



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0114072
(43) 공개일자 2015년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/58 (2015.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0037724

(22) 출원일자 2014년03월31일

심사청구일자 2014년03월31일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

진형준

서울 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동신시가지아파트13단지)

윤영수

인천 남구 인주대로137번길 23-4

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

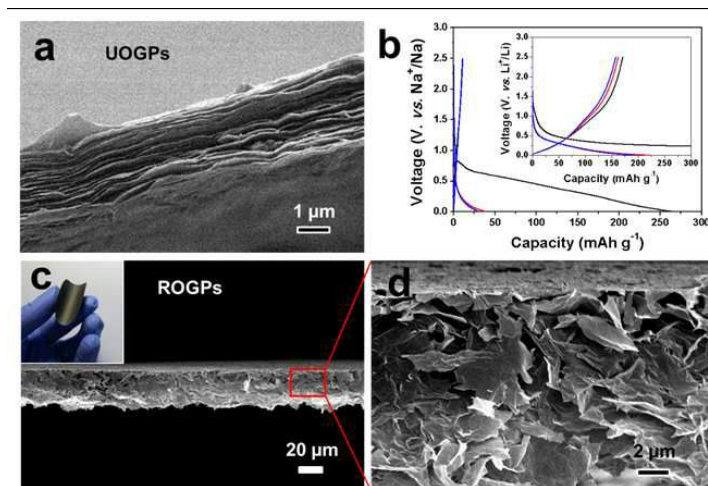
(54) 발명의 명칭 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 무질서하게 배향되고 높은 유연성을 갖는 그래핀 기반의 페이퍼로 이루어진 나트륨 이온 배터리를 음극물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 염화티오닐 처리로 영구적으로 접히고 구겨진 그래핀 기반의 나노시트를 진공여과하여 무질서하게 배향되고 높은 유연성을 갖는 나트륨 이온 배터리를 페이퍼 전극을 제조함으로써, 잘 쌓여진 단일 배향된 그래핀 기반의 페이퍼에 비하여 전기화학적 성능이 우수하며 전도성 충전제와 기판인 바인더가 없어도 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013R1A1A2A10008534

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 나노구조화된 바이오소재 기반 고에너지 탄소 전극의 개발

기 여 율 1/2

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2010-C1AAA001-0029018

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발사업

연구과제명 바이오 소재를 이용한 고효율 탄소전극의 개발 및 응용

기 여 율 1/2

주관기관 동국대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.30 ~ 2014.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 그래핀 옥사이드 분말과 염화티오닐을 혼합하는 단계;
- (2) 상기 혼합물을 진공여과하여 그래핀 기반의 페이퍼를 제조하는 단계; 및
- (3) 상기 그래핀 기반의 페이퍼를 열처리하는 단계;를 포함하는 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드 분말과 염화티오닐은 20 내지 70 °C에서 1 내지 48 시간 동안 초음파 분산시켜 혼합하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 혼합물은 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 디에틸포름아미드(diethylformamide), 및 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 용액에 희석하여 진공여과하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계에서 열처리는 100 내지 2500 °C에서 실시하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 나트륨 이온 배터리를 음극물질.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 무질서하게 배향되고 높은 유연성을 갖는 그래핀 기반의 페이퍼로 이루어진 나트륨 이온 배터리를 음극물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

얇고 가벼우며 유연한 에너지 저장장치는 차세대 플렉서블 전자기기에 있어 매우 중요하다. 리튬 이온 배터리(LIBs)는 몰입 디스플레이, 착용형 기기 및 기타 휴대용 전자제품에 대해 구부릴 수 있는 파워소스로 연구되고 있다.

[0003] 그러나, 리튬의 매장량은 충분하지 않으며 따라서 LIBs의 수요 증가를 만족시키기 위한 가격 경쟁력이 낮고, 이식 가능한 생의학적 디바이스와 이와 비슷한 건강체크가 가능한 전자피부 기능 등의 어플리케이션에 적용하기에 생체 적합성이 좋지 않은 한계가 있다. 반면, 나트륨 이온 배터리(NIBs)는 LIBs보다 10배 가까이 저렴하고 풍부한 자원과 생체 적합성, 리튬에서와 유사한 전기화학적 성질을 가지고 있어 LIBs의 대안으로 주목을 받고 있다. 바인더와 함께 기판 위에 무질서하게 섞여 있는 그래핀 기반의 탄소 나노시트 파우더형 전극(일반적인 전극형태)은 NIBs의 전극재료로써 연구되어 왔으나, 유연한 탄소 기반의 전극을 이용한 NIBs용 전극재료는 보고된 바가 없다. 관련 선행기술로는 한국 공개특허 10-2013-0094366(음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 전지), 한국 등록특허 10-1192355(나트륨 전지 및 그 제조 방법) 등이 있다.

[0004] NIBs 제조를 위해서는 리튬과 나트륨 사이의 본질적인 차이를 고려하여야 한다. 나트륨 이온은 리튬 이온보다 이온 반경이 55 % 크며, 이것은 에너지 밀도를 저하시켜 나트륨 이온을 삽입 및 추출하는데 있어 불리한 동력학적 특성을 나타낸다. 크기가 큰 나트륨 이온은 탄소 재료의 흑연 층에 삽입하는 것이 곤란하고 그에 따라 흑연 재료는 일반적으로 NIBs에서 음극재료로 사용되지 못하였다.

[0005] 한편, 최근 그래핀 기반의 페이퍼를 LIBs용 음극재로 적용하는데 성공했다. 전극 제조에 있어 기판이나 바인더를 필요로 하지 않기 때문에 독립형 페이퍼 전극은 기존의 전극에 비해 에너지 밀도에서 유리하며, 매우 플렉서블한 페이퍼 전극은 플렉서블 기기들과 착용형 기기에 적용할 수 있다. 열처리하지 않은 그래핀 페이퍼는 LIBs용 음극으로 사용될 때, 10, 20 및 50 mAhg^{-1} 의 전류밀도에서 각각 214, 151 및 84 mAhg^{-1} 의 가역용량을 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 그래핀 페이퍼 음극의 가역용량은 더 불규칙한 방식으로 쌓여진 기존의 파우더 형태의 그래핀 음극(50 mAhg^{-1} 에서 288 mAhg^{-1})의 가역용량보다 훨씬 낮아 이러한 문제점을 반영하여 접힌 구조의 그래핀 페이퍼 전극이 개발되었으며 상당히 큰 가역용량을 보여주었다(100 mAhg^{-1} 에서 864 mAhg^{-1}). 그러나 rate 특성에 있어서는 200, 500, 1000, 1500 mAhg^{-1} 의 전류밀도에서 각각 557, 268, 169, 141 mAhg^{-1} 에 해당하는 용량을 나타내었으며, 이와 같이 출력특성이 크게 개선되지 못한 것으로 보고되었다. 그 이유는 그래핀 층의 안쪽과 바깥쪽으로의 리튬 이온의 이동이 가장자리에만 한정되어 있어 리튬 이온의 탈리 및 삽입 속도에 큰 제약이 따랐기 때문이다. 유연하면서 기공이 많은 그래핀 페이퍼 전극은 겹쳐진 층으로 리튬 이온의 확산을 강화시켜 주기 때문에 rate 특성을 높여주며, 이는 그래핀 시트의 구조적 디자인이 전극의 전기화학적 성능에 있어서 중요하다는 것을 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 유연한 탄소 기반의 전극을 이용한 나트륨 이온 배터리용 음극물질을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드 분말과 염화티오닐을 혼합하는 단계; (2) 상기 혼합물을 진공여과하여 그래핀 기반의 페이퍼를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 그래핀 기반의 페이퍼를 열처리하는 단계;를 포함하는 나트륨 이온 배터리용 음극물질의 제조방법을 제공한다.

[0008] 상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드 분말과 염화티오닐은 20 내지 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 48 시간 동안 초음파 분산시켜 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 (2)단계에서 혼합물은 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 디에틸포름아미드(diethylformamide), 및 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 용액에 희석하여 진공여과하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (3)단계에서 열처리는 100 내지 2500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 나트륨 이온 배터리용 음극물질을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 염화티오닐 처리로 영구적으로 접히고 구겨진 그래핀 기반의 나노시트를 진공여과하여 무질서하게 배향되고 높은 유연성을 갖는 나트륨 이온 배터리용 페이퍼 전극을 제조함으로써, 잘 쌓여진

단일 배향된 그래핀 기반의 페이퍼에 비하여 전기화학적 성능이 우수하며 전도성 충전제와 기관인 바인더가 없어도 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 (a) UOGPs 횡단면의 SEM 이미지, (b) 100 mAg^{-1} 전류밀도에서 UOGPs의 충방전곡선, (c) 및 (d) 다양한 배율에서 ROGPs 횡단면의 SEM 이미지.
- 도 2는 T-GNS의 AFM(왼쪽) 및 TEM(오른쪽) 이미지.
- 도 3은 (a) G-O, (b) H_2N_2 -GNS, (c) T-GNS의 XPS O 1s 스펙트럼, (d) T-GNS의 XPS Cl 2p 스펙트럼.
- 도 4는 (a) G-O, (b) H_2N_2 -GNS, (c) T-GNS의 FT-IR 스펙트럼.
- 도 5는 (a) 및 (b) ROGPs-600의 XPS 스펙트럼, (c) ROGPs-600의 라만 스펙트럼, (d) ROGPs-600 및 UOGPs의 온도에 따른 비저항 측정 결과.
- 도 6은 G-O의 XPS C 1s 스펙트럼.
- 도 7은 각 샘플의 라만 측정값.
- 도 8은 (a) 100 mAg^{-1} 전류밀도에서 ROGPs-600의 충방전곡선, (b) 다양한 전류밀도에서 ROGPs-600의 용량, (c) ROGPs-600 및 다양한 레퍼런스의 전류밀도와 용량에 따른 그래프, (d) 1000 mAg^{-1} 전류밀도에서 ROGPs-600의 사이클 안정성.
- 도 9는 (a) 및 (b) 주문제작한 장비를 이용한 ROGPs-600의 굽힘 전과 후의 사진, (c) 1000번의 굽힘 반복 후 100 mAg^{-1} 전류밀도에서 ROGPs-600의 충방전곡선, (d) 1000번의 굽힘 반복 후 1000 mAg^{-1} 전류밀도에서 ROGPs-600의 사이클 안정성.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명에서 UOGPs(uni-oriented graphene-based papers)는 히드라진으로 환원된 그래핀 나노시트를 진공여과하여 제조된 단일 배향된 그래핀 기반의 페이퍼를 의미한다.
- [0016] 본 발명에서 ROGPs(randomly oriented graphene-based papers)는 염화티오닐이 처리된 그래핀 나노시트를 진공여과하여 제조된 무질서하게 배향되고 높은 유연성을 갖는 그래핀 기반의 페이퍼를 의미한다.
- [0017] 본 발명에서 H_2N_2 -GNSs는 히드라진으로 환원된 그래핀 나노시트를 의미한다.
- [0018] 본 발명에서 T-GNSs는 염화티오닐이 처리된 그래핀 나노시트를 의미한다.
- [0019] 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드 분말과 염화티오닐을 혼합하는 단계; (2) 상기 혼합물을 진공여과하여 그래핀 기반의 페이퍼를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 그래핀 기반의 페이퍼를 열처리하는 단계;를 포함하는 나트륨 이온 배터리를 음극물질의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드 분말은 기 공지된 방법에 따라 흑연으로부터 얻은 그래핀 옥사이드를 증류수(distilled water), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 디에틸포름아미드(diethylformamide), 터셔리부탄올(tert-butanol) 및 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 용액에 분산시켜 얻은 그래핀 옥사이드 용액을 동결건조하여 제조된 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 (3)단계에서 열처리는 10 내지 1,000 mL/min 의 비활성 기체 분위기 하에서 온도를 1 내지 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 의 속도로 승온시켜 100 내지 2,500 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 200 내지 1,500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시하는 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지

식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0023] **실시예.**

[0024] 그래핀 옥사이드(G-O)는 Sigma-Aldrich에서 구입한 흑연으로부터 기 공지된 Hummers method를 이용하여 제조하였다. 이후, G-O 수용액을 액체질소에 넣어 얼리고, 동결건조기(LP3, Jouan, France)를 이용하여 50 °C, 0.045 mbar에서 72 시간 동안 동결건조시켰다. 동결건조 후, 낮은 밀도로 루즈하게 쌓여진 1.58의 밀도를 갖는 G-O 분말을 얻었으며, 낮은 밀도를 갖는 G-O 분말을 이용함으로써 고온 열처리 과정에서 G-O의 응집을 최소화하여 매우 얇은 두께를 갖는 페이퍼를 제조할 수 있다.

[0025] 상기 제조된 100 mg의 G-O 분말을 50 ml의 염화티오닐($\geq 99\%$, Sigma-aldrich)에 넣어 초음파 처리를 하면서 분산시켰다. G-O 분산은 60 °C에서 12시간 동안 처리하였다. 그 결과물을 디메틸포름아미드에 희석시키고, Anodisc membrane filter로 진공여과하여(47 mm diameter, 0.2 μm pore size; Whatman) 그래핀 기반의 페이퍼 ROGPs를 제조하였다. 또한, ROGPs는 관으로 된 퍼니스로 상온에서 600 °C까지 가열하여 2 시간 동안 유지하였다(가열 속도 10 °C/min, 아르곤 가스 주입 속도 200 ml/min). 이렇게 제조된 ROGPs-600은 30 °C의 진공오븐에서 보관하였다.

[0026] **비교예.**

[0027] 기 공지된 Hummers method에 따라 제조된 그래핀 옥사이드 분말을 증류수에 분산시키고, 히드라진을 상기 분산된 그래핀 옥사이드 용액에 1:2의 비율로 첨가하였다. 90 °C에서 1 시간 동안 교반하여 환원된 그래핀 나노시트(H_2N_2 -GNSs)를 제조하고, 상기 H_2N_2 -GNSs를 Anodisc membrane filter(직경 47 mm, 기공크기 0.2 μm ; Whatman)로 진공여과하여 UOGPs를 제조하였다.

[0028] **실험예.**

[0029] (1) 물리적 특성

[0030] 준비된 샘플의 모폴로지는 필드 방사 주사 전자 현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi, Japan)과 필드 방사 주사 전자 현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Japan)으로 분석하였다. T-GNS의 지형적 이미지는 원자현미경(AFM, NT-MDT, Russia)으로 측정하였다. 캔틸레버(cantilever)는 NSG-10(NT-MDT, Russia)을 사용하였으며 semi-contact operation 모드로 측정하였다. 라만 스펙트럼 분석은 NTEGRA 분광기를 사용하였으며 473 nm(2.62 eV)의 후방산란(backscattering)으로 측정하였다. 스펙트럼의 해상도는 600-groove/mm grating을 사용하여 $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 로 맞추고 100 배율의 대물렌즈는 330 nm까지의 레이저 스팟 크기를 가졌다. 비파괴 측정을 위해 레이저 세기는 0.3 mW 이하로 유지하고, X선 광전자 분광법(XPS, PHI 5700 ESCA) 분석에는 monochromated Al K α radiation($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)을 사용하였다. FT-IR(Fourier Transform-Infrared spectroscopy)은 VERTEX 80v(Bruker Optics, Germany)로 측정하였다. 온도에 의존하는 I-V 특징은 Janis 극저온계에서 반도체 특성분석 시스템(4200-SCS, Keithley)으로 전통적으로 사용되는 4개의 프로브 방법으로 알아내었다. 이러한 전기적 측정은 진공에서 12 시간 동안 가스 제거($< 2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$)를 한 후에 행해졌다.

[0031] (2) 전기화학적 특성

[0032] 전기화학적 성능은 Wonatec automatic battery cycler 과 CR2032-type coin cells을 이용하여 측정하였다. coin cells은 아르곤이 충전된 글러브 박스 안에서 모았고, 금속성의 sodium 과 1 M NaClO_4 (Aldrich 99.99%)를 전해질로써 propylene carbonate수용액 안에서 혼합 전극으로 사용하였다.

[0033] **실험결과.**

[0034] (1) UOGPs의 층간 모폴로지는 H_2N_2 -GNSs의 촘촘한 층간 쌓임($\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$)을 나타내며(도 1a), UOGPs는 100 mAg^{-1} 의 전류밀도에서 170 mAhg^{-1} 의 가역적인 Li capacity를 나타냈다(도 1b). 이 값은 LIBs에 대한 이전의 보고와 비슷하다. 그러나, 가역적인 Na capacity는 같은 전류밀도에서 10 mAhg^{-1} 으로 매우 낮았다. 이는 실용 가능한 NIBs의 전류범위에서 Na 이온의 UOGPs으로의 삽입과 방출이 어렵다는 것을 나타낸다. 그러므로, Na 이온의 쉬운 삽입과 방출을 위한 적절한 구조를 제공하기 위해서는, 그래핀 기반의 구조적 설계가 필요하다.

[0035] ROGPs의 층간 모폴로지는 그래핀 기반의 구성요소가 랜덤하게 배향된 구조를 나타낸다(도 1c-d). ROGPs는 유연하고 30 μm 정도의 두께를 가지며, 이는 T-GNSs로 만들어진 구조이다. ROGPs와 UOGPs 사이의 형태학적인 차이

는 나트륨 저장 성능에 있어 큰 차이를 가져온다. 동결건조된 G-0 분말을 염화티오닐($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) 용액에 바로 넣었다. 염화티오닐의 내부 친핵성 작용기는 carboxylic acid와 상호작용하고, acyl chloride는 G-0의 기본 면과 가장자리에 형성된다. G-0 위에 있는 일부분의 acyl chloride는 또한 carboxylic acid와 다른 G-0의 hydroxyl기에 의해 친핵성 공격에 반응성을 갖고, 이것은 G-0의 intersheet와 intrasheet 사이에 일어난다. 그 결과, G-0 시트는 영구적으로 접히거나 주름이 형성되었다.

[0036]

도 2는 T-GNS의 몇 마이크로미터의 측면 사이즈와 10 nm의 높이를 가진 주름진 표면 모폴로지를 보여준다. T-GNS는 염화티오닐에 의해 환원되었고, 도 3은 G-0, H_2N_2 -GNS, T-GNS의 O 1s XPS를 나타낸다. O 1s의 구별되는 피크는 carbonyl기와 여러 가지의 다른 산소 관능기의 존재를 보여준다. G-0의 산소는 히드라진이나 염화티오닐의 처리를 통해 더 낮아졌고, T-GNS는 몇몇 Cl 원소가 도핑되었다. T-GNS의 Cl 2p XPS에서 두 개의 구별되는 199.0 eV와 200.9 eV에서의 결합에너지가 측정되었는데, 이는 C-Cl과 O=C-Cl을 각각 가리킨다. T-GNS의 FT-IR 자료는 그래핀과 Cl과의 화학적 결합을 보여준다(도 4).

[0037]

(2) 도 5a는 600 °C에서 열처리 후의 ROGPs-600의 XPS C 1s 스펙트럼을 보여준다. ROGPs-600의 C 1s 스펙트럼에서 284.2 eV에서의 주요 sp^2 C=C 피크와 285.1 eV에서의 sp^3 C-C 피크가 관찰되었다. 또한, 남아있는 C(O)O 산소 피크가 290.1 eV에서 찾아졌다. 이러한 285.1 eV에서의 sp^3 C-C 피크는 287.5 eV에서의 C-O 피크를 가지는 G-0의 XPS C 1s와 구별된다(도 6). ROGPs-600 내부에 있는 산소 그룹의 화학적 배열은 T-GNS와 비슷하지만, 카보닐기의 함량은 ROGPs-600이 더 높았다(도 5b). ROGPs의 C/O 비율은 11.5로, 다른 결과값인 G-0(2.3), T-GNS(6.9), 그리고 H_2N_2 -GNS(7.9)보다 훨씬 큰 값인데, 이것은 ROGPs-600이 많이 환원되었다는 것을 의미한다.

[0038]

ROGPs-600의 원자 구조를 확인하기 위해 라만분광법이 사용되었다. 도 5c에 라만 스펙트럼을 나타내었는데, D와 G 피크가 $\sim 1367\text{ cm}^{-1}$ 과 $\sim 1599\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다. D 피크는 이상적인 그래핀 구조에서 무한대의 벌집형태의 격자에서의 대칭을 깨는 결함과 관련이 있고, G 피크는 Brillouin zone center에 E_{2g}의 이중퇴화로부터 발생된다. D 피크의 세기와 G 피크의 세기 ratio는 ~ 1.07 로, 이 값은 UOPGs(~ 1.23)와 ROGPs(~ 1.11) 값보다 낮은 수치인데, 이것은 ROGPs-600 안의 결함이 상대적으로 적다는 것을 나타낸다. 또한, 도 7에서 보는 바와 같이 H_2N_2 -GNS, T-GNS, T-GNS-600 나노시트의 라만 측정값에 주목했다.

[0039]

전기 전도도와 전기적 특성에 의한 구조 효과를 확인하기 위해, ROGPs-600의 온도에 의존하는 c축(비평면)과 a축(평면)의 비저항을 측정했다(도 5d). UOPGs 또한 비슷하게 얻어졌다. 두 샘플들은 전체적인 온도 범위에서 음수의 $d\rho(T)/dT$ 를 보이며 비금속적 거동을 보였다. 예상한 것과 같이, UOPGs의 비저항은 ROGPs-600의 저항보다 높았다. $\Delta\rho = (\rho_a - \rho_c)/\rho_a$ 는 ROGPs-600에서 낮게 측정(0.769)되었으나 이 값은 UOPG(2.928)의 측정값보다 훨씬 낮은 수치이다. 이는 UOPGs와 비교해서 ROGPs-600 안의 c축 방향에 존재하는 전도채널이 많다는 것을 의미하며 이는 ROGPs-600의 무작위로 배향된 구조 때문이다. 따라서, ROGPs-600의 구조는 NIBs의 음극의 rate 특성을 좋게 만들어 전기적 특성을 강화시키는 것을 알 수 있었다.

[0040]

(3) ROGPs-600의 전기화학적 성질은 0.005~2.5 V의 포텐셜 범위에서 전류밀도를 변화시키면서 전류 충전/방전 cycling함으로써 측정하였다. 그 결과, ROGPs-600의 충전/방전 곡선(Na의 삽입/추출)은 구별되는 potential plateaus를 보여주지 못했다(도 8a). 이것은 표면에서의 반응이 전기화학적, 기하학적으로 동등하지 않은 Na 이온이 있는 곳에서 일어난다는 것을 의미한다. 0.5~0.7 V사이의 voltage plateau는 전해질의 분해와 전극 표면의 고체 전해질 필름의 형성에 기여할 수 있다. 첫 번째 cycle의 가역적 용량은 일반적으로 쓰이는 구리 기판 위에 무질서하게 쌓여진 환원된 GO 분말과 비슷한 전류밀도 100 mA g^{-1} 에서 180 mA g^{-1} 였다.

[0041]

도 8b는 ROGPs-600의 rate 특성을 보여주고, 도 8c는 ROGPs-600(빨간 선)과 레퍼런스의 전류밀도 vs 용량의 plot을 나타낸다. ROGPs-600은 rate 특성과 가역특성이 매우 좋았다. 그럼에도 불구하고 8 Ag^{-1} 전류밀도에서 60 mA h g^{-1} 의 매우 안정된 음극 용량을 얻을 수 있었다. ROGPs-600의 사이클 안정성은 1 Ag^{-1} 의 전류밀도에서 500회 측정하였다. 반복적인 500회의 안정적인 충전/방전 사이클이 유지되었고, 초기 사이클을 제외한 모든 구간에서 쿨롱 효율이 거의 100 %에 육박했다(도 8d). 굽힘 시험 1000회 이후에도 전기화학적 성능은 변화하지 않았다.

[0042]

(4) 주문 제작된 장비를 이용한 ROGPs-600의 굽힘 시험 결과를 도 9에 나타냈다. 1000번을 넘는 반복적인 굽힘 시험 뒤에, ROGPs-600의 중심부분을 이용하여 NIB half cell 실험을 진행하였다. 충전/방전 곡선은 굽힘 시험 이전의 ROGPs-600과 거의 일치하였고, 사이클 안정성 역시 500회 넘게 유지되었다.

[0043]

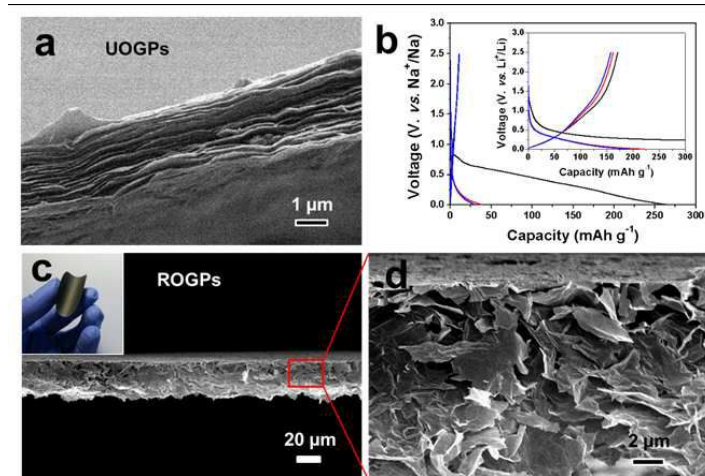
(5) 결론적으로, T-GNS의 영구적으로 접혀지거나 주름진 구조는 유연한 ROGPs-600에서 전기화학적으로 중요한 역할을 수행하는 것을 알 수 있다. ROGPs-600은 11.5의 C/O 비율과 1.07의 I_D/I_G 를 가지는데, 이것은 sp^2 탄소 구조가 잘 발달되어 있음을 나타내며, ROGPs-600은 평면과 비평면 양쪽에서 좋은 전기전도성을 보여주었다(각각 19, 12 $S\ cm^{-1}$). 또한, ROGPs-600의 독특한 구조와 잘 발달된 탄소 구조는 충전재나 기판과 같은 바인더의 부재에도 불구하고 좋은 전기화학적 성질을 나타냈다. ROGPs-600은 500번의 충전/방전 사이클에도 불구하고 높은 쿨롱 효율과 함께 좋은 사이클 안정성을 가지고, 이러한 전기화학적 특성은 1000번의 곱힘 시험하는 동안 유지되었는데 이는 ROGPs-600의 높은 유연성을 보여준다.

[0044]

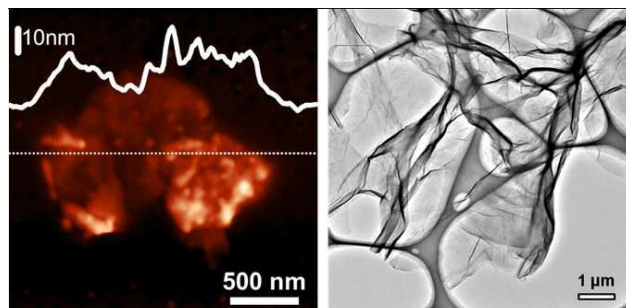
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

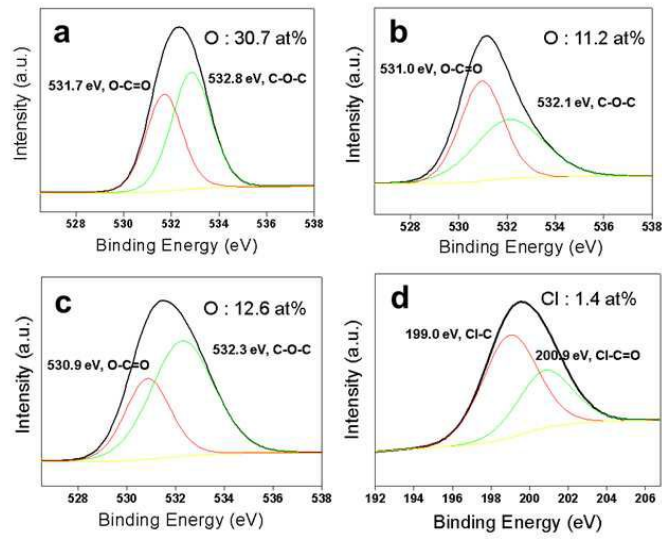
도면1



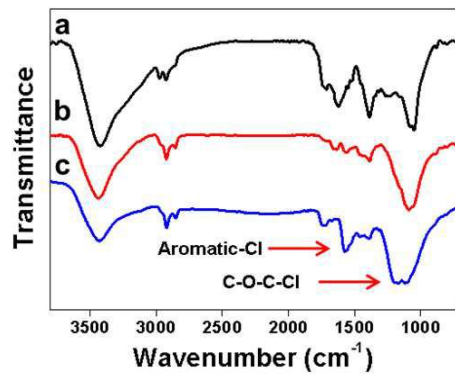
도면2



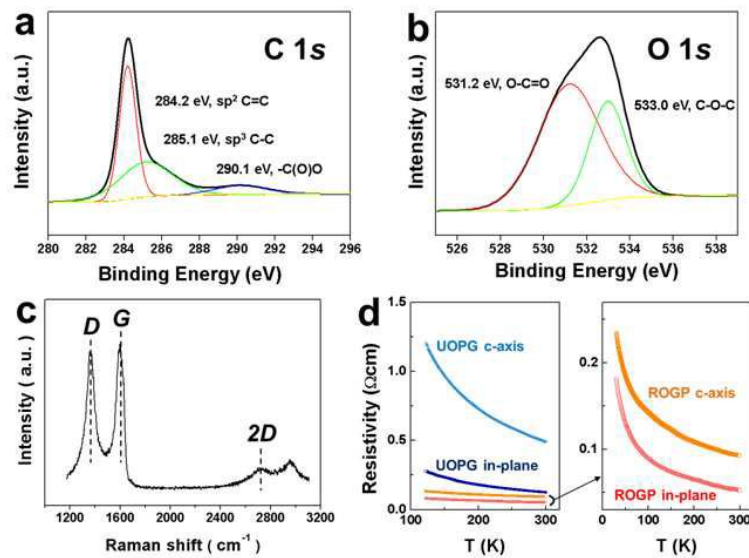
도면3



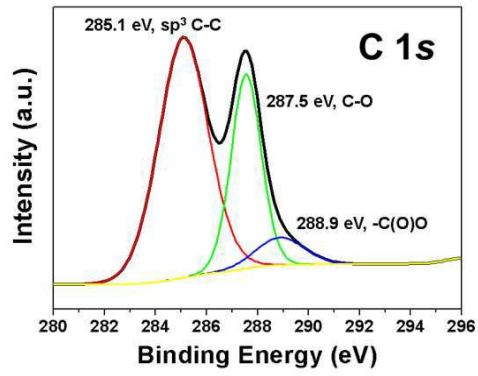
도면4



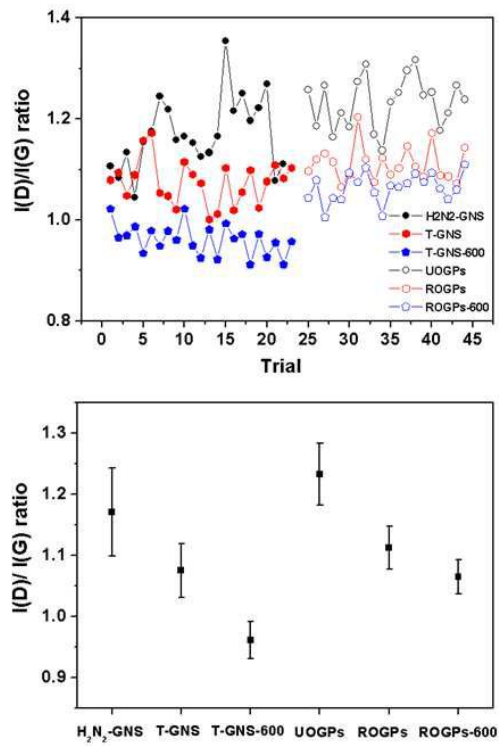
도면5



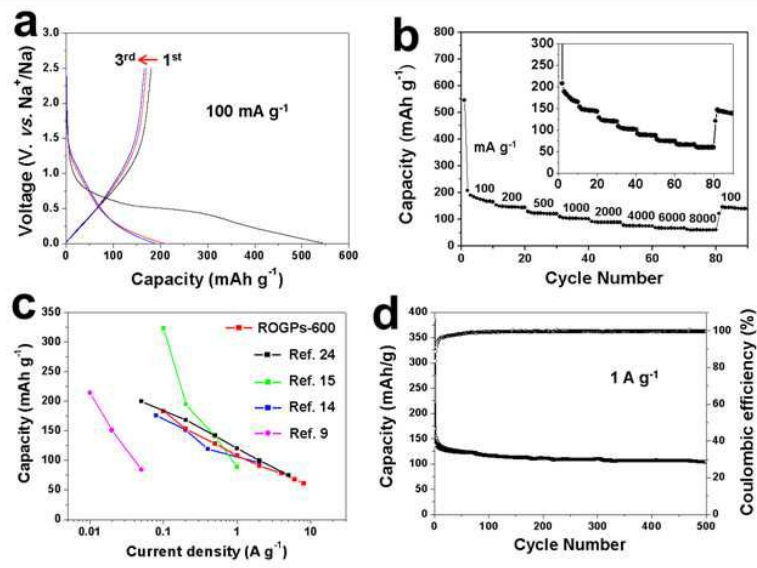
도면6



도면7



도면8



도면9

