

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068918

(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/198 (2017.01) C01B 32/194 (2017.01)

H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/198 (2021.01)

C01B 32/194 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2023-0155029

(22) 출원일자 2023년11월10일

심사청구일자 2023년11월10일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김주형

경상남도 진주시 진주대로 501

이상준

경상남도 진주시 가좌안골길16번길 6

(74) 대리인

김종석

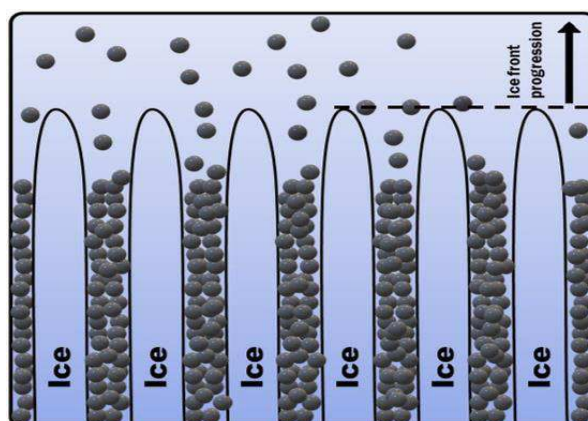
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극

(57) 요약

본 발명은 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극에 관한 것으로, 보다 자세하게는 동결 주조 공정을 이용하여 산화 그래핀 분산액을 계층적 라멜라 구조로 제작 후 흑연화 공정을 통해 물질의 전도도와 유전 상수를 조절한 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



1. Sonication
2. ice-templating
3. Freeze-dryer

(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711181305
과제번호	2021R1A4A1030318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	분자 네트워크 제어 기반 고에너지 융합소재 기초연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192494
과제번호	2022R1C1C1011386
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	이온 전달 교란층 기반의 텐드라이트 위상 제어를 통한 고안정성 나트륨 금속 음극

개발

기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계;
상기 분산된 산화 그래핀 분산액을 동결 구조하는 단계;
상기 동결 구조되어 냉각된 산화 그래핀을 동결 건조하는 단계; 및
상기 동결 건조된 산화 그래핀을 환원 열처리하는 단계;를 포함하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계는,
상기 산화 그래핀 분산액을 교반하여 1차 분산하는 단계; 및
상기 1차 분산된 분산액을 초음파 처리하여 2차 분산하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 산화 그래핀 분산액은,
5 내지 25 mg/ml 농도인 것을 특징으로 하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 동결 구조하는 단계는,
상기 산화 그래핀 분산액을 -20 내지 -5 °C에서 동결 구조하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 동결 구조하는 단계는,
금속재를 -20 내지 -5 °C의 온도로 냉각시키는 단계;
상기 금속재 상에 금속 호일 및 전극을 적층하는 단계; 및
상기 금속 호일 및 전극이 적층된 금속재 상에 상기 분산된 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 환원 열처리하는 단계는,

100 내지 400 cc/min 유량의 질소(N_2) 분위기 및 800 내지 1000 $^{\circ}C$ 에서 30 내지 90 분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 나트륨 증착용 탄소 구조체의 제조방법은,

상기 환원 열처리된 산화 그래핀을 전극 모양으로 재단하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 나트륨 증착용 탄소 구조체의 제조방법은,

세라믹 복합체를 상기 산화 그래핀 분산액에 첨가하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극은,

3차원의 다공성 및 계층적 구조인 것을 특징으로 하는, 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극에 관한 것으로, 보다 자세하게는 동결 주조 공정을 이용하여 산화 그래핀 분산액을 계층적 라멜라 구조로 제작 후 흑연화 공정을 통해 물질의 전도도와 유전 상수를 조절한 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

현재 가장 널리 사용되고 있는 에너지 저장장치인 리튬이온 전지는 높은 이론 용량과 및 에너지밀도를 가지는

장점이 있으나, 자원적으로 한정적인 리튬을 사용함으로써 급증하는 수요와 부족한 공급의 불균형을 나타내는 한계가 있다. 이러한 한계로 인해 리튬이온 전지를 대체할 수 있는 차세대 이차전지에 대한 요구가 점점 커지고 있다.

[0004] 나트륨 이온 전지의 경우 리튬과 유사한 물리 및 화학적 성질을 나타내면서 생산 비용이 저렴할 뿐만 아니라 전 세계적으로 나트륨의 매장량이 풍부한 장점이 있다. 이에 따라 나트륨 이온 전지를 차세대 대용량 에너지 저장 장치로 활용하고자 하는 노력이 집중되고 있다.

[0005] 그러나, 나트륨 이온은 반지름의 크기가 1.2 Å으로 리튬이온보다 130% 정도 크며, 기존 리튬 기반 시스템에서 음극재로 널리 사용된 흑연은 이러한 리튬과 나트륨 이온반경 차이에 의한 삽입 및 탈리의 비가역성이 한계를 나타낸다.

[0006] 따라서, 상기와 같은 입자 크기로 인한 한계를 극복하기 위해 나트륨 이온 전지에서는 흑연보다 층간 거리가 큰 하드 카본이 음극 소재로 주목을 받고 있다. 그러나, 하드 카본계 음극 소재는 탄소 구조 내에서의 금속 나노입자의 형성 및 제거 반응은 탄소 구조에 지속적인 손상을 야기할 수 있으며, 마이크로미터 수준의 탄소 입자를 사용할 경우 율속 특성에서 제한적인 단점이 있다.

[0007] 상기와 같은 한계로 인해, 종래의 수명 안정성 및 율속 특성이 향상된 나트륨 이온 전지용 음극 소재에 대한 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 수명 안정성 및 율속 특성 향상이 가능한 나트륨 이온 전지용 음극 소재로 활용될 수 있는 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 동결 주조 및 흑연화 열 공정을 통해 다공성 전극 미세구조화 및 탄소 결정성 증대 효과를 동시에 나타낼 수 있는 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 전극 내 균일한 증착, 텐드라이트 제어, 비가역 나트륨 금속 형성 억제 및 전지 반응 반응성 향상 등의 전극 성능을 극대화가 가능한 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 목적은 다양한 전지의 음극에 활용될 수 있는 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계; 상기 분산된 산화 그래핀 분산액을 동결 주조하는 단계; 상기 동결 주조되어 냉각된 산화 그래핀 분산액을 건조하는 단계; 및 상기 동결 주조된 산화 그래핀 분산액을 환원 열처리하는 단계;를 포함하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법을 제공하고 자 한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계는, 상기 산화 그래핀 분산액을 교반하여 1차 분산하는 단계; 및 상기 1차 분산된 분산액을 초음파 처리하여 2차 분산하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 산화 그래핀 분산액은, 5 내지 25 mg/ml 농도인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 동결 주조하는 단계는, 상기 산화 그래핀 분산액을 -20 내지 -5 °C에서 동결 주조하는

것을 특징으로 한다.

- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 동결 주조하는 단계는, 금속재를 -20 내지 -5 ℃의 온도로 냉각시키는 단계; 상기 금속재 상에 금속 호일 및 전극을 적층하는 단계; 및 상기 금속 호일 및 전극이 적층된 금속재 상에 상기 분산된 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 환원 열처리하는 단계는, 100 내지 400 cc/min 유량의 질소(N₂) 분위기 및 800 내지 1000 ℃에서 30 내지 90 분 동안 열처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 증착용 탄소 구조체의 제조방법은, 상기 환원 열처리된 산화 그래핀을 전극 모양으로 재단하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 증착용 탄소 구조체의 제조방법은, 세라믹 복합체를 상기 산화 그래핀 분산액에 첨가하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명은 상기 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공하고자 한다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극은, 3차원의 다공성 및 계층적 구조인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 수명 안정성 및 율속 특성 향상이 가능한 나트륨 이온 전지용 음극 소재로 활용될 수 있는 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 동결 주조 및 흑연화 열 공정을 통해 다공성 전극 미세구조화 및 탄소 결정성 증대 효과를 동시에 나타낼 수 있는 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 전극 내 균일한 증착, 덴드라이트 제어, 비가역 나트륨 금속 형성 억제 및 전지 반응 반응성 향상 등의 전극 성능을 극대화가 가능한 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 다양한 전지의 음극에 활용될 수 있는 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조 공정을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 나트륨 증착용 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 온도별 동결 주조에 따라 제조된 탄소 구조체 전극 표면을 SEM 관측한 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 온도별 동결 주조 및 환원 열처리 후의 탄소 구조체 전극의 SEM 관측한 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 열처리 전과 후 전극의 XRD 측정 결과(검정 : 열처리 전, 빨강 : 열처리 후)를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 탄소 구조체 전극을 포함하는 반쪽 코인 셀의 전기화학 실험의 모식도를 나타내는 도면

이다.

도 7은 본 발명에 따른 탄소 구조체 전극의 성능 안정성 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 8는 본 발명에 따른 탄소 구조체 전극의 나트륨 텐드라이트 성장 제어 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 9는 본 발명에 따른 탄소 구조체 전극의 율속 특성 실험 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당하는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0035] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.
- [0037] 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법
- [0038] 본 발명은 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법에 관한 것이다.
- [0039] 본 발명은 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계; 상기 분산된 산화 그래핀 분산액을 동결 주조하는 단계; 상기 동결 주조되어 냉각된 산화 그래핀을 동결 건조하는 단계; 및 상기 동결 건조된 산화 그래핀을 환원 열처리하는 단계;를 포함하는, 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 상기 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법은 상기 동결 주조 공정을 이용하여 물을 분산제로 사용한 상기 산화 그래핀 분산액을 계층적 라멜라 미세구조 형태로 제작 후 상기 환원 열처리를 통한 흑연화 공정을 통해 물질의 전도도와 유전 상수를 조절하는 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계는, 상기 산화 그래핀 분산액을 교반하여 1차 분산하는 단계; 및 상기 1차 분산된 분산액을 초음파 처리하여 2차 분산하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 산화 그래핀 분산액은, 5 내지 25 mg/ml 농도인 것일 수 있다. 상기 산화 그래핀 분산액의 농도가 5 mg/ml 미만일 경우 제조하고자 하는 탄소 구조체의 성능이 저하될 수 있으며, 25 mg/ml를 초과할 경우 산화 그래핀의 뭉침 현상이 나타나 분산이 어려운 문제가 나타날 수 있다. 상기 산화 그래핀 분산액은 물을 분산제로 사용한 것일 수 있다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 상기 동결 주조하는 단계는, 상기 산화 그래핀 분산액을 -20 내지 -5 °C에서 동결 주조하는 것일 수 있다.
- [0044] 상기 동결 주조가 -5 °C 보다 높은 온도에서 진행될 경우, 기공이 미세화되지 않아 큰 기공 구조를 나타낼 수 있으며, -20 °C 보다 낮은 온도에서 진행될 경우 기공 구조를 형성하지 않으며 평판형으로 구조체가 형성될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 동결 주조하는 단계는, 금속재를 -20 내지 -5 °C의 온도로 냉각시키는 단계; 상기 금속재 상에 금속 호일 및 전극을 적층하는 단계; 및 상기 금속 호일 및 전극이 적층된 금속재 상에 상기 분산된 산화 그래핀 분산액을 분산하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

- [0046] 상기 금속재를 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도로 냉각할 경우 기공이 미세화되지 않아 큰 기공 구조를 나타낼 수 있으며, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도로 냉각할 경우 기공 구조를 형성하지 않으며 평판형으로 구조체가 형성될 수 있다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 환원 열처리하는 단계는, 100 내지 400 cc/min 유량의 질소(N_2) 분위기 및 800 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 내지 90 분 동안 열처리하는 것일 수 있다. 상기 환원 열처리를 통한 흑연화를 거친 산화 그래핀은 높은 전기 전도도와 유전 상수를 제공하는 것일 수 있다. 상기와 같은 산화 그래핀을 포함하는 전극은 3차원 다공성 구조를 나타내어 넓은 비표면적을 가짐에 따라 자기장을 재분배하여 전극 내 나트륨 이온의 균일한 증착 및 텐드라이트 제어, 비가역 나트륨 금속 형성 억제, 전지 반응 반등성 등의 전극 성능을 극대화하는 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 증착용 탄소 구조체의 제조방법은, 상기 환원 열처리된 산화 그래핀을 전극 모양으로 재단하는 단계;를 추가로 포함하는 것일 수 있다. 상기 재단된 산화 그래핀 자체를 전극으로 사용하여 상기 전극을 포함하는 이차전지의 수명 안정성 및 율속 특성을 향상시키는 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 상기 나트륨 증착용 탄소 구조체의 제조방법은, 세라믹 복합체를 상기 산화 그래핀 분산액에 첨가하는 단계;를 추가로 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 세라믹 복합체는 빠른 나트륨 이온 및 전자 수송 동역학, 우수한 열 전도성 및 기계적 특성을 가지는 MXene, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 세라믹 복합체를 상기 산화 그래핀 분산액에 첨가하는 것을 통해 나트륨 텐드라이트 억제성능을 향상되는 것일 수 있다.
- [0052] 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극
- [0053] 본 발명은 나트륨 증착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극에 관한 것이다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극은, 3차원의 다공성 및 계층적 구조인 것일 수 있다. 상기와 같은 3차원 다공성 구조를 나타내어 넓은 비표면적을 가짐에 따라 자기장을 재분배하여 전극 내 나트륨 이온의 균일한 증착 및 텐드라이트 제어, 비가역 나트륨 금속 형성 억제, 전지 반응 반등성 등의 전극 성능을 극대화하는 것일 수 있다.
- [0056] 실시예
- [0057] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.
- [0058] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0060] **<실시예 1> 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극**
- [0061] 산화 그래핀 분산액 10 mg/ml를 초음파 처리하여 충분히 분산시켰다. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 맞춰진 동결 트랩(cold trap)에 구리봉을 장착하였다. 상기 장착된 구리봉이 열평형이 되었을 때 상기 구리봉 상에 동박(Cu foil)과 전극 틀을 차례로 덮은 후 상기 분산된 산화 그래핀 분산액을 분사하여 냉각하였다. 완전히 냉각된 상기 산화 그래핀 분산액을 동결 건조기(freeze dryer)에 옮겨 하루 동안 건조하였다. 상기 건조된 산화 그래핀을 질소(N_2) 분위기 및 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 열처리하였다. 상기 열처리된 산화 그래핀을 전극 모양으로 재단하여 탄소 구조체를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극을 제조하였다.
- [0063] **<비교예 1>**

- [0064] 동결 트랩 온도를 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0066] <비교예 2>
- [0067] 동결 트랩 온도를 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0069] <비교예 3>
- [0070] 동결 트랩 온도를 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0072] <비교예 4>
- [0073] 환원된 그래핀 산화물을 포함하는 전극을 제조하였다.
- [0075] <비교예 5>
- [0076] 평면의 구리를 포함하는 전극을 제조하였다.
- [0078] <실험예 1> 전극의 SEM 분석
- [0079] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1 내지 3에서 제조된 탄소 구조체 전극의 표면을 SEM으로 관측하고 이에 대한 결과를 도 3으로 나타내었다.
- [0080] 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 동결 주조된 탄소 구조체 전극은 미세화된 기공 구조를 가지는 가장 이상적인 라멜라 구조체가 형성된 것을 확인하였다.
- [0081] 반면, 상기 비교예 1의 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 동결 주조된 탄소 구조체 전극은 큰 기공 구조가 나타났으며, 상기 비교예 2 및 3의 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 동결 주조된 탄소 구조체 전극은 기공 구조가 나타나지 않았으며, 평판형으로 구조체가 형성되었다.
- [0082] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 나트륨 흡착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체는 미세화된 기공 구조를 가지는 라멜라 구조체로 형성됨을 확인하였다.
- [0084] <실험예 2> 공정 단계별 SEM 측정
- [0085] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1 내지 2에서 제조된 탄소 구조체 전극의 동결 주조 및 환원 열처리 후의 표면을 SEM으로 관측하고 이에 대한 결과를 도 4로 나타내었다.
- [0086] 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 동결 주조 후 탄소 구조체 전극은 미세화된 기공 구조를 가지며 환원 열처리 후 이상적인 라멜라 구조체가 형성된 것을 확인하였다.
- [0087] 반면, 상기 비교예 1의 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 동결 주조 후 탄소 구조체 전극은 큰 기공 구조가 나타났으며 환원 열처리 후에도 상기와 같은 큰 기공 구조를 유지하는 것을 확인하였다. 또한, 상기 비교예 2의 제조된 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 동결 주조 후 탄소 구조체 전극은 기공 구조가 나타나지 않았으며 환원 열처리 후에도 평판형 구조체로 형성된 것을 확인하였다.
- [0088] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 나트륨 흡착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체는 미세화된 기공 구조를 가지는 라멜라 구조체로 형성됨을 확인하였다.
- [0090] <실험예 3> XRD 측정
- [0091] 상기 실시예 1에서 제조된 탄소 구조체 전극의 열처리 전과 후를 XRD 측정하고 이에 대한 결과를 도 5로 나타내

었다.

[0092] 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 탄소 구조체 전극의 열처리 전을 나타내는 검정색 피크와 열처리 후를 나타내는 빨간색 피크의 위치를 통해 열처리 후 결정면의 간격이 변화되었으나, 상기 열처리 전 및 후의 피크의 개수 및 강도는 유사하게 나타났다.

[0093] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 나트륨 흡착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 환원 열처리를 통해 나트륨 흡착용 탄소 구조체가 성공적으로 제조됨을 확인하였다.

[0095] <실험예 4> 수명 특성 분석

[0096] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1, 2, 4 및 5에서 제조된 전극을 포함하여 도 6과 같이 반쪽 코인 셀을 제조하였다. 상기 제조된 코인 셀의 사이클에 따른 쿨롱 효율을 측정하여 수명 특성을 분석하고 이에 대한 결과를 도 7로 나타내었다.

[0097] 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 탄소 구조체 전극을 포함하는 반쪽 셀은 30 사이클까지 높은 쿨롱 효율을 나타내며 나트륨 금속의 흡착 및 탈리가 안정적으로 가능한 것으로 나타났다.

[0098] 반면, 상기 비교예 1의 -5 ℃에서 동결 주조 탄소 구조체 전극을 포함하는 반쪽 셀은 초기 쿨롱 효율이 상기 실시예 1과 유사하게 나타나지만, 20 사이클 이후로 급격하게 저하되는 것으로 나타났다. 상기 비교예 2의 -20 ℃에서 동결 주조된 탄소 구조체 전극은 기공 구조가 나타나지 않아 낮은 초기 쿨롱 효율을 나타냈으며 15 사이클 이후 급격히 저하되는 것으로 나타났다.

[0099] 상기 비교예 4의 환원된 그래핀 산화물 전극은 초기에는 높은 쿨롱 효율을 나타내었으나 나트륨 금속의 흡착 및 탈리의 반복으로 인해 상기 환원된 그래핀 산화물이 지속적으로 손상되어 5 사이클 이후에 급격히 쿨롱 효율이 떨어지고 이후 완전히 손상된 것으로 나타났다. 상기 비교예 5의 구리 전극은 낮은 초기 쿨롱 효율을 나타내었으며 5 사이클 이후로 급격한 쿨롱 효율을 변화를 나타내다가 지속적인 손상으로 인해 10 사이클 이후 완전히 손상된 것으로 나타났다.

[0100] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 나트륨 흡착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체 및 이를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극은 미세화된 기공 구조 및 라멜라 구조를 통해 우수한 수명 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0102] <실험예 5> 나트륨 덴드라이트 성장 제어 분석

[0103] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 4 및 5에서 제조된 전극을 포함하여 도 6과 같이 반쪽 코인 셀을 제조하였다. 상기 제조된 코인 셀의 실험 시간에 따른 전압을 측정하여 덴드라이트 제어 성능을 분석하고 이에 대한 결과를 도 8로 나타내었다.

[0104] 도 8에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 탄소 구조체 전극을 포함하는 반쪽 셀은 상기 비교예 4 내지 5의 환원된 그래핀 산화물 및 구리 전극과 비교하여 가장 낮은 전압을 나타내며, 가장 늦게 나트륨 핵 형성으로 인한 전압 특성이 나타났다.

[0105] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 나트륨 흡착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체 및 이를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극은 우수한 나트륨 덴드라이트 성장 제어 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

[0107] <실험예 6> 율속 특성 분석

[0108] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 4 및 5에서 제조된 전극을 포함하여 도 6과 같이 반쪽 코인 셀을 제조하였다. 상기 제조된 코인 셀의 실험 시간에 따른 전압을 측정하여 율속 특성을 분석하고 이에 대한 결과를 도 9로 나타내었다.

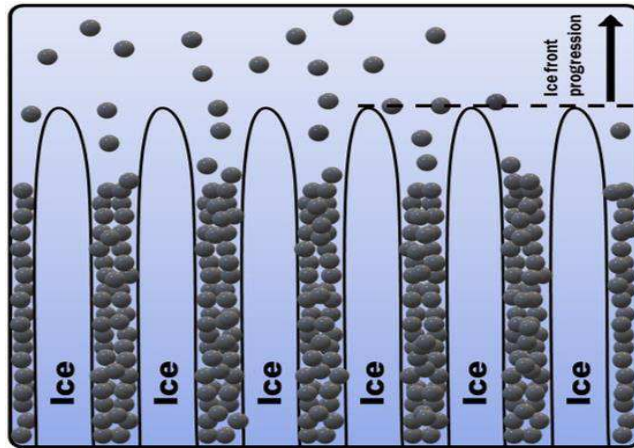
[0109] 도 9에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 탄소 구조체 전극을 포함하는 반쪽 셀은 상기 비교예 3 내지 4의 환원된 그래핀 산화물 및 구리 전극과 비교하여 0 V를 기준으로 가장 낮은 편향성을 지니며 안정적인 전압 곡선이

나타났다.

[0110] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 나트륨 흡착용 탄소 구조체 제조방법에 따라 제조된 탄소 구조체 및 이를 포함하는 라멜라 구조의 산화 그래핀 전극은 안정적인 율속 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

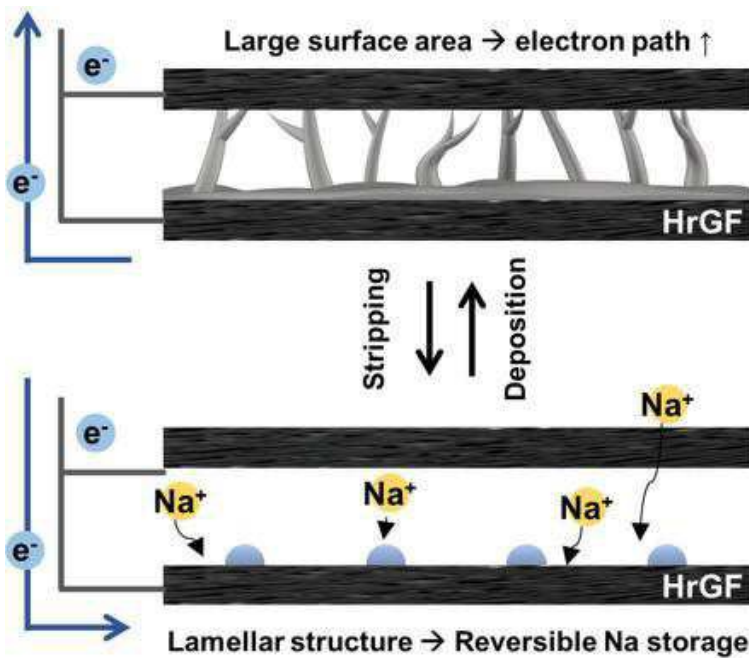
도면

도면1

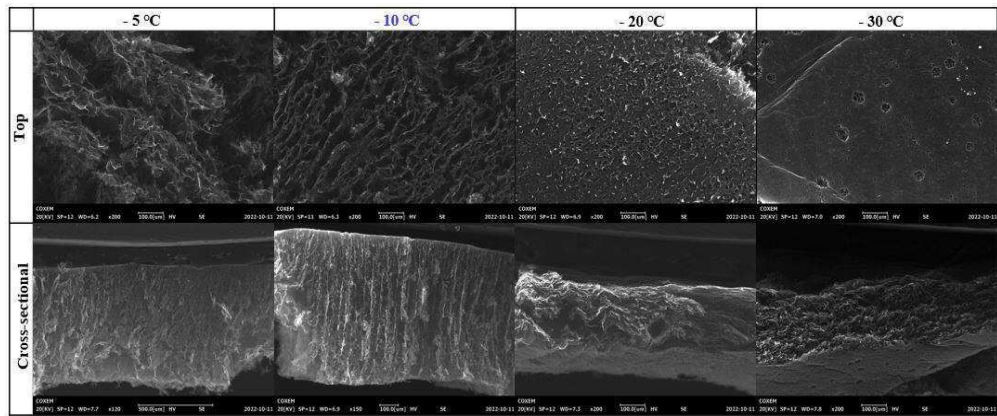


1. Sonication
2. ice-templating
3. Freeze-dryer

도면2

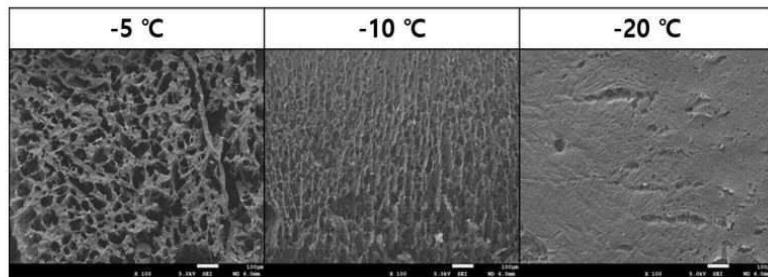


도면3

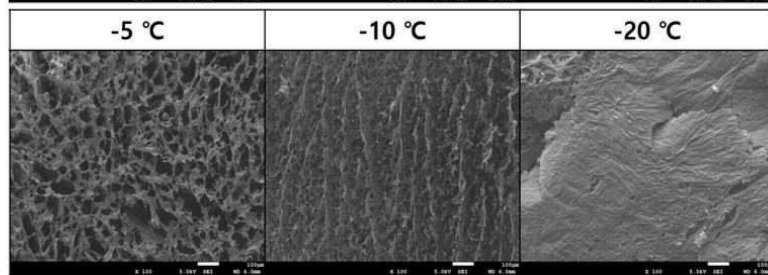


도면4

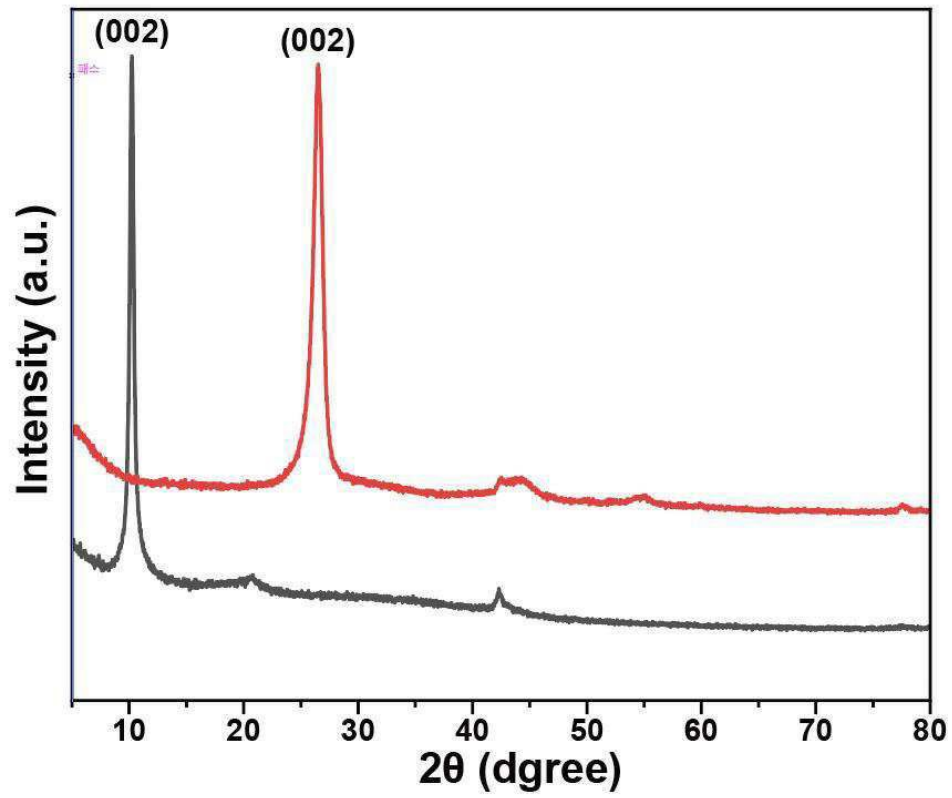
동결 주조 후



환원 열처리 후



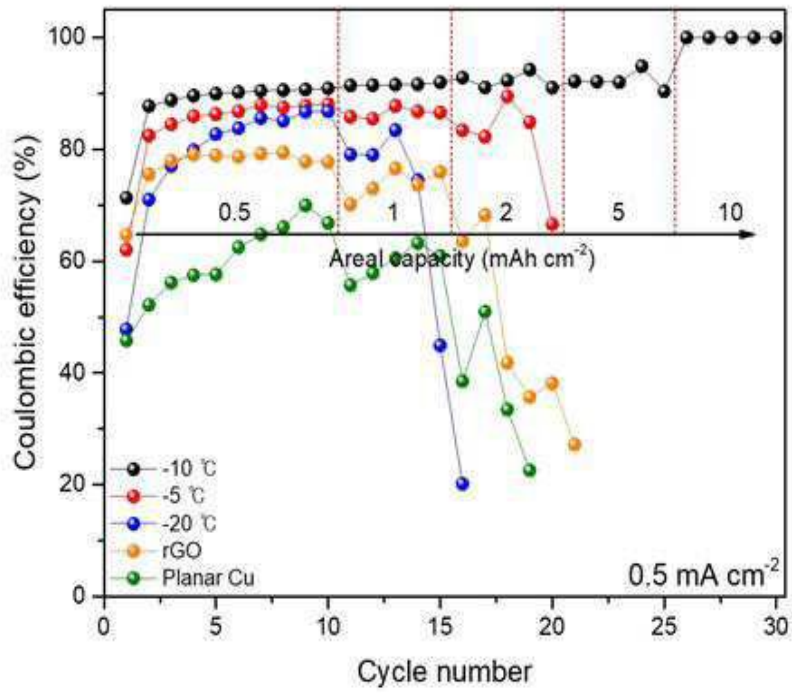
도면5



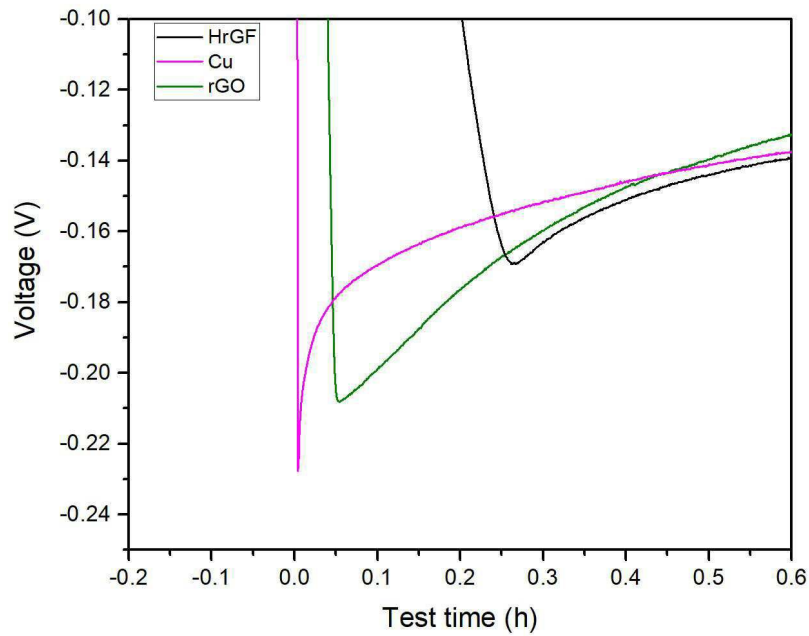
도면6



도면7



도면8



도면9

