(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0104314
(43) 공개일자 2015년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
C01B 19/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0025890
(22) 출원일자 2014년03월05일
심사청구일자 2014년03월05일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
진형준
서울 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동13단지아파트)
윤영수
인천 남구 인주대로137번길 23-4, (용현동)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

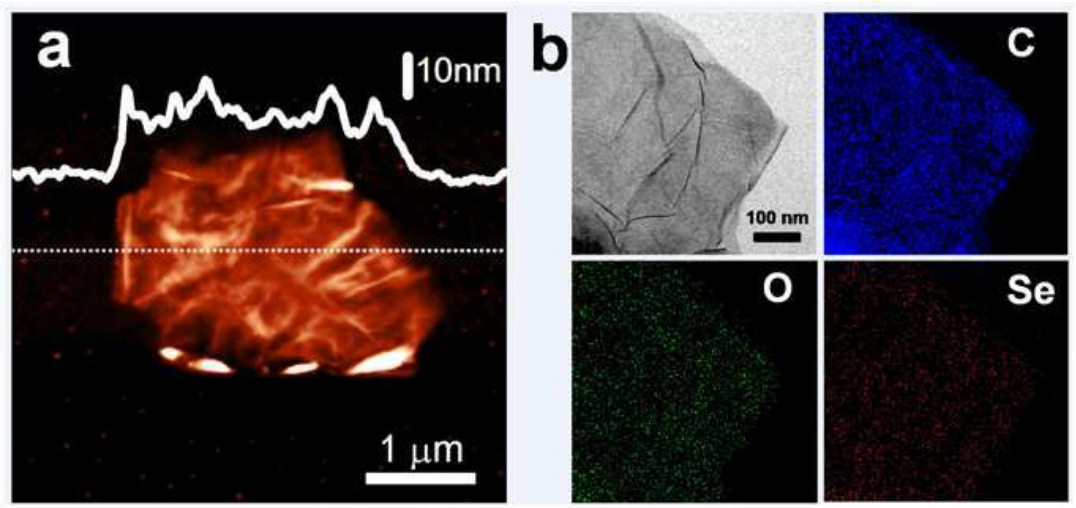
(54) 발명의 명칭 **셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트**

(57) 요 약

본 발명은 셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 rate 특성과 싸이클 안정성을 갖는 리튬이온배터리 음극물질로 응용 가능한 셀레늄이 도핑된 그래핀 나노시트에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말을 혼합하여 열처리함으로써, 우수한 rate 특성과 싸이클 안정성을 나타내고 셀레늄이 C-Se-C 결합 배열로 균일하게 도핑된 ~10 nm의 높이와 수 마이크로미터의 측면 치수를 가진 그래핀 나노시트를 제공하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



이 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 1/3
주관기관 동국대학교 산학협력단
연구기간 2013.09.30 ~ 2014.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2013R1A1A2A10008534
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구
연구과제명 (후속지원)나노구조화된 바이오소재 기반 고에너지 탄소 전극의 개발
기 여 율 1/3
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10044366
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 그래핀 소재 부품기술개발사업
연구과제명 기체/수증기 (10-6 cc(g)/m2 day)급 차단 그래핀 복합필름 제조 및 포장, 태양전지, 디스플레이 상용화 기술 개발
기 여 율 1/3
주관기관 ㈜상보
연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 (1) 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말을 혼합하는 단계;와 (2) 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하여 제조된 것을 특징으로 하는 그래핀 나노시트.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말은 100 : 0.01 내지 0.01 : 100의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 그래핀 나노시트.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 (2)단계에서 열처리는 500 내지 2500 ℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 그래핀 나노시트.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 리튬이온배터리 음극물질로 이용된 것을 특징으로 하는 그래핀 나노시트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 rate 특성과 싸이클 안정성을 갖는 리튬이온배터리 음극물질로 응용 가능한 셀레늄이 도핑된 그래핀 나노시트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이온배터리(LIBs)는 현재 휴대용 전자기기 시장의 대부분을 차지하고 있으며, 전기자동차의 수요가 증가함에 따라 높은 파워와 에너지 특성을 갖는 배터리에 대한 요구가 크게 증가하고 있다. 그러나, 기존의 흑연을 이용한 음극재료는 sp^2 탄소 육면체 구조 안에 리튬 이온 저장 공간(Li ion storage site)이 LiC_6로 제한되어 리튬 수용량(Li storage capacity)이 372 mAh/g으로 낮고, 상대적으로 리튬 이온의 탈/삽입 속도가 늦어 낮은 출력특성(rate capability)을 갖는 단점이 있다. 대안적으로 나노구조를 가진 탄소 물질은 높은 수용력과 속도 특성과 함께 리튬이온배터리의 음극물질로서 높은 싸이클 안전성을 갖는 특성이 있다.

[0003] 여러 가지 나노구조의 탄소들 중에서 그래핀 나노시트(GNSs)는 높은 싸이클 안정성과 뛰어난 전기화학적 성능을 나타낸다. GNSs의 전기화학적 성능은 더 많은 리튬 저장 공간과 탄소 구조, 리튬 사이의 상호작용을 강화하는 헤테로 원소를 도입함으로써 향상시킬 수 있으며, GNSs의 전자 구조는 도입된 헤테로 원소에 의해 리튬 확산과 이동의 키네틱이 개선될 수 있다.

[0004] 이에, 한국 공개특허 제10-2013-0119432호(재충전형 리튬-황 전지 전극용 그래핀-황 나노복합체), 한국 공개특허 제10-2013-0115469호(붕소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드 및 이의 제조방법) 등 관련 선행기술은 헤테로 원소로 그래핀 나노시트를 도핑하여 높은 효율의 음극물질을 제공하기 위해 다양한 기술을 개발하고 있으나, 붕소, 질소, 황과 같은 원소들만이 그래핀 나노시트에 이용되고 도핑되어져 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 낮은 리튬 수용량과 출력 특성(rate capability)을 개선시키고 싸이클 안정성을 증진시킨 리튬이온배터리 음극물질로 응용 가능한 셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트를 제공한다.

[0007] 상기 그래핀 나노시트는 (1) 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말을 혼합하는 단계;와 (2) 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하여 제조된 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말은 100 : 0.01 내지 0.01 : 100의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 (2)단계에서 열처리는 500 내지 2500 ℃에서 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 그래핀 나노시트는 리튬이온배터리 음극물질로 이용된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말을 혼합하여 열처리함으로써, 우수한 rate 특성과 싸이클 안정성을 나타내고 셀레늄이 C-Se-C 결합 배열로 균일하게 도핑된 ~10 nm의 높이와 수 마이크로미터의 측면 치수를 가진 그래핀 나노시트를 제공하는 효과가 있다.

[0012] 상기 본 발명에 따른 셀레늄이 도핑된 그래핀 나노시트는 빠른 리튬 이온 운동 속도와 전기전도성을 가짐으로써, 1C의 전류밀도(372 mAg^{-1})에서 600 $mAhg^{-1}$의 높은 가역적 정전용량을 나타내고 50C의 매우 빠른 충방전 속도에서 200회의 반복적인 싸이클 동안에 165 $mAhg^{-1}$의 매우 안정된 커패시티를 나타내는 효과가 있다. 이는 다른 그래핀 나노시트 음극물질들의 값보다 대략 7배 정도 더 높은 값이다. 또한, 5C의 높은 속도에서 1000 싸이클의 충방전 후에도 425 mAh^{-1}의 용량을 얻어 우수한 싸이클 안정성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 (a) Se-GNS의 AFM 지형학적 이미지, (b) 에너지 분산형 X-ray 분광분석기를 이용한 FE-TEM으로 얻은 Se-GNS의 원소 지도 분석 결과.

도 2는 Se-GNS의 (a) C 1s, (b) O 1s , (c) Se 3d XPS 분석 결과, (d) 라만 스펙트럼, (e) Se-GNS의 질소 흡탈착 등온 곡선.

도 3은 372 mAg^{-1}(1C)의 전류밀도에서 0.01 ~ 3.0 V 범위와 Li/Li+ 조건에서 (a) Se-GNS와 (b) GNS-800의 정전류 충방전 곡선, (c) 372 mAg^{-1}(1C) ~ 18600 mAg^{-1}(50C) 범위의 다양한 전류밀도에서 Se-GNS와 GNS-800의 출력 특성(rate capability), (d) 1860 mAg^{-1}(5C)의 전류밀도에서 1000 싸이클 동안 Se-GNS의 싸이클 안정성을 나타냄.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트를 제공한다.

[0016] 상기 그래핀 나노시트는 (1) 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말을 혼합하는 단계;와 (2) 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하여 제조된 것이 바람직하다.

[0017] 상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드 분말은 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.

[0018] 상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드 분말과 셀레늄 분말은 100 : 0.01 내지 0.01 : 100의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 (2)단계에서 열처리는 10 내지 1,000 mL/min의 비활성 기체 분위기 하에서 1 내지 20 ℃/min의 속도로 승온시켜 500 내지 2,500 ℃, 바람직하게는 700 내지 1,500 ℃에서 실시하는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 셀레늄의 끓는점보다 높은 온도로 열처리함으로써, 열처리하는 동안 그래핀 옥사이드의 산소 관능기 일부는 CO_2, CO의 방출로 제거되어 그래핀 나노시트 표면에 공공(vacancy defect)과 나노 크기의 구멍을 만들고 이러한 결함 부위(defect site)에 셀레늄이 도핑되어 rate 특성과 싸이클 안정성이 향상된 그래핀 나노시트를 제공하는 효과가 있다. 또한, 적은 양의 셀레늄을 가지고 있는 그래핀 나노시트는 상당한 전기화학적 성능이 향상되는 효과가 있다.

[0020] 상기와 같은 그래핀 나노시트는 리튬이온배터리 음극물질로 이용될 수 있다.

[0021] 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 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0022] **실시예. 셀레늄으로 도핑된 그래핀 나노시트(Se-GNS)의 제조**

[0023] 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO)는 흑연으로부터 Hummers method를 이용하여 얻을 수 있다. GO 수용액을 액체 질소에서 얼린 후 50 ℃ 및 0.045 mbar에서 72 시간 동안 동결건조시켜 1.58의 밀도를 갖는 GO를 얻었으며, 낮은 밀도를 갖는 GO 분말을 이용함으로써 고온 열처리 과정에서 GO의 응집을 최소화하여 매우 얇은 두께를 갖는 나노시트를 제조할 수 있다. 이렇게 얻은 동결건조된 GO 분말 100 mg을 순수한 셀레늄 분말 100 mg과 섞은 후, 혼합물을 200 mL/min의 속도로 아르곤 가스가 흐르는 조건에서 실온에서 800 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 열처리하고 800 ℃에서 2 시간 동안 유지하였다. 최종 생성물은 30 ℃의 진공오븐에서 보관하고, 셀레늄이 도핑되지 않은 그래핀 나노시트(GNS-800)는 셀레늄 분말을 빼고 상기와 같은 방법으로 제조하였다.

[0024] **실험예.**

[0025] 셀레늄 그래핀 나노시트(Se-GNSs)의 형태와 원소 분석은 에너지 분산형 X-ray 분광분석기를 장착한 전계방사투과전자현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Japan)으로 측정하고, Se-GNSs의 지형학적 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 ~2 cm^{-1}로 맞추고 100 배율의 대물렌즈는 300 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 Kα radiation(hv = 1486.6 eV)을 사용하였다. 셀레늄 그래핀 나노시트(Se-GNS)의 기공도는 -196 ℃에서 porosimetry analyzer(ASAP, 2020, Micromeritics)로 표면에서 질소의 흡탈착량을 측정함으로써 얻었다.

[0026] 셀레늄 그래핀 나노시트(Se-GNS)와 그래핀 나노시트 800(GNS-800)의 전기화학적인 특성은 Wonatec automatic battery cycler와 CR2016-type coin cell로 측정하였다. 동전형 전지(Coin cell)는 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 조립하였으며, metallic lithium foil을 전극으로, ethylene carbonate/dimethyl carbonate/diethyl

carbonate(1:2:1 v/v) 용액에 1 M의 LiPF6(Aldrich 99.99%)을 녹여 전해질로 이용하였다. 전지는 0.01 ~ 0.3 V 범위와 Li/Li+ 조건에서 전류밀도(current density)를 변화시키면서 정전류법으로 충/방전과정을 반복하며 측정하였다.

[0027] **실험결과.**

[0028] (1) 열처리하는 동안 그래핀 옥사이드(GO)의 산소 관능기 일부는 CO_2, CO의 방출로 제거되어 그래핀 나노시트(GNS) 표면에 공공(vacancy defect)과 나노 크기의 구멍을 만들었다. 그러나 열처리 후에도 광범위한 무질서 영역(extensive disordered regions)과 산소 관능기는 여전히 존재하였고, 셀레늄은 높은 온도 하에서 결함 부위(defect site)에 도핑되었다. 따라서, GO 분말과 셀레늄은 셀레늄의 끓는점보다 높은 800 ℃에서 열처리하는 것이 바람직하다. AFM으로 얻은 셀레늄 그래핀 나노시트(Se-GNS)의 지형이미지는 ~10 nm 높이의 물결 모양의 표면과 수 마이크로미터의 측면 치수를 나타내었고, Se-GNSs는 소량의 산소 원자를 갖고 셀레늄 원자는 기저면(basal plane)과 가장자리의 표면에 균일하게 도핑되었음을 확인하였다(도 1).

[0029] (2) Se-GNS의 화학적 상태와 원소 조성은 XPS로 조사하였다(도 2의 a-c). Se-GNS로부터 얻은 C 1s XPS 프로파일은 284.5 eV에서 sp^2 C=C 피크와 285.7 eV에서 상대적으로 넓은 피크가 관찰되었다. 이것은 열처리 후 GO의 reduction and healing을 나타낸다. 또한, 290.4 eV에서 약한 -C(O)O 피크가 나타났다. O 1s의 두 피크(530.4 eV와 533.3 eV)는 카보닐기의 산소 원자와 다양한 다른 산소 그룹의 존재를 나타낸다. Se-GNS의 C/O 비율은 9.6으로 GNS-800의 C/O 비율 9.8과 유사하였다. 셀레늄 원자의 결합 구성은 Se 3d 프로파일에서 나타났다. 56.3 eV에서 나타난 Se 3d 피크로부터 셀레늄 원자가 주로 C-Se-C 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다. Se-GNS에서 Se는 2.2 at% 존재하였다.

[0030] 도 2의 d는 Se-GNS와 GNS-800의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 두 라만 스펙트럼은 거의 유사하며, 1369, 1601, 2719 cm^{-1}에서 D, G, 2D 피크를 보여 셀레늄 도핑은 GNS의 탄소 구조에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 라만 스펙트럼의 유사성은 열처리하는 동안 생긴 결함 부위(defect sites)에 셀레늄이 도핑된 것에 기인한다. 또한, Se-GNS와 GNS-800의 D/G 비율은 동일하였다(0.92). Se-GNS와 GNS-800에서 D 밴드와 비교했을 때 더 강렬한 G 밴드는 잘 발달된 sp^2 탄소 구조를 연상시키며, 이러한 결과는 XPS의 결과와 일치하였다.

[0031] 도 2의 e는 Se-GNS의 질소 흡/탈착 등온선을 나타낸다. 이 곡선은 IUPAC type-IV 메조포러스 구조를 나타내며, 이력 모양은 H2 type에 속한다. 이것은 넓은 기공 크기 분포를 가지는 명확하지 않은 기공 구조에서 기인한다. Se-GNS의 표면적은 260 $m^2 g^{-1}$이며 그래핀(2600 $m^2 g^{-1}$)보다 10배 작다. 이는 Se-GNS가 10개의 GNS로 이루어졌음을 나타낸다.

[0032] (3) Se-GNS와 GNS-800의 리튬 삽입/추출(Li insertion/extraction) 충방전 곡선은 특별한 전위 플래토우 없이 유사한 프로파일을 보였다(도 3의 a, b). 이것은 전기화학적, 기하학적인 비동등 리튬 이온 영역(nonequivalent lithium ion sites)의 표면 반응이 존재함을 뜻한다. 0.5 ~ 0.7 V의 전압 플래토우는 전해질 분해와 전극 표면에서 고체 전해질 계면(SEI) 필름 형성에 기인한다. Se-GNS의 가역용량은 전류밀도가 1C(372 mAg^{-1})일 때 600 $mAhg^{-1}$으로, GNS-800의 값(448 $mAhg^{-1}$)보다 높았다.

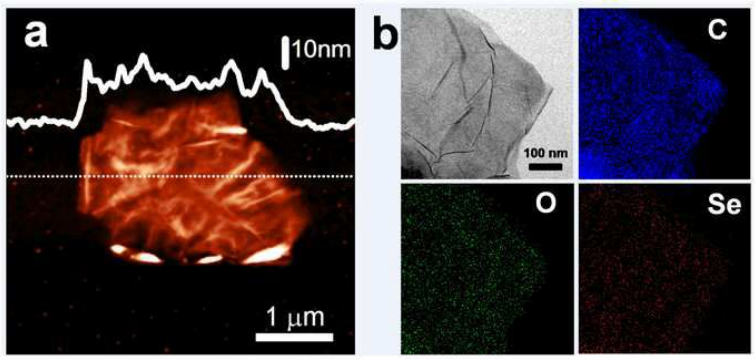
[0033] 1C ~ 50C에서 Se-GNS의 rate 성능은 도 3의 c에서 보는 바와 같이, 50C의 rate에서 매우 안정적인 165 $mAhg^{-1}$의 정전용량을 나타냈고, 이는 GNS-800 음극물질보다 약 7배 정도 높은 값으로 Se-GNS가 빠른 리튬 이온 운동 속도와 전기전도성을 가진다는 것을 의미한다. 게다가, 전류밀도가 200 싸이클 후 1C로 돌아왔을 때 Se-GNS는 초기 정전용량으로 성공적으로 복원되어 매우 좋은 가역성을 나타냈다.

[0034] Se-GNS의 싸이클 특성은 5C의 전류밀도에서 충방전 싸이클을 1000번 반복함으로써 실험하였다(도 3의 d). 싸이클 안정성은 1000 싸이클 동안 유지되었다. 5C의 높은 rate에도 불구하고 1000 싸이클 후의 비용량이 ~425 $mAhg^{-1}$이며, 모든 싸이클에서 쿨롱 효율이 거의 100 %였다.

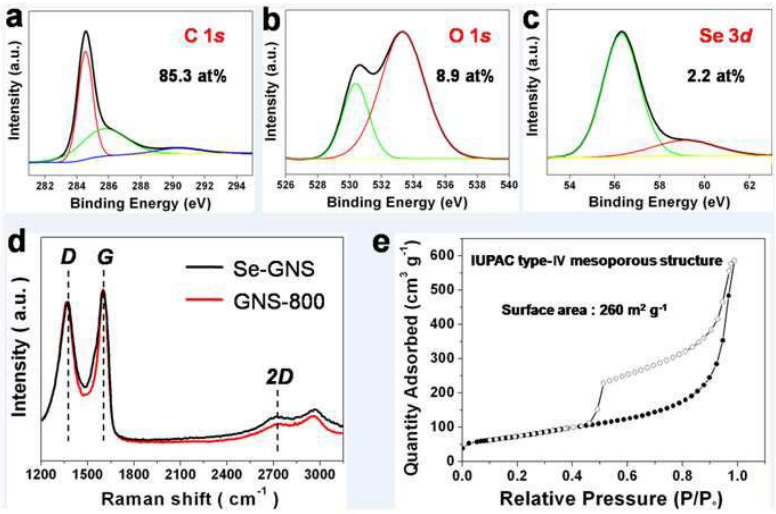
[0035] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

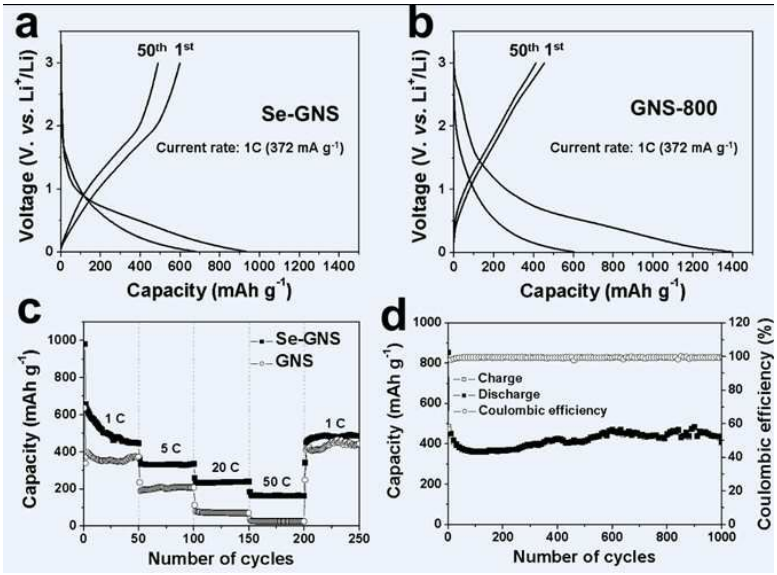
도면1


a
10nm
1 μm
b
100 nm
c
O
Se

도면2


a
C 1s
85.3 at%
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
b
O 1s
8.9 at%
c
Se 3d
2.2 at%
d
D
G
2D
Se-GNS
GNS-800
Intensity (a.u.)
Raman shift (cm-1)
e
IUPAC type-IV mesoporous structure
Surface area : 260 m² g-1
Quantity Adsorbed (cm3 g-1)
Relative Pressure (P/P0)

도면3


a
50th 1st
Se-GNS
Current rate: 1C (372 mA g-1)
Voltage (V. vs. Li+/Li)
Capacity (mAh g-1)
b
50th 1st
GNS-800
Current rate: 1C (372 mA g-1)
Voltage (V. vs. Li+/Li)
Capacity (mAh g-1)
c
Se-GNS
GNS
1 C
5 C
20 C
50 C
1 C
Capacity (mAh g-1)
Number of cycles
d
Charge
Discharge
Coulombic efficiency
Capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Number of cycles