



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0007332
(43) 공개일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 19/00 (2006.01) C01B 32/194 (2017.01)
C01B 32/198 (2017.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01B 19/007 (2013.01)
C01B 32/194 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2023-0087333
(22) 출원일자 2023년07월05일
심사청구일자 2023년07월05일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
문준하
경상남도 진주시 진주대로1175번길 15-1 (봉곡동)
최재원
경상남도 진주시 개양로 67, 105동 1401호 (가좌동, 프리미어웰가)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종선

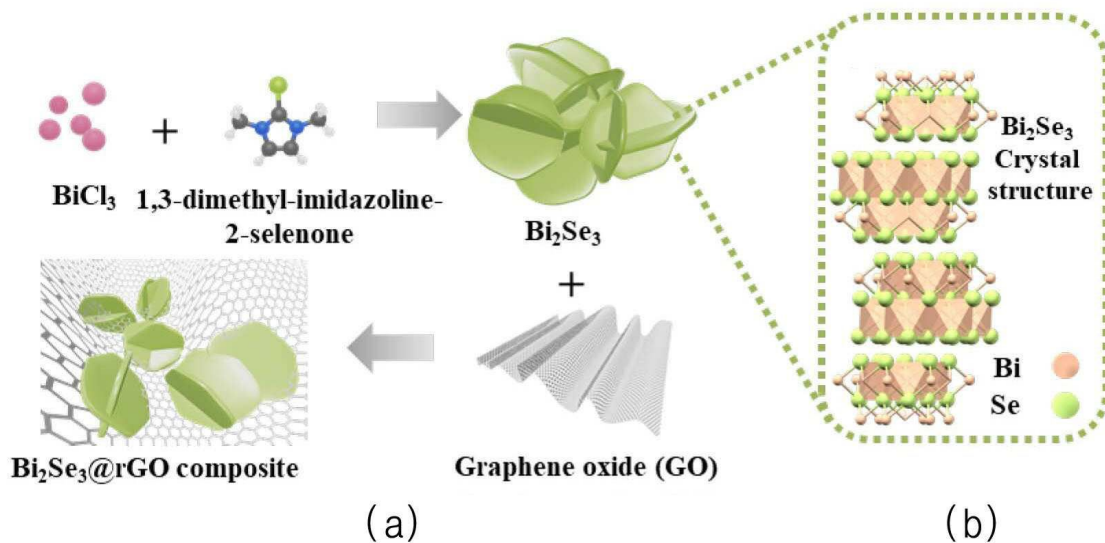
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 비스무트 셀레늄 화합물의 제조 방법과 이를 포함하는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법은 계면활성제에 비스무트 염화물을 첨가하여 반응물을 생성하는 단계, 셀레늄 전구체를 조음과 처리하여 디클로로메탄 용액에 용해시키는 단계, 상기 용해된 용액을 상기 반응물 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



에 첨가하고 열처리하는 단계, 열처리된 상기 반응물로부터 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 단계, 상기 비스무트 셀레늄 화합물에 그래핀 산화물을 투입 후 초음파 처리하여 혼합물을 생성하는 단계 및 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명은 한국연구재단에서 주관하는 "구리 코팅 흑연-금속 칼코아제나이드 복합소재 개발 및 이차전지용 고용량 고안정성 음극재활용"에 관한 연구과제 (부처명: 교육부, 과제관리전문기관명: 한국연구재단, 연구기간: 2022.08.01 ~ 2023.01.31)의 과제 결과물에 해당한다.

또한, 본 발명은 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과물에 해당한다.

(52) CPC특허분류

C01B 32/198 (2021.01)
H01M 4/364 (2025.01)
H01M 4/581 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

김건길

경기도 시흥시 장현장곡로 79, 2403동 1005호 (장현동, 시흥장현루벤시아)

(72) 발명자

성홍규

경상남도 진주시 개양로 112, 1508호 (가좌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711167777
과제번호	2021R1C1C1011436
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	산화환원 활성의 다공성 유기금속 분자네트워크-탄소복합 소재 개발 및 고용량 이차전지 전극 소재 활용
기 여 율	5/10
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2026.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425167933
과제번호	00141871
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	Tech-Bridge 활용 상용화기술개발(R&D)
연구과제명	중기공 탄소층을 구비한 이차전지용 실리콘계 고용량음극소재 개발
기 여 율	4/10
과제수행기관명	주식회사 엠엠에스코퍼레이션
연구기간	2022.04.01 ~ 2024.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117866
과제번호	2020R1F1A1072441
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	유기금속화합물 전구체를 이용한 단일 공정 금속 칼코게나이드나노 재료 형상 제어 연구
기 여 율	1/10
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

계면활성제에 비스무트 염화물을 첨가하여 반응물을 생성하는 단계;
셀레늄 전구체를 초음파 처리하여 디클로로메탄 용액에 용해시키는 단계;
상기 용해된 용액을 상기 반응물에 첨가하고 열처리하는 단계; 및
열처리된 상기 반응물로부터 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 단계;를 포함하는 비스무트 셀레늄 화합물 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 계면활성제는,
올레일아민(Oleylamine)을 포함하고,
진공 건조에 의해 잔류 수분 및 산소가 제거된 것인, 비스무트 셀레늄 화합물 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 반응물을 생성하는 단계는,
상기 계면활성제와 상기 비스무트 염화물을 미리 설정된 시간 동안 교반하여 상기 반응물을 생성하는 것인, 비스무트 셀레늄 화합물 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는,
아르곤 분위기하에서 미리 설정된 온도 및 시간으로 가열하여 상기 용해된 용액과 상기 반응물을 반응시키는 것인, 비스무트 셀레늄 화합물 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 화합물을 수득하는 단계는,
상기 반응물의 열처리로부터 생성된 분말을 헥산과 메탄올을 이용하여 세척하고, 원심분리하여 상기 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 것인, 비스무트 셀레늄 화합물 제조 방법.

청구항 6

계면활성제에 비스무트 염화물을 첨가하여 반응물을 생성하는 단계;
 셀레늄 전구체를 초음파 처리하여 디클로로메탄 용액에 용해시키는 단계;
 상기 용해된 용액을 상기 반응물에 첨가하고 열처리하는 단계;
 열처리된 상기 반응물로부터 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 단계;
 상기 비스무트 셀레늄 화합물에 그래핀 산화물을 투입 후 초음파 처리하여 혼합물을 생성하는 단계; 및
 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 단계;를 포함하는, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 혼합물을 생성하는 단계는,
 상기 그래핀 산화물이 투입된 상기 비스무트 셀레늄 화합물을 물과 에탄올에 각각 분산하여 투입하고, 혼합한 후 초음파 처리하는 것인, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
 상기 환원제를 첨가하는 단계는,
 하이드라진 수화물을 포함하는 상기 환원제를 상기 혼합물에 첨가하고, 미리 설정된 온도 및 시간으로 가열하는 것인, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
 상기 환원제가 첨가된 상기 혼합물을 에탄올로 세척하고 원심분리를 통해 진공 건조하여 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체를 수득하는 단계를 더 포함하는 것인, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비스무트 셀레늄 화합물의 제조 방법과 이를 포함하는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리가 개발된 이후, 높은 비용량과 에너지 밀도 및 우수한 안정성으로 인해 리튬 이온 배터리에 대한 수요는 점차 증가하고 있다. 그러나 상용으로 사용되는 음극재인 흑연은 낮은 이론 용량(372mAhg^{-1})과 에너지 밀도 및 출력 밀도 등의 한계가 있다.

[0003] 한편, 비스무트 셀레늄은 높은 이론 용량과 이온 전도도를 가짐으로써 음극 재료로서 주목되는 재료 중 하나이다. 비스무트 셀레늄은 높은 비용량을 나타내나, 사이클시 부피 팽창 및 사이클 안정성이 떨어지는 문제점이 존

재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2213811호 (2021년02월02일 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 이중 환원된 그래핀 산화물과 비스무트 셀레늄을 합성하여 높은 비용량과 사이클 안정성을 갖는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄 화합물의 제조방법은 계면활성제에 비스무트 염화물을 첨가하여 반응물을 생성하는 단계, 셀레늄 전구체를 초음파 처리하여 디클로로메탄 용액에 용해시키는 단계, 상기 용해된 용액을 상기 반응물에 첨가하고 열처리하는 단계 및 열처리된 상기 반응물로부터 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0007] 또한, 상기 계면활성제는, 올레일아민(Oleylamine)을 포함하고, 진공 건조에 의해 잔류 수분 및 산소가 제거될 수 있다.

[0008] 또한, 상기 반응물을 생성하는 단계는, 상기 계면활성제와 상기 비스무트 염화물을 미리 설정된 시간 동안 교반하여 상기 반응물을 생성할 수 있다.

[0009] 또한, 상기 열처리하는 단계는, 아르곤 분위기하에서 미리 설정된 온도 및 시간으로 가열하여 상기 용해된 용액과 상기 반응물을 반응시킬 수 있다.

[0010] 또한, 상기 화합물을 수득하는 단계는, 상기 반응물의 열처리로부터 생성된 분말을 헥산과 메탄올을 이용하여 세척하고, 원심분리하여 상기 비스무트 셀레늄 화합물을 수득할 수 있다.

[0011] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법은 계면활성제에 비스무트 염화물을 첨가하여 반응물을 생성하는 단계, 셀레늄 전구체를 초음파 처리하여 디클로로메탄 용액에 용해시키는 단계, 상기 용해된 용액을 상기 반응물에 첨가하고 열처리하는 단계, 열처리된 상기 반응물로부터 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 단계, 상기 비스무트 셀레늄 화합물에 그래핀 산화물을 투입 후 초음파 처리하여 혼합물을 생성하는 단계 및 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 혼합물을 생성하는 단계는, 상기 그래핀 산화물이 투입된 상기 비스무트 셀레늄 화합물을 물과 에탄올에 각각 분산하여 투입하고, 혼합한 후 초음파 처리할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 환원제를 첨가하는 단계는, 하이드라진 수화물을 포함하는 상기 환원제를 상기 혼합물에 첨가하고, 미리 설정된 온도 및 시간으로 가열할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 환원제가 첨가된 상기 혼합물을 에탄올로 세척하고 원심분리를 한 후 진공 건조하여 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체를 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 상기한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 중 환원된 그래핀 산화물과 비스무트 셀레늄을 합성하여 높은 비용량과 사이클 안정성을 갖는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 과정을 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄 화합물의 제조 방법의 흐름을 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법의 흐름을 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 계면활성제 농도별 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체 합성 결과를 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 XRD 패턴과 라만 스펙트럼 및 XPS 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 순환 전압전류법 곡선을 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 정전류 충전/방전 곡선 및 사이클 용량 그래프를 도시한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 속도 효율 및 사이클 성능을 도시한 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 나노소재 비율별 방전 용량을 도시한 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 CV 곡선 및 용량성 기여율을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명의 목적 및 효과, 그리고 그것들을 달성하기 위한 기술적 구성들은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 본 발명을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0018] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다.
- [0020] 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있다. 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0021] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 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 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0023] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시 예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설

명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 과정을 도시한 도면이다.
- [0025] 도 1의 (a)는 비스무트 셀레늄 화합물과 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체에 제조 공정을 개략적으로 나타내고, 도 1의 (b)는 비스무트 셀레늄 화합물의 결정구조를 나타낸다. 비스무트 셀레늄(Bi_2Se_3)은 높은 이론 용량과 높은 전도도로 인해 리튬이온 배터리의 음극 재료로서 각광받는 소재 중 하나이다. 비스무트 셀레늄은 높은 비용량을 나타내지만, 사이클시 부피 팽창 및 사이클 안정성이 다소 부족한 부분이 있다. 이에, 표면적이 크고, 높은 이온 전도도 및 유연성을 갖는 그래핀 산화물과의 합성을 통해 높은 비용량을 가지면서도 사이클 안정성을 확보할 수 있는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체를 제안한다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 계면활성제와 비스무트 염화물로부터 생성된 비스무트 셀레늄 화합물 및 흑연 분말과 황산계 용액으로부터 생성된 그래핀 산화물을 포함할 수 있다. 먼저 비스무트 셀레늄 화합물의 제조에 대해 설명하고, 그래핀 산화물의 제조 및 비스무트 셀레늄 화합물과의 합성에 대해 살펴본다.
- [0027] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄 화합물의 제조 방법의 흐름을 도시한 도면이다.
- [0028] 도 2를 참조하면, 비스무트 셀레늄 화합물의 제조 방법은 계면활성제에 비스무트 염화물을 첨가하여 반응물을 생성하는 단계, 셀레늄 전구체를 초음파 처리하여 디클로로메탄 용액에 용해시키는 단계, 상기 용해된 용액을 상기 반응물에 첨가하고 열처리하는 단계 및 열처리된 상기 반응물로부터 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 반응물을 생성하는 단계에서 상기 계면활성제는 올레일아민(Oleylamine)을 포함할 수 있다. 반응물을 생성하는 단계는 계면활성제(올레일아민)와 비스무트 염화물을 미리 설정된 시간 동안 교반하여 반응물을 생성할 수 있다. 구체적으로, 올레일아민 5ml를 50ml의 2구 슈링크 플라스크에 넣고 160℃에서 진공 건조하여 잔류 수분과 산소와 같은 불순물을 제거할 수 있다. 건조된 올레일아민에 비스무트 염화물을 첨가하고, 미리 설정된 시간(예시적으로 2시간) 동안 교반하여 반응물을 생성할 수 있다. 이때, 비스무트 염화물은 100mg일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 용해시키는 단계에서, 셀레늄 전구체를 합성하고, 용매인 디클로로메탄 용액에 녹여 상기 반응물에 첨가할 수 있다. 구체적으로, 셀레늄 전구체는 10 내지 100mg의 1,3-디메틸-이미다졸린-2-셀레논(1,3-dimethylimidazoline-2-selenone)을 포함할 수 있고, 디클로로메탄 용액은 1 내지 5ml 마련될 수 있다. 디클로로메탄 용액에 투입된 셀레늄 전구체에 초음파 처리하여 셀레늄 전구체를 용해시킬 수 있다.
- [0031] 열처리하는 단계는, 상기 용해된 용액을 반응물에 첨가하고, 아르곤 분위기하에서 미리 설정된 온도 및 시간으로 가열하여 용해된 용액과 반응물을 반응시킬 수 있다. 예시적으로, 130℃ 내지 200℃에서 1시간 내지 2시간 동안 가열하는 열처리를 수행할 수 있다.
- [0032] 화합물을 수득하는 단계는, 반응물의 열처리로부터 생성된 분말을 헥산과 메탄올을 이용하여 세척하고, 원심분리하여 비스무트 셀레늄 화합물을 수득할 수 있다. 구체적으로, 열처리에 의해 반응 완료되어 생성된 분말을 상온에서 냉각하고, 헥산과 메탄올을 이용하여 세척할 수 있다. 또한, 세척 후 원심분리하고 실온 진공에서 건조시켜 비스무트 셀레늄 화합물을 수득할 수 있다.
- [0033] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법의 흐름을 도시한 도면이다.
- [0034] 도 3을 참조하면, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 제조 방법은 계면활성제에 비스무트 염화물을 첨가하여 반응물을 생성하는 단계, 셀레늄 전구체를 초음파 처리하여 디클로로메탄 용액에 용해시키는 단계, 상기 용해된 용액을 상기 반응물에 첨가하고 열처리하는 단계 및 열처리된 상기 반응물로부터 비스무트 셀레늄 화합물을 수득하는 단계, 상기 비스무트 셀레늄 화합물에 그래핀 산화물을 투입 후 초음파 처리하여 혼합물을 생성하는 단계 및 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 반응물을 생성하는 단계 내지 화합물을 수득하는 단계를 통해 앞선 도 2를 통해 설명된 비스무트 셀레늄 화합물이 수득될 수 있으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0036] 비스무트 셀레늄 화합물과 합성되는 그래핀 산화물에 대해 살펴보면, H_2SO_4 acid (10 mL), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2 g) 및 P_2O_5

(5 g) 용액에 흑연 분말을 투여하고 5시간 동안 교반할 수 있다. 이후 상온에서 냉각하고, 500ml의 탈이온수에 투여하여 6시간 이상 반응시킬 수 있다. 반응물을 순수(DI water)에 진공 여과하고, 상온에서 진공 건조시킨 후, 아이스 베스에서 냉각하면서 100ml 황산 용액에 첨가하여 슬러리가 생성되도록 한다. 생성된 슬러리를 10g의 KMnO_4 에 투여하고 아이스 베스에서 1시간 동안 교반한다. 이후 24시간 이상 상온에 유지시킨 후 30%의 과산화수소 20ml와 순수 500ml와 혼합한다. 혼합 용액을 필터링하여 생성된 침전물을 10wt%의 수용액 1L로 세척하고 순수 1L로 세척하여 그래핀 산화물을 수득할 수 있다.

[0037] 혼합물을 생성하는 단계는 그래핀 산화물이 투입된 비스무트 셀레늄 화합물을 물과 에탄올에 각각 분산하여 투입하고, 혼합한 후 초음파 처리할 수 있다. 구체적으로, 비스무트 셀레늄 화합물을 에탄올 5ml에 분산하고, 그래핀 산화물을 순수 5ml와 에탄올 15ml에 각각 분산한 후 각 용액을 혼합하여 초음파 처리를 통해 분산시키고 다시 혼합하여 1시간 동안 초음파 처리하여 혼합물을 생성할 수 있다.

[0038] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 계면활성제 농도별 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체 합성 결과를 도시한 도면이다. 도 4를 참조하면, 도 4의 (a)는 올레일아민 15ml에 분산되어 합성된 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체이고, (b)는 올레일아민 10ml, (c)는 5ml, (d)는 3ml인 경우를 나타낸다. 도 4의 (c)에 도시된 바와 같이, 계면활성제(올레일아민)이 5ml인 경우에서 가장 균일한 형태로 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체가 합성되는 것을 확인할 수 있다.

[0039] 환원제를 첨가하는 단계는 하이드라진 수화물을 포함하는 환원제를 상기 혼합물에 첨가하고, 미리 설정된 온도 및 시간으로 가열할 수 있다. 여기서 하이드라진 수화물은 2ml 첨가될 수 있다. 또한 상기 온도는 50℃ 내지 100℃이고, 상기 시간은 2시간 내지 5시간일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 열처리 이후, 환원제가 첨가된 상기 혼합물을 에탄올로 세척하고 원심분리를 통해 진공 건조하여 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체를 수득하는 단계가 이루어질 수 있다. 구체적으로, 열처리 후, 상등액을 제거하고, 에탄올로 혼합물을 다회 세척한 후 원심분리 할 수 있다. 이후, 30℃에서 1시간 동안 진공 건조하여 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체를 수득할 수 있다.

[0041] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0043] {실시예 및 평가}

[0044] 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체를 활용한 전극을 제조하여 그 성능 및 효과를 검증한다. 먼저, 전극의 제조는 구리 호일(Cu foil) 집전체 상에 80wt%의 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체와 10wt%의 전도성 탄소(Super P) 및 10wt%의 바인더(Polyvinylidene fluoride, PVDF)를 사용하여 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체 전극을 제조할 수 있다. 구체적으로, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체, 전도성 탄소 및 바인더를 분쇄한 슬러리를 구리 호일에 15mm로 균일하게 로딩한다. 이후, 구리 호일을 80℃ 오븐에 3시간 동안 투입하여 슬러리를 건조시킨다.

[0045] 그 후, 전해액으로 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(EC/DEC)에 1M의 육불화인산리튬(LiPF_6)을 첨가하여 리튬 이온 전지의 전기화학 테스트를 위한 셀을 구성하였다. 구체적으로, 구리 호일에 로딩된 물질을 물질을 10 δ 의 크기로 펀치를 뚫어, 무게를 잔후 글러브박스에서 조립한다. 이때, 산소와 물에 취약한 리튬에 대해, 보호하기 위해 글러브박스에서 조립한다. 코인셀은 바텀, 전극, 분리막, 전해액, 리튬, 스페이스, 스프링, 캡 순으로 조립한다. 이에 따른 전해액은 1M LiPF_6 EC:DEC (1:1)이다.

[0046] 테스트는 전위차계(Zive SP1, Wonatech)를 이용하여 상온 및 0.01 V 내지 3.0 V 전압 범위에서 사이클릭 볼타메트리(CV), 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 등의 전기화학적 조사를 수행하였다. 사이클릭 테스트는 배터리 시스템(Wonatech)을 사용하여 수행하였다.

[0047] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 도

시한 도면이다.

- [0048] 도 5의 (a)는 비스무트 셀레늄 화합물의 FE(Field Emission)-SEM 이미지이고, 도 5의 (b)는 비스무트 셀레늄 화합물의 투과전자현미경(TEM)이미지이다. 도 5의 (c)는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 SEM 이미지이고, 도 5의 (d)는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 TEM 이미지이다.
- [0049] 도 5의 (a) 및 (b)를 참조하면, 비스무트 셀레늄 화합물은 200nm 이상의 크기를 갖는 플레이크 형태의 나노 입자로 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 도 5의 (c) 및 (d)를 참조하면, 그래핀 복합체 상에 비스무트 셀레늄 화합물이 복합화 되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0050] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 XRD 패턴과 라만 스펙트럼 및 XPS 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- [0051] 도 6의 (a)는 비스무트 셀레늄 화합물과 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 XDR 패턴을 나타내고, 도 6의 (b) 및 (c)는 비스무트 셀레늄 화합물과 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 도 6의 (d), (e) 및 (f)는 비스무트 셀레늄 화합물과 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.
- [0052] 도 6의 (a)를 참조하면, 비스무트 셀레늄 화합물과 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 XRD 패턴을 측정 한 결과 동일한 패턴(피크)을 나타냄을 확인할 수 있다. 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 22° 내지 28° 범위에서 흑연 피크를 보이고 있다. 도 6의 (b) 및 (c)의 라만 스펙트럼을 참조하면, 비스무트 셀레늄 화합물의 2개의 특징적인 피크가 130 cm^{-1} 및 174 cm^{-1} 에서 관측되었으며, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체도 130 cm^{-1} 및 174 cm^{-1} 에서 피크가 관측되었다. 1323 cm^{-1} 및 174 cm^{-1} 에서 측정된 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 피크는 D 및 G 밴드에 해당한다. 결과적으로, 각각의 범위대가 비스무트 금속에 대해 100~500에서 측정 한 결과와 탄소에 대해 1000~2000 측정 한 결과로서 일치하는 것을 확인할 수 있다.
- [0053] 도 6의 (d), (e) 및 (f)를 참조하면, XPS 스펙트럼의 결과로부터 각각의 결합에너지가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 도 6의 (d)에서 284.5 eV, 285.8 eV 및 287.6 eV에 위치한 C 1s의 결합 에너지에서 세 개의 피크는 각각 C-C, C-O 및 C=O와 같은 결합 그룹에 기인할 수 있다. 도 6의 (e)를 참조하면, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 Bi 4f XPS 스펙트럼은 159.1 eV와 164.5 eV에서 두 개의 피크를 나타내며, 각각 Bi 4f_{7/2} 및 Bi 4f_{5/2}에 할당될 수 있다. 도 6의 (f)에 개시된 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 Se 3d XPS 스펙트럼을 참조하면, 53.36 eV 및 54.16 eV에서의 결합 에너지는 각각 Se 3d_{5/2} 및 Se 3d_{3/2}에 할당될 수 있다. 특히, 58.46eV의 피크는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 표면이 산화되어 공기 중에서 Bi-O 결합을 형성했음을 나타낸다.
- [0054] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 순환 전압전류법 곡선을 도시한 도면이다.
- [0055] 도 7의 (a) 및 (b)는 0.01 V 내지 3.0 V 대 Li/Li⁺에서 0.1 mVs⁻¹의 전압에서 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 순환 전압전류법 곡선(a)과 비스무트 셀레늄 화합물의 순환 전압전류법 곡선(b)을 나타낸다. 도 7의 (b)의 1.53 V에서의 환원 피크는 전환 반응을 통해 비스무트 셀레늄 화합물이 금속성 Bi 및 Li₂Se로 환원되었음을 나타낸다. 도 7의 (a)의 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체에서도 1.53 V의 피크가 도 7(b)의 비스무트 셀레늄 화합물과 동일하게 관찰되었다. 또한, 도 7(b)에서 0.75 V의 피크는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체에서도 동일하게 나타나 리튬이 비스무트와 반응하여 LiBi와 서로 다른 상을 합금하는 것을 알 수 있다. 이는 전위가 0.56V에 도달하면, 형성된 Li₃Bi 상으로부터의 합금 반응에 의한 것일 수 있다.
- [0056] 도 7의 (a)를 참조하면, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 Li₃Bi 상합금 반응이 0.66 V에서 나타났다. 비스무트 셀레늄 화합물 및 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체에 대해 ~0.95V에서 관찰된 단단한 산화는 Li₃Bi의 양극 스위프 탈합금 반응과 관련이 있음을 확인할 수 있다. 1.83 V와 2.2 V에서의 피크는 Bi와 Li₂Se를 형성하여 비스무트 셀레늄(Bi₂Se₃)을 형성하는 전환 반응을 나타내며, 이는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체에서도 관찰됨을 확인할 수 있다. 결과적으로 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체와 비스무트 셀레늄 화합물의 피크의 수가 비슷하게 나타나면서 산화 환원 반응이 가역적으로 나타나는 것으로 보아, 리튬이온과의 반응성이 준수할 것으로 예상할 수 있다.

- [0057] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 정전류 충전/방전 곡선 및 사이클 용량 그래프를 도시한 도면이다.
- [0058] 도 8의 (a)는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 정전류 충전/방전 곡선이고, (b)는 비스무트 셀레늄 화합물의 정전류 충전/방전 곡선을 나타낸다. 도 8의 (c)는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 전기화학 임피던스 분광기(EIS) 사이클 성능을 도시한 도면이다.
- [0059] 도 8을 참조하면, X축값이 감소하지 않는 것으로 보아 용량이 계속해서 유지됨을 확인할 수 있다. 구체적으로, 비스무트 셀레늄 화합물의 충전곡선에서 0.95 V에 위치한 평탄준위는 도 8의 (b)와 같이 CV곡선의 0.95 V에서의 두드러진 산화피크에 해당하며, 다른 평탄준위는 1.83 V와 2.2 V에서의 산화피크에 해당한다. 도 8의 (b)를 참조하면, 비스무트 셀레늄 화합물은 초기 사이클, 1사이클, 2사이클, 5사이클, 10사이클에서 각각 697 mAhg^{-1} , 608 mAhg^{-1} , 532 mAhg^{-1} , 330 mAhg^{-1} , 129 mAhg^{-1} 의 값으로 비용량의 시간에 따라 감소하는 것을 보였다.
- [0060] 도 8의 (a)를 참조하면, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 0.92 V에서의 충전곡선 평탄준위가 CV곡선의 0.92 V에서의 주 산화피크와 일치한다. 다른 충전 곡선 평탄준위는 CV 곡선의 2개의 산화 피크에 해당한다. 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 초기 사이클, 1사이클, 2사이클, 5사이클, 10사이클에서 각각 1067 mAhg^{-1} , 697 mAhg^{-1} , 628 mAhg^{-1} , 584 mAhg^{-1} , 567 mAhg^{-1} 의 비용량이 증가하는 등 비용량 및 사이클 안정성에서 개선을 보였다.
- [0061] 그 결과, 비스무트 셀레늄 화합물과 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 CV 피크가 매우 유사하여 올바른 메커니즘을 통해 전기화학적 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 사이클이 길어질수록 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 CV 피크는 사이클이 증가함에 따라 유지되며, CV(cyclic voltametry) 곡선이 유지되어 가역 반응을 나타낸다. 한편, 비스무트 셀레늄 화합물의 CV 피크는 첫 사이클 이후 피크 강도가 감소하여 CV 곡선의 평탄준위가 점차 사라지기 때문에 비가역 반응을 보인다. 이러한 비교에 따르면, 그래핀 산화물 형성시 비용량 및 사이클 안정성이 유의하게 증가하였다.
- [0062] 도 8의 (c)를 참조하면, 사이클 진행동안 용량이 감소하는 비스무트 셀레늄 화합물에 비해 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 용량은 용량감소가 발생하지 않고 있음을 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 8의 (c)의 0.1 Ag^{-1} 에서 비스무트 셀레늄 화합물 및 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 사이클 성능과 안정성을 비교한 것이다. 비스무트 셀레늄 화합물 기반 전극의 첫 번째 방전비용량은 697 mAhg^{-1} 에 불과하였으며 사이클링 동안 급격히 감소하였다. 이에 비해, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체 기반 전극의 첫 번째 방전비용량은 1249 mAhg^{-1} 으로 나타났으며, 100 사이클 후 750 mAhg^{-1} 에서 1100 mAhg^{-1} 로 안정화된 것을 확인할 수 있다. 쿨롱 효율은 각 사이클 후 53% 내지 96%의 범위를 나타내어 양호한 사이클 수명을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 속도 효율 및 사이클 성능을 도시한 도면이다.
- [0064] 도 9의 (a)는 비스무트 셀레늄 화합물 및 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 속도 효율을 나타내고, 도 9의 (b)는 0.1 Ag^{-1} 에서 비스무트 셀레늄 화합물 및 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 EIS 사이클 성능을 나타내고, 도 9의 (c)는 0.5 Ag^{-1} 의 전류 밀도에서 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 장기간 사이클 성능을 나타낸다.
- [0065] 도 9의 (a)에 도시된 바와 같이, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체와 비스무트 셀레늄 화합물의 레이트 용량 성능은 다양한 전류 밀도에서 높은 비용량을 나타낸다. 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 0.01~3.0 V의 전압 범위로 0.1 Ag^{-1} 에서 2 Ag^{-1} 까지의 상이한 비전류에서 시험되었으며, 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 Ag^{-1} 에서 1173, 1096, 957.8, 796.2, 598 mAhg^{-1} 의 가역용량을 나타내었다. 한편, 비스무트 셀레늄 화합물은 동일한 전류 밀도에서 750, 680, 605, 445 및 257 mAhg^{-1} 의 용량을 나타내었다. 2 Ag^{-1} 의 높은 전류 밀도에도 불구하고, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 여전히 우수한 성능을 나타내고 있다.
- [0066] 도 9의 (b)를 참조하면, 나이키스트 플롯은 중주파 영역에서 반원을 나타내고 저주파 영역에서 경사선을 나타낸다. 비스무트 셀레늄 화합물(416Ω)의 음 저항은 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체(188Ω)의 음 저항보다 높으며, 이는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체 기반 전극이 계면에서 전하 전달 Rct가 낮다는 것을 나타

낸다.

[0067] 도 9의 (c)는 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체 기반 전극의 장기 사이클 성능을 500 mAg^{-1} 에서 $0.01\sim 3.0 \text{ V}$ 로 나타낸 것이다. 사이클이 진행됨에 따라 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 성능은 초기 비용량 816 mAhg^{-1} 에서 300 사이클 후 951.7 mAhg^{-1} 로 안정화되었다. 이러한 결과는 비스무트 셀레늄 화합물이 그래핀 산화물을 통해 사이클 안정성이 향상되고, 매트릭스 역할을 하여 비스무트 셀레늄 화합물의 부피 팽창을 지원한다는 것을 나타낸다.

[0068] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 나노소재 비율별 방전 용량을 도시한 도면이다.

[0069] 도 10의 (a), (b) 및 (c) 각각은 비스무트 셀레늄 화합물과 그래핀 산화물의 비율이 5: 40, 15:40, 25:40인 경우의 방전 용량을 나타낸다. 도 10의 (b)에서 비스무트 셀레늄 화합물과 그래핀 산화물의 비율이 15:40인 경우, 다른 비율보다 높은 방전 용량($800\sim 1200 \text{ mAh/g}$)을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

[0070] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 CV 곡선 및 용량성 기여율을 도시한 도면이다.

[0071] 도 11의 (a)는 사이클링 동안 비스무트 셀레늄 화합물에 의한 이온 전도도 및 메커니즘을 분석하기 위해 다양한 CV 측정 스캔 속도를 도시한다. 사이클링 동안 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 이온 전도도 및 메커니즘을 조사하기 위해 서로 다른 스캔 속도를 갖는 CV 측정이 도 11의 (a)에 도시된다. 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 CV에서 관찰된 바와 같이, 이들 3개의 두드러진 산화 피크와 3개의 주요 환원 피크가 존재함을 확인할 수 있다. 또한 스캔 속도가 증가함에 따라 CV 곡선의 형상은 유지되는 반면 CV 피크는 약간 변화하였다. 반응속도론을 조사하기 위하여 스캔 속도($0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 \text{ mVs}^{-1}$)에 따라 각 피크의 선형 관계를 도 11 (b)에 나타내었다. 피크 전류(mA)와 스위프 속도(mVs^{-1}) 사이의 관계는 하기의 수학적식을 따른다.

[0072] [수학식 1]

$$i(V) = av^b$$

[0073]

[0074] [수학식 2]

$$\log i(V) = b \log v + \log a$$

[0075]

[0076] [수학식 3]

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

[0077]

[0078] [수학식 4]

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2$$

[0079]

[0080] 상기 수학적식을 참조하면, 로그(피크 전류) - 로그(스캔 속도) (수학식 2)의 선을 피팅하여 b의 값을 결정할 수 있다. 예시적으로 b의 값이 1인 경우, 기여가 빠른 표면 근처에서 제어되는 용량성 프로세스에서 비롯된 것임을 확인할 수 있다. 반면, b 값이 0.5인 것은 느리고 semi-infinite 확산 제어 프로세스를 나타낸다. 도면 11의 (b)에서 b 값은 각각 0.65, 0.62, 0.74, 0.84, 0.8 및 0.8인 양극 피크(피크 1, 피크 2, 피크 3) 및 음극 피크(피크 4, 피크 5, 피크 6)에 대해 결정될 수 있다. 이러한 b 값은 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체가 정전용량 동작을 갖는 정전용량 제어 반응임을 나타낸다.

[0081] 수학식 2는 정량적 확산 제어 프로세스 또는 용량 제어 프로세스 기여도를 산출할 수 있다. 또한, 수학식 3의

상수(k_1 , k_2)는 수학식 4의 기울기와 y 절편에 기초하여 연산될 수 있다. 도 11의 (c)에 도시된 바와 같이, 0.2 mVs⁻¹의 낮은 스캔 속도에서 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 CV 곡선은 주로 점유되는 용량 제어 응답 (peach region)을 나타내며, 용량 기여도는 69%로 계산된다.

[0082] 또한 도 11의 (d)를 참조하면, 스캔 속도가 증가할수록 캐패시턴스 제어 기여도 값은 각각 75.5%, 78.7%, 81.6%, 84.3%로 증가함을 확인할 수 있다. 비스무트 셀레늄 화합물 기반 전극은 동일한 스캔 속도(0.2 mVs⁻¹, 0.4 mVs⁻¹, 0.6 mVs⁻¹, 0.8 mVs⁻¹, 1.0 mVs⁻¹)로 측정되었으며, 3개의 양극 피크 및 음극 피크가 측정되었다. 비스무트 셀레늄 화합물의 기여도 값은 각각 68.3%, 73%, 75%, 79%, 83%로 증가하였으나, b 값은 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 값보다 낮게 나타났다. 이러한 비교 결과는 그래핀 산화물에 의해 향상된 이온 전도도와 리튬 이온의 정전 용량 역학을 나타낸다. 또한, 이러한 결과는 캐패시턴스 제어 프로세스가 확산 제어 프로세스보다 더 많이 기여한다는 것을 나타낸다. 앞서 살펴본 바와 같이, 정전용량 제어 기여도가 높은 재료는 사이클 성능이 향상되고, 안정성에 있어 필수적인 역할을 하며, 수명이 길어지는 등의 장점을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 결과적으로, 본 발명은 비스무트 셀레늄 화합물을 제조하고 사이클 안정성을 향상시키기 위해 그래핀 산화물과 합성하여 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체를 제조하였다. 이를 통해 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 구조적 안정성이 향상되었고 그래핀 산화물이 사이클링 안정성과 성능 향상에 기여했음을 확인할 수 있었다.

[0084] 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 비용량은 100 사이클 후 전류 밀도 0.1 Ag⁻¹에서 750 mAhg⁻¹ 내지 1100 mAhg⁻¹에 도달했으며 전류에서 700 mAhg⁻¹ 내지 951.7 mAhg⁻¹을 450 사이클 동안에 도달하였다. 하기의 표 1은 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 비용량을 비스무트 셀레늄 화합물의 비용량과 비교하여 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체의 비용량이 더 높다는 것을 나타낸다.

표 1

Material	1 st discharge capacity (mAhg ⁻¹)	50 th discharge capacity (mAhg ⁻¹)	Final discharge capacity (mAhg ⁻¹)	Cycle Number	Current density (Ag ⁻¹)	Reference
Bi ₂ Se ₃ @rGO	1250	870	1100	100	0.1	This work
	817	495	950	450	0.5	
Bi ₂ Se _{3-x} S _x	920	-	123	30	0.05	[35]
Bi ₂ Se ₃ (Microwave)	870	55	55	50	0.05	[36]
In-doped Bi ₂ Se ₃	997.9	160.3	160.3	50	0.05	[37]
S-doped Bi ₂ Se ₃	771.3	170	109.4	100	0.05	[38]
Bi ₂ Se ₃ @CNT	980	470	431	100	0.1	[26]
Bi ₂ Se ₃ @Graphene	695	232	203.6	100	0.05	[39]
NC-doped Bi ₂ Se ₃	910	410.6	410.6	50	0.1	[21]
Bi ₂ Se ₃ @Carbon	950	620	684	200	0.1	[22]
Bi ₂ Se ₃ @Carbon Fiber	1584	360	443	250	0.1	[8]

Bi ₂ Se ₃ @ Carbon	1014.6	469	469	300	0.1	[40]
---	--------	-----	-----	-----	-----	------

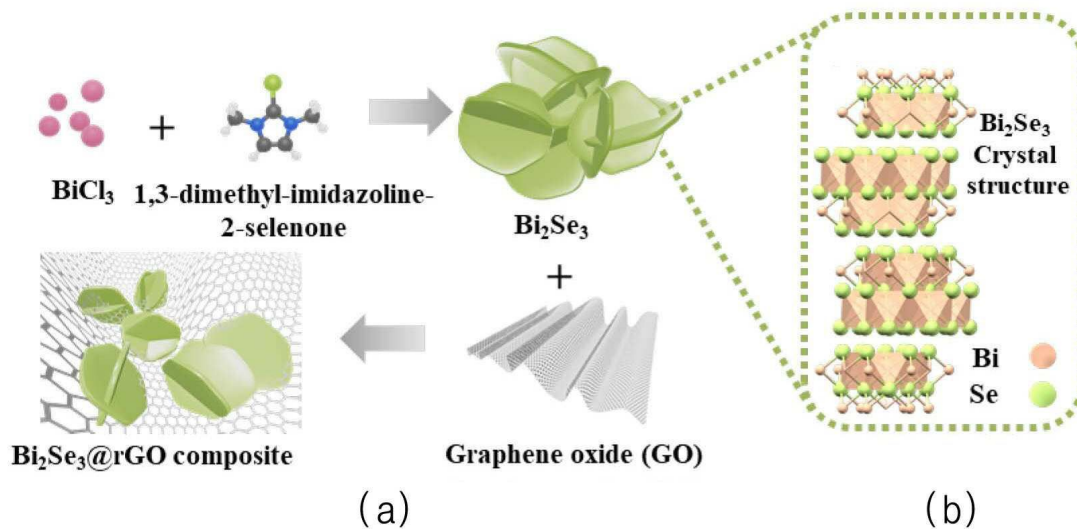
[0086] (Bi₂Se₃@rGO: 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체, Bi₂Se₃: 비스무트 셀레늄 화합물)위 결과에 따르면, 그래핀 산화물과 결합된 비스무트 셀레늄 화합물은 용량, 이온 전도도 및 안정성을 향상시킨 것을 확인할 수 있다. 또한, 그래핀 산화물은 리튬화/탈리튬화 동안 부피 교환을 완충하는 매트릭스 역할을 수행할 수 있고, 비스무트 셀레늄 화합물은 사이클링 동안 합금화 메커니즘을 보여 리튬 저장에 기여했음을 확인할 수 있다. 또한, 비스무트 셀레늄-그래핀 산화물 복합체는 이온 전도성에 대한 효과를 향상시킬 수 있다.

[0087] 상술한 실시 예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시 예에 포함되며, 반드시 하나의 실시 예에 만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시 예에 서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다.

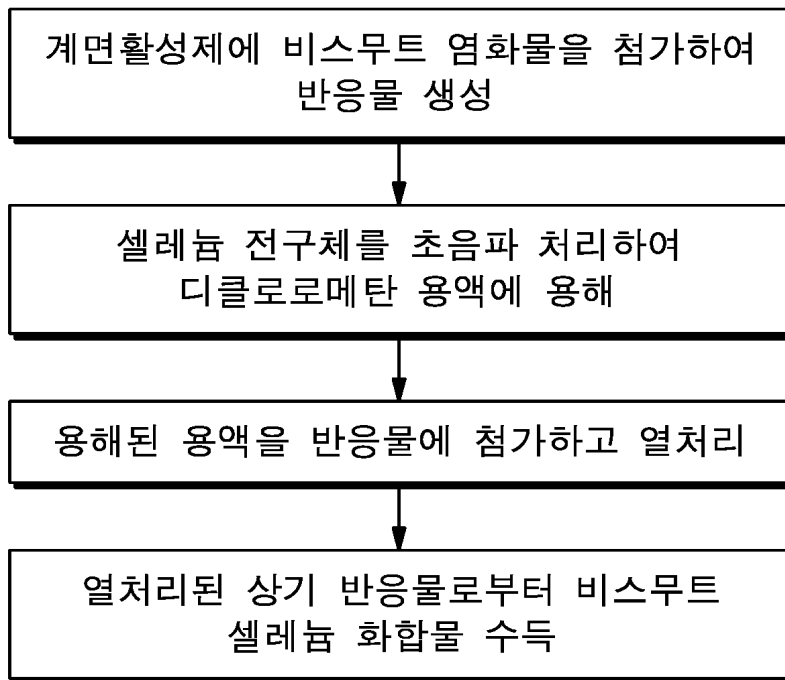
[0088] 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다. 또한, 이상에서 실시 예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시 예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

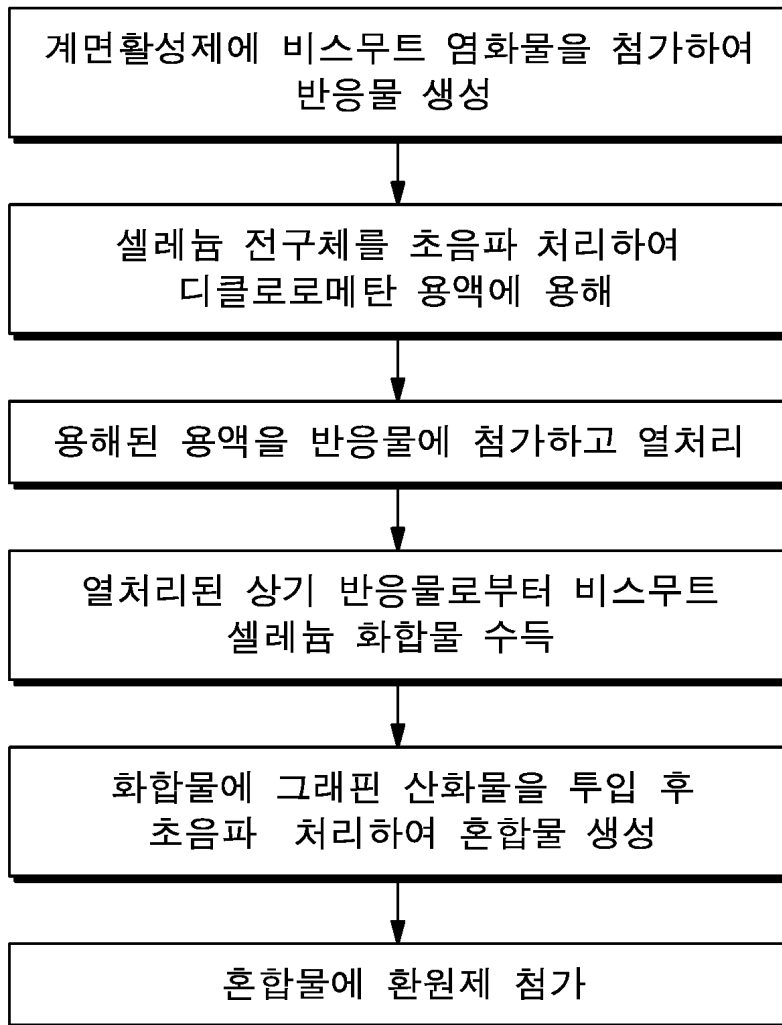
도면1



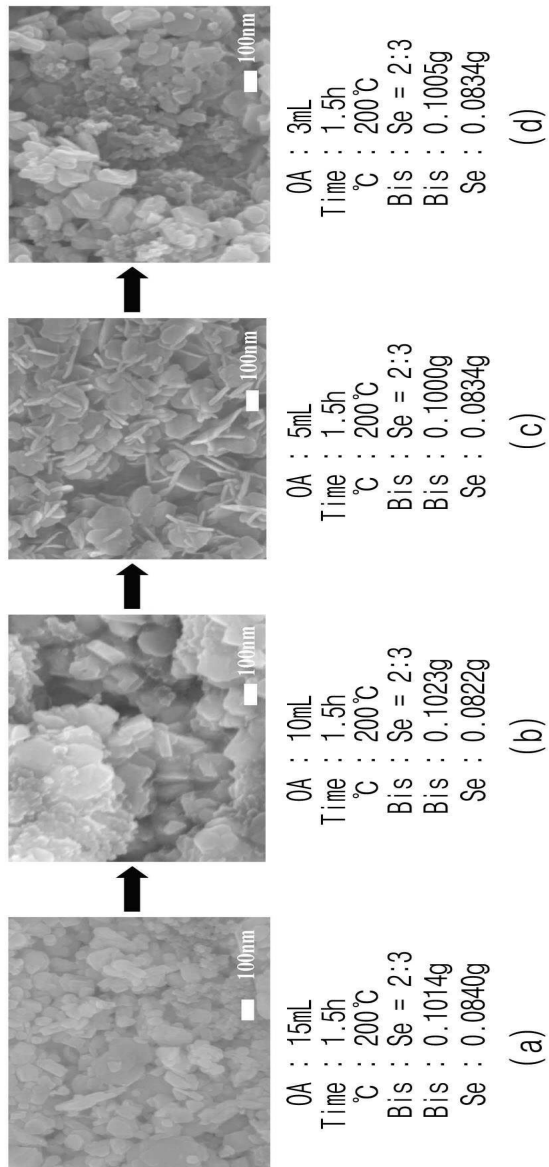
도면2



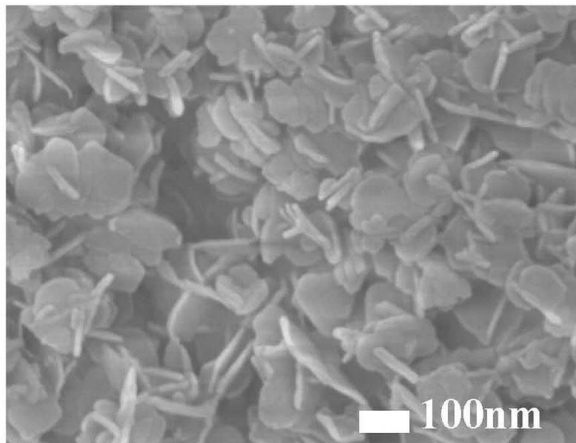
도면3



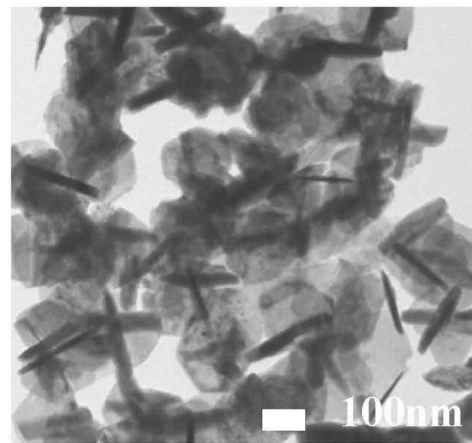
도면4



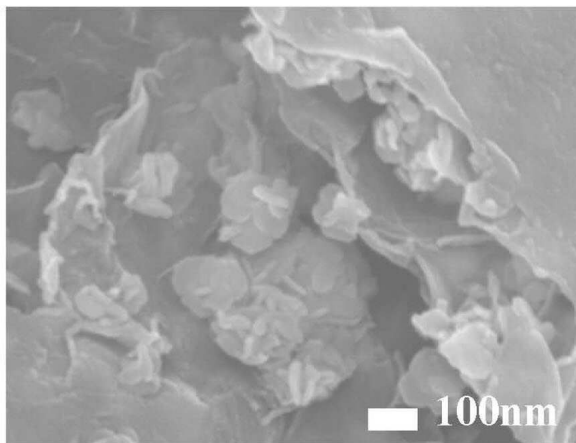
도면5



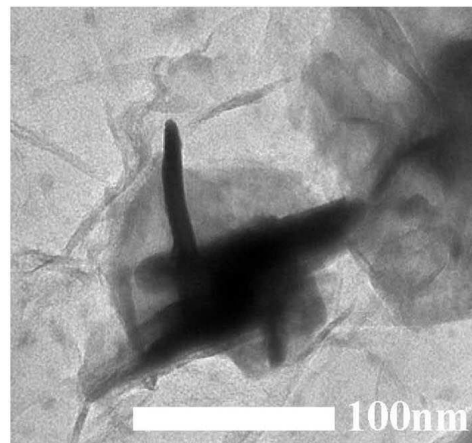
(a)



(b)

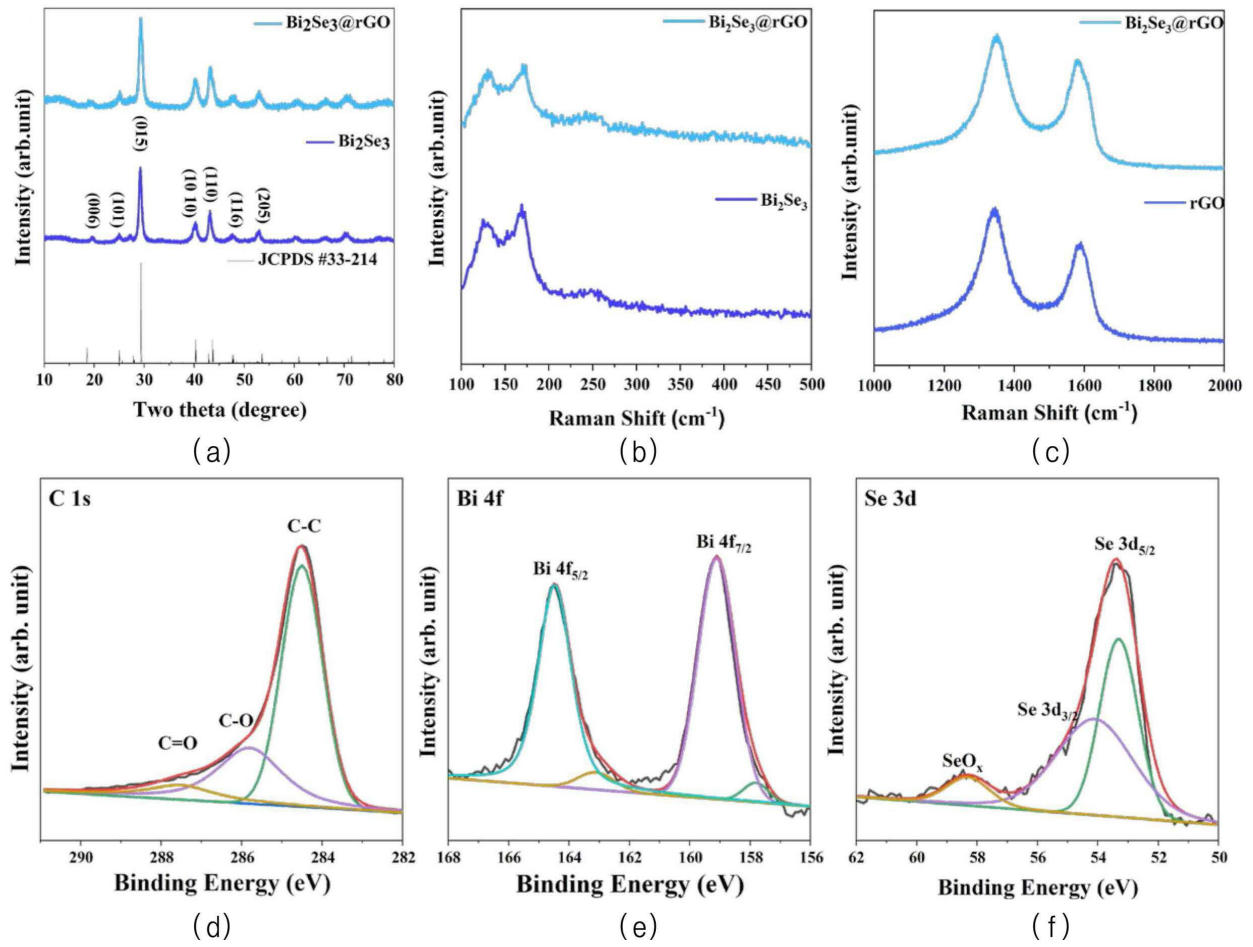


(c)

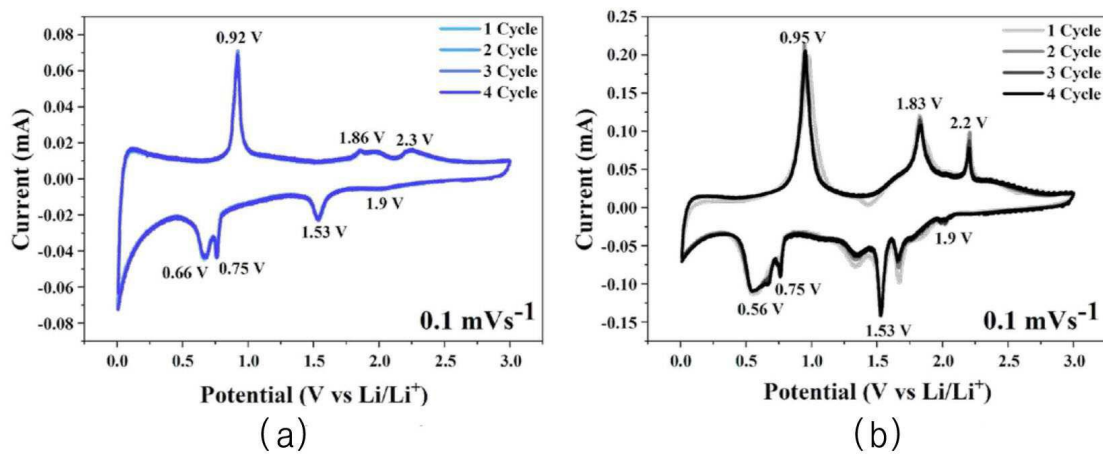


(d)

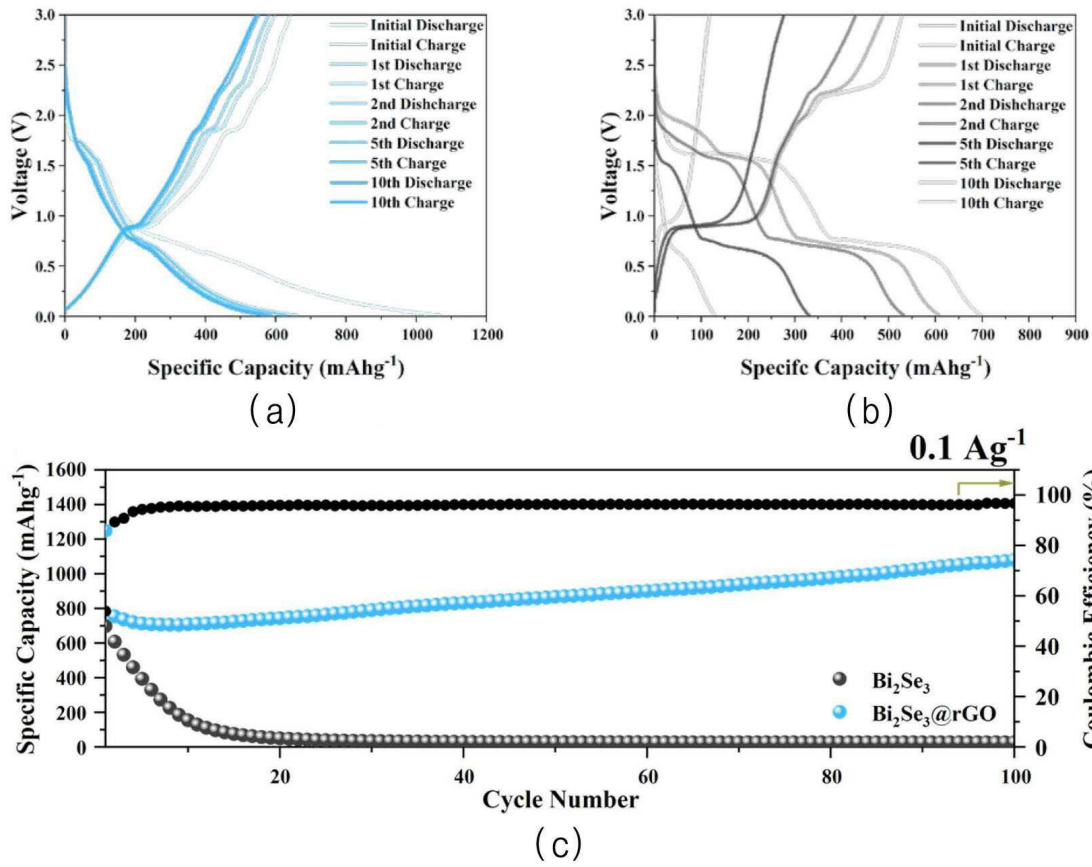
도면6



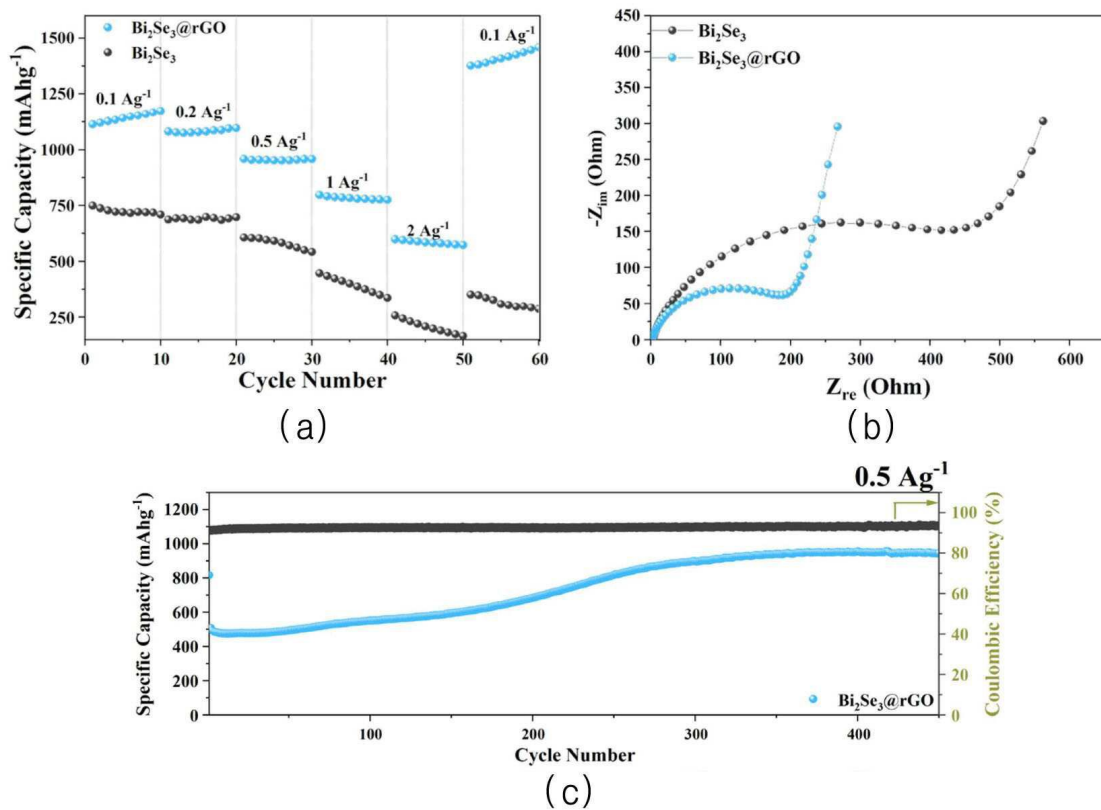
도면7



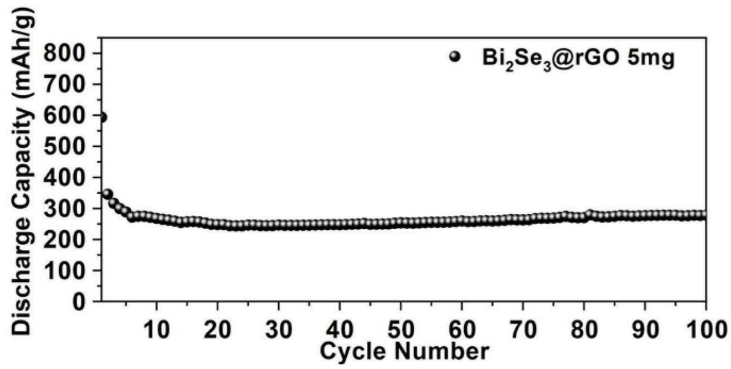
도면8



도면9

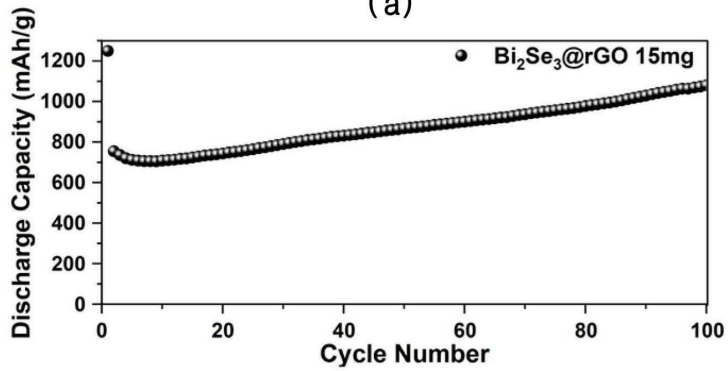


도면10



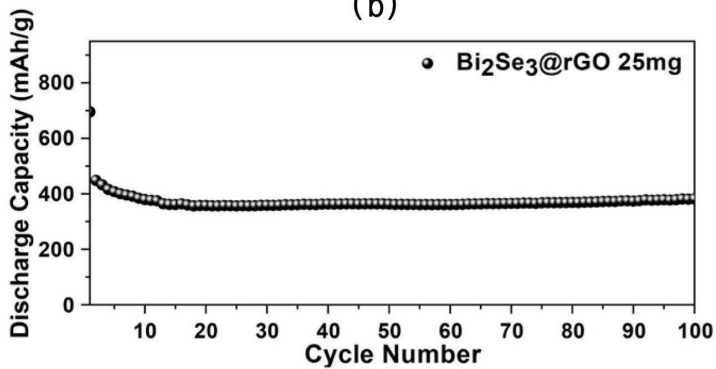
$\text{Bi}_2\text{Se}_3 : \text{rGO} (5 : 40)$

(a)



$\text{Bi}_2\text{Se}_3 : \text{rGO} (15 : 40)$

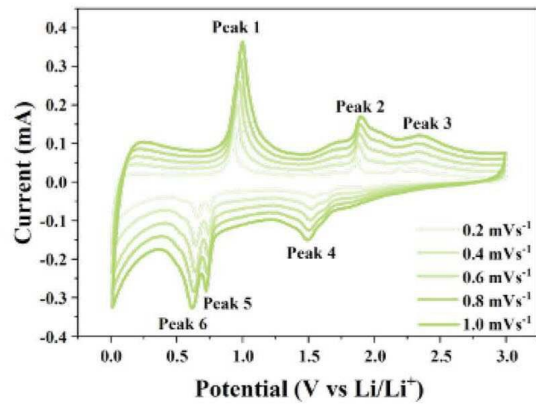
(b)



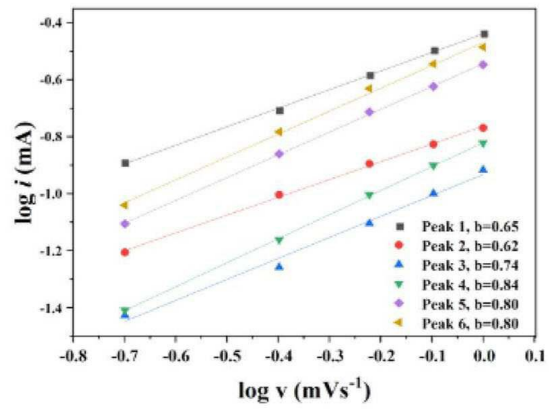
$\text{Bi}_2\text{Se}_3 : \text{rGO} (25 : 40)$

(c)

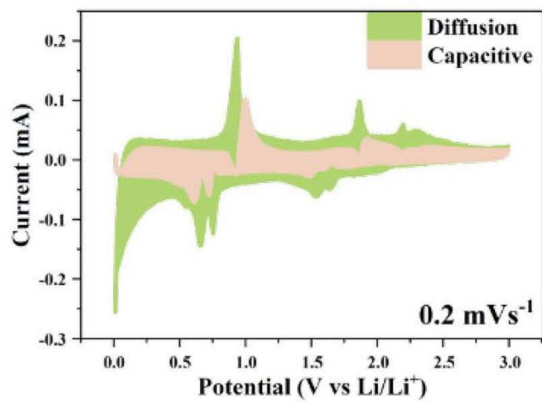
도면11



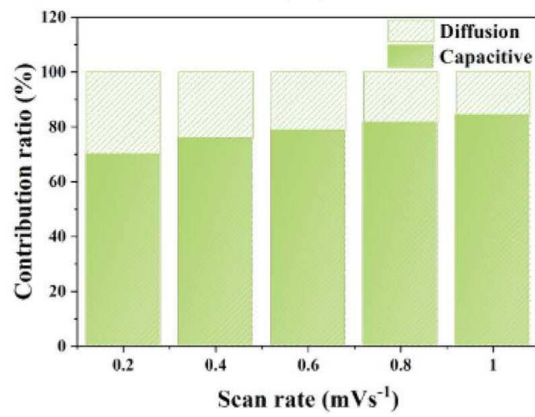
(a)



(b)



(c)



(d)