



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0002238
(43) 공개일자 2019년01월08일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/182 (2017.01) C08G 73/02 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 32/184 (2017.08)
C08G 73/0266 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0082879
(22) 출원일자 2017년06월29일
심사청구일자 2017년06월29일</p> | <p>(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인화로 100(용현동, 인하대학교)</p> <p>(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호
윤현지
인천광역시 남구 인화로77번길 28, 나동 101호
이민의
인천광역시 동구 화수로 38, 1동 1210호</p> <p>(74) 대리인
김영철, 최우성, 김 순 영</p> |
|--|--|

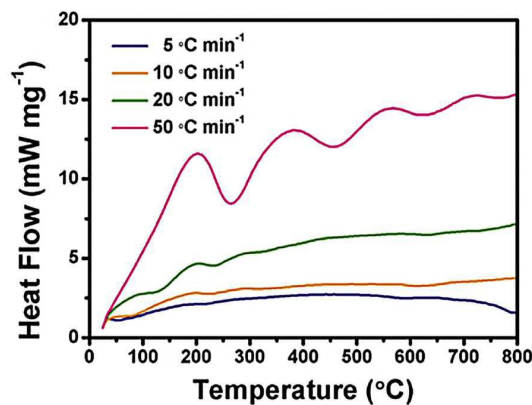
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이온 전지 음극용 소재 및 이의 제조 방법

(57) 요약

폴리아닐린 나노튜브를 빠른 승온속도로 열처리함으로써 제조된, 열분해 중합체를 포함하는 이온 전지용 음극용 소재가 제공된다. 해당 열분해 중합체는 풍부한 질소를 포함하고 있다. 또한, 상기 열분해 중합체중 $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 빠른 승온속도에서 제조된 열분해 중합체의 경우, 5, 10 또는 $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 승온속도에서 제조된 열분해 중합체보다 많은 구조적 결함과 풍부한 산화·환원 헤테로원자 및 넓은 비표면적을 나타낸다. 이에 따라, 이를 리튬 이온전지 및 나트륨 이온전지의 음극에 사용시 우수한 성능을 보일 수 있다.

대표도 - 도2b



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
C01B 2204/22 (2013.01)
C01B 2204/32 (2013.01)
C01P 2002/02 (2013.01)
C01P 2002/08 (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 1/3
 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° C에서 열수축률이 5% 이하의 고내열성 분리막과 이온전도도 9mS/cm 이상의 고성능 및 고안전성 전해액 기술 개발
 기 여 율 1/3
 주관기관 전자부품연구원
 연구기간 2014.10.01 ~ 2021.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415148987
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재부품기술개발
 연구과제명 전압 2.4V 및 에너지 밀도 35WH/L 레독스플로우전지용 이온성 액체 전해질 및 요소 기술개발
 기 여 율 1/3
 주관기관 (주)씨트리
 연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

이온 전지 음극용 소재의 제조 방법으로서,

아닐린 단량체 및 옥살산을 혼합하여 제조된 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물과 과황산암모늄을 반응기에 첨가한 후 교반시켜 반응 생성물을 형성한 후 상온에 보관하는 단계;

상기 반응 생성물을 세척 및 건조하여 폴리아닐린 나노튜브(polyaniline nanotubes)를 제조하는 단계; 및

상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하여 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계;
를 포함하는 이온전지 음극용 소재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아닐린 단량체와 옥살산은 5:1 내지 3:1의 몰비율로 혼합되고,

상기 아닐린 단량체와 옥살산은 초음파 처리를 통해 혼합되는, 이온전지 음극용 소재의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계는 폴리아닐린 나노튜브를 실온에서 800℃까지 5 내지 80 °C/min의 승온속도로 가열시키는 단계를 포함하는, 이온전지 음극용 소재의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하는 단계에서의 승온속도는 40 내지 60℃/min 범위 내에 있는, 이온전지 음극용 소재의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계는 폴리아닐린 나노튜브를 실온에서 800℃까지 5 내지 80 °C/min 의 승온속도로 가열시킨 후 800℃에서 30분 내지 2시간 유지하는 단계를 포함하는, 이온전지 음극용 소재의 제조 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하는 단계는 질소 가스(N₂) 분위기 하에서 수행되는, 이온전지 음극용 소재의 제조 방법.

청구항 7

열분해 중합체(pyropolymer)를 포함하는 이온 전지 음극용 소재로서,

상기 열분해 중합체는 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체인 이온전지 음극용 소재.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 열분해 중합체는 3nm 미만의 기공 크기를 갖는 복수 개의 기공을 포함하는 이온전지 음극용 소재.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 열분해 중합체는 300 내지 1,000 m^2/g 의 비표면적을 갖는 이온전지 음극용 소재.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 열분해 중합체는 800 내지 1,000 m^2/g 의 비표면적을 갖는 이온전지 음극용 소재.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 열분해 중합체에서, 질소에 대한 탄소의 함량 비율은 1:8.1~1:9.8인 이온전지 음극용 소재.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 열분해 중합체에서, 질소에 대한 탄소의 원소 비율은 1:8.5 ~1:9.6인 이온전지 음극용 소재.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 이온전지 음극용 소재는 나트륨이온전지 또는 리튬이온전지의 음극용 소재인, 이온전지 음극용 소재.

청구항 14

제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 이온전지 음극용 소재를 포함하는 나트륨 이온전지 음극.

청구항 15

제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 이온전지 음극용 소재를 포함하는 리튬 이온전지 음극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 새로운 이온 전지 음극용 소재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 많은 구조적 결함(defects)을 가질 뿐만 아니라 넓은 비표면적을 가져 리튬이온 전지 및 나트륨이온전지의 음극에 사용시 매우 우수한 전기적/기계적 성능을 보일 수 있는 이온 전지 음극용 소재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 구조화된 탄소 소재(nanostructured carbon-based materials, NCMs)는 우수한 전자 전달 특성 및 나노 스케일 효과로 인해 빠른 이온/전자 전달을 가능하게 하며, 이에 따라 에너지 저장 장치용 전극 물질용으로서 많은 주목을 받고 있다. 일반적으로, 전하는 탄소 소재 표면에 존재하는 결함(topological defect sites), 산화·환원 활성 헤테로 원자, 불완전한 육각형의 탄소 구조에 하전된 이온들의 화학흡착을 통해 의사용량적(pseudocapacitive)으로 저장되고, 나노구조화된 탄소 소재는 산화·환원 활성 헤테로원자 및 결함을 다수 포함하고 있으므로, 전하를 빠르게 전달할 수 있다.

[0003] 그 중에서도, 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)은 많은 표면 결함, 산소 작용기 및 우수한 전도 경로를 가져 리튬 및 나트륨 저장장치용 전극으로 활용 시 650 mA h g^{-1} , 174 mA h g^{-1} 의 우수한 가역 용량 및 속도 성능(rate-capability)을 나타낸다. 더욱이 질소를 도핑한 RGO 경우 우수한 용량, 속도 성능뿐만 아니

라, 안정적인 수명 특성을 보일 수 있다. 하지만, RGO는 복잡한 합성 과정 및 까다로운 공정으로 인해 응용이 제한되고 있는 실정이다.

[0004] 한편, 1,000℃ 이하의 폴리머 전구체들의 열분해를 이용하여 제조된 열분해중합체(파이로폴리머, pyropolymer)를 이온전지의 음극에 사용하는 연구가 대두되고 있으며, 이러한 열분해중합체는 나노미터 크기의 탄소층으로 구성된 비정질 탄소 구조를 가지고 있다. 열분해중합체의 표면 및 가장자리에는 표면 결함과 헤테로 원자가 풍부하게 존재하기 때문에 많은 양의 전하를 의사용량적(pseudocapacitive)으로 저장할 수 있다.

[0005] 한편, 비특허문헌 1은 1,280 mA h g⁻¹의 높은 비축전용량을 보여주는 리튬 이온 저장용 음극소재로서, 질소가 도핑된 다공성 탄소 나노 섬유를 보고했으며, 질소가 도핑된 다공성 탄소 섬유가 나트륨 이온 저장에 RGO보다 높은 296 mA h g⁻¹의 용량을 나타냈다. 이 밖의 기타 파이로폴리머 또한 리튬 이온 및 나트륨 이온 저장에 대해 각각 400~1,000 및 130~250 mA h g⁻¹의 높은 가역 용량을 나타냈으며, 그 값은 고분자 전구체, 가열 속도 및 온도에 따라 달라진다.

[0006] 그러나 이러한 연구에 따르면 종래의 파이로폴리머를 리튬 및 나트륨 이온을 저장하는 음극 소재로 사용할 경우 1.5 V이하의 음극 범위에서 몇 사이클 구동 후 350 mA h g⁻¹이하로 비축전용량이 감소했으며, 낮은 율속 성능(<50% at 2C-rate) 및 불안정한 수명 특성을 나타냈다. 또한, 이들은 상대적으로 느린 승온 속도(< 3℃ min⁻¹) 또는 6시간 이상의 탄화 시간을 적용하여 많은 에너지 및 시간을 필요로 하여 공정효율이 저조하다는 문제점이 존재하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) L. Qie, W.-M. Chen, Z.-H. Wang, Q.-G. Shao, X. Li, L.-X. Yuan, X.-L. Hu, W.-X. Zhang, Y.-H. Huang, Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs as anodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability, Adv. Mater. 24 (2012) 2047e2050

(비특허문헌 0002) Sim, Bomi, and Hyoung Jin Choi. "Facile synthesis of polyaniline nanotubes and their enhanced stimuli-response under electric fields." RSC Advances 5.16 (2015): 11905-11912.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 구현예들에서는 새로운 이온 전지 음극용 소재 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예에서, 이온 전지 음극용 소재의 제조 방법으로서, 아닐린 단량체 및 옥살산을 혼합하여 제조된 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물과 과황산암모늄을 반응기에 첨가한 후 교반시켜 반응 생성물을 형성한 후 상온에 보관하는 단계; 상기 반응 생성물을 세척 및 건조하여 폴리아닐린 나노튜브(polyaniline nanotubes)를 제조하는 단계; 및 상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하여 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계; 를 포함하는 이온전지 음극용 소재의 제조 방법이 제공된다.

[0010] 예시적인 구현예에서, 상기 아닐린 단량체와 옥살산은 5:1 내지 3:1의 몰비율로 혼합되고, 상기 아닐린 단량체와 옥살산은 초음파 처리를 통해 혼합될 수 있다.

[0011] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계는 폴리아닐린 나노튜브를 실온에서 800℃까지 5 내지 80 ℃/min의 승온속도로 가열시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하는 단계에서의 승온속도는 40 내지 60℃/min 범위 내에 있을 수 있다.

[0013] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계는 폴리아닐린

나노튜브를 실온에서 800℃까지 5 내지 80 ℃/min 의 승온속도로 가열시킨 후 800℃에서 30분 내지 2시간 유지하는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하는 단계는 질소 가스(N_2) 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 구현예에서, 열분해 중합체(pyropolymer)를 포함하는 이온 전지 음극용 소재로서, 상기 열분해 중합체는 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체인 이온 전지 음극용 소재가 제공된다.

[0016] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체는 3nm 미만의 기공 크기를 갖는 복수 개의 기공을 포함할 수 있다.

[0017] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체는 300 내지 1,000 m^2/g 의 비표면적을 가질 수 있다.

[0018] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체는 800 내지 1,000 m^2/g 의 비표면적을 가질 수 있다.

[0019] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체에서, 질소에 대한 탄소의 함량 비율은 1:8.1~1:9.8일 수 있다.

[0020] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체에서, 질소에 대한 탄소의 원소 비율은 1:8.5 ~1:9.6일 수 있다.

[0021] 예시적인 구현예에서, 상기 이온전지 음극용 소재는 나트륨이온전지 또는 리튬이온전지의 음극용 소재일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 이온 전지 음극용 소재를 포함하는 나트륨 이온전지 음극이 제공된다.

[0023] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 이온전지 음극용 소재를 포함하는 리튬 이온전지 음극이 제공된다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 이온전지 음극용 소재는, 폴리아닐린 나노튜브(polyaniline nanotubes, PNTs)의 열분해 중합체(pyropolymer)를 포함할 수 있다. 특히, 상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체는 폴리아닐린 나노튜브를 빠른 승온속도로 열처리함으로써 손쉽게 제조될 수 있다. 상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체는 반응성이 우수한 산화·환원 헤테로원자를 다수로 포함하고 있고, 많은 구조적 결함(defects)을 가질 뿐만 아니라 넓은 비표면적을 보일 수 있다. 이에 따라, 이를 리튬이온 전지 및 나트륨이온전지의 음극으로 사용시 매우 우수한 전기적/기계적 성능을 보일 수 있다.

[0025] 아울러, 본 발명에서는 상기 폴리아닐린나노튜브의 열분해 중합체의 제조시 최적의 실험조건을 제시하였으며, 이에 따르면 보다 우수한 품질의 이온전지 음극용 소재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 다양한 직경 및 길이를 갖는 폴리아닐린나노튜브(polyaniline nanotubes, PNT)의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

도 2a는 온도 변화에 따른 본 발명의 이온 전지 음극용 소재의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 나타내는 그래프이고, 도 2b는 시차주사 열량측정(differential scanning calorimetry, DSC) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 폴리아닐린 나노튜브(PNT)과 기타 물질의 열분해 수율을 나타낸 그래프이다.

도 4a및 4b는 각각 승온속도 변화에 따른 본 발명의 이온 전지 음극용 소재의 X-선 회절(XRD)분석 그래프 및 라만 스펙트럼(Raman spectrum) 그래프이다.

도 5a 및 5b는 승온속도 변화에 따른 본 발명의 이온 전지 음극용 소재의 X-선 광전자 분광법(X-Ray photo electron spectroscopy, XPS) 그래프이다.

도 6은 승온속도 변화에 따른 본 발명의 이온 전지 음극용 소재의 표면 변화를 나타내는 SEM 사진이다.

도 7a 내지 7d는 승온속도 변화에 따른 본 발명의 이온 전지 음극용 소재의 질소 흡착 및 탈착 등온선 변화를 나타내는 그래프이다.

도 8은 승온속도 변화에 따른 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재의 기공크기 분포를 나타내는 그래프이다.

도 9a 및 9b는 승온속도 변화에 따른 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재의 기공크기 분포를 나타내는 SEM 사진이다.

도 10a 내지 10d는 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 리튬 및 나트륨 반쪽전지(Half-cell)에 대하여, 정전류법(galvanostatic method)으로 충/방전 프로파일을 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11a는 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 리튬 반쪽전지의 가역 성능 및 용량 변화를 나타내는 그래프이고, 도 11b는 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 나트륨 반쪽전지의 가역성능 및 용량 변화를 나타내는 그래프이다. 도 11c는 본 발명에서 제조한 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 리튬 반쪽전지의 수명특성을 나타내는 그래프이고, 도 11d는 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 나트륨 반쪽전지의 수명특성을 나타내는 그래프이다.

도 12a 내지 12d는 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 이온전지에 대한 전기화학 임피던스 측정(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 실험데이터를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 구현예들을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명의 구현예들이 첨부된 도면을 참고로 설명되었으나 이는 예시를 위하여 설명되는 것이며, 이것에 의해 본 발명의 기술적 사상과 그 구성 및 적용이 제한되지 않는다.
- [0028] 본 발명의 구현예에서, ‘폴리아닐린나노튜브’(polyaniline nanotubes)란 아닐린단량체로 결합된 재료로서 탄소 나노튜브와 비슷한 구조를 가지지만 탄소로만 이루어진 구조가 아닌 아닐린단량체로 구성된 나노튜브 형태의 구조체를 의미한다. 탄소 나노튜브와 마찬가지로, 아닐린단량체 내의 각 원소 사이는 강한 sp² 공유결합으로 구성되었으며, 각 층 사이에 약한 반데르발스 힘이 존재한다.
- [0029] 본 발명의 구현예에서, ‘열분해중합체(pyropolymer)’란 고분자 전구체를 열처리 한 경우 형성되는 고분자 물질의 열분해 생성물로서, 단순 열분해 생성물 뿐만 아니라, 이러한 열분해 생성물들이 결합하여 형성된 중합체도 포괄하는 개념을 의미한다. 예컨대, 상기 고분자 전구체는 약 1,000℃ 이하의 온도에서 열처리될 수 있다.
- [0030] 이온전지 음극용 소재의 제조 방법
- [0031] 본 발명의 일 구현예에서는, 폴리아닐린 나노튜브(polyaniline nanotubes)를 열처리하여 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계를 포함하는 이온전지 음극용 소재의 제조 방법이 제공된다. 폴리아닐린 나노튜브의 열분해중합체는 반응성이 우수한 산화·환원 헤테로원자를 다수로 포함하고 있고, 많은 구조적 결함(defects)을 가질 뿐만 아니라 넓은 비표면적을 가질 수 있다. 이에 따라, 이를 리튬 이온 전지 및 나트륨 이온 전지의 음극으로 사용시 매우 우수한 전기적/기계적 성능을 보일 수 있다.
- [0032] 이하, 이를 자세히 살펴본다.
- [0033] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리아닐린 나노튜브를 제조하는 단계는 아닐린 단량체 및 옥살산을 혼합하여 제조된 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물과 과황산암모늄을 반응기에 첨가한 후 교반시켜 반응 생성물을 형성한 후 상온에 보관하는 단계; 및 상기 반응 생성물을 세척 및 건조하여 폴리아닐린 나노튜브를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0034] 예시적인 구현예에서, 상기 아닐린 단량체와 옥살산은 혼합 시 5:1 내지 3:1의 몰비율로 혼합될 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우 폴리아닐린나노튜브가 용이하게 제조되지 않을 수 있다.
- [0035] 예시적인 구현예에서, 상기 아닐린 단량체와 옥살산은 초음파 처리를 통해 혼합될 수 있다. 이 경우, 상기 아닐린 단량체와 옥살산이 보다 균일하게 혼합될 수 있다.
- [0036] 예시적인 구현예에서, 상기 과황산암모늄은 상기 아닐린 단량체 100 중량부에 대하여 50 내지 200 중량부로 포함될 수 있으며, 구체적으로 약 100 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우 폴리아닐린나노튜브가 용이하게 제조되지 않을 수 있다.
- [0037] 한편, 상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하는 단계는 폴리아닐린 나노튜브를 실온에서 약 800℃까지 5 내지 80 °C/min의 승온속도로 가열시키는 단계를 포함할 수 있다.

- [0038] 이때, 구체적으로, 상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하는 단계에서의 승온속도는 18 내지 70 °C/min 범위 내에 있을 수 있으며, 보다 구체적으로는 40 내지 60°C/min 범위 내에 있을 수 있다.
- [0039] 일 구현예에서, 상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하는 단계에서의 승온속도는 약 50°C/min 일 수 있다.
- [0040] 본 발명에서는 이와 같이 폴리아닐린 나노튜브를 빠른 속도로 열분해 하는데, 이와 같은 경우 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)의 구조적인 결함의 양이 증대될 수 있으며, 특히 승온속도가 50°C/min인 경우 구조적인 결함의 양이 보다 증대될 수 있다.
- [0041] 리튬 이온 전지 혹은 나트륨 이온 전지에서는 이러한 구조적인 결함에 리튬 이온 혹은 나트륨 이온의 저장에 장될 수 있으므로, 이와 같이 빠른 속도로 열분해되어 생성된 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)에는 보다 많은 양의 이온이 저장될 수 있다. 이에 따라, 이를 음극으로 이용하는 나트륨 이온 전지 혹은 리튬 이온 전지의 전기적 성능 등이 보다 증대될 수 있다.
- [0042] 한편, 상기 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체를 제조하는 단계는 폴리아닐린 나노튜브를 실온에서 800°C까지 5 내지 50 °C/min의 승온속도로 가열시킨 후 800°C에서 30분 내지 2시간 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 이 경우, 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체가 적절한 전기 전도도를 가지면서도 적절한 양의 헤테로원자를 포함하도록 제조될 수 있다.
- [0043] 예시적인 구현예에서, 상기 폴리아닐린 나노튜브를 열처리하는 단계는 질소 가스(N₂) 분위기 하에서 수행될 수 있다. 이와 같은 경우, 불순물 없이 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조할 수 있다.
- [0044] 이온 전지 음극용 소재
- [0045] 본 발명에 따른 일 구현예에서, 열분해 중합체(pyropolymer)를 포함하는 이온 전지 음극용 소재로서, 상기 열분해 중합체는 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 전지 음극용 소재가 제공된다. 상기 열분해 중합체는 나노 미터 수준의 탄소층으로 이루어진 비정질 탄소구조를 갖고, 표면에 구조적인 결함이 많아 나트륨, 리튬같은 이온의 저장량이 기존 물질 대비 증대될 수 있다.
- [0046] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체는 수백 나노미터 사이즈로 제조될 수 있으며, 예컨대, 100 내지 900 nm 범위의 크기를 갖도록 제조될 수 있다.
- [0047] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체는 3nm 미만의 기공 크기를 갖는 복수 개의 기공을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 열분해 중합체는 3nm 미만의 기공 크기를 갖는 미세 기공이 전체 비표면적의 약 94%를 차지할 수 있다.
- [0048] 상기 열분해 중합체는 매우 높은 비표면적을 가질 수 있으며, 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체는 300 내지 1,000 m²/g의 비표면적을 가질 수 있다.
- [0049] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체가 빠른 승온속도로 제조된 경우, 상기 열분해 중합체의 비표면적이 증대될 수 있다. 이 경우, 상기 열분해 중합체는 800 내지 1,000 m²/g의 비표면적을 가질 수 있다.
- [0050] 아울러, 상기 열분해 중합체에서는 탄소 대비 헤테로 원자(질소)의 함량 비율이 기존 물질과 비교하여 높게 형성될 수 있다. 이와 같은 경우, 상기 열분해 중합체를 음극 소재로 사용시 의사용량적(pseudocapacitive)인 전하 저장량이 증대될 수 있다.
- [0051] 예시적인 구현예에서, 상기 열분해 중합체에서 질소에 대한 탄소의 함량 비율(C/N 비율)은 1:8.1~1:9.8일 수 있으며, 구체적으로, 상기 열분해 중합체에서, 질소에 대한 탄소의 함량 비율은 1:8.5 ~1:9.6 일 수 있다. 달리 말하면, 열분해 중합체에서 질소에 대한 탄소 함량 비율이 기존 물질과 비교하여 감소하였으므로(즉, 질소의 도핑량이 증가됨), 나트륨, 리튬같은 이온의 저장량이 기존 물질 대비 증대될 수 있다.
- [0052] 이와 같이, 상기 이온전지 음극용 소재는 반응성이 우수한 산화·환원 헤테로원자를 다수로 포함하고 있고, 많은 구조적 결함(defects)을 가질 수 있어, 기존 소재 대비 나트륨 및 리튬 이온 등과 같은 이온의 저장량이 증대될 수 있다. 아울러, 상기 이온전지 음극용 소재는 넓은 비표면적을 보일 수 있어, 이온의 저장량이 기존 소재 대비 증대될 수 있다. 이에 따라, 이를 리튬이온 전지 및 나트륨이온전지의 음극으로 사용시 매우 우수한 전기적/기계적 성능을 보일 수 있다.
- [0053] 이에 따라, 상기 이온전지 음극용 소재를 나트륨 이온전지 또는 리튬 이온전지의 음극용 소재로 널리 사용할 수

있다.

- [0054] 한편, 본 발명의 다른 구현예에서는 상기 이온전지 음극용 소재를 포함하는 나트륨 이온전지의 음극이 제공되며, 약 250 mA h g^{-1} 이상의 가역 용량을 보이며, 15 A g^{-1} 의 높은 전류 속도에서 약 70 mAh g^{-1} 이상의 가역 용량이 발현될 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명의 다른 구현예에서는 상기 이온전지 음극용 소재를 포함하는 리튬 이온전지의 음극이 제공되며, 약 600 mA h g^{-1} 이상의 가역 용량을 보이며, 15 A g^{-1} 의 높은 전류 속도에서 약 180 mAh g^{-1} 이상의 가역 용량이 발현될 수 있다.
- [0056] 상기 이온전기 음극용 소재는 전기적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 기계적 물성 역시 우수할 수 있다. 이에 따라, 이를 포함하는 나트륨 이온전지 혹은 리튬 이온전지는 1000회 이상의 안정적인 수명 특성을 보일 수 있다.
- [0057] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예들에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0058] **[실시예]**
- [0059] 비교예(PNTs)
- [0060] 아닐린 단량체 (DC Chemical, Korea) 2 mmol과 옥살산 (Sigma-Aldrich) 0.5 mmol을 30분 동안 초음파 처리하여 증류수에 용해하였다. 이후, $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 미리 냉각된 과황산암모늄(APS, 대정 (주)) 2 mmol을 격렬한 교반과 함께 반응기에 첨가하였다. 생성된 용액은 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하지 않고 20시간 동안 방치하여 도 1과 같은 폴리아닐린 나노튜브(PNTs)를 제조하였다.
- [0061] 실시예 1(N-PNs-50)
- [0062] 아닐린 단량체 (DC Chemical, Korea) 2 mmol과 옥살산 (Sigma-Aldrich) 0.5 mmol을 30분 동안 초음파 처리하여 증류수에 용해하였다. 이후, $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 미리 냉각된 과황산암모늄(APS, 대정 (주)) 2 mmol을 격렬한 교반과 함께 반응기에 첨가하였다. 생성된 용액은 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하지 않고 20시간 동안 방치하여 도 1과 같은 폴리아닐린 나노튜브(PNTs)를 제조하였다. 생성물을 증류수, 메탄올 및 디에틸에테르로 여러 번 세척한 후, $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 진공 건조시켰다.
- [0063] 이후, 폴리아닐린 나노튜브(PNTs)를 실온에서 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 $50 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 승온속도로 가열시키고, $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 유지시켜 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하였다.
- [0064] 실시예 2(N-PNs-5)
- [0065] 실시예 1에서, 승온속도가 $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 인 점을 제외하고 동일한 조건을 수행하여 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하였다.
- [0066] 실시예 3(N-PNs-10)
- [0067] 실시예 1에서, 승온속도가 $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 인 점을 제외하고 동일한 조건을 수행하여 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하였다.
- [0068] 실시예 4(N-PNs-20)
- [0069] 실시예 1에서, 승온속도가 $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 인 점을 제외하고 동일한 조건을 수행하여 폴리아닐린 나노튜브의 열분해 중합체(pyropolymer)를 제조하였다.
- [0070] 실시예 5(나트륨 이온 전지)
- [0071] 실시예 1에 따라 제조된 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 CR2032형 코인셀을 제조하였다. 코인셀은 작동전극으로 실시예 1에 따라 제조된 이온 전지 음극용 소재를 사용하고, 기준전극과 상대전극은 양쪽이 금속 나트륨 호일로, 아르곤으로 채워진 글러브 박스 안에서 조립되었다. 또한, NaClO_4 (1 M, Aldrich, 순도 : 99.99 %)를 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트 (1 : 1 v / v)의 용액에 용해시켰고, 나트륨이온 저장용 전해질로 사

용하였다. 분리막으로는 유리 마이크로 파이버 필터 세퍼레이터 (GF / F, Whatman)를 사용하였다. 작동전극은 활성 물질 (80 wt%)과 전도성 탄소 (10 wt%) 및 폴리 비닐리덴 플루오라이드(10 wt%)를 N-메틸-2-피롤리돈에 혼합하여 제조하였다. 생성된 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하였다. 전극을 120 °C에서 2시간 동안 건조시키고 롤 프레스하였다. 이 중 활성 물질의 질량 로딩은 약 1 mg cm^{-2} 이고, 총 전극 중량은 2~3 mg이었다. 전기 화학 임피던스 분광법 (EIS) 측정은 전지에 임피던스 분석기 (ZIVE SP2; Wonatec)를 사용하여 1 MHz~1 mHz의 주파수 범위로 실온에서 수행하였다.

[0072] 실시에 6(리튬 이온 전지)

[0073] 실시예 1에 따라 제조된 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 CR2032형 코인셀을 제조하였다. 코인셀은 작동전극으로 실시예 1에 따라 제조된 이온 전지 음극용 소재를 사용하고, 기준전극과 상대전극은 양쪽이 금속 리튬 호일로, 아르곤으로 채워진 글러브 박스 안에서 조립되었다. LiPF_6 (1 M, Aldrich, 순도 99.99 %)를 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 용액 (1 : 1 v / v)에 용해시켰고, 리튬 이온 저장용 전해질로 사용하였다. 분리막으로는 유리 마이크로 파이버 필터 세퍼레이터 (GF / F, Whatman)를 사용하였다. 작동전극은 활성 물질(실시예 1에 따라 제조된 이온 전지 음극용 소재)(80 wt%)과 전도성 탄소 (10 wt%) 및 폴리 비닐리덴 플루오라이드 (10 wt%)를 N-메틸-2-피롤리돈에 혼합하여 제조하였다. 생성된 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하였다. 전극을 120 °C에서 2시간 동안 건조시키고 롤 프레스 하였다. 활성 물질의 질량 로딩은 약 1 mg cm^{-2} 이고, 총 전극 중량은 2~3 mg이었다. 전기 화학 임피던스 분광법 (EIS) 측정은 전지에 임피던스 분석기 (ZIVE SP2; Wonatec)를 사용하여 1 MHz~1 mHz의 주파수 범위로 실온에서 수행하였다.

[0074] **[실험예]**

[0075] 실험 측정 조건

[0076] 열적 특성은 시차주사 열량측정법(DSC; DSC404F1, NETZSCH, Germany)과 열중량분석법(TGA; TG209F3, NETZSCH, Germany)을 사용하여 측정하였다. 또한, 이들의 형상은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi, Tokyo, Japan)과 전계방출형 투과전자현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Tokyo, Japan)을 사용하여 측정하였다.

[0077] 라만 스펙트럼은 선형적인 연속파로 편광된 레이저(파장: 514.5 nm; 2.41 eV; 전력 : 16 mW)를 사용하여 기록하였다. 레이저빔은 100배의 대물렌즈로 초점을 맞춰 약 1 마이크로미터의 스팟 직경을 얻었다. 획득 시간은 10초였고, 각 스펙트럼을 수집하기 위해 3회 순환하였다.

[0078] X-선 회절(XRD, Rigaku DMAX 2500)측정 실험은 40 kV와 100 mA에서 작동하는 Cu-K α 방사(파장 $1 \frac{1}{4}$ 0.154 nm)를 사용하여 수행되었다. 단색 Al-K α 방사선(hn = 1486.6 eV)을 이용한 X-선 광전자 분광기(XPS, PHI 5700 ESCA, Chanhassen, MN, USA)를 사용하여 이들의 화학 조성을 조사하였고, 원소 분석(EA)은 EA1112 기구(CE Instrument, Italy)로 수행되었다. 열분해 중합체의 다공성은 196 °C에서의 표면적과 다공성 측정 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)를 사용하여 얻은 질소 흡착 및 탈착 등온선을 사용하여 분석되었다.

[0079] [실험예 1: 열분해중합체에 대한 분석]

[0080] (1-1) 승온속도 변화에 따른 열분해중합체의 TGA 실험 및 DSC 실험 분석

[0081] 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플을 이용하여 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 실험 및 시차주사 열량측정(differential scanning calorimetry, DSC)실험을 실시하여 그 결과를 도 2a 및 2b에 나타내었다.

[0082] 도 2a의 프로파일을 살펴보면, 급격한 중량 감소가 나타나는 ~200, 200~350 및 450~650 °C의 구간으로 나뉘는 것을 확인할 수 있었다.

[0083] 첫 번째 중량 감소(~200°C)는 폴리아닐린 구조에 존재하는 수분이 제거됨에 따라 나타나는 구간이며, 두 번째 구간(200~350 °C)은 주로 분자 내 혹은 분자 간의 가교 결합 과정에 의해 유발된다. 최종 분해는 탄소질 생성물의 중축합 및 휘발성 유기 생성물의 방출을 통한 탈수에 의해 야기된 것이다. 특히, 모든 TGA 프로파일을 살펴보면, 가장 높은 가열 속도 ($50 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)에서도 유사한 모양을 보이며, 약 50 wt%의 높은 수율을 보임을 확인할 수 있었다. 그러나, 도 2b를 살펴보면 $50 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 로 가열한 시료의 DSC 곡선은 느린 가열 속도에서의 다른 DSC 곡선에 비해 강한 흡열 피크를 보임을 확인할 수 있었는데 이러한 흡열 효과는 더 높은 가열 속도에서 공유 결합이 파괴되고 연도 가스(fluegases)가 형성되기 때문인 것으로 보이며, 열분해된 폴리아닐린 사슬이 발열 반응

을 통해 연도 가스와 반응하여 열적으로 안정한 고리 구조로 변형된 것으로 추정된다.

[0084] 한편, 가장 느린 가열 속도인 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 는 흡열 또는 발열 피크가 관찰되지 않는데, 이는 흡열 또는 발열 반응 사이의 순에너지가 평형상태에 이른 것을 의미한다. 이와 달리, $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 급속 가열 속도에서는 보다 강한 흡열 곡선이 관찰되었으며, 이는 폴리아닐린 사슬들을 열적으로 안정한 육각형 탄소 구조로 변형되는 것보다 연도 가스로 방출하는 것이 동역학적으로 유리하다는 것을 나타낸다. 따라서 많은 결함과 풍부한 헤테로원자를 포함하는 열분해중합체(pyropolymer)는 폴리아닐린나노튜브의 빠른 열분해를 통해 제조될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은, 폴리아닐린나노튜브의 열분해 거동(즉, 빠른 속도로 높은 수율로 분해되는 거동)은 다른 물질에서 좀처럼 보이지 않는 폴리아닐린나노튜브의 독특한 특성인 것으로 보인다(도 3).

[0085] (1-2) 승온속도 변화에 따른 열분해중합체의 XRD, XPS 및 라만 스펙트럼 분석

[0086] 도 4a 및 4b는 폴리아닐린나노튜브 및 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 미세구조를 보여주는데, 도 4a를 살펴보면, 폴리아닐린나노튜브의 XRD 패턴에서 polyemeraldine 사슬의 반복 단위를 나타내는 18.4° 와 25.0° 에서 2개의 뚜렷한 피크가 관찰된다. 이와 달리, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 경우 24.2° 와 43.2° 에서 각각 넓은 (002)와 (100)의 흑연 피크를 보인다.

[0087] 한편, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 경우 모두 비슷한 XRD 패턴을 나타내는데, 이는 적층구조가 잘 발달되지 않은 그래핀 나노 조각으로 구성된 비정질 탄소 구조를 지녔음을 나타낸다. 그러나, 도 4b를 살펴보면, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 라만 스펙트럼에서 각각 0.95, 0.90, 0.91 및 0.91의 약간 다른 I_D/I_G 비율을 갖는 D 및 G 밴드가 관찰되었다. 이를 통해 실시예 1에 따라 제조된 샘플이 다른 샘플에 비해 더 많은 결함을 지닌 탄소 구조를 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

[0088] 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 화학적 구성은 XPS를 이용하여 보다 자세하게 분석되었는데, 도 5a를 살펴보면, C 1s 스펙트럼에서 sp^2 C-C 결합, C-N 결합 및 적은 C=O 결합이 관찰됨을 확인할 수 있었다. 실시예 1에 따라 제조된 샘플의 C/N 비는 8.5로, 각각 9.6, 9.0 및 8.9인 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 샘플에 비해 낮은 값을 나타냈다. 아울러, EA 결과를 살펴보면, 실시예 2, 3, 4 및 1에 따라 제조된 샘플의 질소함량이 각각 8.1, 8.4, 8.9 및 9.8 wt %로 XPS 결과와 일치함을 확인할 수 있었다(하기 표 1 참조).

표 1

[0089]

샘플명		표면적		기공 부피		질소함량	
		총 표면적 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	t-plot ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	총 기공부피 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	t-plot ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	XPS (C/N 비 율)	EA(wt%)
비교예 1	PNTs	34.8	6.8	0.22	0.00	14.7	13.4
실시예 2	N-PNs-5	304.9	280.6	0.36	0.11	9.6	8.1
실시예 3	N-PNs-10	328.0	295.6	0.36	0.12	9.0	8.4
실시예 4	N-PNs-20	354.0	307.3	0.42	0.14	8.9	8.9
실시예 1	N-PNs-50	875.8	822.4	0.57	0.34	8.5	9.8

[0090] 한편, 도 5b를 살펴보면, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플들 안의 질소 원자들은 pyridinic nitrogen(N-6)형태와 quaternary nitrogen(N-4), pyrrolic nitrogen(N-5), pyridinic nitrogen(N-6)를 포함하는 형태인 두 가지 형태로 발견됨을 확인할 수 있었다. 실시예 1에 따라 제조된 샘플은 폭이 넓은 피크 (N-4, N-5 및 N-6)를 나타냈으며, 다른 샘플들 보다 작고 무작위한 형태를 나타냈다(도 6). 실시예 1에 따라 제조된 샘플의 빠른 승온 속도는 다량의 연도 가스를 빠르게 방출하여 구조의 붕괴를 야기하고, 가혹한 환경과 연도 가스의 빠른 배출은 탄소 기본 구조(basic unit structures, BSUs)의 디소리엔테이션(disorientation)을 유도하여 수많은 미세 기공을 만들 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

[0091] 한편, 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 대부분의 기공은 미세 기공 (2 nm 미만)으로 전체 비표면적의 ~94%를 차지함을 확인할 수 있는데, 이러한 미세 기공의 또 다른 원인은 구조적 요소로 파악된다.

[0092] 구조적인 결함이 있는 탄소 기본 구조(BSUs)는 탄소구조가 완전히 뒤틀려 있고, 이러한 뒤틀린 탄소 기본 구조의 응집은 미세 기공을 유도할 수 있다. 실시예 1에 따라 제조된 샘플은 가장 결함 많은 탄소 기본 구조가 무작

위로 응집되어 구성되어 있으므로, 미세 기공이 가장 잘 발달되어있을 것으로 판단된다.

- [0093] 이는, 실시예 1 에 따라 제조된 샘플이 다른 샘플보다 2~3배 큰 비표면적($875.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)을 보이는 것으로부터 뒷받침될 수 있다.
- [0094] 이러한 실험결과를 뒷받침 하기 위하여, 샘플들의 SEM 사진(도 6), 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 질소 흡착 및 탈착 등온선 변화를 나타내는 그래프(도 7a 내지 7d), 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 기공크기 분포를 나타내는 그래프 및 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 샘플의 기공크기 분포를 나타내는 SEM 사진을 도 6, 도 7a 내지 7d, 도 8, 도 9a 및 9b에 나타내었다.
- [0095] [실험예 2: 이온 전지 음극용 소재를 포함하는 이온 전지의 성능 분석]
- [0096] 일반적으로, 나노 구조화된 탄소 소재(NCM)의 에너지 저장 메커니즘은 i) 나노구조화된 탄소 소재 표면에서의 물리적 전하 흡·탈착에 기반을 둔 용량적인 전하 저장, ii) 나노구조화된 탄소 소재의 표면에 작용기 및/또는 구조적 결함에서의 의사용량적(pseudocapacitive)인 전하 저장, iii) 흑연층으로의 전하 인터칼레이션(intercalation) 및 iv) 흑연 층 사이로의 전하 삽입(insertion) 및 v) 무질서한 흑연 구조 사이의 나노 기공에서의 금속 나노 클러스터링(nano clustering)으로 분류할 수 있다.
- [0097] 용량적인 전하 저장 거동은 정전류 충·방전 프로파일에서 직선으로 나타나며 일반적으로 Na/Na^+ 대비 1V 이상에서 관찰된다. 잘 배열된 육각형 탄소 구조는 음극 전위 영역에서 화학 흡착에 의해 전하를 저장할 수 없지만, 양극 전위 영역에서 전극 물질의 표면상의 전기 화학 이중층의 형성을 통해 전하를 저장한다는 것은 비교적 잘 알려져 있다. 따라서 활성탄, 카본 블랙, 탄소 나노 튜브 및 그래핀 유도체와 같은 수많은 탄소계 재료가용량적인 전하 저장(슈퍼캐패시터)용 전극 재료로 사용되어왔다.
- [0098] 한편, 나노구조화된 탄소 소재의 표면에 작용기 및/또는 결함에서의 의사용량적(pseudocapacitive)인 전하 저장은 탄소 기반물질의 산소 함량을 조절함으로써 조정될 수 있는데, 이는 산소 작용기가 양극 전위 영역에서 산화·환원 활성 호스트(redox hosts)가 될 수 있음을 의미한다. 또한, 양극 전위 영역에서의 특정한 전하 저장 메커니즘은 두 개의 산소 쌍이 전하 저장 거동에 공동으로 작용한 결과인 것으로 나타났다. 산화 환원 반응은 주로 Li/Li^+ 대비 3 V 이상의 전위에서 일어난다. 이와 달리, 질소와 같은 일부 표면 작용기는 Li/Li^+ 대비 1 V 미만의 음극 전위 영역에서 전기화학적 반응을 통해 전하를 저장하며, 표면에 존재하는 위상학적 결함과 가장자리에 존재하는 결함에서 또한 산화·환원 반응을 통해 음극 전위 영역에서 전하를 저장할 수 있다. 이는 나노구조화된 탄소소재의 가장자리 위치에 존재하는 질소 원자, 기저 평면(basalplane)에 존재하는 위상학적 결함 및 나노구조화된 탄소소재의 가장자리에 존재하는 결함은 리튬 또는 나트륨이온 저장을 위한 음극의 레독스 센터(redox centers)가 될 수 있다는 것을 말한다.
- [0099] 한편, 흑연층으로의 리튬 이온 인터칼레이션은 잘 알려져 있으며, 이에 따라, 흑연 구조를 포함하는 물질은 상업용 리튬 이온 배터리 음극으로 널리 사용되고 있다. 인터칼레이션 반응은 정전류 충·전 프로파일에서 일반적으로 Li/Li^+ 대 약 0.1 V의 낮은 전위 범위에서 안정적으로(plateau) 관찰된다. 한편, 흑연층에 리튬이온 및/또는 나트륨이온의 삽입(insertion)시 정전류 방전 프로파일에서 곡선 형태로 나타나는데, 이는 Na/Na^+ 대비 0.1~0.7 V 의 전위 범위에서 관찰된다. 인터칼레이션 반응과 삽입 반응의 차이는 전하 저장을 위한 위치(equivalent site)가 존재하는지 여부에 달려있다. 이러한 난층 구조(Turbostratic structure) 한 탄소 구조는 전하 저장위치가 불충분하여, 작동 전압이 지속적으로 감소하여 곡선 형태의 프로파일을 나타낸다.
- [0100] 마지막으로 금속 나노 클러스터링 반응은 산화 환원 전위가 $\sim 0.1 \text{ V vs. Li}/\text{Li}^+$ 또는 Na/Na^+ 일 때, 무질서한 흑연 구조로 구성된 경질 탄소(hard carbon) 구조에서 관찰된다. 이 반응은 도금화 전극 표면상의 리튬 또는 나트륨이 되는 것 과는 완전히 다르다. 무질서한 흑연 구조에 존재하는 나노기공은 에너지적으로 안정한 리튬 또는 나트륨 환경을 제공하여 가역적인 전하 저장 거동 특성을 나타낸다.
- [0101] 이하, 이를 바탕으로 본 발명의 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극의 전기적 특성을 자세히 살펴본다.
- [0102] (2-1) 나트륨 이온전지 및 리튬 이온전지에 대한 정전류법(galvanostatic method)으로 측정된 충/방전 프로파일 분석
- [0103] 도 10a 내지 10d는 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 나트륨 반쪽

전지 및 리튬 반쪽전지에 대하여 정전류법(galvanostatic method)을 통하여 충/방전 프로파일을 측정한 그래프이며, 도 11a는 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 리튬 반쪽전지의 다양한 전류 밀도에 따른 가역성능 및 용량 변화를 나타내는 그래프이고, 도 11b는 본 발명에서 제조한 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 나트륨 반쪽전지(half-cell)의 가역성능 및 용량 변화를 나타내는 그래프이다. 도 11c는 본 발명에서 제조한 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 리튬 반쪽전지의 수명특성을 나타내는 그래프이고, 도 11d는 본 발명에서 제조한 이온 전지 음극용 소재를 이용하여 제조된 전극을 포함하는 나트륨 반쪽전지(half-cell)의 수명특성을 나타내는 그래프이다.

[0104] (2-2) 리튬이온저장 특성

[0105] 도 10a를 살펴보면, 리튬이온 저장에 대한 첫 번째 가역 용량은 660 mA h g^{-1} 이었고, 이 중 80% 이상이 1.5 V 미만에서 나타났으며, 이를 통해 음극 범위에서 우수한 전하 저장 특성을 보임을 확인할 수 있다. 가역적인 리튬 이온 저장 프로파일은 0.8 V 미만, 0.8 V~1.6 V 및 1.6 V 이상의 세 가지 구간으로 구성되어 있음을 확인할 수 있는데, 첫 번째 범위(< 0.8 V)는 표면에 존재하는 결함(defect) 구조에 리튬 이온이 저장되기 때문에 나타나고, 0.8~1.6 V 전압 범위에서는 가장자리에 존재하는 결함과 질소 작용기에 리튬 이온이 저장되기 때문에 나타난다. 1.6 V 미만의 음극 전하 저장 거동은 산소 작용기가 없는 결함이 존재하는 탄소 구조에 의해 발생되며, 1.6 V 이상의 전압 범위에서는 용량적인 전하 저장에 의해서 발생된다. 이와 같은 리튬 이온 저장 장치의 속도 성능은 $0.1\sim15 \text{ A g}^{-1}$ 전류 범위에서 측정되었다(도 10b 및 도 11a). 0.8 V 미만의 구간이 0.8~1.6 V (도 10b)보다 상대적으로 빠른 속도 성능을 나타냈고, 이는 리튬 이온이 가장자리 결함 부위 및/또는 질소 작용기보다 표면에 존재하는 위상학적 결함에서 더 빠르게 화학 흡착을 통해 저장된다는 것을 확인 할 수 있다.

[0106] 한편, 도 10b 및 도 11a를 살펴보면 전류 밀도가 증가함에 따라, 가역 용량은 모든 전압 범위에서 점진적으로 감소하였는데, 그럼에도 불구하고 15 A g^{-1} 의 최고 전류 속도에서 약 180 mA h g^{-1} 의 가역용량을 나타냈으며, 초기 전류 용량 ($\sim 500 \text{ mA h g}^{-1}$)으로 80 사이클 후에 복원됨을 확인할 수 있었다.

[0107] (2-3) 나트륨이온저장 특성

[0108] 나트륨 이온 저장의 경우, 도 10c를 살펴보면, 첫 번째 가역 용량은 255 mA h g^{-1} 으로 약 80 %(200 mA h g^{-1})가 1 V 이하에서 저장되었다. 평균 전위는 리튬 이온 저장 장치보다 $\sim 0.5 \text{ V}$ 낮게 형성된 것으로 보아, 나트륨 이온이 음극에서 더 우수한 저장 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 나트륨이온 저장 프로파일은 0.1 V 미만, 0.1 V~1.2 V 및 1.2 V 이상의 세 가지 구간으로 구성되어 있다. 도 10d를 살펴보면, 첫 번째 플래토(plateau) 부분(<0.1 V)은 무질서한 육각형 탄소 평면 사이에 있는 닫힌 기공에서의 나트륨 금속 나노 클러스터링에 의한 전하 저장에 의해 나타나고, 이는 열역학 동력학을 나타내는 확산 제어 반응(diffusion-controlled reaction)으로부터 기인되는 것을 확인할 수 있었다. 두 번째의 선형적인 전하 저장 범위(0.1~1.2 V)는 표면에 존재하는 위상적인 결함 위치에서 나트륨 이온이 화학적으로 흡착하고, 의사 흑연(pseudographitic) 안으로 나트륨 이온이 삽입되기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. 아울러, 흑연 구조의 가장자리 결함 부위 및 질소 작용기에도 나트륨이온이 저장 될 수 있는데, 이는 가역용량의 대부분을 차지하는 구간으로서, 속도 성능이 두 번째 범위의 운동량에 크게 의존했다. 도 10c를 살펴보면, 세 번째 구간 (> 1.2 V)은 리튬 이온 저장과 유사하게 물리적 흡착을 통한 전하 저장에 의해 발생되었는데, 도 11b를 살펴보면, 나트륨이온 저장의 속도 성능은 리튬 이온의 경우와 동일한 전류 속도 하에 측정되었고, 우수한 속도 성능과 가역성을 보였다. 구체적으로 살펴보면, 15 A g^{-1} 의 높은 전류 속도에서 약 80 mA h g^{-1} 의 용량이 발생되었고, 다양한 전류 속도에서 80사이클 테스트 후에 0.1 A g^{-1} 에서 발현된 용량인 210 mA h g^{-1} 의 초기 용량으로 되돌아갔다.

[0109] (2-4) 수명 안정성 측정 실험

[0110] 도 11c 및 11d는 실시예 1에 따라 제조된 소재를 포함하는 리튬 이온 및 나트륨 이온 반쪽전지(half-cell)의 수명 안정성을 보여주는 그래프로서, 이는 2 및 1 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 측정되었다. 이를 살펴보면, 상기 리튬 이온 및 나트륨 이온 반쪽전지(half-cell)는 거의 100%의 쿨롱 효율(coulombic efficiency)로 1,000 사이클 이상 안정적으로 구동되었으며, 각각 300 및 125 mA h g^{-1} 의 용량을 보였다.

[0111] (2-5) EIS 실험

[0112] 도 12a 내지 12d는 실시예 1에 따라 제조된 소재를 리튬 이온 및 나트륨 이온 전지에 대한 EIS 데이터로 Li/Li^+ 또는 Na/Na^+ 대비 0.1 V 에서 리튬 이온 또는 나트륨 이온 삽입 후 1차 측정 되고, 이후 리튬 및 나트륨 이온을 모두 제거 한 후에 2차 측정하였다(도 12a: 리튬 이온 삽입 후 측정, 도 12b: 리튬 이온 제거 후 측정, 도 12c: 나트륨 이온 삽입 후 측정, 도 12d: 나트륨 이온 제거 후 측정). 아울러, 이때, 각 저항 값은 하기 표 2에 기재되었다.

표 2

나이퀴스트(Nyquist) 플롯 종류	R_f (Ω)	R_{ct} (Ω)
Li 이온 삽입 후	43.1	61.1
Li 이온 제거 후	-	87.2
Na 이온 삽입 후	787.6	63.9
Na 이온 제거 후	-	79.8

[0114] 도 12a를 살펴보면, 리튬 이온 삽입 후의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯은 전하 이동(charge transfer) 저항 (R_{ct}) 과 표면 막(SEI layer) 저항 (R_f)에 해당하는 두 개의 반원으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

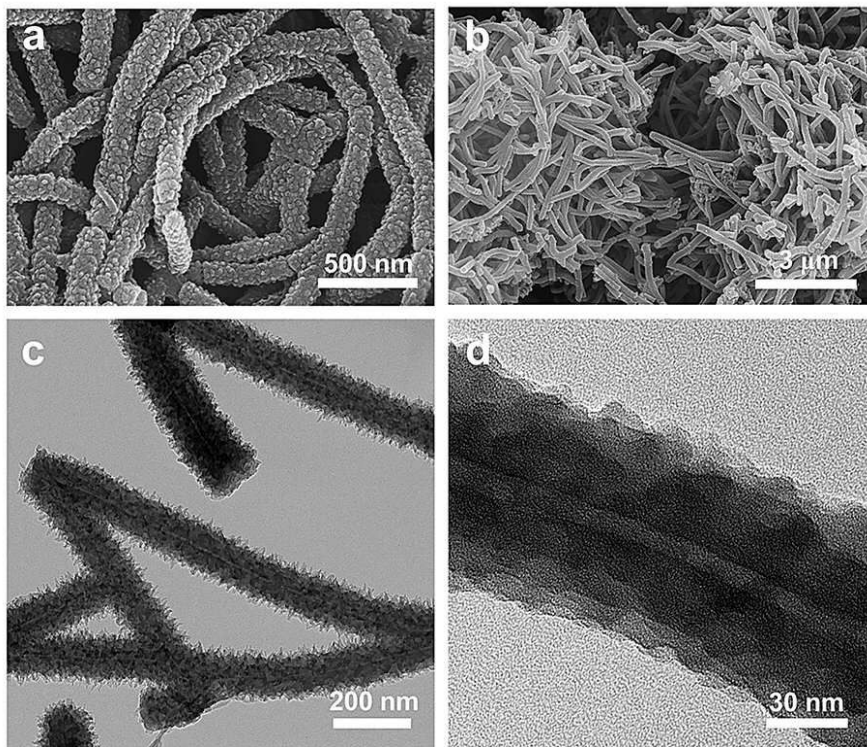
[0115] 도 12b를 살펴보면, R_f 는 일반적으로 절연성 고체 전해질 계면 층(solid electrolyte interface layer, SEI layer)의 형성 또는 전해액 분해에 의해 전극 표면에 유기 화합물의 형성에 의해 발생하고, 이와 대조적으로, 리튬 이온이 모두 제거된 후의 나이퀴스트 플롯은 전하 이동 저항 (R_{ct})에 해당하는 하나의 큰 반원으로 나타난다. 이러한 거동은 기존의 탄소 기반 음극 재료의 EIS 데이터와 유사함을 확인할 수 있었다.

[0116] 한편, 도 12c를 살펴보면, 나트륨 이온 삽입 후 나이퀴스트(Nyquist) 플롯의 경우 첫 번째 반원 (R_{ct})은 리튬 삽입 후의 반원보다 훨씬 크기 때문에 더 두꺼운 표면 필름이 형성되었음을 나타내나, R_{ct} 의 반원은 R_f 의 반원보다 상대적으로 작고 리튬 이온 삽입 후와 유사함을 확인할 수 있었다. 또한, 도 12d와 같이 나트륨 이온 추출 후 나이퀴스트(Nyquist) 플롯은 리튬 이온 추출 후 관찰 된 것과 유사한 하나의 반원을 나타냄을 확인할 수 있었다.

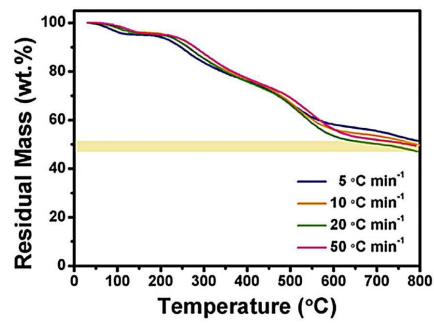
[0117] 앞에서 설명된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

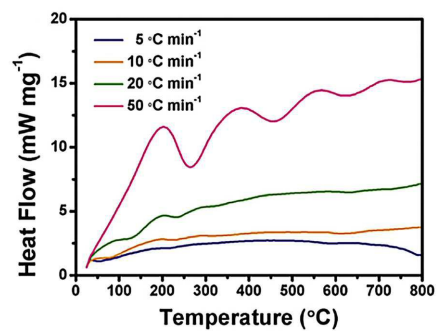
도면1



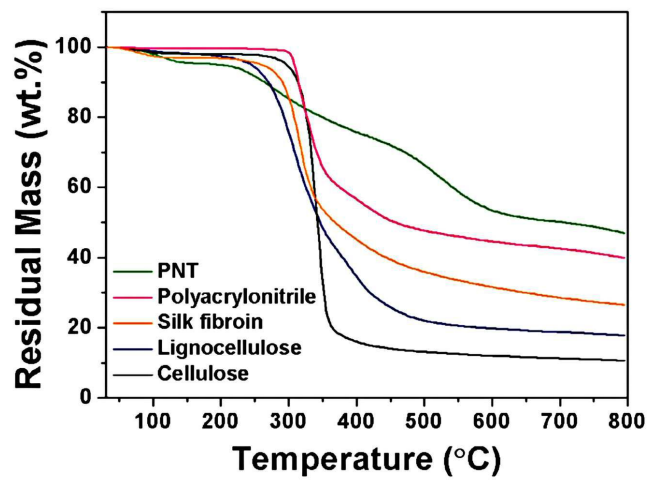
도면2a



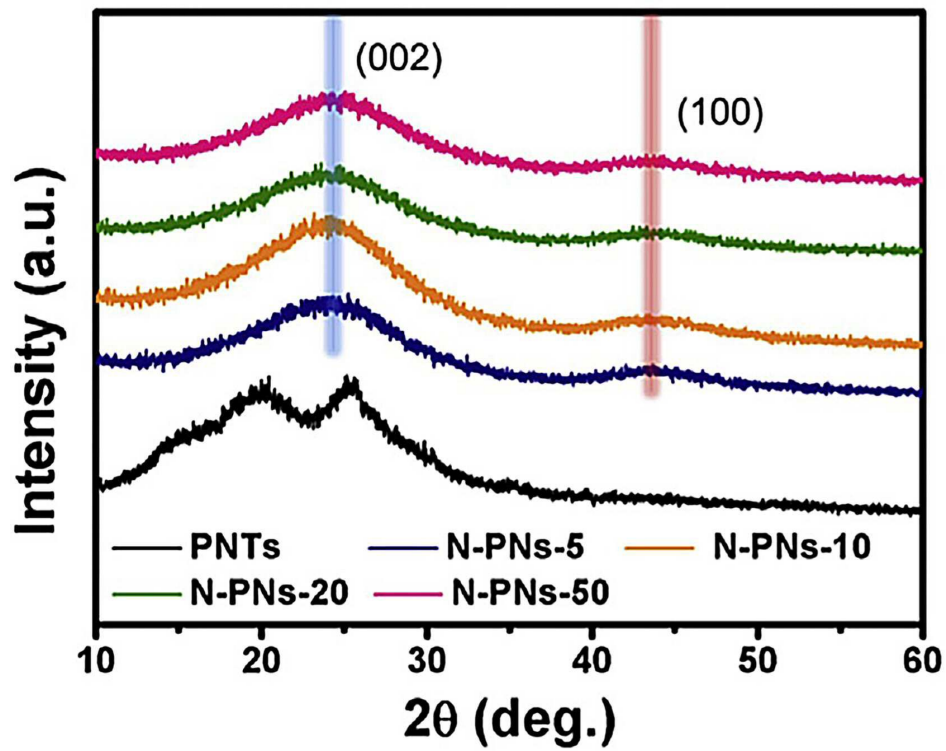
도면2b



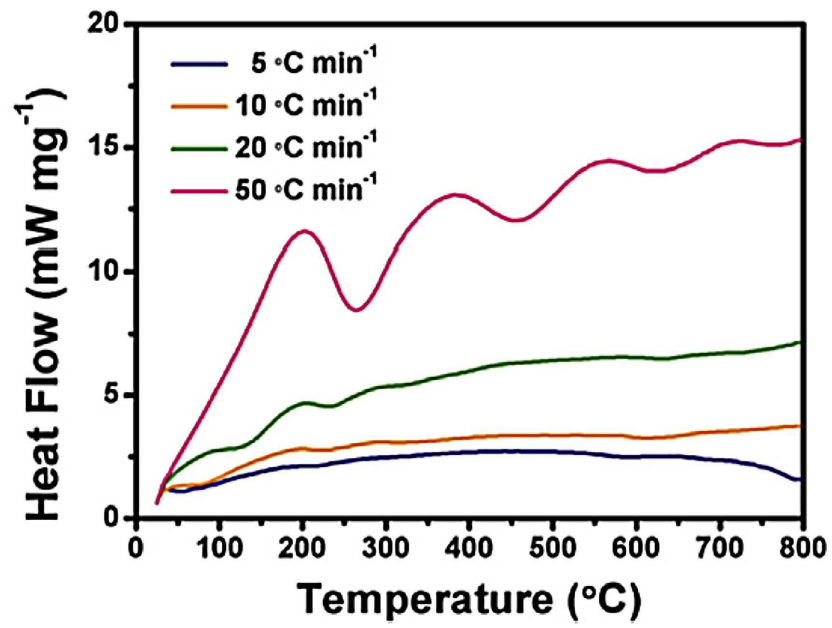
도면3



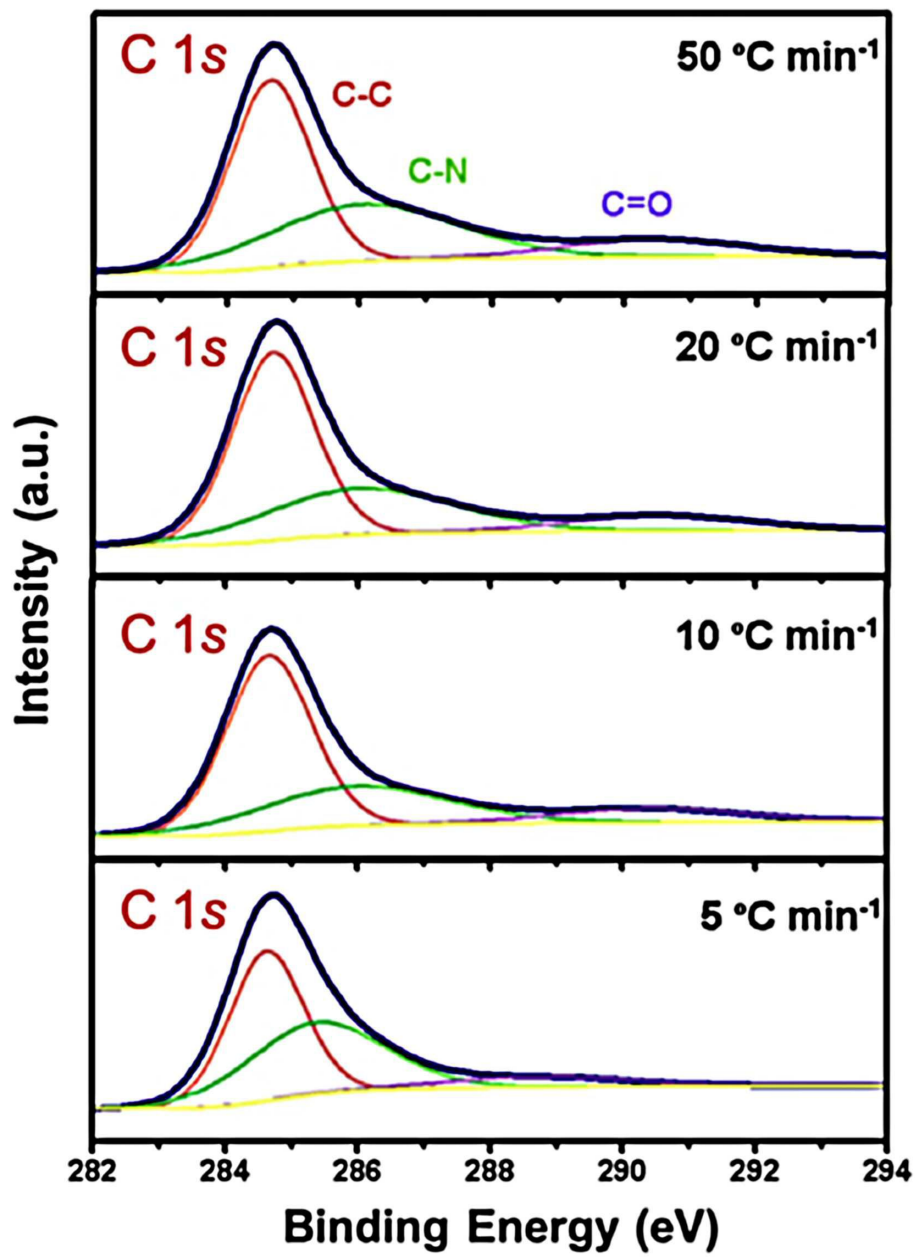
도면4a



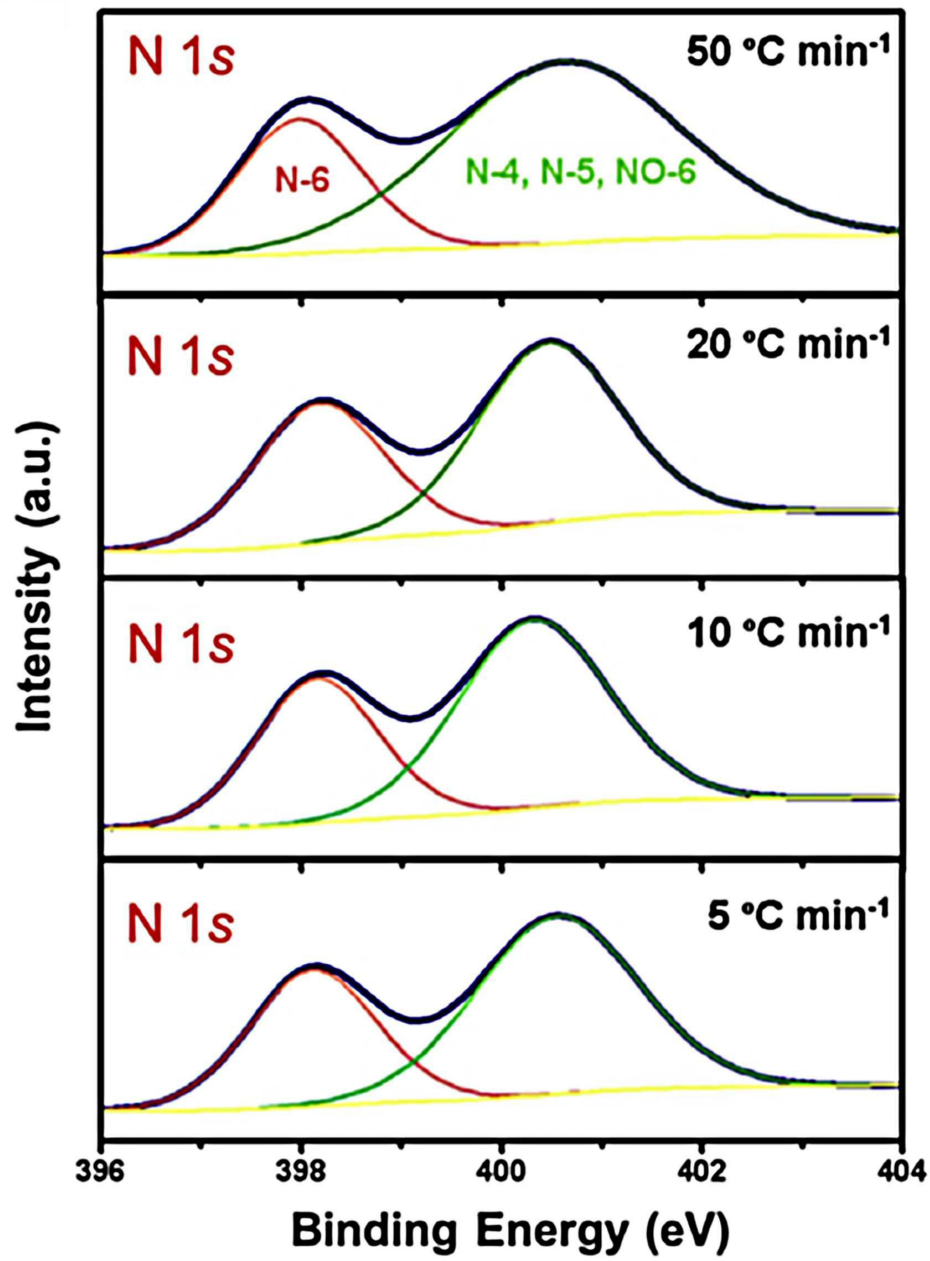
도면4b



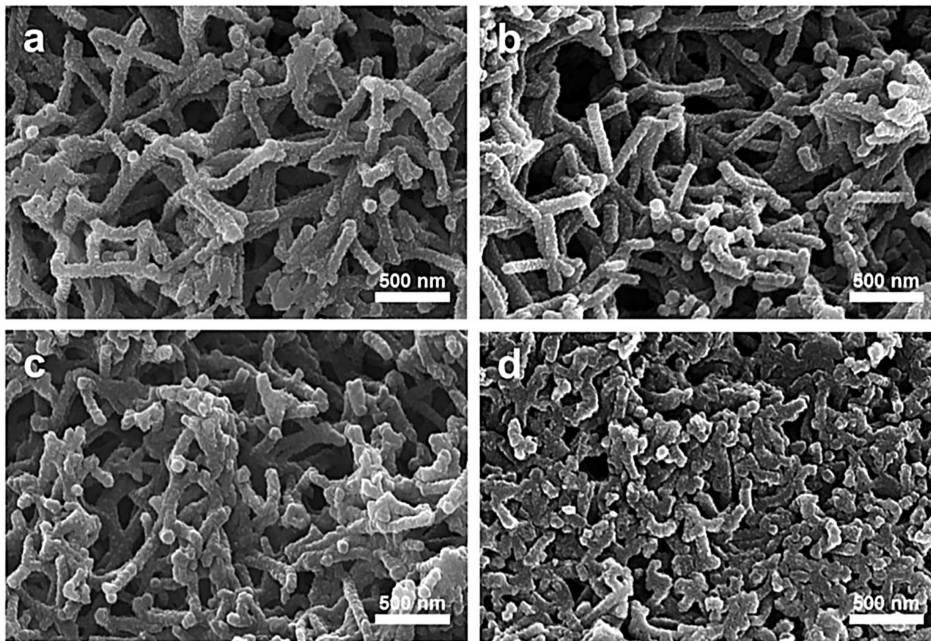
도면5a



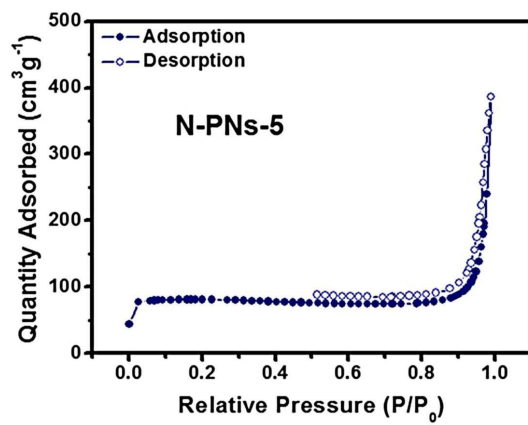
도면5b



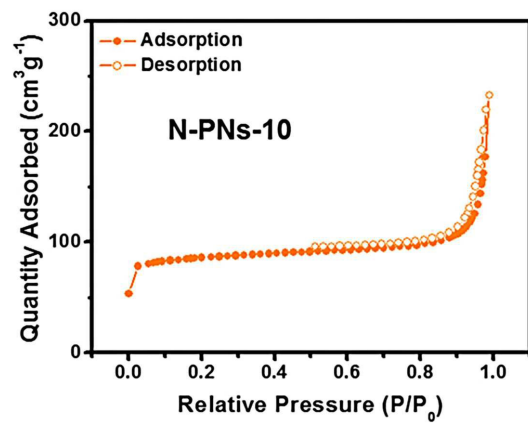
도면6



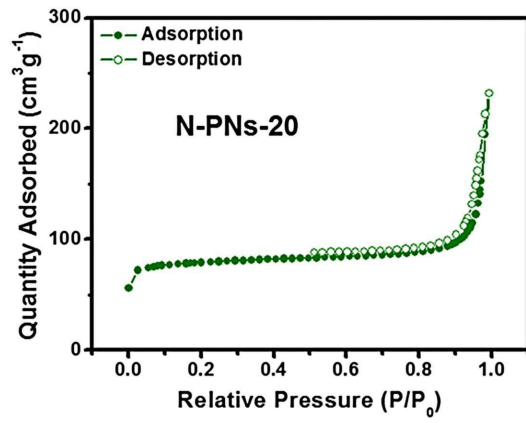
도면7a



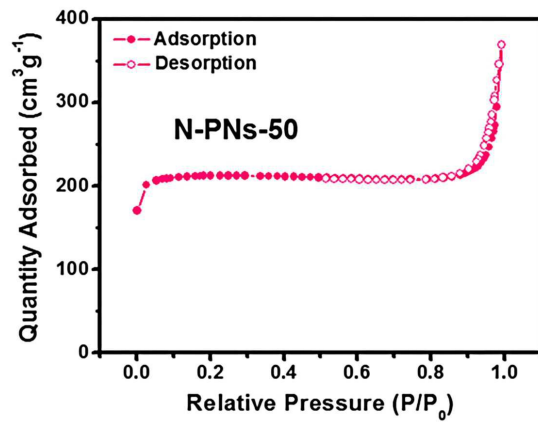
도면7b



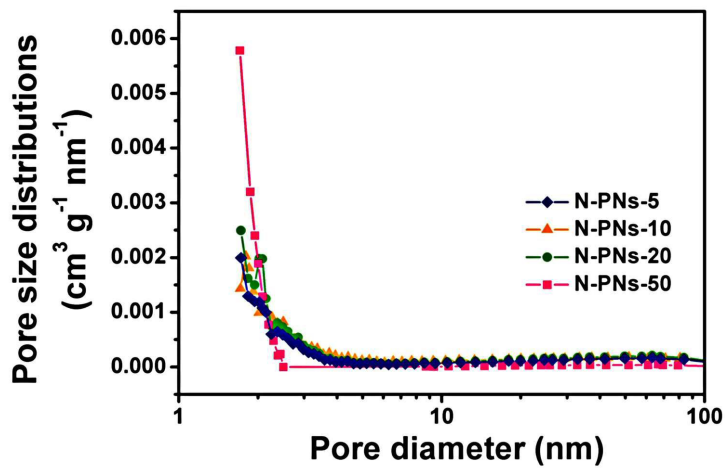
도면7c



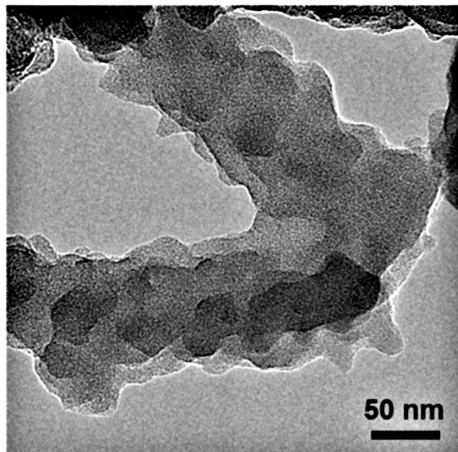
도면7d



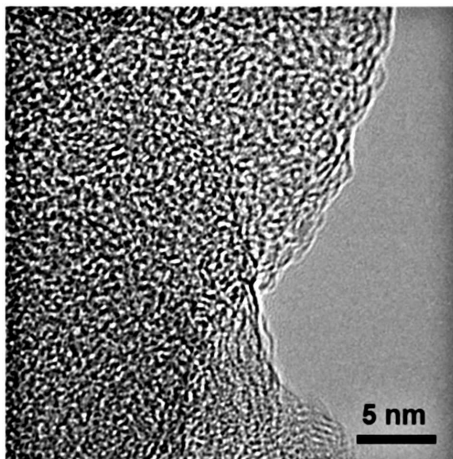
도면8



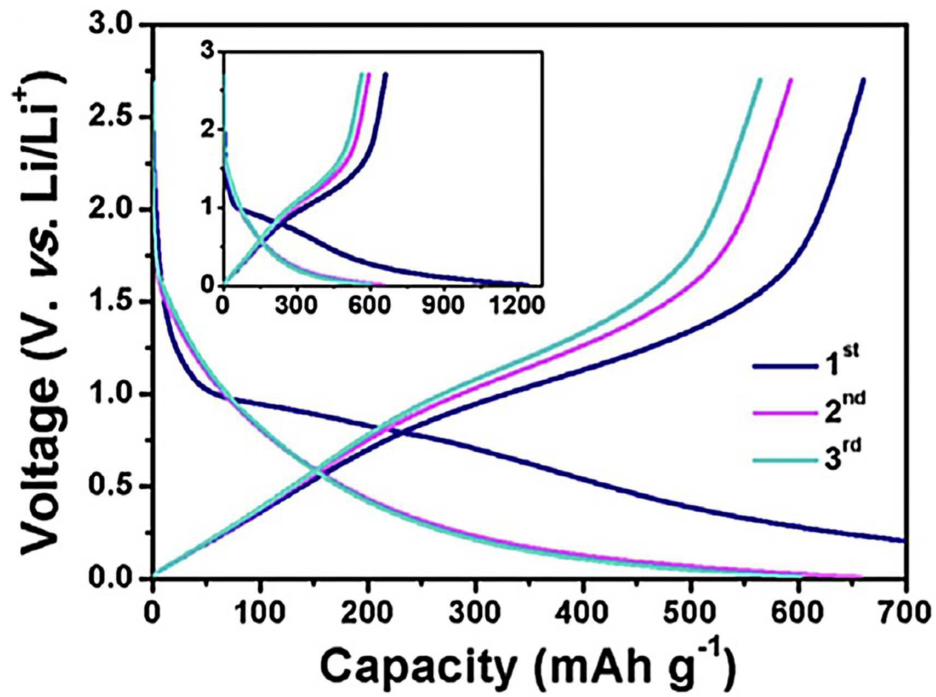
도면9a



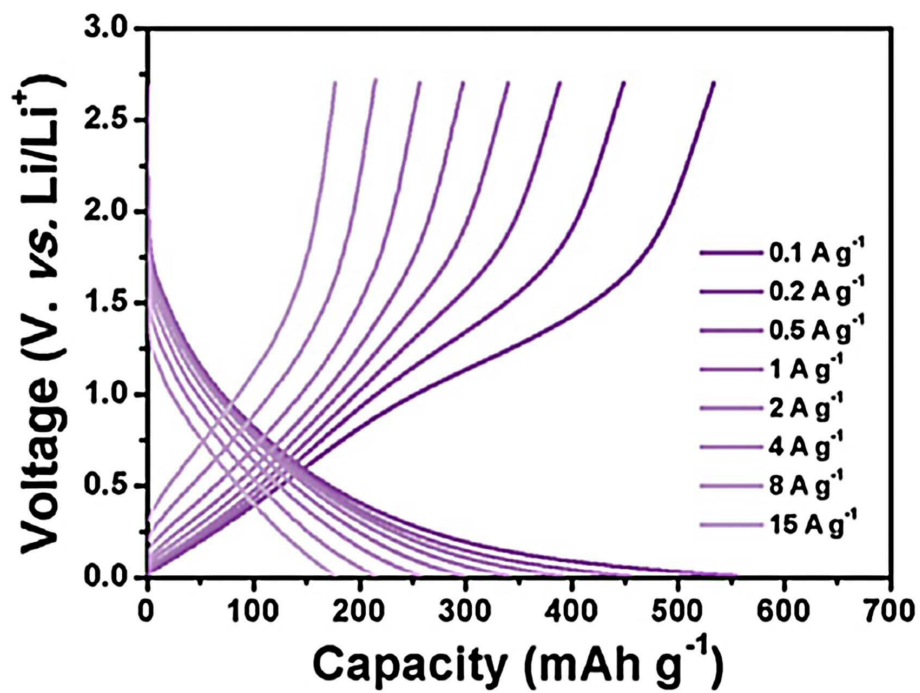
도면9b



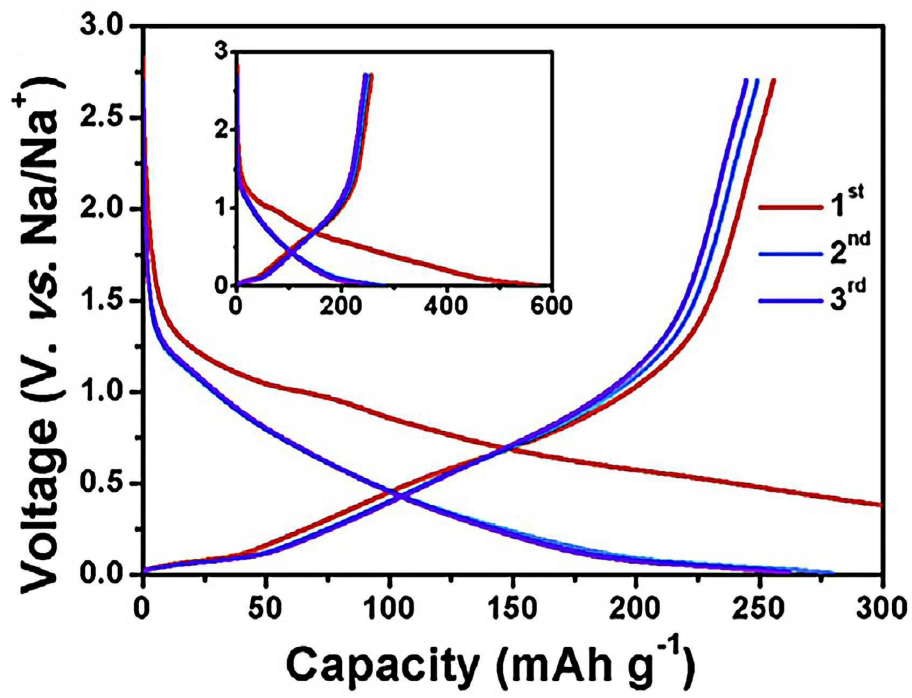
도면10a



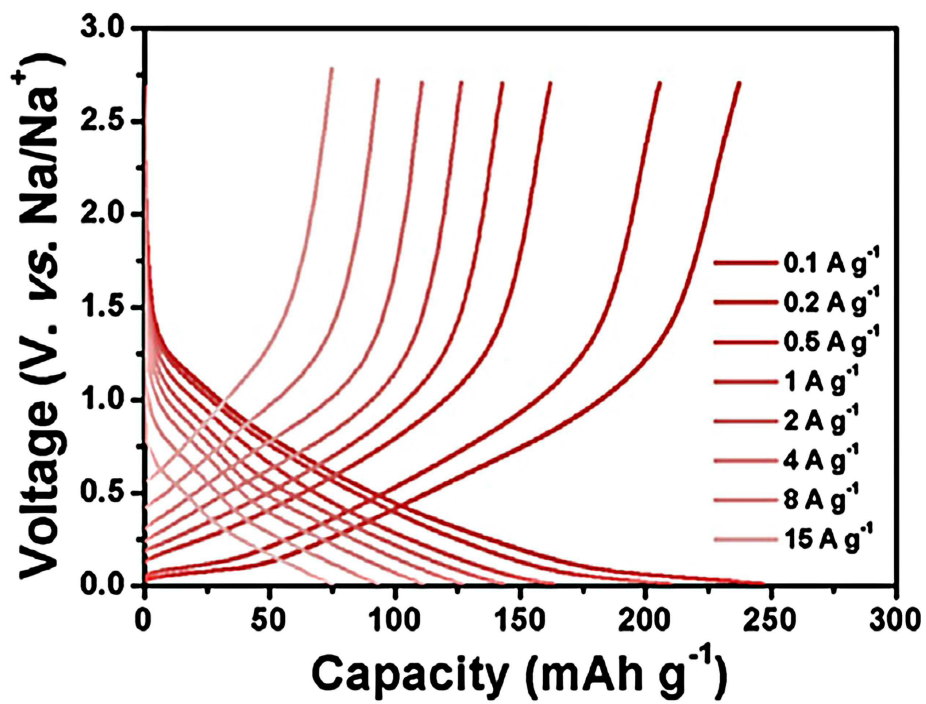
도면10b



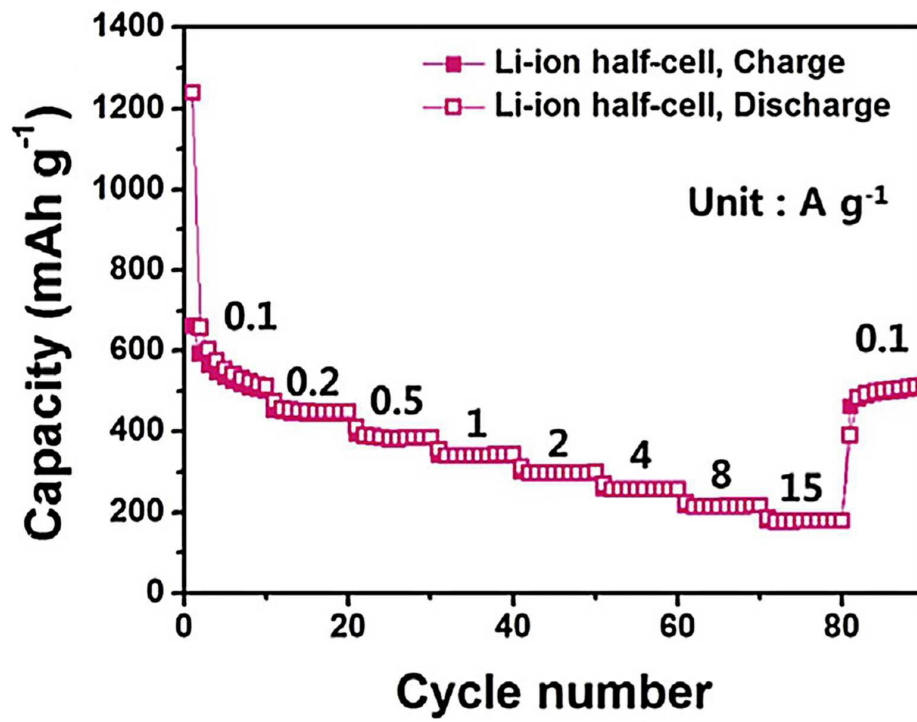
도면10c



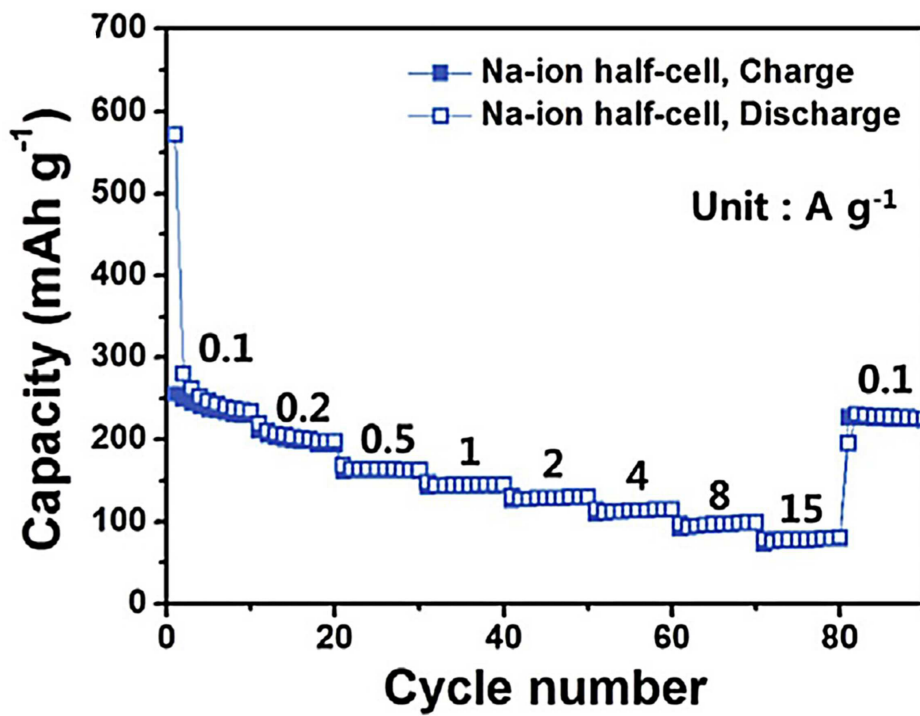
도면10d



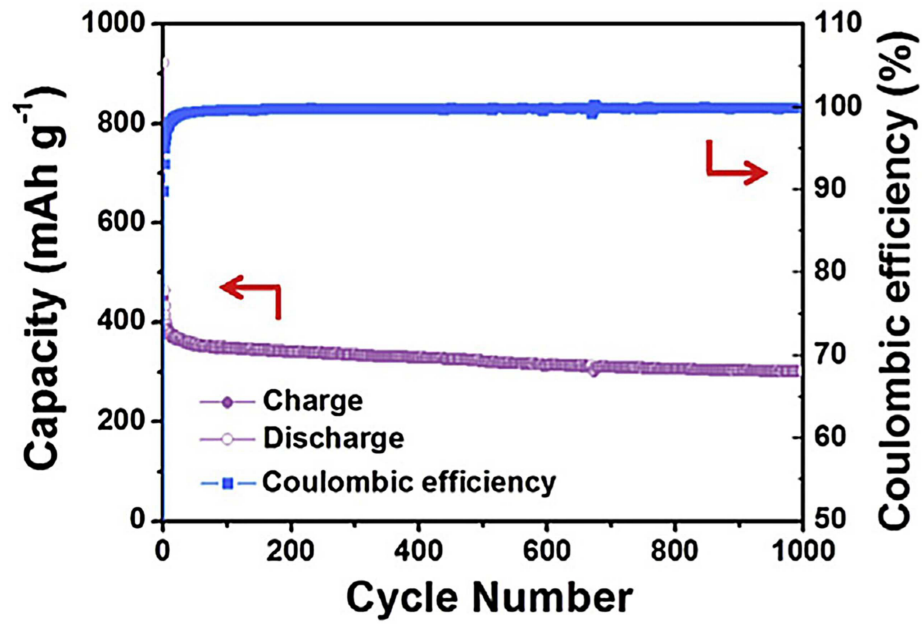
도면11a



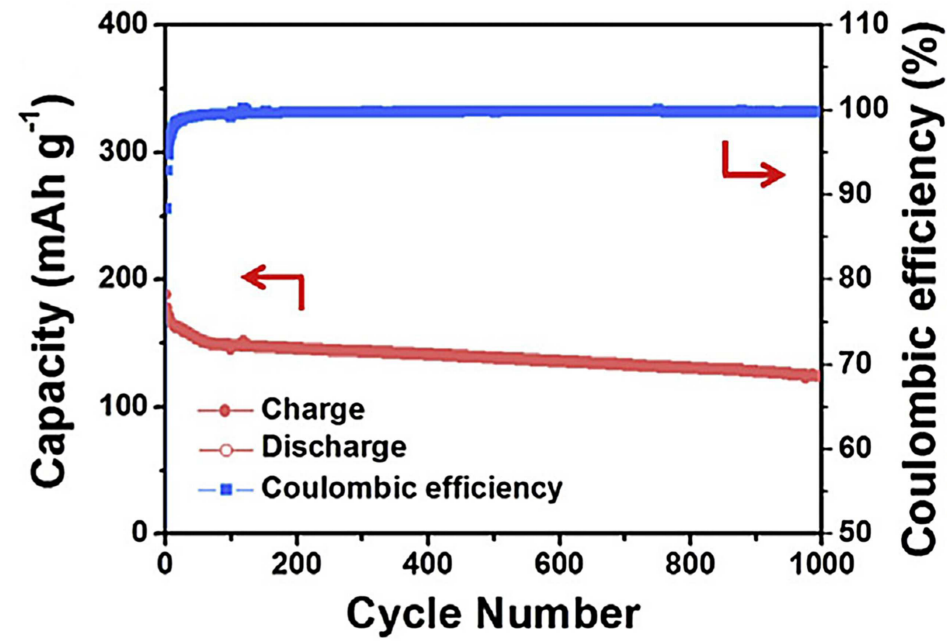
도면11b



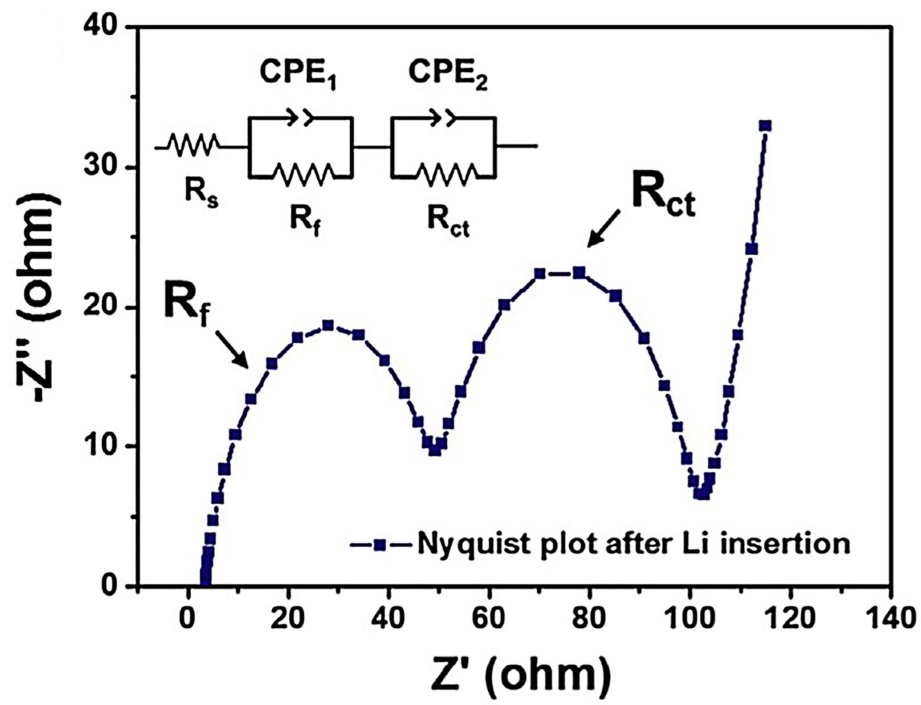
도면11c



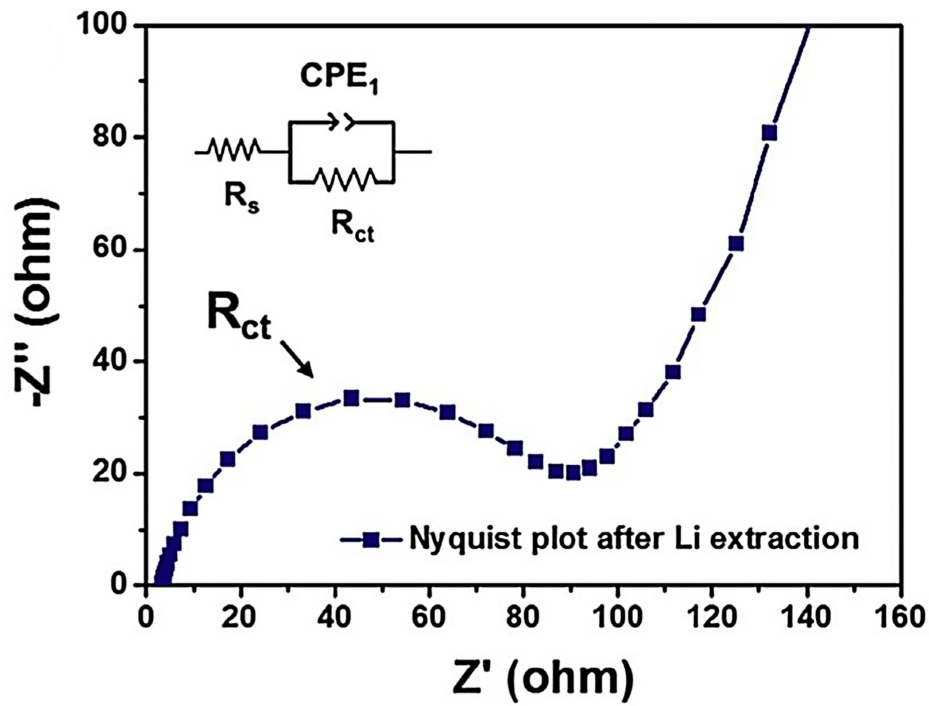
도면11d



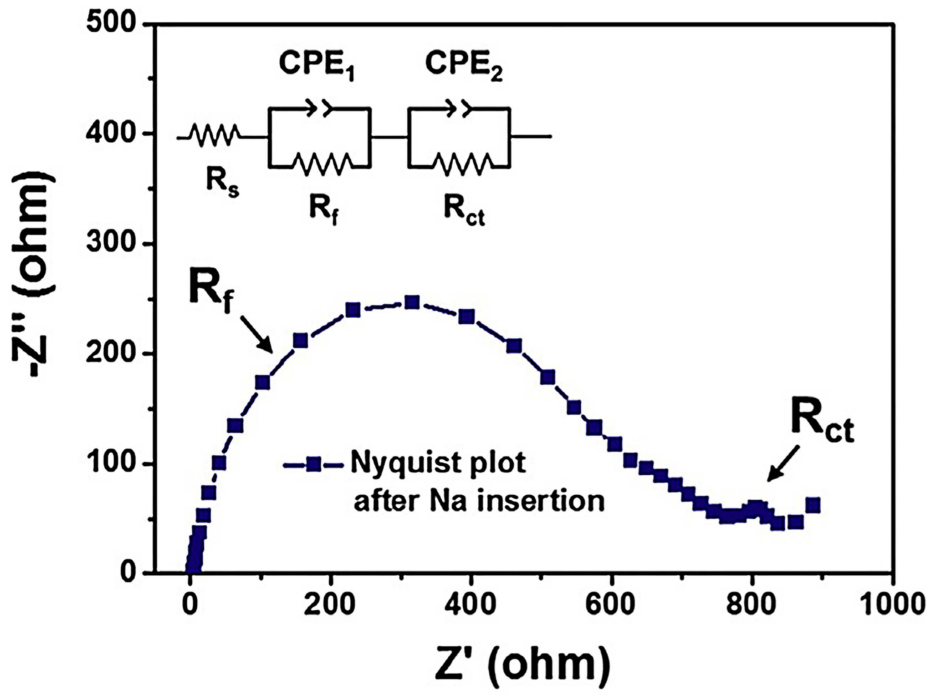
도면12a



도면12b



도면12c



도면12d

