상기 IOC의 용량 감소는 mIOC의 용량 감소보다 더 컸다: 350 mA/g 내지 174 mA/g (50%). 이러한 결과는 메조 기공의 존재가 높은 전류 밀도에서 Li 이온의 다공성 전극 내로의 운송 및/또는 전극 재료의 확산을 향상시킨다는 것을 나타낸다.

[0119] 한편, 도 14b는 상기 IOC 및 mIOC 전극을 포함하는 반전지의 전기화학 임피던스 스펙트럼(EIS)을 나타낸다. IOC 및 mIOC의 극좌표 선도(Nyquist plots)는 고주파 영역의 반원 및 저주파의 직선으로 이루어지고; 상기 반원 및 상기 직선은 각각 전하 이동 저항(charge transfer resistance) 및 Li 이온의 고체-상 확산을 나타낸다. mIOC에 대한 상기 반원이 IOC의 반원보다 작기 때문에, 상기 mIOC 전극은 상기 IOC 전극보다 더 낮은 전하 이동 저항을 가진다. 더욱이, mIOC에 대한 저주파 영역의 직선이 IOC의 것보다 더 강하고(stiffer); 따라서 상기 mIOC의 이온 확산은 IOC의 이온 확산보다 빠르다. 이러한 결과는 상기 상호연결된 메조 기공 구조가 Li 이온의 용이한 운송뿐만 아니라 더 짧은 고체-상 확산 길이를 제공했음을 암시한다.

[0120] < 결론 >

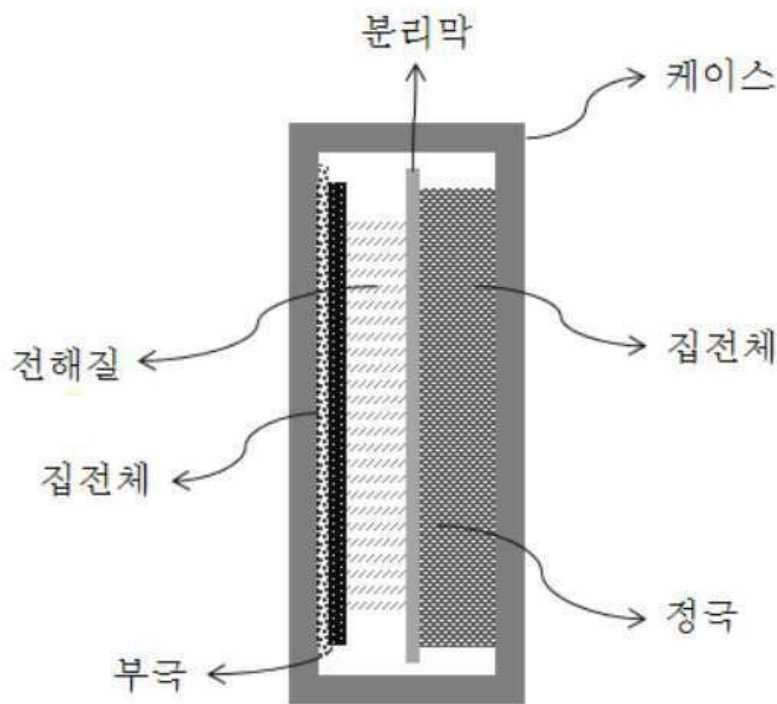
[0121] 역전 오팔 탄소 구조는 콜로이드 템플릿 접근법을 이용하고 탄소전구체로서 플로로글루시놀/포름알데히드 레졸을 이용하여 제조되었다. 상기 역전 오팔 탄소 구조체는 리튬 이온 배터리의 음극으로서 적용되었다. 특히, 본 발명자들은 수 μm 내지 10 μm의 크기를 범위로 하는 역전 오팔 탄소 입자를 이용하였고, 이러한 입자들의 분산액은 간단한 캐스팅 공정을 통하여 상기 기재 상에 코팅되었으며, 이것은 거대 면적 상에 역전 오팔 탄소 전극의 형성을 용이하게 하였다. 본 실시예에서, 매크로다공성 IOC (270 nm의 기공 크기)는 IOC 및 (표면이 아미노페닐 기를 이용하여 처리된) a-IOC와 비교하였고; 이들은 흑연 탄소 상에 균일하고 안정적인 SEI 층을 형성하는데 효과적인 것으로 종래 보고되었다. 본 발명자들은 매크로다공성 벽을 포함하는 IOC (mIOC)와 비교하였으며, 이것은 5 nm 메조 기공 때문에 더 높은 (4 배 이상 더 큰) BET 표면적을 소유했다. a-IOC 구조의 경우에 있어서, 상기 전지 시험은 가역 비용량 및 사이클 성능에 있어서 개선이 나타나지 않았다. 이것은 (레졸로부터 유래된)IOC의 무정형 특성에 기인하였으며, 이것은 상기 탄소 구조체에서 더 적은 흑연층을 야기했다. 상기 mIOC 전지는 432 mAh/g의 가역 비용량을 나타내었고, 상기 용량은 1 번째 사이클에의 이 가역 용량의 88% (20 번 사이클 동안에 약 380 mAh/g)로 유지되었다. 이러한 용량 및 사이클 성능은 이론적 역전 오팔 전극 상의 종래 연구에서 보고된 순수 IOC 전극 전지의 용량 및 사이클 성능보다 높고 흑연 탄소의 용량 및 사이클 성능보다 더 높았다. 상기 EIS 측정은 mIOC 전지의 더 큰 비용량은 상기 상호연결된 메조 기공 구조가 Li 이온의 용이한 운송뿐만 아니라 더 짧은 고체-상 확산 길이를 제공했다는 사실에 기인했음을 밝혔다. 본 발명자들은 이러한 연구의 결과-리튬 배터리 전지 성능에 대한 역전 오팔 탄소의 표면 개질 및 메조 기공의 혼입의 효과를 조사했던-역전-오팔-탄소-복합체 재료의 더 높은 비용량을 획득하는데 또한 유용할 것이라고 생각한다.

[0122] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

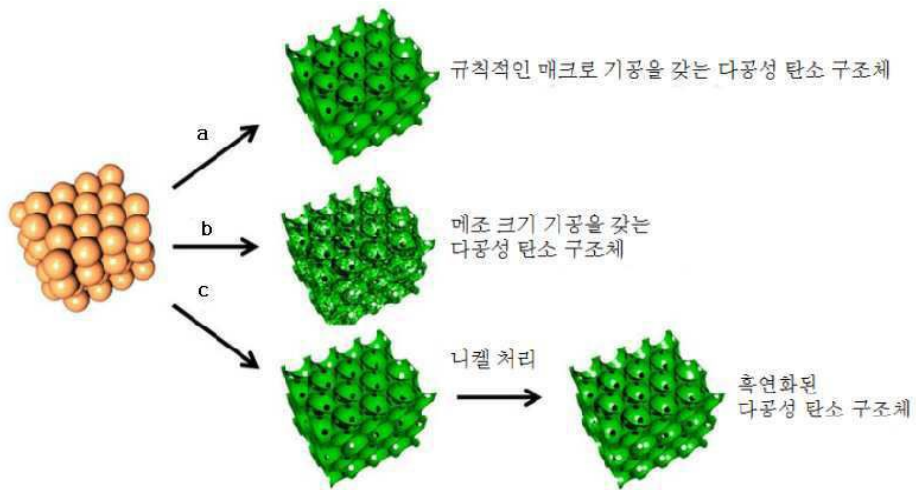
[0123] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

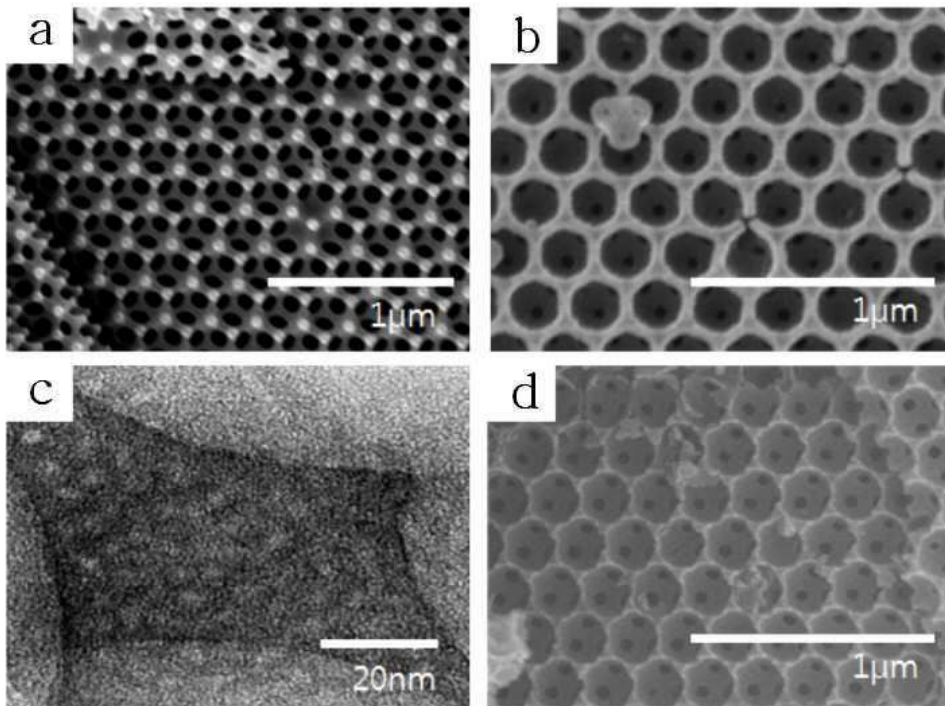
도면1



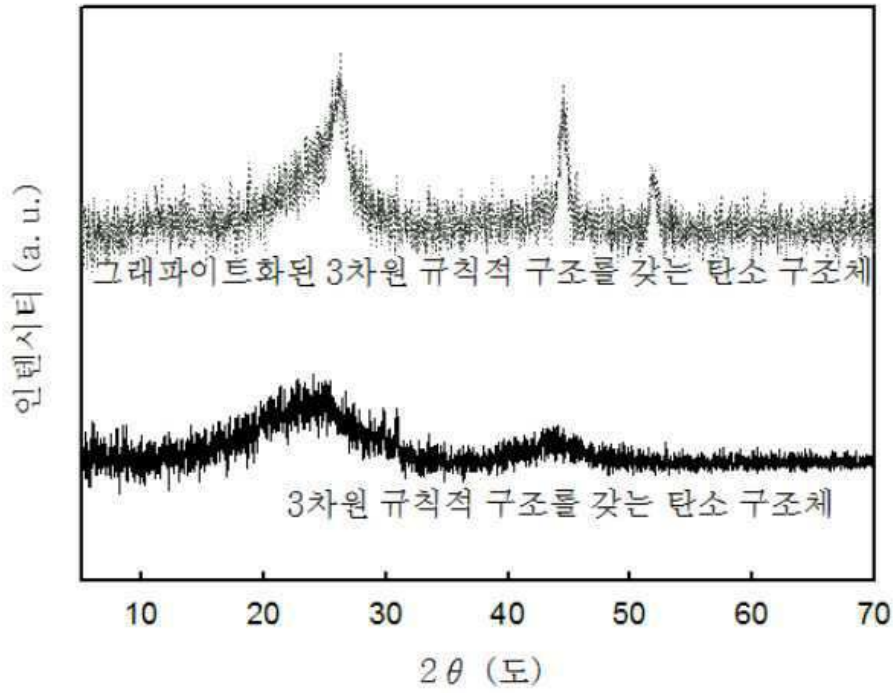
도면2



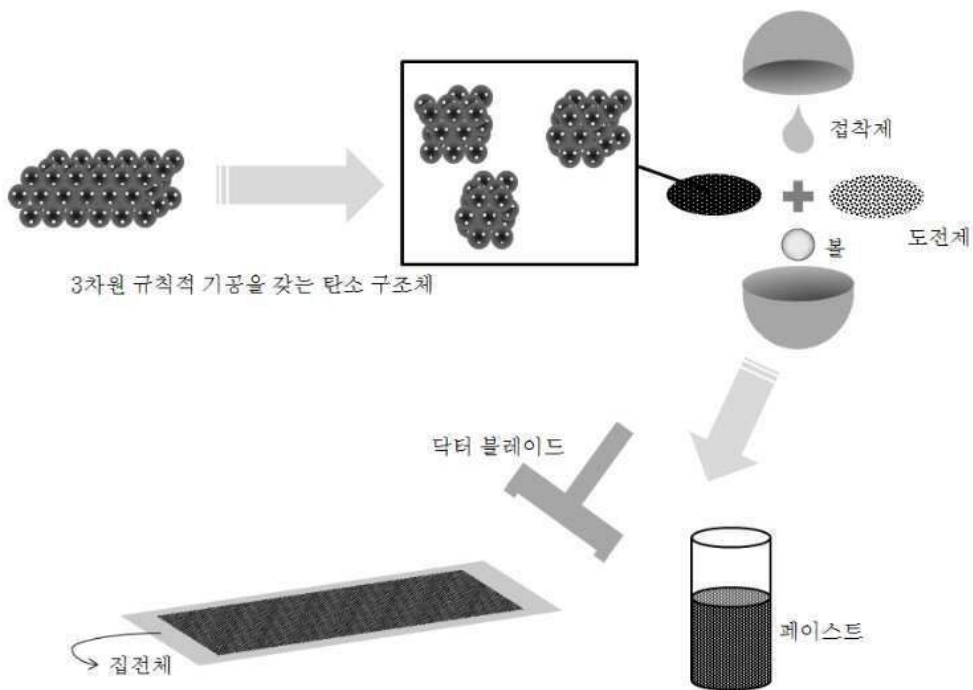
도면3



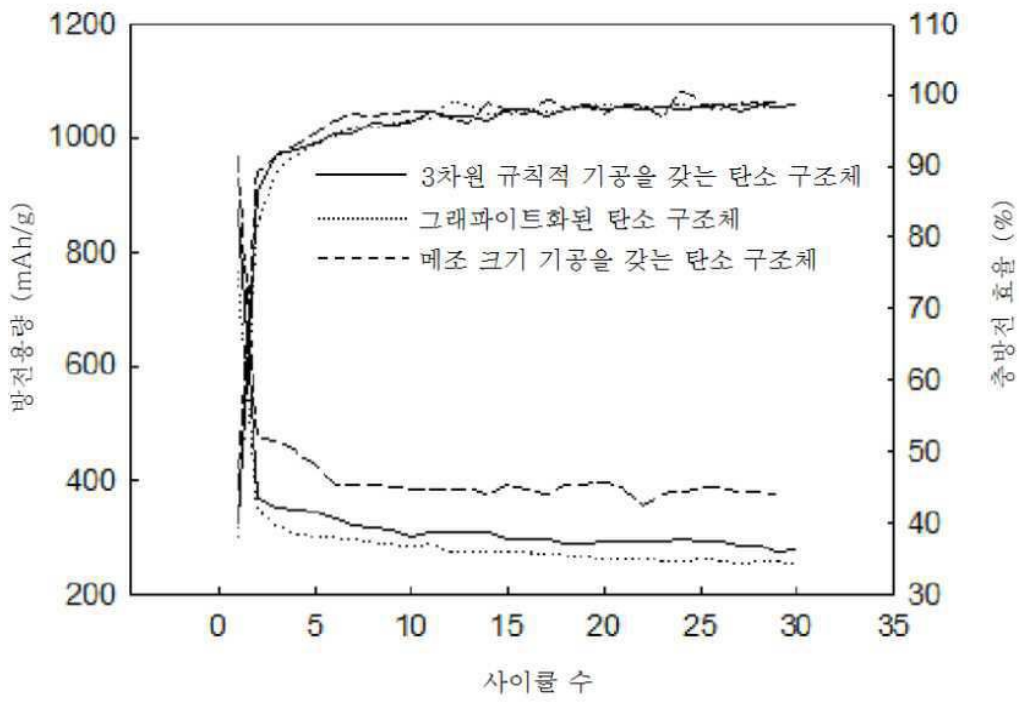
도면4



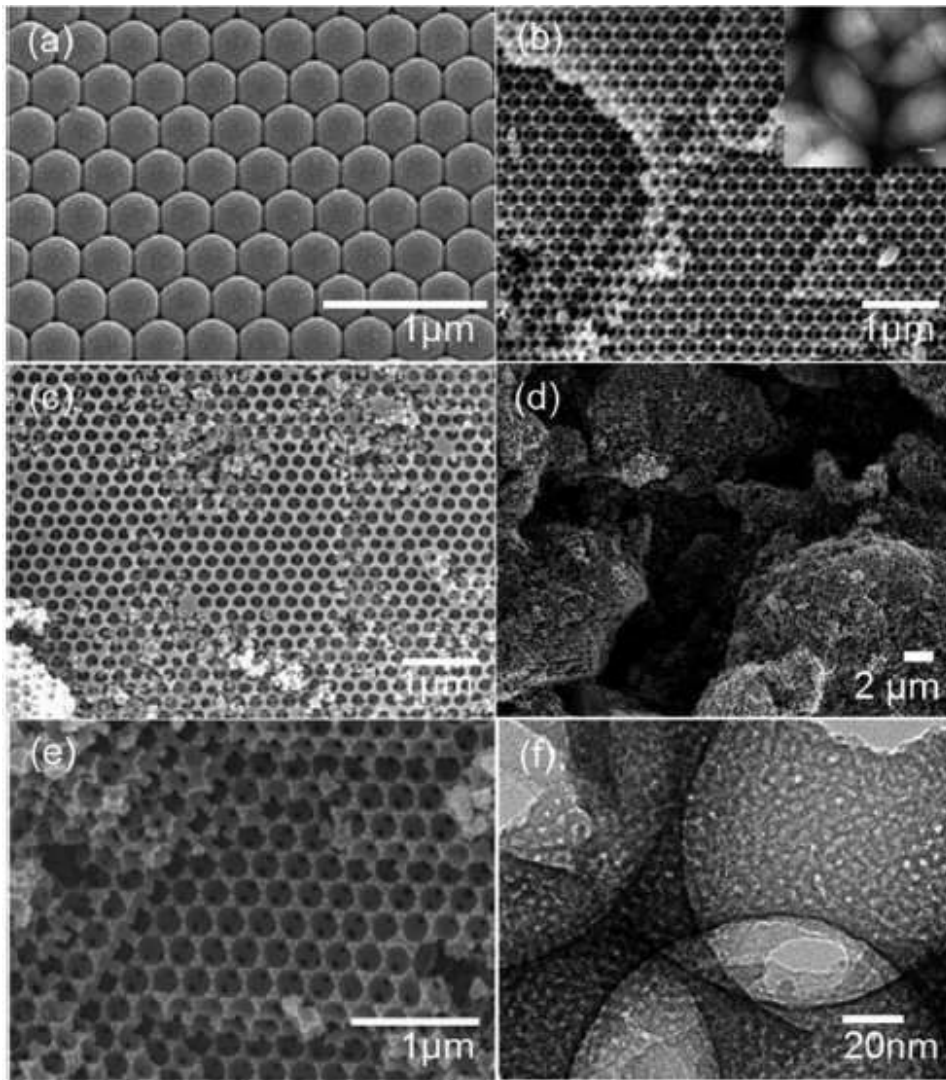
도면5



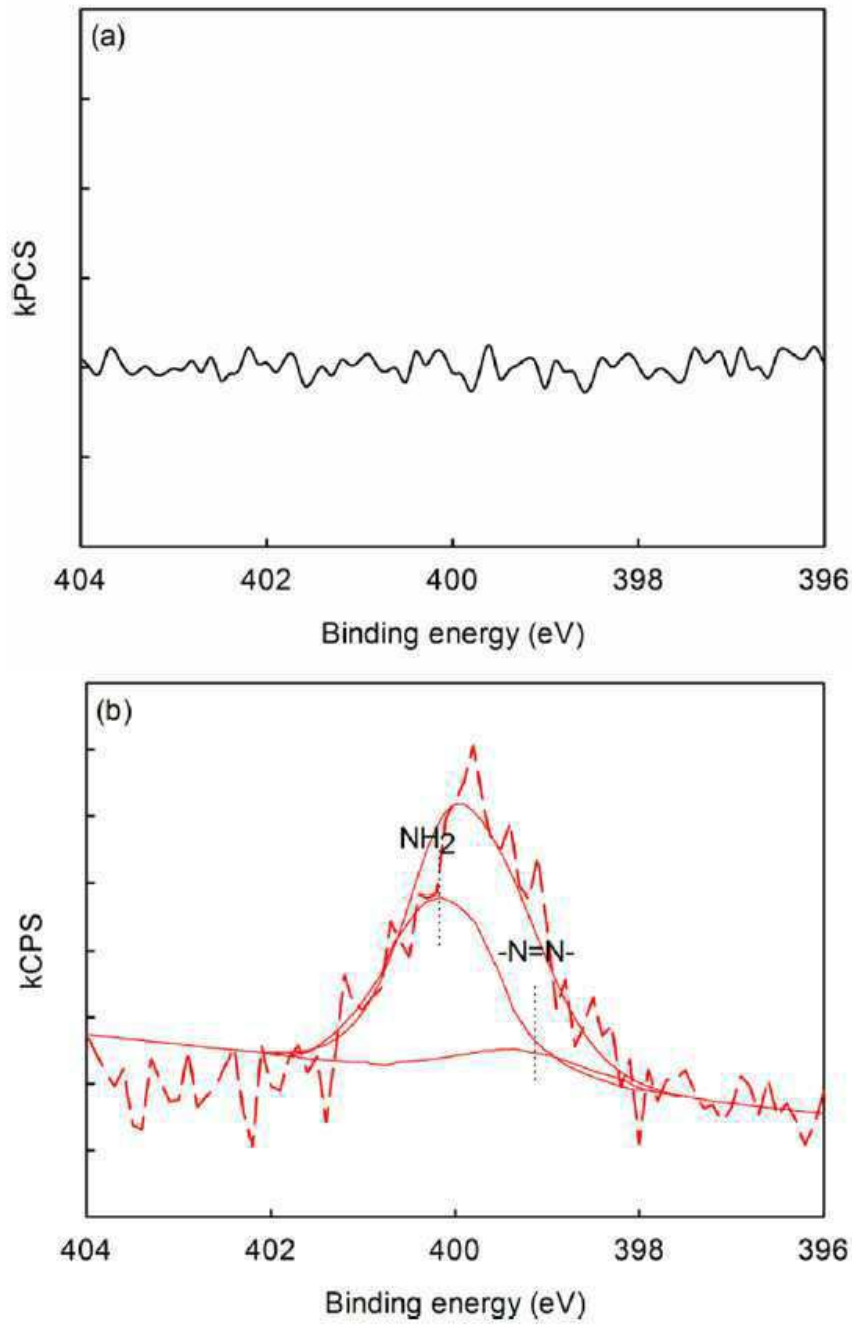
도면6



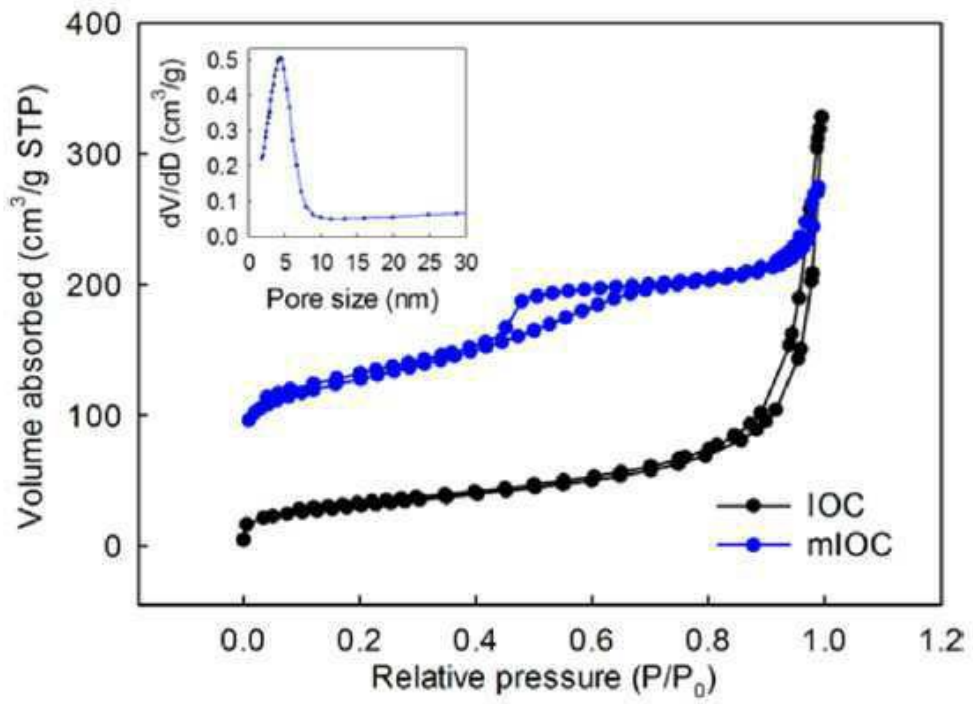
도면7



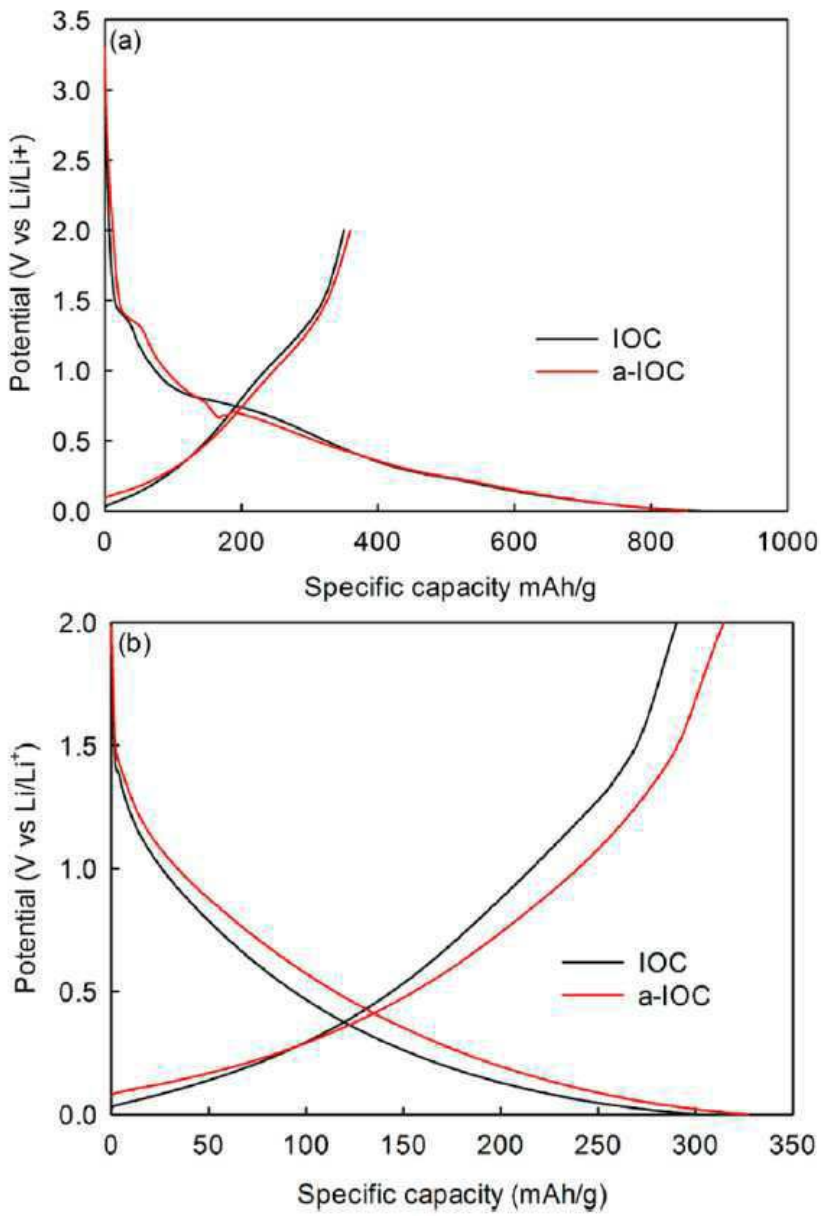
도면8



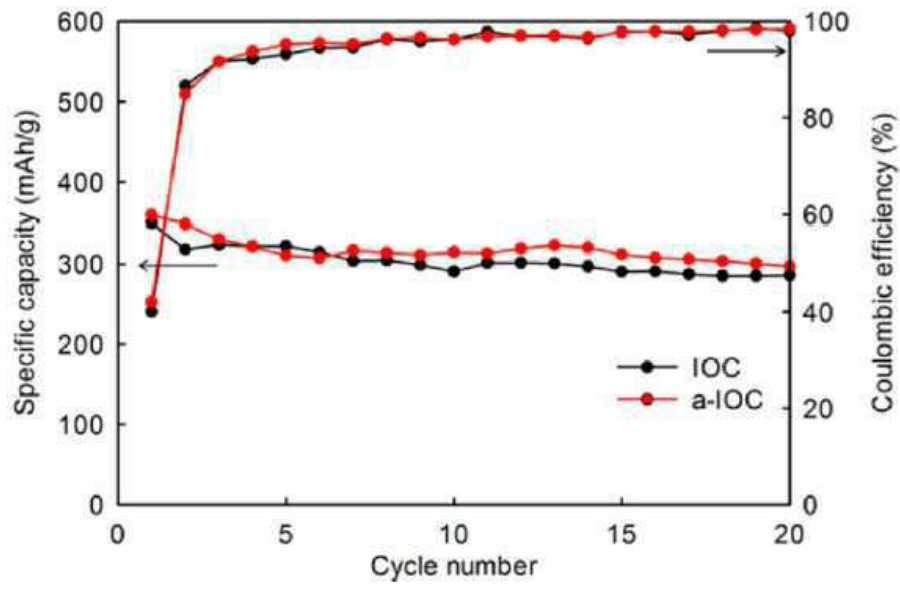
도면9



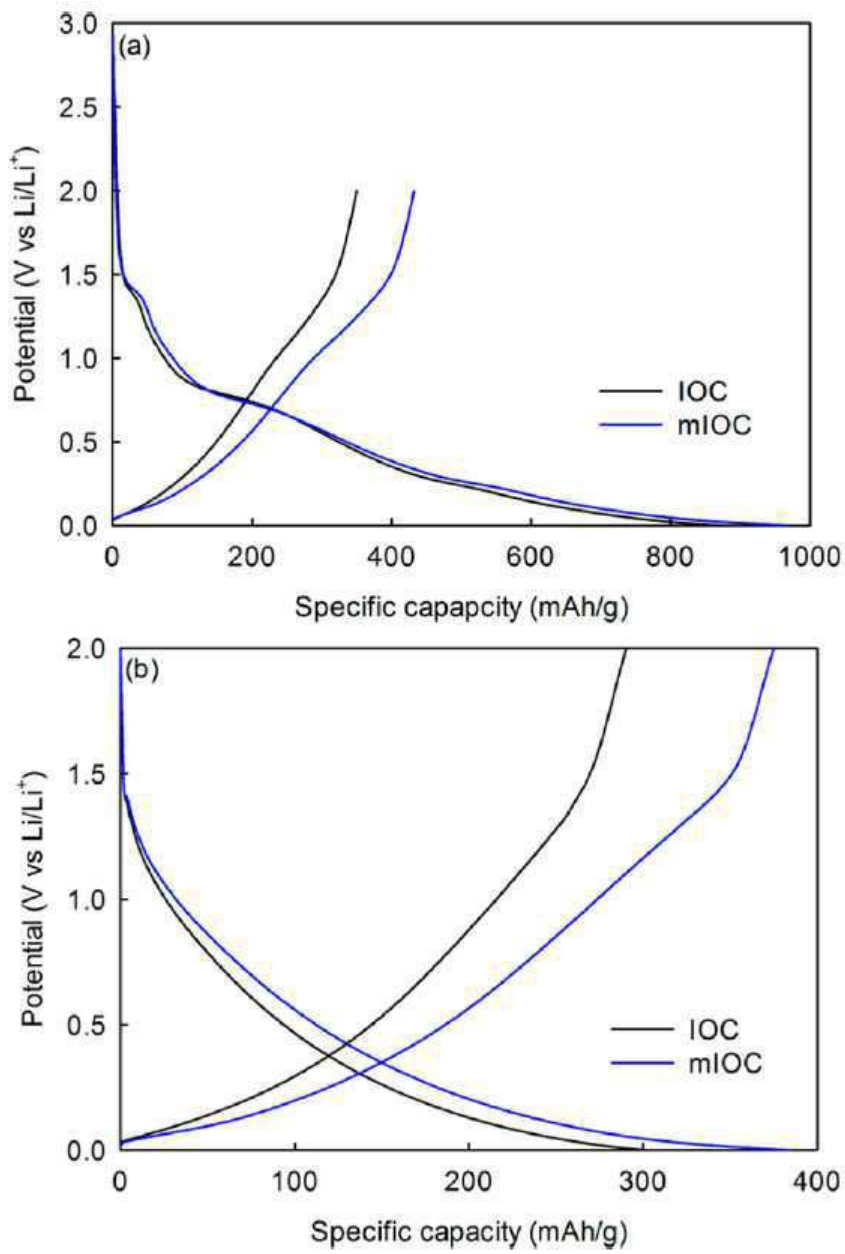
도면10



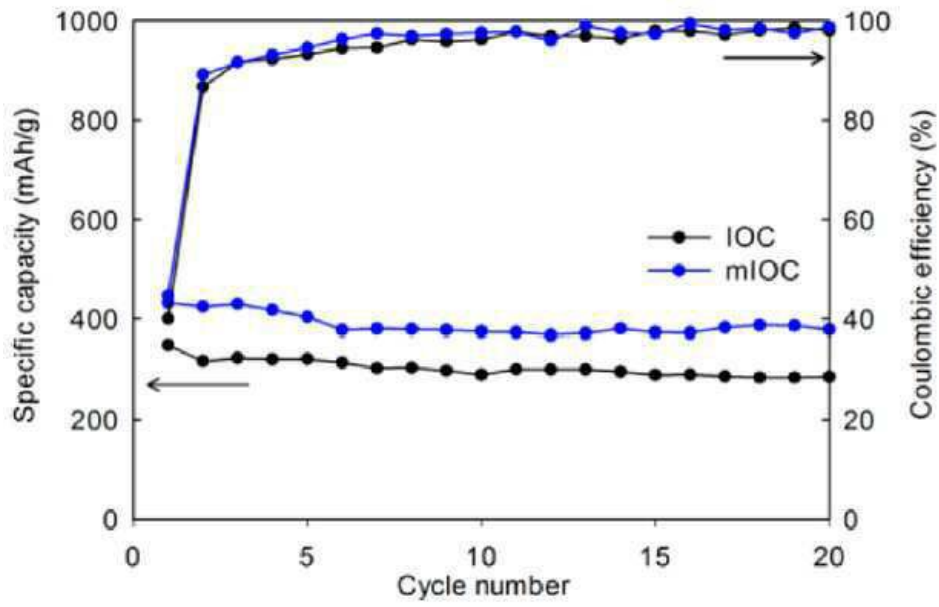
도면11



도면12



도면13



도면14

