

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

CO1B 31/02 (2006.01) *H01G 9/042* (2006.01) *H01M 10/04* (2015.01) *H01M 4/24* (2006.01)

(21) 출원번호 **10-2014-0195500**

(22) 출원일자2014년12월31일심사청구일자2014년12월31일

(65) 공개번호10-2015-0094503(43) 공개일자2015년08월19일

(30) 우선권주장

1020140015163 2014년02월10일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

O.L. Li et al. International Journal of Plasma Environmental Science & Technology. Vol. 7, pp. 31-36 (2013.03.) 1부.*

M.J. Wesolowski et al. J. Mater. Sci. 2013, Vol. 48, pp. 6212-6217 (2013.05.08.) 1부.* *는 심사관에 의하여 인용된 문헌 (45) 공고일자 2016년06월03일

(11) 등록번호 10-1627438

(24) 등록일자 2016년05월30일

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

김선재

서울특별시 동작구 동작대로39길 22, 이수힐스테 이트 109동 1101호

이희균

경기도 안양시 동안구 평촌대로40번길 100 샘마을 임광아파트 301동 1201호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 10 항

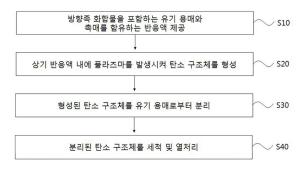
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 결정성 탄소 구조체, 이의 제조방법, 및 이를 함유하는 에너지 저장소자

(57) 요 약

결정성 탄소 구조체, 이의 제조방법, 및 이를 함유하는 에너지 저장소자를 제공한다. 탄소 구조체의 제조방법에 있어서, 방향족 화합물을 포함하는 유기 용매와 촉매를 함유하는 반응액을 제공한다. 상기 반응액 내에 플라즈마를 발생시켜 결정성 탄소 구조체를 형성한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

윤강섭

경기도 안산시 단원구 적금로2길 28, 풍림아파트 6동 101호

노을

경기도 고양시 일산서구 대산로 99 강선마을6단지 아파트 609동 901호

정희준

서울특별시 광진구 동일로40길 27, 지층 101호

신재신

경기도 시흥시 은행로 233 늘푸른벽산아파트 103동 303호

명 세 서

청구범위

청구항 1

방향족 화합물을 포함하는 유기 용매와 촉매를 함유하는 반응액을 제공하는 단계; 및

상기 반응액 내에 플라즈마를 발생시켜 결정성 탄소 구조체를 형성하는 단계를 포함하되,

상기 촉매는 유기금속화합물을 포함하고,

상기 반응액 내에서 상기 유기금속화합물은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 2 내지 10 중량부로 함유되고,

상기 결정성 탄소 구조체는 다수 개의 서로 다른 방향으로 배치된 직선형의 결정상 그룹들을 갖는 탄소 구조체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 벤젠, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 탄소 구조체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매는 황-함유 화합물을 더 포함하는 탄소 구조체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기금속화합물은 메탈로센(metallocene)인 탄소 구조체 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 메탈로센은 페로센(ferrocene), 니켈로센(nickelocene), 코발토센(cobaltocene), 또는 루테노센 (ruthenocene)인 탄소 구조체 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 반응액 내에서 상기 유기금속화합물은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 5 내지 10 중량부로 함유되는 탄 소 구조체 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 황-함유 화합물은 티오펜(thiophene), 다이벤조티오펜(dibenzothiophene), 다이페닐다이설파이드

(diphenyldisulfide), 황화수소(hydrogen sulfide), 다이알릴 설파이드(diallyl sulfide), 알릴 메틸 설파이드 (allyl methyl sulfide), 또는 이들의 조합인 탄소 구조체 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 반응액 내에서 상기 황-함유 화합물은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 1 내지 10 중량부로 함유되는 탄소 구조체 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 반응액은 증류수를 더 포함하는 탄소 구조체 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 방전 단계에서 상기 반응액의 온도는 상기 방향족 화합물의 끓는점으로 유지되는 탄소 구조체 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소 구조체 및 이를 함유하는 전기화학 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기화학 에너지 저장 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 탄소 나노 소재는 가벼우면서 탄소 원자간의 결합 방식에 의하여 높은 기계적 특성,우수한 전기적 특성 및 열적 특성을 발현하여 차세대 물질로 각광받고 있다. 이에 따라 다양한 나노 구조를 가지는 탄소 나노 소재에 대한 연구 결과가 끊임없이 발표되고 있는 실정이다.
- [0003] 탄소 나노 소재를 합성하는 방법에는 전기방전법, 레이저증착법, 플라즈마화학기상증착법, 열화학기상증착법, 기상합성법 등이 있다. 탄소 나노 소재를 합성하기 위하여는 촉매, 고온의 반응 조건, 탄화 수소 원료의 세가지 구성요소가 필요하며, 일반적으로 금속 촉매 존재하에서, 탄화수소 원료의 고온 열분해를 통하여 탄소 나노 소재가 합성된다.
- [0004] 일 예로 탄소 나노소재 중 하나인 탄소나노튜브의 기존의 열화학 합성법을 살펴보면, 주로 촉매 금속층을 물리적 증착방법인 증발기(evaporator)나 비산장치(sputterer)를 이용하거나 또는 금속 유기화학 증착(metal organic chemical vapor deposition) 방법을 이용하여 기판 상에 형성시킨 후 이를 이용하여 탄소 나노 튜브를 성장시켰다.
- [0005] 대한민국 특허출원 제2003-93666호는 열화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 합성 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기와 같은 종래 방법의 경우 기판 장입 후, 반응로의 온도를 상온에서 합성온도까지 승온시키는 시간이상당히 길어 탄소나노튜브의 공정 시간을 증가시키는 단점이 있고, 또한 촉매 금속 장입 후 더 이상의 촉매 금속 장입이 불가능한 단점이 있다.
- [0006] 따라서 여전히 보다 간이한 방법으로 대량의 탄소 나노 소재를 제조하는 합성 방법에 대한 요구가 있어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 보다 간단한 방법을 통해 결정성 탄소 구조체를 제공함에 있다.
- [0008] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 탄소 구조체 제조방법을 제공한다. 방향족 화합물을 포함하는 유기 용매와 촉매를 함유하는 반응액을 제공한다. 상기 반응액 내에 플라즈마를 발생시켜 결정성 탄소 구조체를 형성한다.
- [0010] 상기 방향족 화합물은 벤젠, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [0011] 상기 촉매는 유기금속화합물, 황-함유 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 유기금속화합물은 메탈로센 (metallocene)일 수 있다. 상기 메탈로센은 페로센(ferrocene), 니켈로센(nickelocene), 코발토센 (cobaltocene), 또는 루테노센(ruthenocene)일 수 있다. 상기 반응액 내에서 상기 메탈로센은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 1 내지 10 중량부로 함유될 수 있다. 상기 반응액 내에서 상기 메탈로센은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 2 내지 10 중량부로 함유될 수 있다. 상기 반응액 내에서 상기 메탈로센은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 5 내지 10 중량부로 함유될 수 있다.
- [0012] 상기 황-함유 화합물은 티오펜(thiophene), 다이벤조티오펜(dibenzothiophene), 다이페닐다이설파이드 (diphenyldisulfide), 황화수소(hydrogen sulfide), 다이알릴 설파이드(diallyl sulfide), 알릴 메틸 설파이드 (allyl methyl sulfide), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 반응액 내에서 상기 황-함유 화합물은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 1 내지 10 중량부로 함유될 수 있다.
- [0013] 상기 반응액은 증류수를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 플라즈마 방전 단계에서 상기 반응액의 온도는 상기 방향족 화합물의 끓는점으로 유지될 수 있다.
- [0015] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 탄소 구조체를 제공한다. 상기 탄소 구조체는 다수 개의 서로 다른 방향으로 배치된 직선형의 결정상 그룹들을 갖고, 내부에 기공을 구비한다. 상기 탄소 구조체는 나노 입자일 수 있다. 상기 기공은 메조기공일 수 있다. 상기 탄소 구조체의 표면 또는 내부에 배치된 전이금속 산화물, 황산화물, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 에너지 저장소자를 제공한다. 에너지 저장소자는 다수 개의 서로 다른 방향으로 배치된 직선형의 결정상 그룹들을 갖고, 내부에 기공을 구비하는 탄소 구조체를 구비하는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 갖는다. 상기 탄소 구조체는 나노 입자일 수 있다. 상기 기공은 메조기공일 수 있다. 상기 탄소 구조체의 표면 또는 내부에 배치된 전이금속 산화물, 황산화물, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정성 탄소 구조체 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 에너지 저장소자를 나타낸 개략도이다.

도 3 내지 도 13은 각각 제조예들 1 내지 11에 따른 탄소 구조체를 촬영한 TEM(Transmission electron microscopy) 사진들이다.

도 14는 비교예에 따른 탄소 구조체를 촬영한 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다.

[0019] 결정성 탄소 구조체 제조방법

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정성 탄소 구조체 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0021] 도 1을 참조하면, 방향족 화합물을 포함하는 유기 용매와 촉매를 함유하는 반응액을 제공한다(S10).
- [0022] 상기 방향족 화합물은 탄소수 6 내지 12개인 방향족 화합물로서, 탄소 전구체 즉, 결정성 탄소의 원료일 수 있다. 일 예로서, 상기 방향족 화합물은 비치환 또는 치환된 벤젠, 비치환 또는 치환된 바이페닐, 비치환 또는 치환된 나프탈렌, 비치환 또는 치환된 안트라센, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 치환기로는 하이드록실기, 메틸기, 또는 니트로기일 수 있다. 일 예로서, 상기 치환된 벤젠은 톨루엔, 크실렌(xylene), 또는 니트로벤젠일 수 있다.
- [0023] 상기 촉매는 유기금속화합물, 황-함유 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 유기금속화합물과 상기 황-함유 화합물이 함께 사용된 경우에는 상기 유기금속화합물은 촉매일 수 있고 상기 황-함유 화합물은 조촉매일수 있다.
- [0024] 상기 유기금속화합물은 적어도 한 종류의 메탈로센(metallocene)일 수 있다. 메탈로센은 일 예로서, Fe, Ni, Co, 또는 Ru인 전이금속을 포함하는 페로센(ferrocene), 니켈로센(nickelocene), 코발토센(cobaltocene), 또는 루테노센(ruthenocene)일 수 있다. 상기 반응액 내에서 상기 유기금속화합물은, 결정성과 경제성을 동시에 고려할 때, 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 1 내지 10 중량부, 구체적으로 2 내지 10 중량부, 또는 5 내지 10 중량부로 함유될 수 있다.
- [0025] 상기 황-함유 화합물은 티오펜(thiophene), 다이벤조티오펜(dibenzothiophene), 다이페닐다이설파이드 (diphenyldisulfide), 황화수소(hydrogen sulfide), 다이알릴 설파이드(diallyl sulfide), 알릴 메틸 설파이드 (allyl methyl sulfide), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 반응액 내에서 상기 황-함유 화합물은 상기 용매를 100 중량부로 할 때, 1 내지 10 중량부, 구체적으로 2 내지 10 중량부, 또는 5 내지 10 중량부로 함유될 수 있다.
- [0026] 한편, 상기 반응액 내에 증류수를 추가할 수도 있다. 증류수는 상기 유기 용매를 100 중량부로 할 때, 100 내지 1000 중량부, 구체적으로는 500 내지 900 중량부, 또는 600 내지 800 중량부로 함유될 수 있다.
- [0027] 이어서, 상기 반응액 내에 플라즈마를 발생시켜 탄소 구조체를 얻을 수 있다(S20). 이 때, 상기 반응액 잘 혼합되도록 교반할 수 있다.
- [0028] 구체적으로, 상기 반응액 내에 플라즈마 발생전극과 접지전극을 침지하고 이들 두 전극 사이에 고전압을 인가하

여 방전시킴에 따라 반응액 내에 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 이 때, 상기 반응액 내의 방향족 화합물이 산화 및/또는 환원 반응에 의해 탄소 구조체가 생성될 수 있다. 상기 플라즈마 발생을 위한 조건은, 1 내지 100 kHz, 구체적으로 3 내지 70kHz의 주파수 및 1 내지 10μ s의 펼스폭에서 660 내지 8250V의 전압을 인가하는 것일수 있다. 주파수 및 전압이 높아질수록 플라즈마 강도가 세지고 반응속도가 빨라질 수 있다. 따라서, 주파수, 전압, 및 방전시간의 조절을 통해 탄소 구조체의 생산량을 조절할 수 있다.

- [0029] 또한, 상기 플라즈마 방전 과정에서 반응액을 냉각시키지 않을 수 있다. 다시 말하면, 상기 플라즈마 방전 과정에서 상기 반응액의 온도는 상기 방향족 화합물의 끓는점 근처에서 유지될 수 있다. 이 경우, 촉매 활성을 증가시킬 후 있어 탄소 구조체의 결정성 또한 향상시킬 수 있다.
- [0030] 상기 플라즈마 방전 과정에서, 상기 유기금속화합물은 촉매로서 작용하면서, 탄소 구조체가 적어도 부분적으로 그래파이트와 같이 다층의 그래핀층들이 적충된 다층배열 결정상, 또는 다층의 그래핀층들이 직선으로 뻗어있는 직선형 결정상을 가질 수 있도록 할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기금속화합물이 상기 반응액 내에서 용매 100 중량부에 대해 2 중량부 이상으로 함유될 때, 탄소 구조체 내에서 이러한 다층배열 결정상 또는 직선형의 결정상이 우세하게 나타날 수 있다.
- [0031] 이와 더불어서, 황-함유 화합물은 상기 유기금속화합물을 돕는 조촉매의 역할을 하는 것으로 보이며, 이러한 황-함유 화합물은, 상기 유기금속화합물이 용매 100 중량부에 대해 5 중량부 이상으로 함유되는 조건하에서, 6 중량부 이상, 7 중량부 이상, 8 중량부 이상, 9 중량부 이상, 또는 10 중량부 이상 사용될 때 탄소 구조체 내에서 메조기공을 생성할 수 있다. 이러한 메조기공은 2 내지 50 mm 구체적으로는 2 내지 20 mm 의 직경을 갖는 기공이며, 메조기공을 갖는 탄소 구조체는 여러 전기화학 소자 특히, 에너지 저장소자 등에서 다양하게 활용될수 있다.
- [0032] 또한, 상기 반응액 내에 증류수가 추가된 경우에는, 상기 방향족 화합물이 상기 반응액 내에서 분산되도록 할수 있다. 다만, 증류수의 산소 작용기는 상기 유기금속화합물의 전이금속과 반응하여 전이금속산화물을, 상기 황-함유 화합물의 황과 반응하여 황산화물을, 또는 이들 둘 모두를 생성할 수도 있다.
- [0033] 마지막으로, 이와 같이 제조된 탄소 구조체를 유기 용매로부터 분리할 수 있다(S30). 이러한 분리는 필터링법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0034] 이 후, 분리된 탄소 구조체를 세척 및 열처리할 수 있다(S40). 상기 세척은 물과 휘발성 용매가 혼합된 수용액을 사용하여 수행할 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 세척 과정은 생략될 수도 있다. 상기 열처리 단계는 공기분위기에서 수행할 수 있으며, 400℃ 내지 500 ℃에서 수행할 수 있다. 열처리 온도가 400 ℃ 미만일 경우 탄소 구조체의 표면에 잔존하는 유기 용매가 제거되지 않을 수 있고, 500 ℃를 초과하는 경우 탄소가 이산화 탄소로 연소될 우려가 있을 수 있다.

[0035] 결정성 탄소 구조체

- [0036] 위에서 설명한 바와 같이 제조된 탄소 구조체는 수 내지 수백 나노미터 사이즈를 갖는 나노 입자일 수 있다. 나노 입자는 메조기공을 갖는 구형 입자일 수 있다. 또한, 탄소 구조체는 결정상을 가질 수 있다. 이 경우 전도성이 향상될 수 있으며, 특히 결정상이 직선형 결정상 또는 그래파이트와 같은 다층배열 결정상인 경우에는 전도성이 크게 향상될 수 있다. 상기 탄소 구조체는 하나의 입자 내에서 다수 개의 직선형 결정상 그룹들을 가질 수 있으며, 이러한 직선형 결정상 그룹들의 방향은 서로 다를 수 있다. 이 때, 직선형 결정상 그룹은 결정면 즉, 그래핀층이 서로 평행하게 적층된 단위 그룹을 의미하며, 직선형 결정상 그룹의 방향은 결정면이 연장되는 방향을 의미할 수 있다.
- [0037] 나아가, 탄소 구조체가 내부에 다수의 기공을 구비할 수 있다. 이러한 기공은 메조기공 즉, 2 내지 50 mm의 사이즈를 갖는 기공일 수 있고, 구체적으로는 2 내지 20 mm 의 직경을 가질 수 있다. 또한, 이러한 탄소 구조체의 표면 또는 내부에는 유기금속화합물이 산화되어 형성된 전이금속 산화물 예를 들어, 철 산화물, 니켈 산화물, 코발트 산화물, 루테늄 산화물, 또는 이들 중 둘 이상의 조합, 황산화물, 또는 전이금속 산화물과 황산화물모두가 배치될 수도 있다.

[0038] 에너지 저장소자

- [0039] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 에너지 저장소자를 나타낸 개략도이다.
- [0040] 본 실시예에서, 에너지 저장소자는 전기화학 에너지 저장소자로서, 전기화학 캐패시터 또는 이차전지일 수 있다. 전기화학 캐패시터는 슈퍼캐패시터 또는 리튬 이온 캐패시터일 수 있다. 이차전지는 리튬이차전지, 나 트륨이차전지, 또는 리튬공기전지일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 아래에서는 리튬공기전지를 예로 들어 설명하기로 한다.
- [0042] 도 2를 참조하면, 양극 활물질층(120), 음극 활물질층(140), 및 이들 사이에 개재된 분리막(130)을 포함한다. 양극 활물질층(120)과 분리막(130) 사이, 및 음극 활물질층(140)과 분리막(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 양극 활물질층(120)은 양극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 음극 활물질층(140)은 음 극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.
- [0043] 양극 활물질층(120)과 양극 집전체(110)를 포함하는 양극은 공기극으로도 명명될 수 있다. 양극 집전체(110)는 산소의 확산을 신속하게 하는 망상 또는 메시형상의 다공체를 이용할 수 있다. 예를 들어, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등의 다공성 금속판 또는 카본 페이스트가 도포된 카본종이를 이용할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며 당 기술분야에서 집전체로 사용될 수 있는 것이라면 사용가능하다. 또한, 상기 양극 집전체(110)는 내산화성의 금속 또는 합금 피막으로 피복될 수도 있다.
- [0044] 양국 활물질층(120)은 도 1을 참조하여 설명한 제조방법에 따라 생성된 탄소 구조체를 포함할 수 있다. 특히 탄소 구조체가 결정상을 갖는 경우 전도성이 향상될 수 있으며, 특히 결정상이 직선형인 경우에는 전도성이 크게 향상될 수 있다. 나아가, 탄소 구조체가 내부에 다수의 기공을 구비하는 경우에는, 이러한 기공이 또한 리튬 공기 전지에 있어서 산소의 전달통로로서 사용될 수 있으므로 전지용량이 크게 향상될 수 있다.
- [0045] 양극 활물질층(120)은 상기 탄소 구조체에 더하여 산소의 산화환원 촉매를 더 포함할 수 있다. 산소의 산화환 원촉매는 전이금속산화물일 수 있다. 일 예로서, 상기 전이금속 산화물은 SnO₂, MnO, MnO₂, Mn₂O₃, RuO₂, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, Co₃O₄, 및 CuO로 이루어진 그룹에서 어느 하나 이상이 선택될 수 있다. 앞서, 도 1을 참조하여 설명한 탄소 구조체 제조예에서, 반응액에 증류수를 추가한 경우에는 전이금속 산화물을 함유하는 탄소 구조체를 제조할 수 있어 탄소 구조체에 추가로 전이금속 산화물을 추가하지 않아도 되는 장점이 있을 수 있다.
- [0046] 양극 활물질층(120)은 상기 양극 집전체(110)에 고정이 용이하도록 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 바인더는 폴리비닐알코올, 디아세틸셀룰로즈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에폭시 수지 등에서 다양하게 선택될 수 있다.
- [0047] 음극 활물질층(140)과 음극 집전체(150)는 음극을 구성할 수 있다. 음극 활물질층(140)은 리튬 또는 리튬 합금일 수 있다. 리튬 합금의 경우, 알루미늄, 주석, 마그네슘, 인듐, 및 칼슘으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속과 리튬의 합금일 수 있다. 상기 음극 집전체(150)는 내열성을 갖는 금속일 수 있는데, 일 예로서 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등일 수 있다.
- [0048] 분리막(130)은 절연성의 다공체로서 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 필름 적충체나 셀룰로오스, 폴리에스테르, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 섬유부직포일 수 있다.
- [0049] 전해질(160)은 수계 또는 비수계의 전해질 용액일 수 있으나, 소자의 동작전압을 높이기 위해서는 비수계 전해질 용액이 바람직하다. 그러나, 이에 한정되지 않고 전해질(160)은 고체 전해질일 수도 있다. 비수계 전해질 용액은 전해질과 매질을 구비하는데, 전해질은 리튬염, 구리염 또는 암모늄염일 수 있다. 리튬염은 리튬퍼클로로레이트(LiClO4), 리튬테트라플루오르보레이트(LiBF4), 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF6), 리튬트리플루오르메탄셀포네이트(LiCF3SO3), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF6), 또는 리튬트리플루오르메탄셀포닐이미드(Li(CF3SO2)2N)일 수 있다. 구리염은 싸이오사이안산 구리(I) (copper (I) thiocyanate), 트리플레이트 구리(II) (copper (II) triflate) 등일 수 있다. 암모늄염은 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF4), 트라이에틸모노메틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄 헥사플루오로포스페이트, N, N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄(DEME)염일 수 있다. 상기 매질는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 아크릴로니트릴 또는 Y-카프로락톤일 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0051] <제조예들 1 내지 9 : 탄소 구조체 제조>
- [0052] 용매로서 벤젠 100 중량부 (355g)에 촉매로서 페로센 및/또는 티오펜을 하기 표 1에 표시된 량만큼 혼합하여 반응용액을 준비하였다. 이 후, 반응용액 내에 플라즈마를 방전시켰다. 플라즈마 발생용 전극은 2.6mm 직경의 텅스텐 봉 재료를 이용하였으며 전극간 거리는 두께 게이지를 이용하여 0.5mm로 일정하게 하였다. 플라즈마 발생을 위하여 전원장치를 주파수, 펄스폭, 전압을 각각 30kHz, 5µs, 8250V로 방전을 시켰다. 방전되는 동안 반응용액 내의 농도 분포를 균일하게 유지하기 위하여 교반을 실시하였으며, 용액을 냉각시키지 않았다. 플라즈마 방전이 진행됨에 따라, 반응용액 내에서 벤젠의 색이 급격하게 검게 변하며 검은색의 탄소 구조체들이 합성되었다.
- [0053] 플라즈마 방전이 종료된 후 상기 생성된 탄소 구조체를 필터링하여 분리한 후, 공기분위기, 80℃ 에서 24 시간 오븐에서 건조하였다. 상기 건조된 탄소 구조체를 450℃에서 20분 열처리하였다.
- [0054] <제조예 10 : 탄소 구조체 제조>
- [0055] 벤젠 100 중량부(123g)에 증류수 700 중량부(860g), 페로센 10 중량부 및 티오펜 10 중량부를 혼합하여 반응용 액을 준비한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 탄소 구조체를 제조하였다.
- [0056] <제조예 11 : 탄소 구조체 제조>
- [0057] 벤젠 100 중량부(123g)와 증류수 700 중량부(860g)를 혼합하여 반응용액을 준비한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 탄소 구조체를 제조하였다.
- [0058] <비교예: 탄소 구조체 제조>
- [0059] 벤젠 355g만을 함유하는 반응용액을 준비한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 탄소 구조체를 제조하였다.

丑 1

[0060]

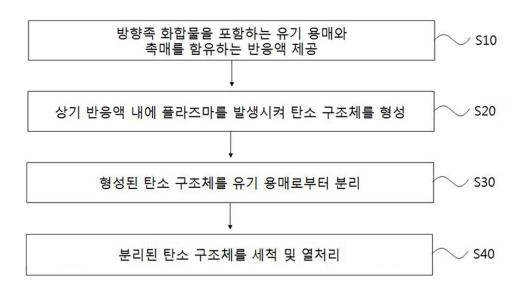
	벤젠	페로센	티오펜	증류수
	(중량부,	(중량부,	(중량부,	(중량부,
	(실제 사용중량))	(실제 사용중량))	(실제 사용중량))	(실제 사용중량))
제조예 1	100	1 (3.55g)	-	_
제조예 2	(355g)	1 (3.55g)	1 (3.55g)	-
제조예 3		2 (7.1g)	2 (7.1g)	-
제조예 4		5 (17.75g)	_	-
제조예 5		5 (17.75g)	1 (3.55g)	-
제조예 6		5 (17.75g)	5 (17.75g)	-
제조예 7		5 (17.75g)	10 (35.5g)	-
제조예 8		10 (35.5g)	10 (35.5g)	-
제조예 9		_	1 (3.55g)	_
제조예 10	100	10 (12.3g)	10 (12.3g)	700 (860g)
제조예 11	(123g)	_	-	700 (860g)
비교예	355g	_	_	_

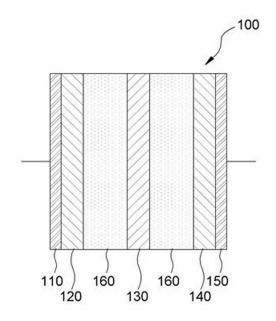
- [0061] 도 3 내지 도 13은 각각 제조예들 1 내지 11에 따른 탄소 구조체를 촬영한 TEM(Transmission electron microscopy) 사진들이다. 도 14는 비교예에 따른 탄소 구조체를 촬영한 TEM 사진이다.
- [0062] 도 3 내지 도 12를 참조하면, 방향족 화합물인 벤젠과 촉매를 포함하는 반응용액 내에 플라즈마를 발생시켜 얻은 탄소 구조체들은 모두 결정상을 가짐을 알 수 있다. 한편, 도 14를 참조하면, 촉매를 추가하지 않고 방향족

화합물인 벤젠만을 함유하는 반응액 내에 플라즈마를 발생시켜 얻은 탄소 구조체들은 비정질 상을 보이는 것으로 나타났다.

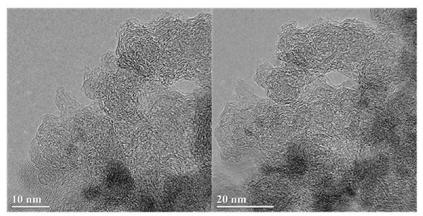
- [0063] 제조예 11(도 13) 및 제조예 9(도 11)에 따른 탄소 구조체들 즉, 촉매를 사용하지 않거나(제조예 11) 촉매로서 황-함유 화합물인 티오펜만을 사용한 경우(제조예 9)에는 곡선형의 결정상을 보여줌을 알 수 있다.
- [0064] 그러나, 제조예 1 내지 8(도 3 내지 도 10)에 따른 탄소 구조체들 즉, 촉매로서 유기금속화합물인 페로센을 사용한 경우에는 직선형의 결정상이 적어도 부분적으로 나타남을 알 수 있다. 이에 더하여, 제조예 3 내지 8(도 5 내지 도 10)에 따른 탄소 구조체들 즉, 촉매로서 유기금속화합물인 페로센을 2 중량부 이상 사용한 경우에는 직선형의 결정상이 우세하게 나타남을 알 수 있다.
- [0065] 특히, 제조예 7 및 8(도 9 및 도 10)에 따른 탄소 구조체들 즉, 촉매로서 유기금속화합물인 페로센을 5 중량부이상 사용하면서 또한 조촉매로서 황-함유 화합물인 티오펜을 10 중량부 사용한 경우에는, 탄소 구조체들 내부에 기공 구체적으로 2 내지 50nm 사이의 직경을 갖는 메조기공(a)이 형성됨을 알 수 있다. 또한, 탄소 구조체들은 메조기공을 갖는 구형입자들(b)임을 알 수 있다.
- [0066] 한편, 제조예 10(도 12)에 따른 탄소 구조체들 즉, 촉매로서 유기금속화합물인 페로센을 10 중량부, 조촉매로서 황-함유 화합물인 티오펜을 10 중량부 사용하면서, 또한 증류수를 700 중량부 혼합한 경우에도, 직선형의 결정 상이 우세하게 나타남과 동시에 탄소 구조체들 내부에 기공 구체적으로 2 내지 50nm 사이의 직경을 갖는 메조기 공(a)이 형성됨을 알 수 있다. 다만, 산화철 또는 산화황로 판단되는 부분이 다수 부분 나타났는데, 이는 플라 즈마 방전 시 페로신 내의 철 성분 또는 티오펜 내의 황 성분이 증류수와 만나 산화됨에 따른 것으로 이해되었다. 그러나, 이러한 이론에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

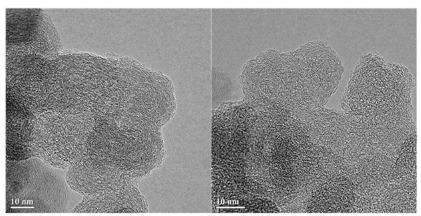




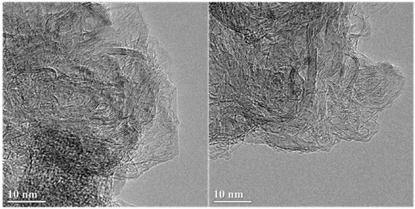
도면3



제조예 1

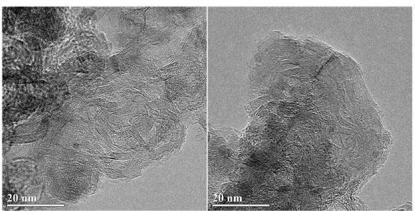


제조예 2

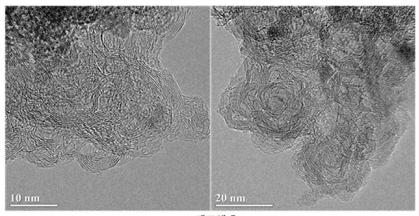


제조예 3

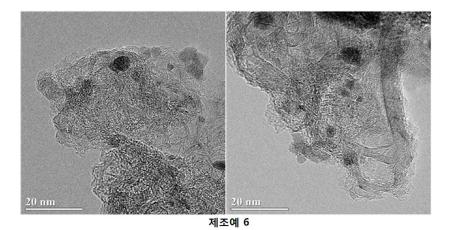
도면6



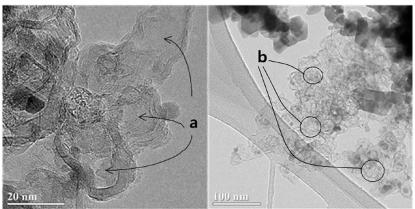
제조예 4



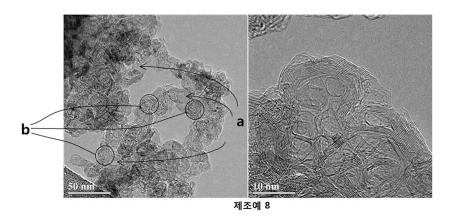
제조예 5

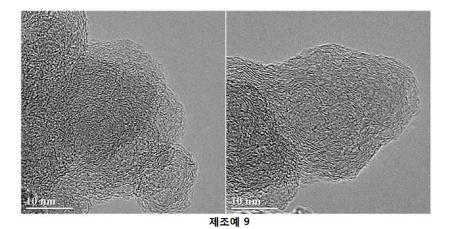


도면9

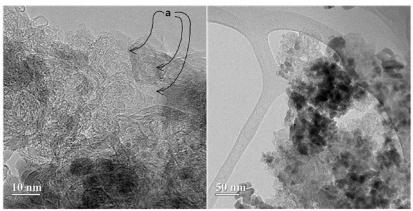


제조예 7

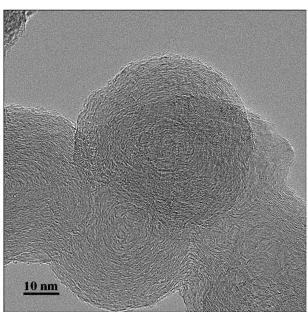




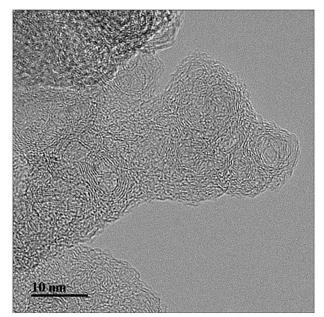
도면12



제조예 10



제조예 11



비교예