



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월12일
(11) 등록번호 10-1818032
(24) 등록일자 2018년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) H01G 11/36 (2013.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/16 (2017.08)
C01B 32/18 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0102573
(22) 출원일자 2016년08월11일
심사청구일자 2016년08월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150044833 A*
E-Journal of Chemistry, 2012, 9(2), pp. 926-937*
International Journal of Scientific & Engineering Research, 2016, 7, 4, pp. 40-44*
Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(1), pp. A5144-A5149*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호
윤영수
인천광역시 남구 장천로8번길 35, 602호
김나래
인천광역시 연수구 원인재로 180, 201동 1805호
(74) 대리인
김영철, 최우성, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 12 항

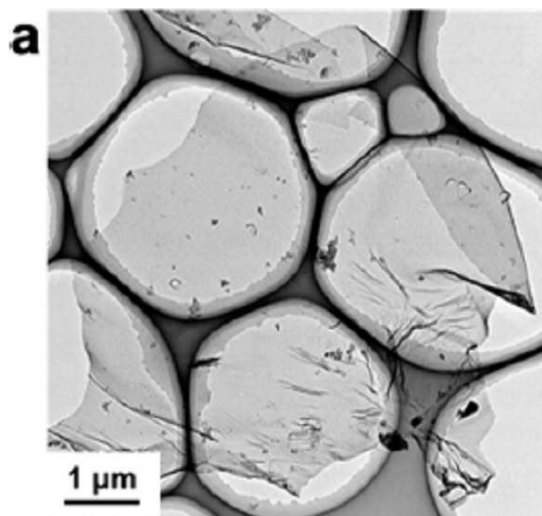
심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 감귤류 껍질 유래의 나노 구조화된 탄소 재료, 이를 이용한 에너지 저장 장치 및 그 제조 방법

(57) 요약

감귤류 껍질에 알칼리 활성화제를 제공하고 열처리하여 감귤류 껍질로부터 나노 구조화된 탄소 재료를 얻을 수 있다. 이에 따라, 기존과 같은 복잡한 공정을 거칠 필요 없이, 나노 구조화된 탄소 재료를 간단하고 용이하게 얻을 수 있다. 얻어진 나노 구조 탄소 재료는 풍부한 이종 원소들을 포함하고 나노 크기의 기공을 가질 수 있으며 전기 화학적 성능이 우수하다. 또한, 이를 이용한 에너지 저장 장치는 전하 저장 특성, 충·방전 거동, 수명 특성 등이 우수하여 에너지 저장 장치로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
 C01B 2202/10 (2013.01)
 C01P 2004/20 (2013.01)
 C01P 2004/54 (2013.01)
 C01P 2006/12 (2013.01)
 C01P 2006/16 (2013.01)
 Y02E 60/12 (2013.01)
 Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009601
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 핵심연구
 연구과제명 체내 이식형 웨어러블 디바이스를 위한 전(全)단백질 에너지 저장장치 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 인하대학교
 연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050477
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업
 연구과제명 Na-ion 전지용 200℃에서 열수축률이 5% 이하의 고내열성 분리막과 이온전도도 9mS/cm 이상의 고성능 및 고안전성 전해액 기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 전자부품연구원
 연구기간 2014.10.01 ~ 2021.07.31
 공지의예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

감광류 껍질로부터 유래된 나노 구조화된 탄소 재료를 포함하는 나트륨 이온 저장용 양극재이고,

상기 탄소 재료는 나노 기공을 가지는 탄소 나노 시트로서, 1~5nm 사이즈의 나노 기공을 포함하고, $1,165\sim 1,170\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 의 표면적을 나타내며, 100 이상의 종횡비(aspect ratio)를 나타내는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 나노 구조화된 탄소 재료는 이중 원소를 포함하는 기능기들이 도입된 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 이중 원소는 산소 및 질소로 이루어지는 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 이중 원소는 산소 및 질소를 포함하고, 탄소 재료 중 탄소/산소의 원소 비율 범위는 5.0~6.0이며, 탄소/질소의 원소 비율 범위는 34.0~34.5인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 나노 구조화된 탄소 재료는 비정질 탄소로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 양극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 커패시터 또는 이차전지인 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 양극재의 탄소 재료는 100,000 사이클 이상에서 가역적으로 전하를 저장할 수 있는 것을 특징으로 하는 에너지 저장 장치.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 1 항에 있어서,

감글류 껍질에 알칼리 활성화제를 제공하고 열처리하여 감글류 껍질로부터 나노 구조화된 탄소 재료를 얻은 것이고,

감글류 껍질의 3차원의 마크로기공의 상호 연결 구조(3D-macroporous interconnected structure)에서 흡착된 알칼리 금속 이온이 탄소 중간체(carbonaceous intermediates)사이의 화학적 결합을 방해하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

감글류 껍질에 알칼리 활성화제를 제공하고 열처리하여 감글류 껍질로부터 나노 구조화된 탄소 재료를 얻은 것이고,

열처리에 의한 탄소화 시 알칼리 금속이 탄소 재료의 그래파이트 층(graphitic layer) 사이로 들어간 후 제거됨으로써, 그래파이트 격자(graphitic lattice)의 팽창에 의해 나노 기공(nanopore)이 형성된 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

열처리 온도는 700~900℃인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

청구항 19

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

알칼리 활성화제는 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 수산화리튬 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 저장용 양극재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 감귤류 껍질 유래의 나노 구조화된 탄소 재료, 이를 이용한 에너지 저장 장치 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 구조 탄소 재료는 부피 대비 매우 넓은 표면적을 지니고 있으며, 나노 스케일의 효과로 인해 많은 양의 이온과 전자를 빠르게 저장할 수 있기 때문에, 에너지 저장 장치용 소재로 많은 주목을 받고 있다.

[0003] 또한, 나노 구조 탄소 재료에 나노미터 크기의 기공과 산화환원 활성 헤테로 원자를 도입함으로써 용량 증가와 함께 전기 전도성(electrical transport properties)이 향상되며 이에 따라 전기화학적 성능을 극대화 시킬 수 있다. 따라서 다양한 유기물 기반 전구체의 탄화를 통해 나노 구조를 가지는 탄소 재료를 제조하는 연구가 진행 중이다.

[0004] 속이 빈 나노 구체, 탄소 나노 섬유 및 탄소 나노 시트 등과 같은 나노 구조 탄소 재료는, 종래 템플레이트(template)를 이용한 방법이나 전기 방사법 또는 용매 캐스팅법 등을 통해서 만들 수가 있었다.

[0005] 그러나, 본 발명자들의 연구 결과에 의하면, 이러한 방법들은 여러 단계의 복잡한 공정을 거쳐서 제조되거나, 그 방법이 간단하지 않으며, 전기화학적 성능이 충분하지 못해 에너지 저장 장치용 소재로의 응용에 한계가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Shen, W.; Hu, T.; Fan, W. Cellulose Generated-microporous Carbon Nanosheets with Nitrogen Doping. RSC Adv. 2014, 4, 9126-9132.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 구현예들에서는, 일측면에서, 감귤류 과일의 껍질로부터 얻어진, 풍부한 이종 원소들을 포함하고 전기 화학적 성능이 우수한 나노 구조화된 탄소 재료를 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명의 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 감귤류 과일 껍질로부터 얻어진 나노 구조화된 탄소 재료를 이용한 전하 저장 특성, 충·방전 거동, 수명 특성 등이 우수한 에너지 저장 장치를 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명의 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 알칼리 활성화제를 이용하는 간단한 열처리 공정을 통하여 감귤류 과일의 껍질을 활용하여 나노 구조화된 탄소 재료를 용이하게 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 감귤류 껍질로부터 유래된 나노 구조화된 탄소 재료를 제공한다.
- [0011] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 감귤류 껍질로부터 유래된 나노 구조화된 탄소 재료를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- [0012] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또한, 감귤류 껍질에 알칼리 활성화제를 제공하고 열처리하여 감귤류 껍질로부터 나노 구조화된 탄소 재료를 얻는 나노 구조화된 탄소 재료 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 기존과 같은 복잡한 공정을 거칠 필요 없이, 감귤류 과일의 껍질로부터 알칼리 활성화제를 이용하는 간단한 열처리 공정을 통하여 나노 구조화된 탄소 재료를 용이하게 얻을 수 있다. 얻어진 나노 구조 탄소 재료는 풍부한 이중 원소들을 포함하고 나노 크기의 기공을 가질 수 있으며 전기 화학적 성능이 우수하다. 또한, 이를 이용한 에너지 저장 장치는 전하 저장 특성, 충·방전 거동, 수명 특성 등이 우수하여 에너지 저장 장치로서 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 감귤류 껍질을 활용하여 나노 구조화된 탄소 재료를 얻는 것이므로 생산 비용이 저렴하여 경제적이고 또한 친환경적이라는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 있어서, 나노 기공 탄소 나노 시트(NP-CNS)의 물폴로지로서, 각각 다른 배율에서의 NP-CNS의 FE-TEM 이미지(도 1a, 1b 참조), NP-CNS의 AFM 이미지 (도 1c; 여기서 삽입된 이미지는 광학 현미경 이미지이다), 각각 다른 배율에서 NP-CNS의 FE-SEM 이미지(도 1d, 1e)이다.

도 2는 본 발명 비교예에서 KOH 없이 탄소화 과정을 거친 샘플의 FE-TEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 사용된 감귤류 껍질의 마이크로 구조의 FE-SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 있어서, NP-CNS의 재료 특성을 나타내는 것으로서, NP-CNS의 라만 분광 분석(도 4a), NP-CNS의 XPS 스펙트라(도 4b), 전류-전압 특성의 온도 의존성을 나타내는 그래프(도 4c; 삽입된 이미지는 측정에 사용된 이 전극 시스템의 광학 이미지를 보여준다), NP-CNS의 전도도 곡선(도 4d; 삽입된 이미지는 테스트에 사용된 NP-CNS의 AFM 이미지이다), 질소 흡·탈착 등온 곡선(도 4e), NP-CNS의 기공 크기 분포도(도 4f), NP-CNS의 SAXS 프로파일(도 4g)이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 있어서, 1.2-4.2 V vs Na/Na⁺의 전압 범위에서 1M NaClO₄가 용해 된 EC/PC (부피비 1:1)의 전해질 하에서 NP-CNS의 전기화학 특성을 나타내는 것이다. 구체적으로, 도 5a는 각각 다른 전압범위에서 5 mV s⁻¹의 스캔 비율(scan rate)에서 측정한 NP-CNS의 순환전압전류 곡선(cyclovoltammogram)이고, 도 5b 및 5c는 0.1 A g⁻¹부터 20 A g⁻¹에서 측정한 NP-CNS의 정전류 충/방전 프로파일(Galvanostatic charge/discharge profiles)(도 5b) 및 레이트 성능(rate capability)(도 5c)이다. 도 5d는 1 A g⁻¹의 전류 밀도에서의 NP-CNS의 수명 성능을 나타내는 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 있어서, 0~3 V의 전압 범위에서 1M NaClO₄가 용해된 EC/PC (부피비 1:1)의 전해질 하에서 두개의 NP-CNS를 작동 전극(working electrode)로 사용하여 symmetric full cell (NP-CNS-pseudocapacitors)의 전기화학 특성을 나타내는 것이다. 구체적으로, 도 6a는 스캔 비율(scan rate)이 각각 5, 10, 20 mV s⁻¹에서 NP-CNS 의사커패시터의 순환전압전류 곡선(cyclovoltammograms)이고, 도 6b는 100, 200, 400 mA g⁻¹의 전류속도에서 NP-CNS 의사커패시터의 정전류 충/방전 프로파일 (Galvanostatic charge/discharge profiles)이다. 도 6c는 0.1 A g⁻¹에서 10 A g⁻¹의 다양한 전류 속도에서 측정된 NP-CNS의 레이트 성능(rate capabilities)이다. 도 6d는 5 A g⁻¹의 전류 밀도에서 NP-CNS 의사 커패시터의 100,000 사이클 이상의 수명 특성이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.
- [0016] 본 명세서에서 나노란 100nm 이하의 사이즈를 의미한다.

- [0017] 본 명세서에서 나노 구조화탄 탄소 재료의 두께 및/또는 기공이 나노 사이즈를 가지는 것을 의미한다.
- [0018] 본 명세서에서 알칼리 활성화제란 알칼리 금속을 포함하는 알칼리성 화학 약품(물질)을 의미한다. 알칼리 활성화제는 후술하는 바와 같이 열처리 공정에서 탄소 표면에 미세 기공을 형성시키는 역할 등을 할 수 있다.
- [0019] 곡물이나 과일 등으로부터 발생되는 폐기물을 이용하여 제조된 나노 구조 탄소 재료는 경제적이며 풍부하고, 친환경적이기 때문에 에너지 저장 장치용 지속 가능한 전력원으로서 가능성을 지니고 있다.
- [0020] 그 중 감귤류 과일(citrus)은 전 세계적으로 매년 전체 과일 생산량의 약 15%를 차지하는 주요 농작물 중 한 종류이다. 이러한 감귤류 과일의 경우 전체 과실 무게의 약 50% 정도가 껍질이 차지하고 있으며, 껍질 폐기 시 폐놀과 같은 일부 물질들로 인해 토양 오염이 발생할 수 있어서 감귤류 과일의 껍질을 친환경적으로 처리하는 방법이 필요하다. 또한, 감귤류 과일 껍질은 탄소 재료를 제조하기 위한 전구체로 많이 알려진 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등 다양한 물질로 이루어져 있다. 이에 본 발명자들은 나노 구조화된 탄소 재료 제조를 위한 기초 물질로서 감귤류 껍질에 주목하고 예의 연구를 지속하여 본 발명을 완성하였다.
- [0021] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 감귤류 껍질로부터 유래된 나노 구조화된 탄소 재료를 제공한다.
- [0022] 예시적인 일 구현예에서, 상기 나노 구조화된 탄소 재료는 할로우 나노 스피어(hollow nanosphere), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 또는 나노 기공을 가지는 탄소 나노 시트일 수 있다.
- [0023] 예시적인 일 구현예에서, 상기 나노 구조화된 탄소 재료는 이종 원소를 포함하는 기능기들이 도입된 것이다. 여기서, 상기 이종 원소는 산소 및 질소로 이루어지는 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0024] 예시적인 일 구현예에서, 탄소/산소의 원소 비율 범위는 5.0~6.0 이다.
- [0025] 또한, 탄소/질소의 원소 비율 범위는 34.0~34.5 일 수 있다.
- [0026] 예시적인 일 구현예에서, 상기 나노구조화된 탄소 재료는 비정질 탄소로 이루어질 수 있다.
- [0027] 예시적인 일 구현예에서, 상기 나노 구조화된 탄소 재료는 마이크로포러스 구조를 가지는 것이고, 마이크로포러스 구조는 나노 사이즈의 기공을 가지는 것일 수 있다.
- [0028] 예시적인 일 구현예에서, 상기 탄소 재료는 나노 기공을 가지는 탄소 나노 시트로서, 1~5 nm 사이즈의 나노 기공을 포함할 수 있다.
- [0029] 예시적인 일 구현예에서, 상기 탄소 재료는 나노 기공을 가지는 탄소 나노 시트로서, $1,165 \sim 1,170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 표면적을 나타낼 수 있다.
- [0030] 예시적인 일 구현예에서, 상기 탄소 재료는 나노 기공을 가지는 탄소 나노 시트로서, 100 이상의 종횡비(aspect ratio)를 나타낼 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 감귤류 껍질로부터 유래된 나노 구조화된 탄소 재료를 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- [0032] 예시적인 일 구현예에서, 상기 탄소 재료는 나트륨 이온을 저장하는 양극재일 수 있다.
- [0033] 예시적인 일 구현예에서, 상기 에너지 저장 장치는 커패시터 또는 이차전지일 수 있다.
- [0034] 예시적인 일 구현예에서, 상기 탄소 재료는 100,000 사이클 이상에서 가역적으로 전하를 저장할 수 있다.
- [0035] 한편, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 감귤류 껍질에 알칼리 활성화제를 제공하고 열처리하여 감귤류 껍질로부터 나노 구조화된 탄소 재료를 얻는 나노 구조화된 탄소 재료 제조 방법을 제공한다.
- [0036] 예시적인 일 구현예에서, 감귤류 껍질을 알칼리 활성화제 수용액에 침지한 후 건조하는 단계; 및 건조된 감귤로 껍질을 열처리한 후 세척하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0037] 예시적인 일 구현예에서, 감귤류 껍질의 표면에 알칼리 금속 이온이 흡착되는 것일 수 있다.
- [0038] 예시적인 일 구현예에서, 감귤류 껍질의 3차원의 마크로 기공의 상호 연결 구조(3D-macroporous interconnected structure)에서 흡착된 알칼리 금속 이온이 탄소 중간체(carbonaceous intermediates)사이의 화학적 결합을 방해하는 것일 수 있다.
- [0039] 예시적인 일 구현예에서, 열처리 온도는 700~900℃일 수 있다.

- [0040] 예시적인 일 구현예에서, 알칼리 활성화제는 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 수산화리튬 중에서 선택되는 하나 이상 일 수 있다.
- [0042] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것임이 이해될 것이다.
- [0044] [실험 1]
- [0045] **감귤류 껍질을 이용한 나노 기공을 가지는 탄소 나노시트 제조 과정**
- [0046] 나노 기공을 가지는 탄소 나노 시트(Nonoporous Carbon nanosheets; 이하, NP-CNS라고 할 수 있다)를 감귤류 껍질로 제조하였다.
- [0047] 우선, 감귤류 껍질에 묻어있는 불순물을 제거하기 위해 증류수로 수차례 씻어준 후 작은 조각으로 잘라주었다. 작게 자른 조각들을 30 wt% 알칼리계 활성화제(KOH) 수용액에 30분간 침지시킨 후, 80 °C 오븐에서 약 3일간 건조시켰다. 건조가 완료된 시료는 비활성 기체하에서 5 °C/min의 속도로 승온시켜 800 °C에서 2시간 동안 열처리를 해주었다. 제조된 탄소체는 KOH를 제거하기 위해 증류수와 에탄올을 이용하여 수차례 세척(washing) 해주었다. 이에 따라 나노 기공을 가지는 탄소 나노 시트를 얻을 수 있었다.
- [0049] **특성 분석 방법**
- [0050] 제조된 시료의 위상적 특성을 분석하기 위하여, 주사전자 현미경 (FE-SEM, S-4300, Hitachi, Japan), 투과전자 현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Japan) 및 원자현미경(Cypher, Oxford Instruments AFM Inc.)이 사용되었다.
- [0051] 한편, 라만분광법에서는 514 nm의 연속 파선형 분극 레이저(2.41 eV, 16 mW power)와 50 μ m의 핀홀, 그리고 600 grooves/mm의 회절 격자가 사용되었다.
- [0052] 시료의 화학 조성 분석을 위해 사용된 X-선 광전자분광 분석(XPS, PHI 5700 ESCA)은 모노크롬화 알루미늄 K α 방사선(hv = 1486.6 eV) 조건에서 이루어졌다.
- [0053] 비파괴 측정을 위해서 저출력 레이저(<300 μ W)가 사용되었다.
- [0054] 또한, 표면적과 공극률 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)로 얻어진 -196°C에서의 질소 흡착-탈착 등온선을 이용하여 다공성 특징을 분석하였고, BET 표면적은 Barrett-Johnner-Halendar 이론을 사용하여 계산하였다.
- [0055] 마이크로포어 표면적(Micropore surface area)과 기공 체적(pore volume)은 t-플롯(t-plot) 이론을 이용하여 계산되었다.
- [0056] 전기적 특성 분석에 있어서 전극은 VEGA MM 5150(30 keV filament, Tescan) 전자빔 리소그래피 머신으로 패터닝시켰으며, ZZS550-2/D 전자건 증착기(e-gun evaporator, Maestech)에 의해 증착되었다.
- [0057] 온도에 따른 전류-전압 특성은 반도체 특성 측정기기(4200-SCS, Keithley)와 Janis 극저온 시스템의 2-프로브법을 이용하여 측정하였고, 온도에 따른 저항은 220 전류원에서 키슬리(Keithley)사의 182 나노볼트미터로 4-프로브법을 이용하여 측정하였다.
- [0058] 전류효과 측정을 위해 500mV의 소스-드레인 전압을 사용하였으며, 온도에 따른 저항을 구하기 위해 NP-CNSs를 에탄올에 분산시켜 300nm의 SiO₂/p-도핑 실리콘웨이퍼 위에 증착시켰다.
- [0059] 전극은 표준 전자선 리소그래피와 Ti/Au(5/50nm)의 증발 그리고 리프트 오프 공정을 거쳐 만들어진 후, 상온에서 하룻밤 동안(12시간 이상) 진공 상태로 보관한 다음 NP-CNS의 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.
- [0061] **전기화학적 특성 및 셀 테스트**
- [0062] NP-CNS의 전기화학적 특성과 NP-CNS 기반 대칭 셀 테스트(symmetric full cell test)는 CR2032 타입의 동전형 전지(coin cell)와 원아테크 자동 배터리 사이클러(Wonatec automatic battery cycler)를 통해 측정했다. 반쪽 셀(Half cell)의 Na-ion 저장 특성을 확인하기 위해 전해질로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)와 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)를 부피비 1:1로 혼합한 용액에 1M의 NaClO₄를 용해시킨 전해질을 사용했다.

[0063] 두 전극과 다공성 폴리프로필렌 세퍼레이터(Whatman, GF/F)를 스테인리스 스틸 셀 사이에 끼워 이전극 셀을 조립했다. 전극은 80중량%의 활물질(NP-CNS)과 10중량%의 전도성 탄소 충전제 및 10중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone) 용액에 혼합하여 슬러리 형태로 알루미늄(Al) 호일에 균일하게 코팅한 후 120℃ 오븐에서 2시간 동안 건조한 후 롤 프레스를 이용하여 압착함으로써 제조되었다. 대칭 셀(Symmetric full cell)의 경우 상기 방법으로 제조한 전극 두 개를 작동 전극으로 사용하였으며, 전해질 및 세퍼레이터는 반쪽 셀 테스트를 한 조건과 동일하게 실험하였다.

[0064] 반쪽 셀(half cell) 및 대칭 셀(symmetric cell)은 아르곤 가스 환경의 글러브박스에서 조립되었으며, 반쪽 셀(half cell)의 경우에는 금속 나트륨 포일(metallic sodium foil)을 기준 및 상대전극으로 하고, NP-CNS를 작동 전극으로 하여 조립했다.

[0065] 반쪽 셀(half cell)과 대칭 셀(symmetric cell)은 각각 1.2~4.2 V, 0~3 V 사이에서 다양한 전류 속도 하에서 정전류시험법으로 구동되었다. 대칭 셀(Symmetric full cell)의 비축전용량(specific capacitance)은 아래의 식을 사용하여 정전류 측정법으로부터 계산되었다.

[0066] [수학식 1]

$$C = \frac{4I_{cons}}{m(dV/dt)}$$

[0067]

[0068] 여기서, I_{cons} 는 전류로 상수이며, m 은 양쪽 탄소 전극 총 무게, dV/dt 는 $V=V_{최대}$ (방전이 시작되는 전압)부터 $V=1/2 V_{최대}$ 가 될 때까지 전압 범위에서의 기울기를 계산한 값이다. 모든 전지에 대해서 전류 밀도는 $1 A g^{-1}$ 부터 $20 A g^{-1}$ 이 적용되었으며, 두 전극 사이의 전압은 0~3 V로 적용되었다. 수명 특성 측정은 $1 A g^{-1}$ 의 전류 밀도가 적용되어 진행되었다.

[0070] **결과**

[0071] 도 1은 본 발명의 실시예에 있어서, 나노 기공 탄소 나노 시트(NP-CNS)의 물폴로지로서, 각각 다른 배율에서의 NP-CNS의 FE-TEM 이미지(도 1a, 1b), NP-CNS의 AFM 이미지 (도 1c; 여기서 내부 삽입된 이미지는 광학 현미경 이미지이다), 각각 다른 배율에서 NP-CNS의 FE-SEM 이미지(도 1d, 1e)이다.

[0072] 도 1에서 알 수 있듯이, 감글류 껍질로부터 만들어진 나노 구조화된 탄소 재료는 측면 사이즈가 수 마이크로 미터이고, 두께는 약 12 nm, 종횡비(aspect ratio)은 100 이상의 특징을 갖는 2차원의 탄소 나노 시트 형태이다. 이는 KOH 없이 탄소화 과정을 거친 샘플과는 확연히 다른 형태를 보인다.

[0073] 도 2는 비교예에서 KOH 없이 탄소화 과정을 거친 샘플의 FE-TEM 이미지이다. 도 2에서 알 수 있듯이, KOH 없이 탄소화 과정을 거치게 되면 나노 구조화된 탄소 재료를 얻기 어렵다. 또한 종횡비도 5 미만으로 매우 작게 된다.

[0074] 상술하면, 이와 같은 차이가 나타나는 이유는 KOH등과 같은 알칼리 활성화제를 이용한 활성화 과정에 의해서 발생한다.

[0075] 예컨대, KOH 등과 같은 알칼리 활성화제 수용액에 감글류 껍질이 함침(soaking)되어 있는 동안, 감글류 껍질의 표면에 존재하는 하이드록실 그룹(hydroxyl group)과 카보닐 그룹(carbonyl group)과 같은 작용기(functional group)에 칼륨 이온(potassium ion)과 같은 알칼리 활성화제의 알칼리 금속 이온과 흡착된다.

[0076] 이때 KOH 등과 같은 활성화제를 이용한 활성화는 두 단계로 분류할 수 있다. 우선 700℃ 이하에서, 포타슘 금속(potassium metals)과 같은 알칼리 금속은 산소에 의해 감글류 껍질의 탄소의 소비(consumption)를 촉진시키며 일산화탄소 및 이산화탄소를 방출한다. 이 과정 동안 감글류 껍질에 존재하고 있는 3차원의 마크로 기공 (도 3 참조)의 상호 연결 구조(3D-macroporous interconnected structure)에서 탄소 중간체(carbonaceous intermediates) 사이의 화학결합을 알칼리 금속 이온이 방해함으로써 탄소나노시트의 형태로 박리가 일어난다.

[0077] 700℃ 이상에서는, 탄소화/활성화(carbonization/activation) 단계에서 형성된 금속 포타슘(metallic

potassium)과 같은 알칼리 금속이 그래파이트 층(graphitic layer) 사이로 들어가게 된다. 그 결과 삽입된 포타슘(intercalated potassium)과 같은 알칼리 금속의 빠른 제거로 인해 그래파이트 격자(graphitic lattice)의 팽창에 의해 많은 나노 기공(nanopore)이 형성된다.

- [0078] 도 4는 본 발명의 실시예에 있어서, NP-CNS의 재료 특성을 나타내는 것으로서, NP-CNS의 라만 분광 분석(도 4a), NP-CNS의 XPS 스펙트럼(도 4b), 전류-전압 특성의 온도 의존성을 나타내는 그래프(도 4c; 삽입된 이미지는 측정에 사용된 이 전극 시스템의 광학 이미지를 보여준다), NP-CNS의 전도도 곡선(도 4d; 삽입된 이미지는 테스트에 사용된 NP-CNS의 AFM 이미지이다), 질소 흡·탈착 등온 곡선(도 4e), NP-CNS의 기공 크기 분포도(도 4f), NP-CNS의 SAXS 프로파일(도 4g)이다.
- [0079] 라만분광분석을 통해 NP-CNS의 마이크로 구조(microstructure)를 분석한 결과, 도 4a에서 보이는 바와 같이 D 및 G 밴드가 각각 $\sim 1,342$, $\sim 1,598 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며, 피크(peak) 세기의 비(I_D/I_G)가 ~ 0.94 인 것으로 보아 수 나노 미터 크기의 탄소의 육각형 고리 구조로 이루어진 비정질 탄소 구조임을 확인할 수 있다. 또한, 고분해능 투과전자 현미경 이미지인 도 1b를 통해 long-range ordering이 없는 비정질 탄소 구조로 이루어졌음을 알 수 있다.
- [0080] NP-CNS의 표면 특성은 XPS를 이용하여 분석하였다.
- [0081] 도 4b에서 C 1s 그래프를 보면, C-C 결합(bonding) 및 C-O, C-N 결합(bonding)과 C=O 결합(bonding)이 각각 284.3, 285.5, 290.0 eV에서 관찰되었으며, O 1s 그래프를 보면 C=O 결합(bonding)과 C-O 결합(bonding)이 각각 531.5, 534.2 eV에서 두드러지게 관찰되었다. N 1s 그래프에서 400.1, 397.8 eV에서 질소 원소가 피리돈(pyridone)과 피리딘(pyridine)의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. C, O 및 N의 원자 비율(atomic ratio)인 C/O, C/N 이 각각 5.5, 34.3인 것으로 보아, NP-CNS의 표면에 수많은 이중 원소를 포함한 기능기들이 도입되어 있음을 알 수 있다. 산소와 질소 원소가 포함된 기능기들은 양극 범위에서 Na 이온이 저장될 수 있는 레독스 호스트(redox host)로 작용하며, 질소 원소의 경우 n 도핑(n-type doping) 효과로 인해 전기 전도도를 증가시킨다.
- [0082] NP-CNS의 기공 특성을 알아보기 위해 질소의 등온 흡탈착 실험을 수행한 결과 도 4e, 4f 그래프를 통해 IUPAC 타입-I의 마이크로포러스 구조를 가지고 있음을 확인했다.
- [0083] 대부분의 질소 흡착은 상대 압력 0.01 이하에서 일어나고, 흡착된 질소의 부피는 상대 압력 0.4까지 지속적으로 증가하는 경향을 보는 것으로 보아 기공의 크기는 주로 나노미터 이루어져 있음을 알 수 있다.
- [0084] 기공 크기 분포도는 도 4f에서 관찰되는 바와 같이 대부분 1~5nm로 이루어져 있으며, 이는 X선 작은각 산란(SAXS)법을 이용하여 증명했다(도 4g 참조). NP-CNS의 비표면적은 $1,167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, 이 중 마이크로포어가 차지하는 비율은 94.7%인 $1,105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이다.
- [0085] 2차원의 시트 형태에 마이크로포러스한 구조를 지닌 NP-CNS는 불규칙적이고 메조- 또는 마크로포러스한 구조에 비해 비교적 높은 충진률(~ 0.63)을 보이며 이에 따라 부피당 에너지 밀도가 높다는 장점을 지닌다.
- [0086] NP-CNS의 전기화학 성능을 측정하기 위해 Na/Na^+ 대비 1.2~4.2 V 범위에서 Na 금속(metal)을 상대 전극 및 기준 전극으로 하여 1M NaClO_4 가 녹아있는 1:1 부피의 EC:PC 전해질 내에서 반쪽 전지(half cell) 셀 테스트를 진행하였다.
- [0087] 도 5는 본 발명의 실시예에 있어서, 1.2~4.2 V vs Na/Na^+ 의 전압 범위에서 1M NaClO_4 가 용해된 EC/PC (부피비 1:1)의 전해질 하에서 NP-CNS의 전기화학 특성을 나타내는 것이다.
- [0088] 구체적으로, 도 5a는 각각 다른 전압범위에서 5 mV s^{-1} 의 스캔 비율(scan rate)에서 측정한 NP-CNS의 순환전압 전류 곡선(cyclovoltammogram)이고, 도 5b 및 5c는 0.1 A g^{-1} 부터 20 A g^{-1} 에서 측정한 NP-CNS의 정전류 충/방전 프로파일(Galvanostatic charge/discharge profiles)(도 3b) 및 레이트 성능(rate capability)(도 3c)이다. 도 5d는 1 A g^{-1} 의 전류 밀도에서의 NP-CNS의 수명 성능을 나타내는 것이다.
- [0089] 도 5a에서와 같이 NP-CNS는 순환전압전류곡선(cyclovoltammograms)에서 커패시터와 같은 전하 거동(capacitorlike charge storage)을 보이는 사각형 모양의 그래프가 관찰되었으며, 2.7 V인 OCV 기준으로 양극

과 음극의 전하 저장(charge storage) 거동도 직사각형에 가깝게 보인다.

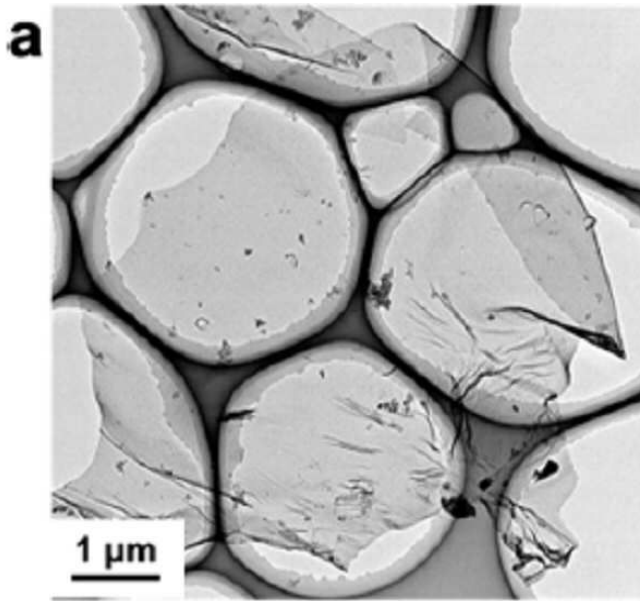
- [0090] 그러나 1.2~2.7V와 2.7~4.2V의 전압 범위에서 두개의 순환전압전류곡선(cyclovoltammogram)의 전체적인 넓이는 히스테리시스(hysteresis)에 의해 1.2~4.2V의 전압 범위에서의 넓이보다 작게 나타난다.
- [0091] 산화와 환원 사이의 히스테리시스(hysteresis)는 Na-ion의 물리적 흡착이 아닌 C-O, C-N, C=O와 같은 표면에 존재하는 레독스 센터(redox center)에 화학적 흡착에 의해서 발생한다. 또한, OCV 기준 양극과 음극의 전압범위에서 거의 대칭적인 전하 저장(charge storage) 거동이 관찰되는데 이는 NP-CNS가 대칭 전극(symmetric electrode) 기반 의사커패시터(pseudocapacitor)로 활용 가능 성이 높다는 것을 나타낸다.
- [0092] 도 5b에서 알 수 있듯이, 각기 다른 전류 속도에서의 정전류 충/방전 프로파일(Galvanostatic charge/discharge profiles)을 보면 plateau와 특징적인 굴곡이 없는 선형의 그래프를 관찰되는데, 이는 전하가 축전 방식으로(capacitive) 저장된다는 것을 의미한다.
- [0093] NP-CNS의 첫 번째 방전 시 용량은 전류 속도가 0.1 A g^{-1} 에서 약 140 mAh g^{-1} 로 기존에 보고된 양극재와 견줄 만한 용량을 나타내었다.
- [0094] 도 5c의 그래프에서 보이는 바와 같이, 전류 속도가 0.1 A g^{-1} 에서 20 A g^{-1} 으로 계속적으로 증가하더라도 NP-CNS는 55 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내었고, 다시 0.1 A g^{-1} 으로 전류 속도를 감소시켰을 경우에 초기 용량을 회복하는 것으로 보아 레이트 성능(rate capabilities)이 매우 우수함을 관찰했다. 또한, 1 A g^{-1} 의 전류속도에서 쿨롱(coulombic) 효율을 거의 100%에 가깝게 유지하면서 2,000 사이클 이상 안정적으로 구동되었다(도 5d 참조).
- [0095] 두 개의 NP-CNS 전극을 이용하여 1M NaClO_4 가 용해되어 있는 EC:PC (1:1 v/v) 전해질을 이용하여 대칭 셀 테스트(symmetric full-cell test)를 진행했다.
- [0096] 도 6은 본 발명의 실시예에 있어서, 0-3 V의 전압 범위에서 1M NaClO_4 가 용해 된 EC/PC (부피비 1:1)의 전해질 하에서 NP-CNS 의사커패시터(pseudocapacitors)의 전기화학 특성을 나타내는 것이다. 구체적으로, 도 6a는 스캔 비율(scan rate)가 각각 5, 10, 20 mV s^{-1} 에서 NP-CNS 의사커패시터의 순환전압전류 곡선(cyclovoltammograms)이고, 도 6b는 100, 200, 400 mA g^{-1} 의 전류속도에서 NP-CNS 의사커패시터의 정전류 충/방전 프로파일(Galvanostatic charge/discharge profiles)이다. 도 6c는 0.1 A g^{-1} 에서 10 A g^{-1} 의 다양한 전류 속도에서 측정된 NP-CNS의 레이트 성능(rate capabilities)이다. 도 6d는 5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 NP-CNS 의사 커패시터의 100,000 사이클 이상의 수명 특성이다.
- [0097] 도 6a 및 6b에서 보듯이, NP-CNS의 순환전압전류 곡선 (cyclovoltammogram)과 정전류 충/방전 프로파일(Galvanostatic charge/discharge profiles)을 통해 NP-CNS 의사 커패시터가 ~3V의 전압 범위에서 안정적으로 구동됨을 확인할 수 있다.
- [0098] NP-CNS를 전극으로 사용한 의사 커패시터는 0.1 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 110 F g^{-1} 의 높은 커패시턴스(capacitance)를 나타내었으며, 10 A g^{-1} 의 빠른 전류 밀도에서도 44 F g^{-1} 의 커패시턴스(capacitance)를 나타내는 것으로 보아 파워 특성이 우수함을 알 수 있다.
- [0099] 특히 흥미로운 결과는 도 6 d의 수명 특성 그래프를 보면, 5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 100,000 이상의 우수한 수명 특성을 나타냈다는 것이다.
- [0100] 100,000 사이클 이후에, NP-CNS는 64%의 커패시턴스 보유(capacitance retention)를 통해 NP-CNS 표면에 Na-ion 저장 거동이 매우 가역적으로 일어나는 것을 알 수 있다. 초기 10 사이클과 후기 10 사이클의 정전류 충/방전 프로파일 (Galvanostatic charge/discharge profiles)을 도 6 에 삽입했으며, 이를 통해 약간의 비축전용량(specific capacitance)이 감소했지만 100,000 사이클 이상에서도 가역적으로 전하가 저장 됨을 확인 할 수 있었다.
- [0101] 이상과 같이, 감글류 파일 껍질을 칼륨 이온(potassium ion) 등과 같은 알칼리 금속 이온을 가지는 알칼리 활성 화제와 함께 간단한 열처리를 통해 예컨대 1~5nm 사이의 많은 기공을 갖고 $1,167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 표면적을 나타내

며, 많은 양의 이종 원소(heteroatom)를 포함하고 있으며, $2.6 \times 10^1 \text{ S cm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 나타내는 종횡비(aspect ratio)가 100 이상인 판상 구조인 NP-CNS를 제조할 수 있었다. NP-CNS는 이러한 독특한 특성으로 인해 나트륨 이온의 저장을 위한 양극 소재로서 우수한 전기화학적 성능을 나타낼 수 있었다.

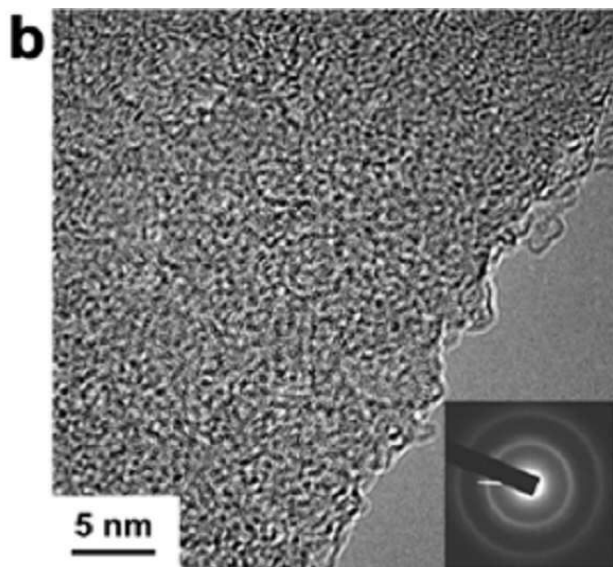
[0102] 또한, 0.1 A g^{-1} 에서 140 mAh g^{-1} 의 비용량(specific capacity)과 0.1 A g^{-1} 부터 20 A g^{-1} 까지 우수한 레이트(rate) 특성 및 2,000 사이클 이상의 우수한 충/방전 수명 특성을 나타내었다. 또한 NP-CNS를 전극으로 이용한 대칭셀(symmetrical full-cell)는 110 F g^{-1} 의 비축전용량(specific capacitance)과, 우수한 파워 특성, 100,000 사이클 이상의 수명 특성을 나타내었다.

도면

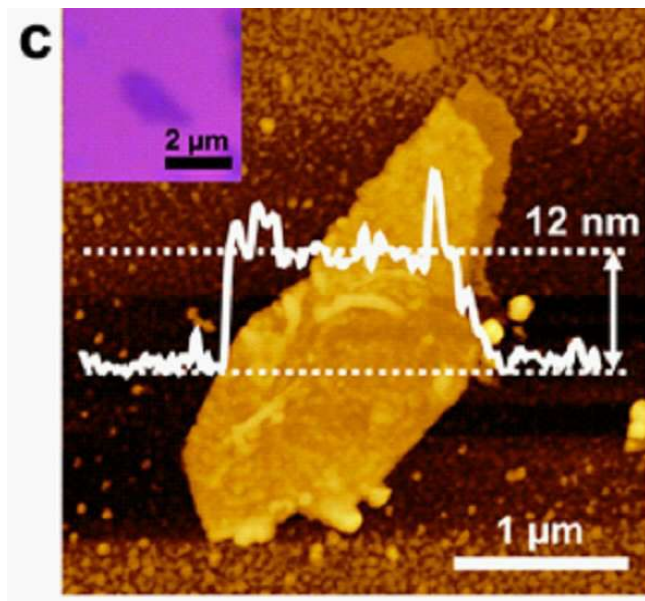
도면1a



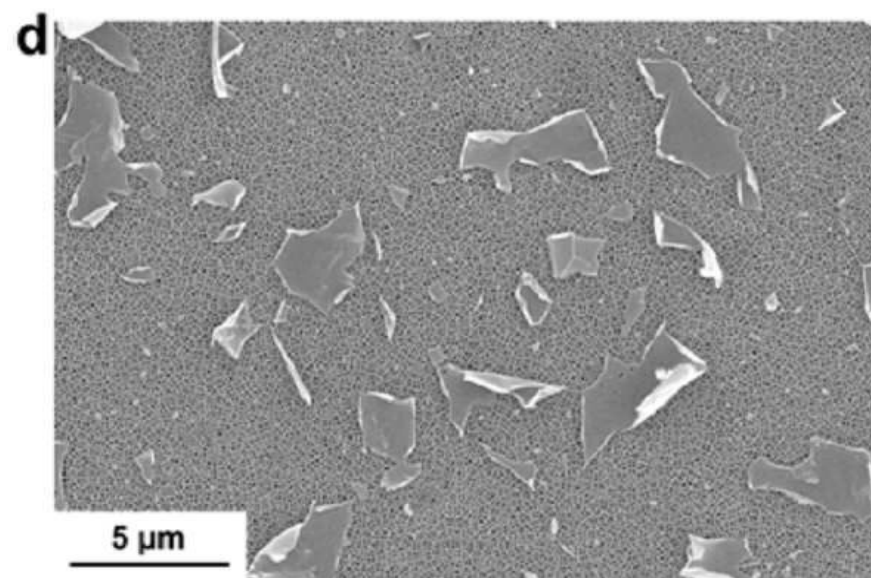
도면1b



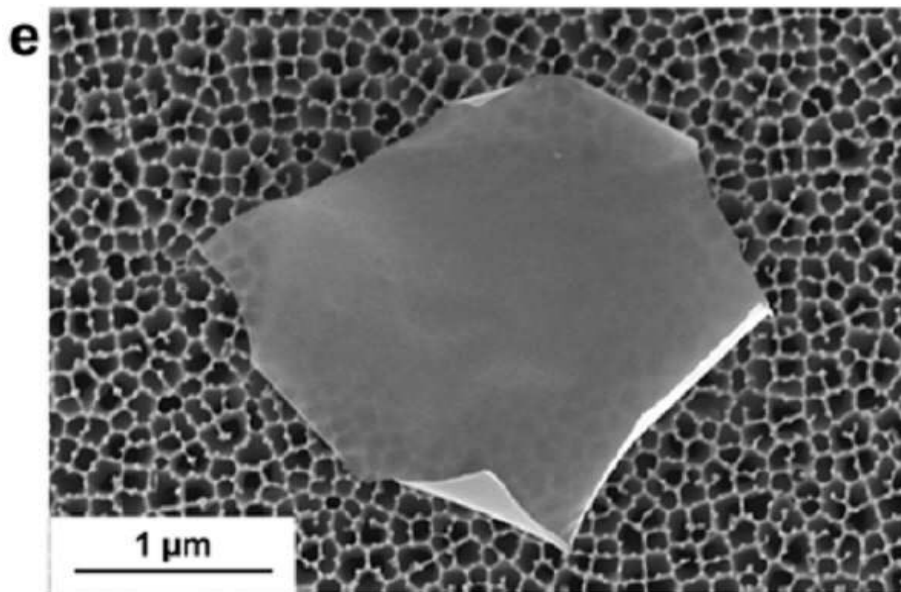
도면1c



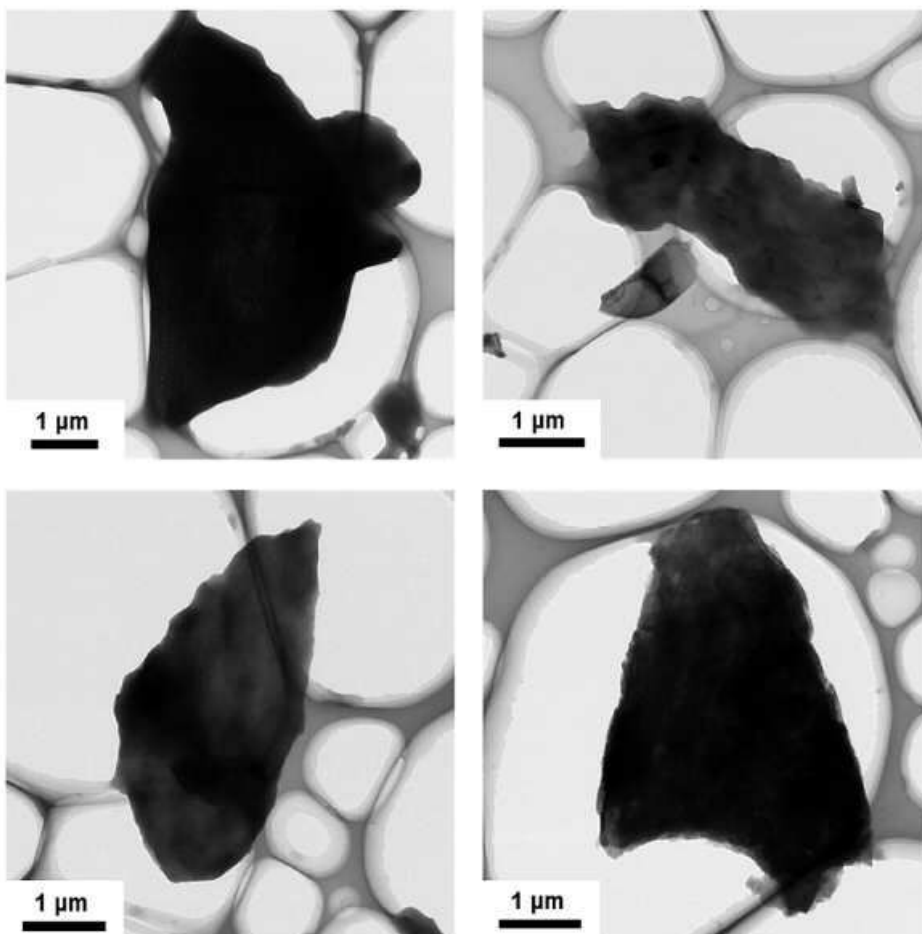
도면1d



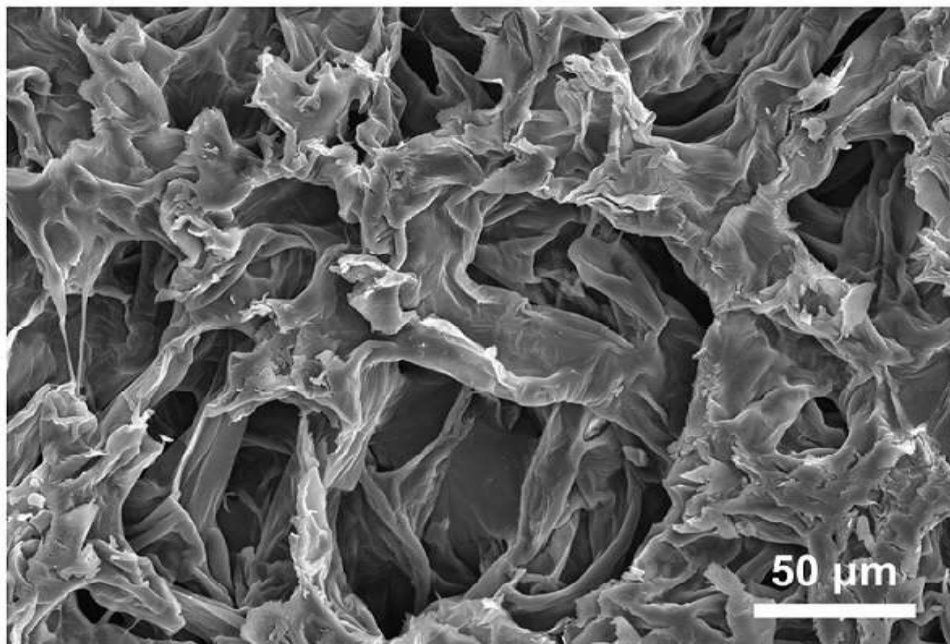
도면1e



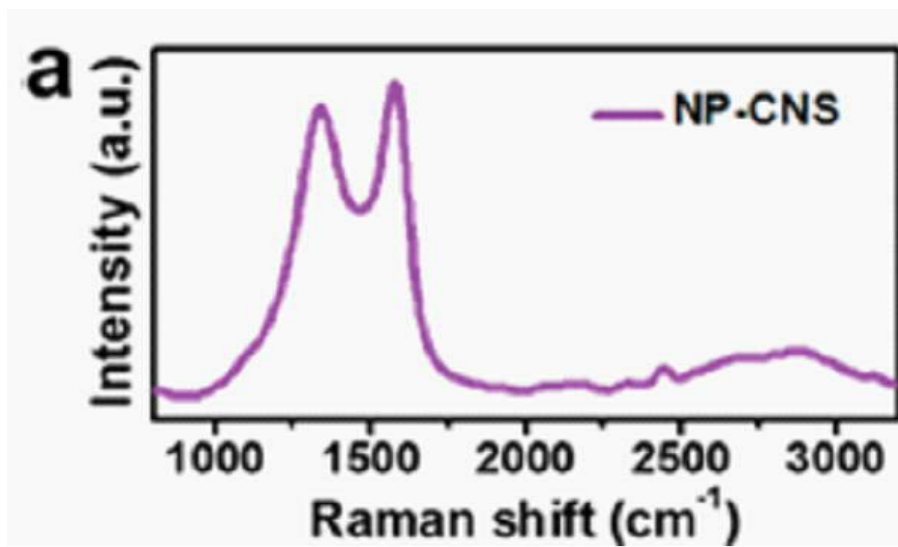
도면2



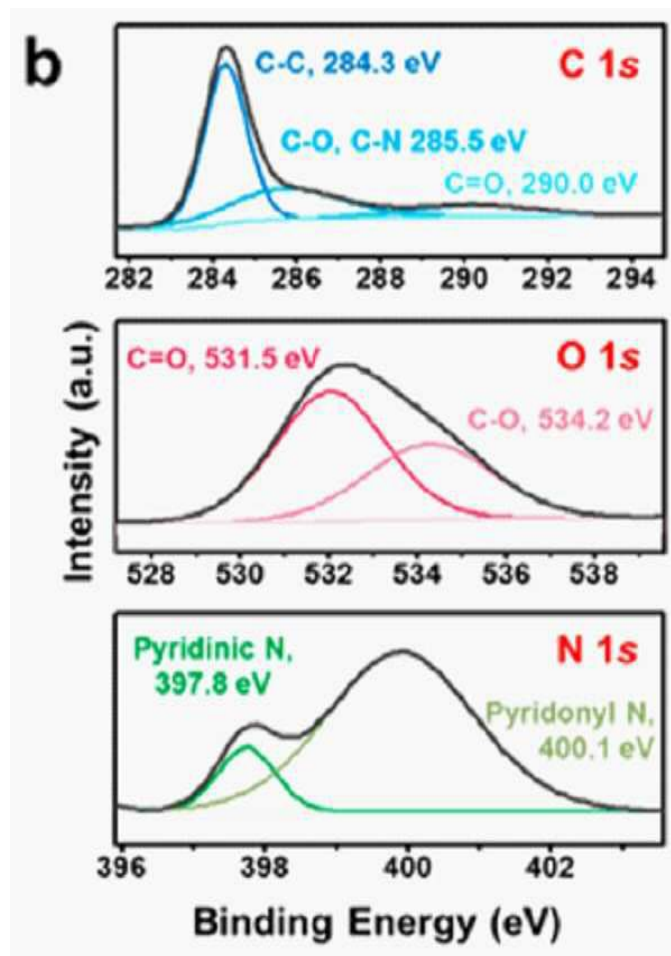
도면3



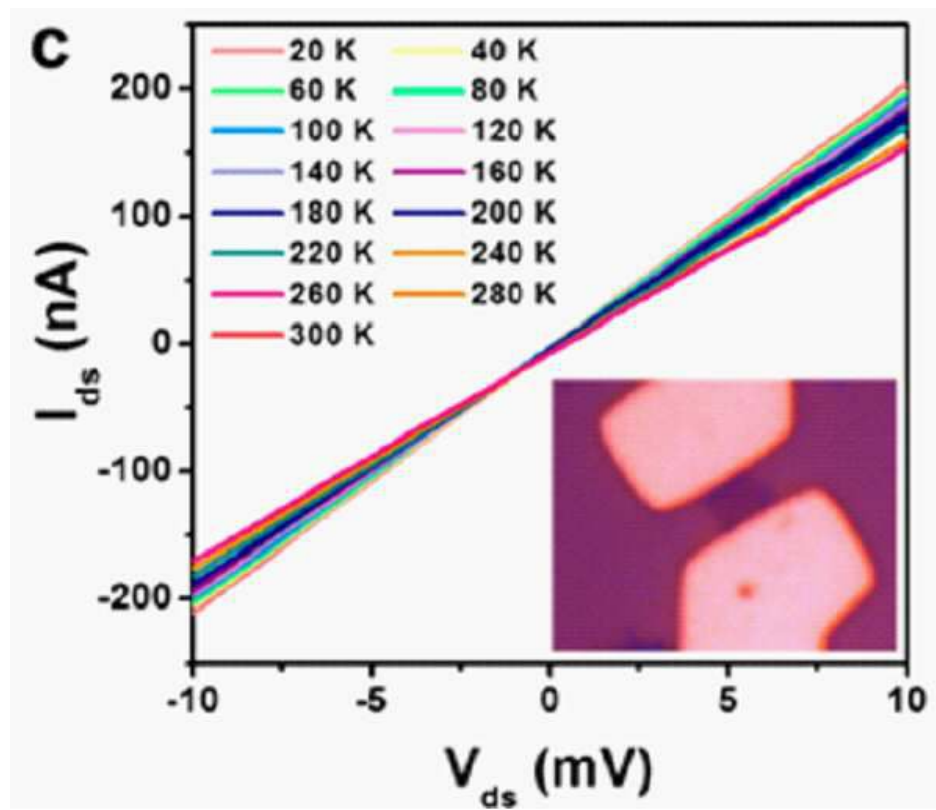
도면4a



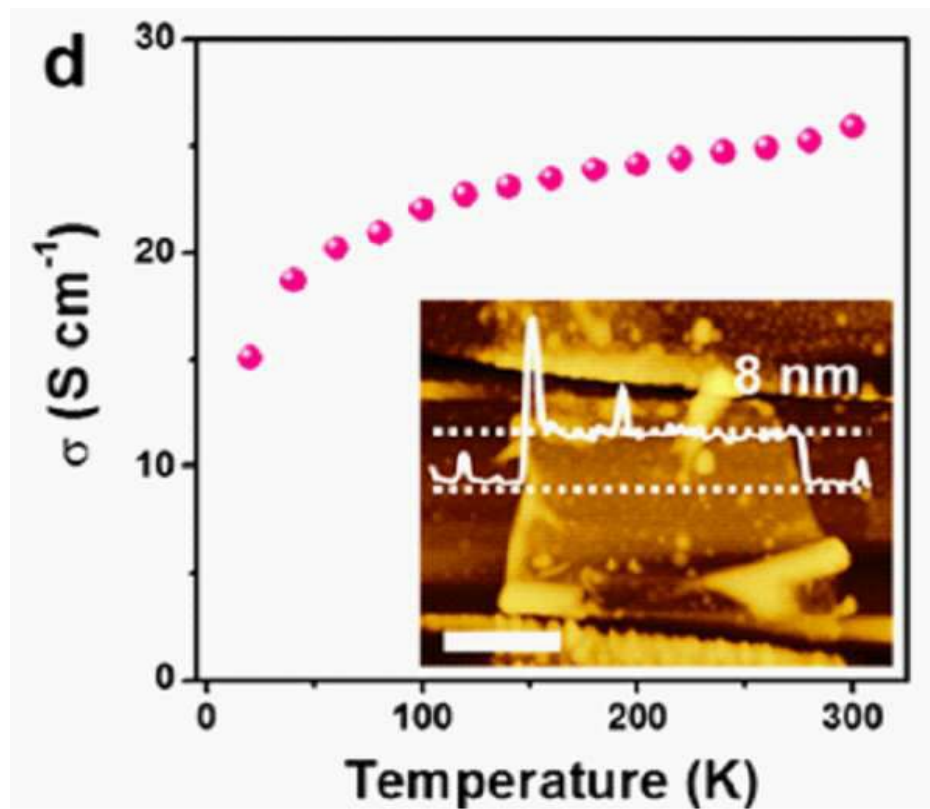
도면4b



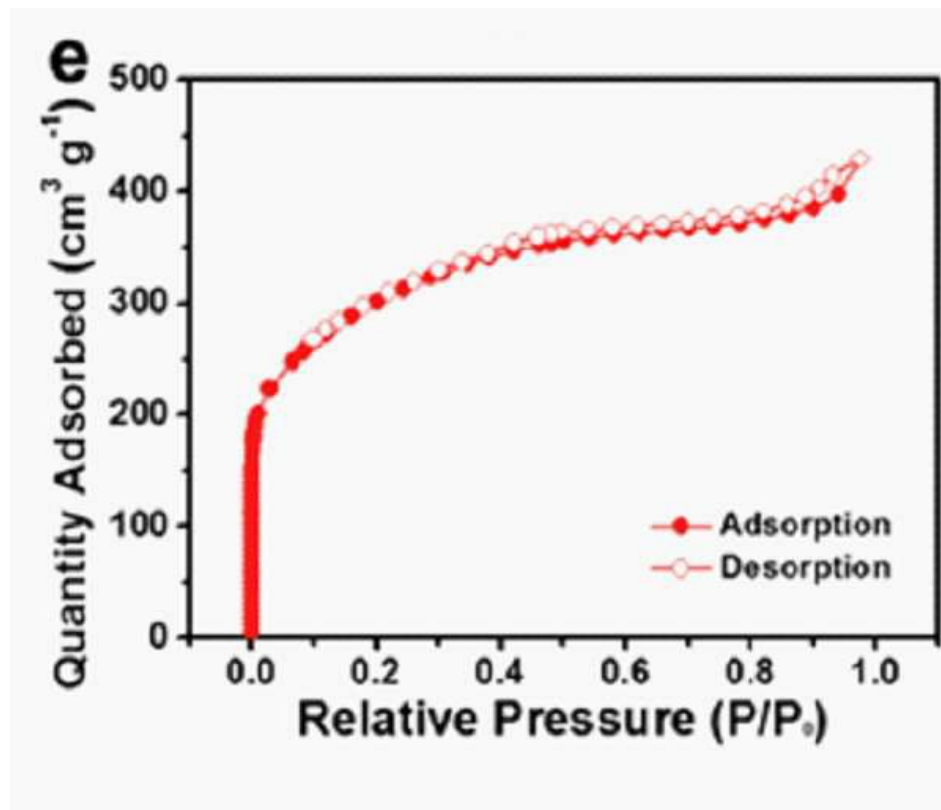
도면4c



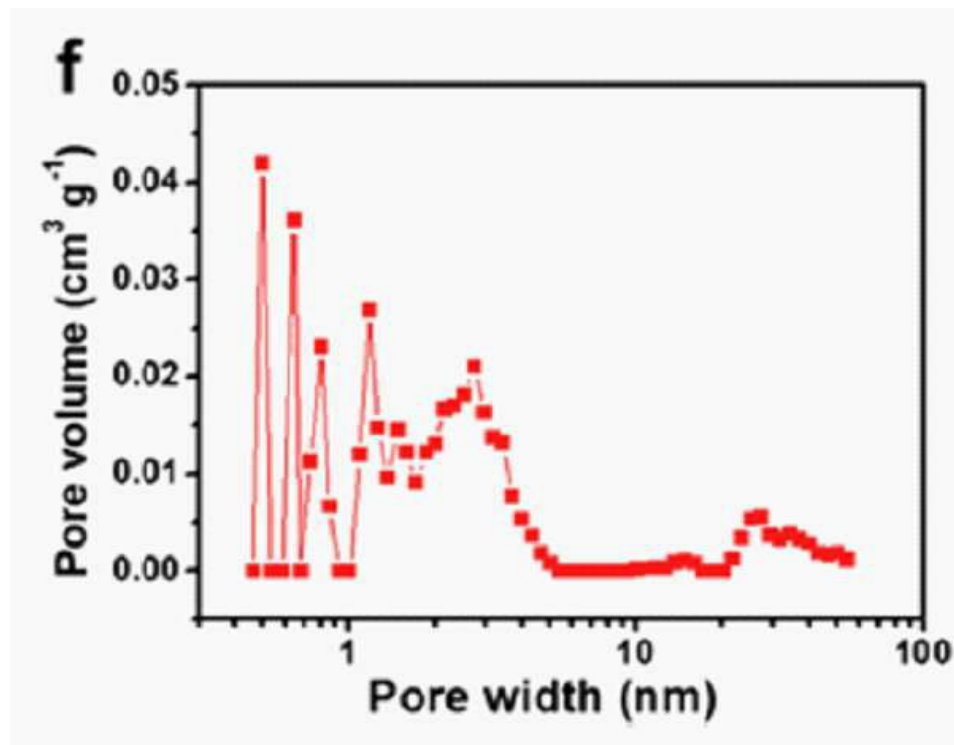
도면4d



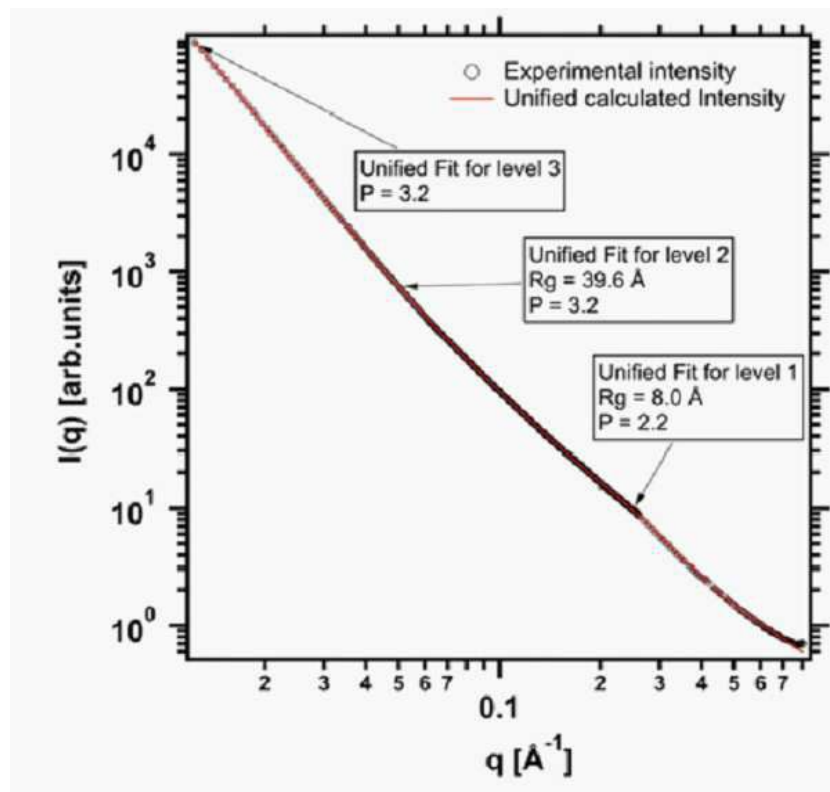
도면4e



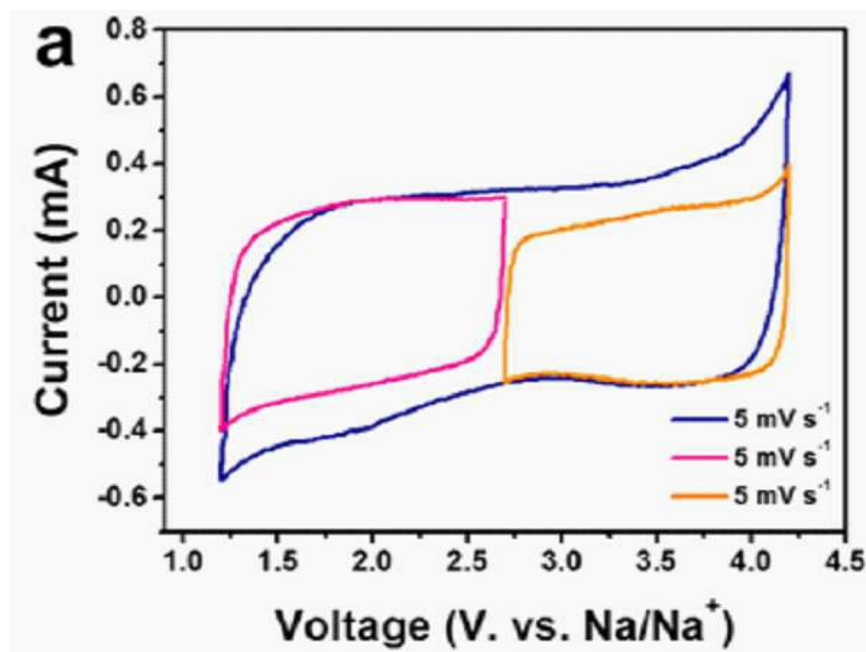
도면4f



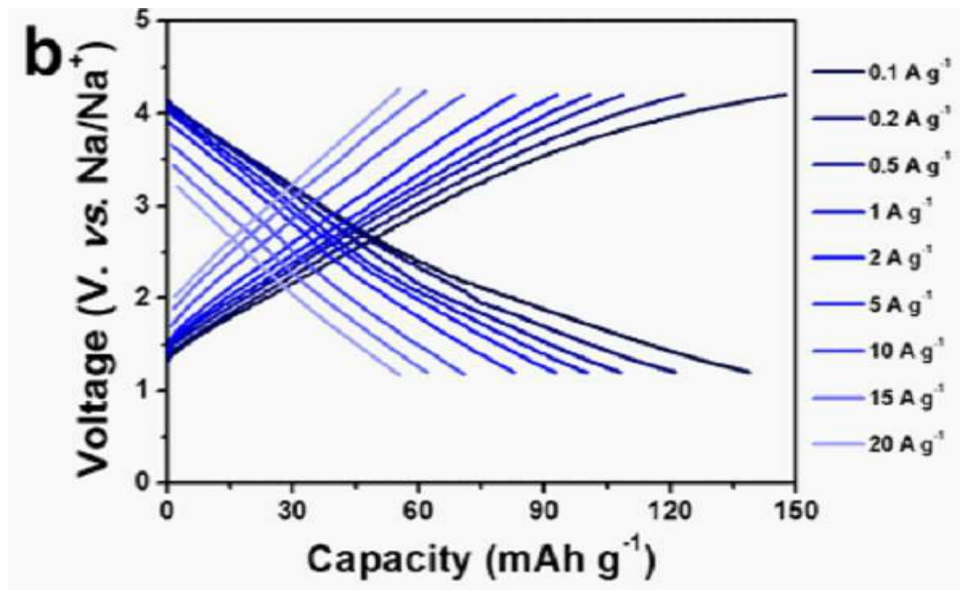
도면4g



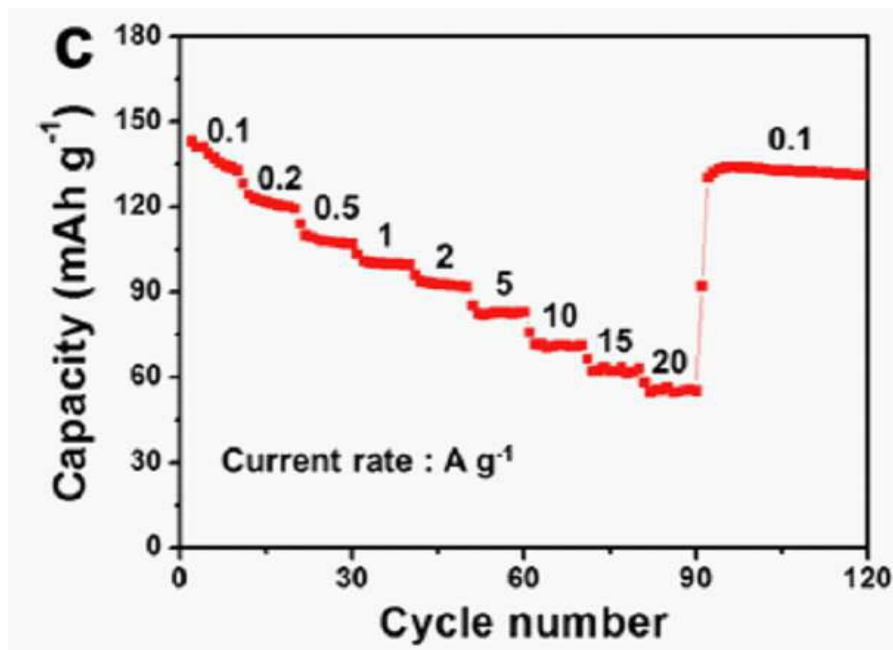
도면5a



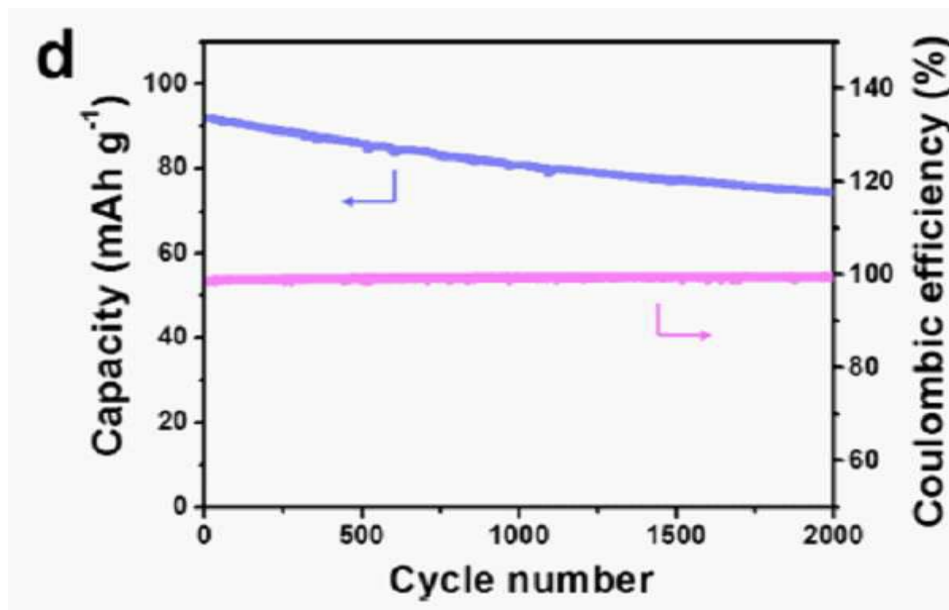
도면5b



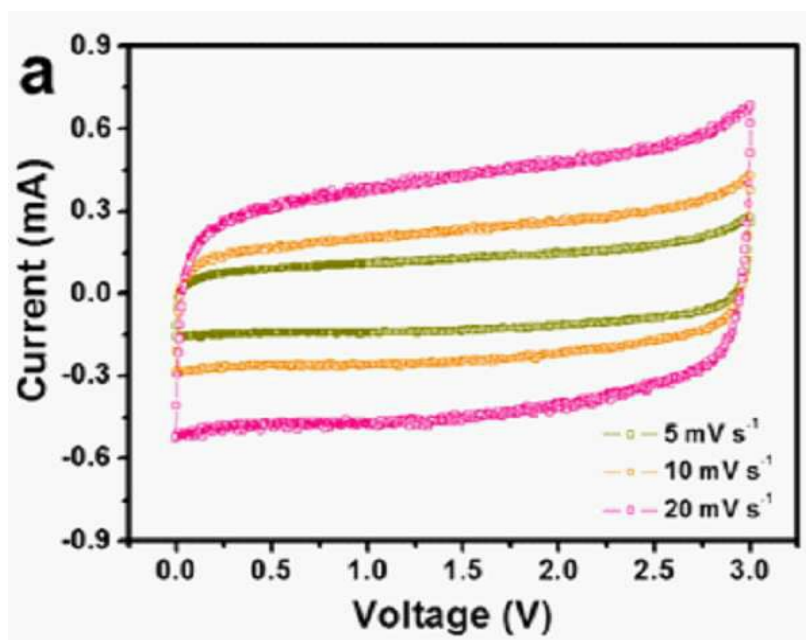
도면5c



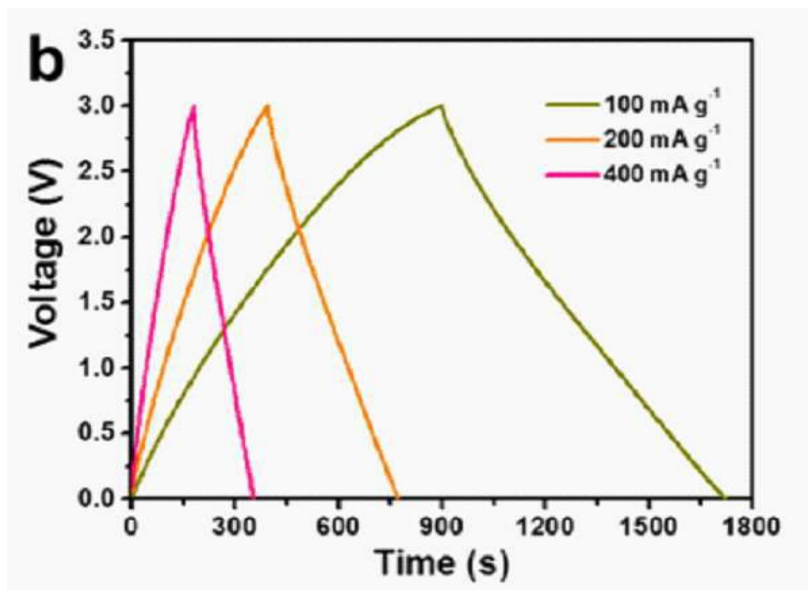
도면5d



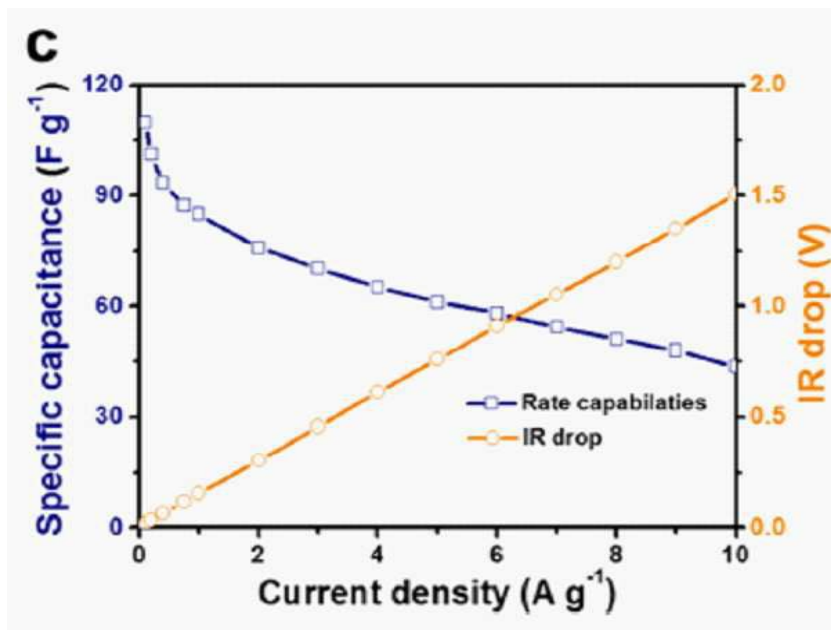
도면6a



도면6b



도면6c



도면6d

