



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0128516
(43) 공개일자 2021년10월27일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/485</i> (2010.01) <i>C01B 33/00</i> (2017.01)
 <i>H01M 10/054</i> (2010.01) <i>B82Y 40/00</i> (2017.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/485</i> (2013.01)
 <i>C01B 33/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0045702
 (22) 출원일자 2020년04월16일
 심사청구일자 2020년04월16일</p> | <p>(71) 출원인
 전남대학교산학협력단
 광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)</p> <p>(72) 발명자
 전영시
 광주광역시 북구 첨단연신로 184 108동 203호
 강희주
 광주광역시 북구 신흥로27번길 20 301호 (중흥동, 골드빌)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 다해</p> |
|---|--|

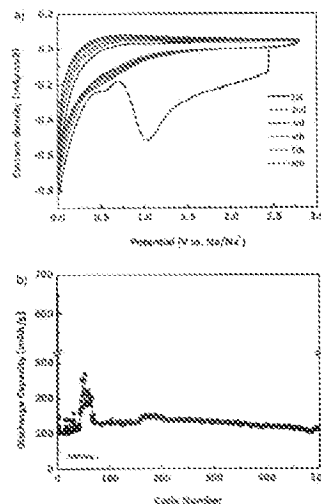
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체 및 이를 포함하는 전극

(57) 요약

하나 이상의 실록센(siloxene)을 포함하는 실록센 화합물을 포함하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체가 제공된다.

배표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

C01P 2004/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711100347
과제번호	CAP-15-02-KBSI
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	융합연구사업: 창의형 융합연구사업 (CAP)
연구과제명	고도화된 실시간 분석 평가 기술을 적용한 웨어러블 전자기기용 500mAh급 자유변형

이차전지 개발

기 여 율	30/100
과제수행기관명	한국기초과학지원연구원
연구기간	2019.12.21 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711085694
과제번호	2019R1A4A2001527
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업 (BRL)
연구과제명	소듐/그래핀 기반 신규 에너지 저장 시스템 개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	한국연구재단
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711090904
과제번호	2019R1C1C1007745
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인연구자지원사업(신진연구)
연구과제명	이산화탄소 흡식 흡수제의 고효율 저에너지 재생공정 개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	전남대학교산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425132231
과제번호	S2755890
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원(KIAT)
연구사업명	기업연계형 기술개발 인력양성사업
연구과제명	광, 에너지소재연구개발인력양성 컨소시엄
기 여 율	10/100
과제수행기관명	전남대학교산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 실록센(siloxene)을 포함하는 실록센 화합물을 포함하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실록센은 나노시트 형태인 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실록센 화합물은 하나 이상의 실록센이 적층되어 있는 구조인 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 실록센 사이의 적층 간격은 소듐이온의 원자 크기 이상인 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 실록센 화합물의 입자 측면 크기(lateral size)는 500 내지 10000 나노미터인 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체는 2 내지 50 nm의 기공이 없는 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 산소를 포함하는 작용기는 실록센 화합물의 전체 중량을 기준으로 20 중량% 내지 50 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 산소를 포함하는 작용기는 상기 실록센 화합물의 평면 구조 외부에 존재하는 것을 특징으로 하는 소듐 이

온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 물질을 포함하는 전극.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 전극은 소듐 이온 배터리 음극인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 12

소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체 제조방법으로,

CaSi₂를 산 용액과 혼합하여 반응시키는 단계; 및

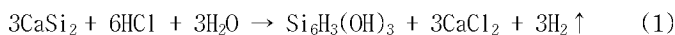
상기 반응시키는 단계에서 합성된 실록센 화합물을 수득하는 단계를 포함하며,

상기 반응시키는 단계에서 상기 CaSi₂의 칼슘이온은 상기 실록센 화합물로부터 디-인터칼레이션되는 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는 산용액은 염산(HCl)이며, 상기 반응의 반응식은 하기 식 (1)이며,



상기 반응시키는 단계는 상온에서 진행되며, 상기 염산(HCl)은 상기 반응식의 당량비보다 과량으로 사용하는 것을 특징으로 하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체 및 이를 포함하는 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 시트 형태의 나노구조체 사이로 소듐을 이온 형태로 인터칼레이션하여 저장 효율과 전기화학적 안정성이 높은 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체 및 이를 포함하는 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장장치, 전기차, 휴대전화 등 이차전지에 대한 수요가 날로 증가하면서 가격이 비싸고, 원료의 수급이 불안정한 리튬 이온 기반의 이차전지를 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 소듐은 지각 내 2.64 wt%의 비율을 차지하여, 리튬에 비해 약 1000 배 이상 매장량이 풍부하기 때문에 상대적으로 저렴하다는 장점이 있다. 또한 소듐은 리튬과 같은 1족의 알칼리 금속으로 물리적, 화학적 성질이 유사하여 단순히 리튬을 소듐으로 치환하여 이차전지를 구성할 수 있을 뿐만 아니라 기존 리튬 이차전지에서 사용되고 있는 전극 기술, 셀조립 기술 및 장비 인프라들을 대부분 활용할 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 그러나 소듐 이온의 원자 반경은 리튬 이온의 원자 반경 보다 약 130%정도 크고, 330% 무거우며, 리튬 대비 0.33V 높은 전위로 인해 에너지 특성에서 리튬 이온을 사용하는 경우에 비해 불리하다. 예를 들면, 리튬 이온 전지의 대표적 음극 소재인 흑연은 리튬 이온 대비 큰 이온 반경을 갖는 소듐 이온과 내부격자 거리 사이의 불일치 때문에 소듐 이온 전지에서는 거의 비활성화되어 낮은 용량을 보인다.

[0005] 리튬 이온 이차전지에 사용되는 대표적인 합금물질인 실리콘(Si)은 리튬 이온 저장을 위한 음극소재로 활용하였을 경우, 리튬과 반응하여 Li₁₅Si₄ 상의 형성을 통해 많은 양의 리튬을 저장하여 약 4,212 mAh/g의 높은 이론 용량을 나타낼 수 있다. 마찬가지로 소듐과도 이론적으로 NaSi 상을 형성하는 것이 가능하지만, 전기화학적인 반

응이 가능한 지 여부는 증명되지 않았다. 따라서, 상기 실리콘은 소듐 이온 저장용 음극소재로는 크게 주목받지 못하고 있으며, 이에 대한 연구는 미진한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 10-1783435 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 소듐 저장용 물질과 이를 포함하는 전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하나 이상의 실록센(siloxene)을 포함하는 실록센 화합물을 포함하는 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체를 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 실록센은 나노시트 형태이다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 실록센 화합물은 하나 이상의 실록센이 적층되어 있는 구조이다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 실록센 사이의 적층 간격은 소듐이온의 원자 크기 이상이다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 실록센 화합물의 입자 측면 크기(lateral size)는 500 내지 10000 나노미터이다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체는 2 내지 50 nm의 기공이 없으며, 상기 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기를 포함한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 산소를 포함하는 작용기는 실록센 화합물의 전체 중량을 기준으로 20 중량% 내지 50 중량%로 포함되며, 상기 산소를 포함하는 작용기는 상기 실록센 화합물의 평면 구조 외부에 존재한다.

[0015] 본 발명은 또한 상술한 물질을 포함하는 전극을 제공하며, 상기 전극은 소듐 이온 배터리 음극이다.

[0016] 본 발명은 또한 소듐 이온 저장용 이차원 실리콘 나노 구조체 제조방법으로, CaSi_2 를 산 용액과 혼합하여 반응시키는 단계; 및 상기 반응시키는 단계에서 합성된 실록센 화합물을 수득하는 단계를 포함하며, 상기 반응시키는 단계에서 상기 CaSi_2 의 칼슘이온은 상기 실록센 화합물로부터 디-인터칼레이션된다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 반응시키는 단계에서 산용액은 염산(HCl)이며, 상기 반응의 반응식은 하기 식 (1)이며,

[0018]
$$3\text{CaSi}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow \quad (1)$$

[0019] 상기 반응시키는 단계는 상온에서 진행되며, 상기 염산(HCl)은 상기 반응식의 당량비보다 과량으로 사용된다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 소듐 이온 저장용 전극 소재는 나노 시트형태의 실록센이 적층되어 있는 구조의 실록센 화합물을 포함하고, 상기 실록센 화합물에서 소듐 이온의 인터칼레이션/디-인터칼레이션이 용이하며, 소듐 이온의 저장능력이 뛰어나다. 상기 소듐 이온 저장용 전극 소재를 포함하는 소듐 이온 전지 및 소듐 이온 커패시터는, 다른 실리콘을 기반으로 한 전극 소재를 포함하는 소듐 이온 전지 및 소듐 이온 커패시터에 비하여 높은 용량발현 및 안정성을 확보할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조되는 나트륨 이온 저장용 전극 소재의 반응 모식도(a), SEM(b 및 c),

TEM(d) 사진, 질소 흡/탈착(e 및 f) 및 XRD 실험(g) 결과를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조되는 나트륨 이온 저장용 전극 소재의 FT-IR(a), 라만 스펙트럼(b) 및 XPS 실험(c, d 및 e) 결과를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 실시예의 음극 시스템의 CV그래프(a) 및 수명특성 그래프(b)를 나타낸다.

도 4는 리튬 이온 이차전지에서 음극재로 널리 사용되는 흑연(graphite)에 대한 소듐 이온 저장 능력을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 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.
- [0025] 본 발명은 소듐 이온을 저장하기 위한 물질로 실록센을 포함하는 나노구조체를 제공한다. 본 발명에서 "실록센(siloxene)"은 실리콘(Si) 원소로 구성된 복수의 육각 고리가 결합되어 있는 기본골격을 지니며 평면 형태, 예를 들어 나노시트의 형태로 존재하는 물질을 의미한다.
- [0026] 본 발명에서 "실록센 화합물"은 하나 이상의 실록센이 무작위로 분포한 형
- [0027] 태이거나, 넓은 판을 이루어 정렬한 형태이거나, 일 방향을 향하여 정렬한 형태일
- [0028] 수 있으며, 예를 들면, 일 방향으로 적층되어 있는 형태일 수 있다.
- [0029] 상기 적층된 하나 이상의 실록센 나노시트사이의 적층간격은 소듐 이온형태로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션이 가능한 수준인 것이 바람직하다. 특히 소듐 이온의 크기를 고려하여 볼때 상기 실록센 나노시트 사이의 간격은 0.37 nm 이상이 바람직하다. 본 발명에서 "인터칼레이션/디-인터칼레이션"이란, 층상구조가 있는 물질에서 층간간격에 분자, 원자 및/또는 이온이 삽입/방출되는 현상을 의미하고, 인터칼레이션의 생성물을 층간 화합물이라고 한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 소듐 이온 저장용 물질의 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기를 포함할 수 있으며, 이러한 산소를 포함하는 작용기를 통하여 시트형태의 실록센 화합물은 입체효과와 정전기적 반발에 의하여 시트간 응집이 방지되어 시트간 일정한 간격을 유지할 수 있다.
- [0031] 상기 산소를 포함하는 작용기는 예를 들면, 수산화기, 카보닐기, 알데하이드 기, 카복실산 에스터기, 하이드로 페록시기 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터
- [0032] 선택되는 하나 이상, 예를 들면, 수산화기일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 실록센 화합물은 하기의 반응식 1에 기재한 반응을 이용한 방법, 예를 들면, CaSi_2 를 염산(HCl)을 이용하여 CaSi_2 에 존재하는 칼슘(Ca)이온을 디-인터칼레이션(de-intercalation)하는 방법을 이용하여 합성될 수 있다:
- [0034] [반응식 1]
- [0035]
$$3\text{CaSi}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$$

- [0036] 상기 방법을 이용하여 실록센 화합물을 합성하는 공정이 수행되는 온도에 따라 실록센의 산소를 포함하는 작용기의 포함여부가 조절될 수 있고, 상기 실록센 화합물을 합성하는 공정은 0 °C 이상, 예를 들면, 20 °C 내지 30 °C, 예를 들면, 25 °C에서 수행될 수 있다.
- [0037] 예를 들면, 상기 실록센 화합물을 합성하는 공정의 온도가 0 °C 미만이면, 규소의 육각 복수구조에 수소만 수직 한 방향으로 존재하는 구조인 폴리실란(polysilane)이 형성되어, 산소를 포함하는 작용기는 존재하지 않을 수 있다. 또 다른 예에서, 상기 실록센 화합물을 합성하는 공정의 온도가 상온(25°C)이면, 상기 합성된 실록센 화합물은 산소를 포함하는 작용기가 적절하게 치환되어, 상기 합성된 실록센 화합물의 전체 중량을 기준으로 산소를 포함하는 작용기는 20 내지 50 중량% 범위(예를 들어 33 중량%)로 포함될 수 있다. 또한, 상기 실록센 화합물의 입자 측면 크기(lateral size)는 500 내지 10000 나노미터일 수 있다.
- [0038] 특히 본 발명에서는 CaSi_2 를 당량비보다 과량의 산 용액(염산)과 상온에서 반응시켜 과한 산화반응을 억제하여 2차원 실록센 평면구조를 유지하면서 많은 양의 산소기능기를 평면 구조 외부로 도입할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 소듐 이온 저장용 전극소재는 후술하는 소듐 이온 이차전지의 전극 물질로 사용될 수 있다.
- [0040] 이하 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0042] 실시예 1

[0043] 소듐 이온 저장용 물질 제조

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 소듐 이온 저장용 물질 제조방법은, CaSi_2 를 산 용액과 혼합하여 반응시키는 단계; 및 상기 반응시키는 단계에서 합성된 실록센 화합물을 수득하는 단계를 포함하며, 상기 반응시키는 단계에서 상기 CaSi_2 의 칼슘이온은 생성되는 실록센 화합물로부터 디-인터칼레이션된다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 소듐 이온 저장용 물질 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0046] CaSi_2 20g을 25 °C에서 진한 염산(HCl, 37 %) 80g과 천천히 혼합하고, 12 시간 동안 질소 분위기 하에서 교반한 후, 아세톤으로 세척하였다. 이후, 110 °C 진공에서 하루 동안 건조하여 실록센 화합물을 수득하여 소듐 이온 저장용 전극 소재를 제조하였다(도 1의 (a)).

[0047] 실시예 2

[0048] 실시예 1에서 회수한 실록센 화합물을 카르복시메틸 셀룰로스 소듐염(carboxymethyl cellulose sodium salt) 바인더, 슈퍼 P(super P) 도전제와 함께 7:1:2의 질량비율로 혼합한 뒤, 탄소친 (1.54 cm^2) 집전체 위에 면적으로 4 mg/cm^2 되도록 도포하여 전극을 제조하였다. 이 전극을 CR2032 코인셀에서 일 전극(working electrode)으로 이용하여 테스트하였고, 이 때 소듐 금속을 상대전극(counter electrode)으로, 유리 섬유막(glass fiber membrane (GFC))을 분리막으로, 에틸렌카보네이트:프로필렌카보네이트(50:50, v/v) 용액 (200 mL)에 용해된 1M 과염소산나트륨을 전해질로 이용하였다. 전기화학특성을 분석하기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry (CV))을 이용해 0.01~2.5 V vs. Na/Na^+ 범위에서 0.1 mV/s의 속도로 스캔하였고, GCPL(galvanostatic cycling with potential limitation) 방법을 이용해 마찬가지로 0.01~2.5 V vs. Na/Na^+ 범위에서 200 mA/g의 전류밀도로 충방전을 반복하였다.

[0050] 실험예 1

[0051] 소듐 이온 저장용 전극 소재의 형태분석

[0052] 1.1 SEM 및 TEM 결과 분석

[0053] 상기 실시예 1에서 수득한 소듐 이온 저장용 전극 소재의 표면 및 형태를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(SEM) 및 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

[0054] 관찰 결과, 실록센 화합물은 이차원 시트가 적층되어 있는 형태임을 알 수 있었고(도 1의 (b) 및(c)), 박리되어 관찰된 샘플로부터 시트의 크기는 약 500~ 10000 nm 정도임을 알 수 있었다(도 1의 (d)).

[0056] **1.2 질소 흡/탈착 실험결과 분석**

[0057] 상기 실시예 1에서 수득한 소듐 이온 저장용 물질인 실록센 화합물의 표면적 및 기공의 포함여부를 관찰하기 위하여 질소 흡/탈착 실험을 수행하였다.

[0058] 실험 결과, 질소 흡/탈착 실험의 결과로부터 계산한 표면적은 약 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 매우 작은 것을 확인할 수 있었고 (도 1의 (e)), 약 2~50 nm의 범위에서 기공은 존재하지 않음을 확인할 수 있었다(도 1의 (f)). 따라서, 방전 시 소듐 메탈 및 SEI(solid-electrolyte-interphase) 생성에 기여하는 기공이 존재하지 않으므로 가역적인 안정성이 뛰어난 소듐 이온 이차전지를 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0060] **1.3 XRD 결과 분석**

[0061] 상기 실시예 1에서 수득한 소듐 이온 저장용 전극 소재에서 Ca^{2+} 의 디-인터칼레이션(de-intercalation)이 잘 이루어졌는지 확인하기 위하여 XRD 패턴을 분석하였다.

[0062] 실험 결과, HCl처리 이후에 기존의 CaSi_2 에 해당하는 피크는 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었고, Ca^{2+} 의 디-인터칼레이션이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있었다(도 1의 (g)).

[0063] 도 1의 (h) XRD 결과로부터 본 발명에 따른 소듐 이온 저장 물질인 실록센 화합물의 17.3° 의 피크는 2차원 실록센의 그래피틱 스택킹(graphitic stacking(001))에 의한 것으로 이 때 실록센 층간 간격은 용매화된 소듐 이온의 크기 0.37 nm 이상인 약 0.52 nm인 것을 알 수 있다. 또, 28° 의 피크는 이차원 실록센의 평면 배열(in-plane ordering(100))에 의한 것으로 0.32 nm의 간격을 가지고 일정하게 배열되어 있는 육각구조로 구성된 Si(Si_6 ring 구조)에 의한 것이다. 나머지 피크는 CaSi_2 에 존재하는 소량의 Si 불순물에 의해 발생한 피크이다.

[0065] **1.4 FT-IR 결과 분석**

[0066] 상기 실시예 1에서 수득한 소듐 이온 저장용 전극 소재에 존재하는 작용기를 확인하기 위하여 FT-IR의 결과를 분석하였다.

[0067] 분석 결과, 파수 2150 cm^{-1} 과 $3000\sim3500 \text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는 피크들을 확인할 수 있었고, 이를 통해 실록센 화합물에 산소기능기 혹은 수산화기와 같은 표면 작용기가 존재하는 것을 알 수 있었다(도 2의 (a)). 특히 본 발명은 산소기능기를 표면에 유도하면서도 안정된 2차원 실리콘 구조를 유지할 수 있다. 즉, 높은 온도는 과한 산화를 일으켜서 2차원 구조까지 산화되어 망가질 수 있는 것으로 알려져 있는데, 본 발명에 따른 소듐 이온 저장 물질은 상온에서 합성되어 넓은 2차원 구조와 큰 간격, 그리고 미세기공 없는 표면, 그리고 높게 쌓인 2차원 구조를 갖는다. 그 결과 소듐 이온의 인터칼레이션 용량을 증가시킬 수 있다.

[0069] **1.5 라만 스펙트럼 결과 분석**

[0070] 상기 실시예 1에서 수득한 소듐 이온 저장용 전극 소재에 복수의 육각구조(in-plane 구조)가 존재하는지 여부를 확인하기 위하여 라만 스펙트럼(Raman-spectrum)을 분석하였다.

[0071] 분석 결과, 400 cm^{-1} 내지 550 cm^{-1} 사이에서 Si-Si 결합의 진동에너지에 의한 완만한 피크를 보여주고 있었다(도 2의 (b)). 특히 470 cm^{-1} 의 피크는 육각구조로 구성된 Si(Si_6 ring 구조)를 의미한다. 따라서 부분적인 산화를 목적으로 하는 상온에서의 합성이 육각의 평면(in-plane) 구조 외부에만 산화반응을 진행함을 확인할 수 있었다. 일반적으로 알려진 것과는 달리 상온에서 Ca의 디-인터칼레이션(extraction)이 실록센의 평면(in-plane)구조에는 영향을 주지 않았는데, 이는 과량(2배)의 진한 염산을 사용하여 산화반응이 억제되었기 때문이라고 생각된다.

1.6. XPS 결과 분석

상기 실시예 1에서 수득한 소듐 이온 저장용 전극 소재의 표면의 질량 함량을 확인하기 위하여 XPS 결과를 분석하였다.

실험 결과, 칼슘의 질량은 1.21 atom%, 염소의 질량은 2.82 atom%로 거의 존재하지 않아, Ca의 디-인터칼레이션(de-intercalation)이 잘 이루어 졌음을 알 수 있었고, 산소는 20 내지 50 중량% 범위 내인 33.37 중량%(45.6 atom%)인 것으로 보아 다량의 산소기능기와 수산화기를 함유한 실록센 화합물이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. Si 2p, O 1s의 고해상도 스펙트럼에서 Si-Si(99 eV), Si-O(102 eV), Si-OH(531 eV), Si-O(533 eV)의 결합들이 존재함을 확인할 수 있었다(도 2의 (c), (d) 및 (e)).

실험 결과 원소의 함량을 하기의 표 1에 도시하였다:

원소	함량 (질량%)	함량 (atom%)
탄소	3.45	6.28
산소	33.37	45.6
규소	56.46	44.09
칼슘	2.21	1.21
염소	4.51	2.82
총합	100	100

실험예 2

소듐 이온 저장능력 실험

상기 실시예 2에서 제조한 코인셀에 있어서 본 발명의 음극 시스템의 안정성과 저장특성을 평가하기 위하여 CV(Cyclic voltammetry) 및 수명 특성을 측정하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

실험결과, 본 발명의 음극 시스템은 특별한 redox peak이 없이 완만한 커브를 보여주고 있으며(도 3의 a) 이를 통해 인터칼레이션을 통한 소듐 이온의 저장이 주 메커니즘임을 확인할 수 있다.

GCPL을 이용한 충방전 테스트 결과에서 초기 사이클에서는 일부 존재하는 silica (SiO₂) 불순물 또는 전해질의 부반응에 인한 불안정화를 보이지만 일정 사이클이 지난 후에는 500 사이클이 될 때까지 매우 안정하게 방전용량을 유지하고 있음을 알 수 있었다(도 3의 b).

도 4는 리튬 이온 이차전지에서 음극재로 널리 사용되는 흑연(graphite)에 대한 소듐 이온 저장 능력을 측정한 결과이다.

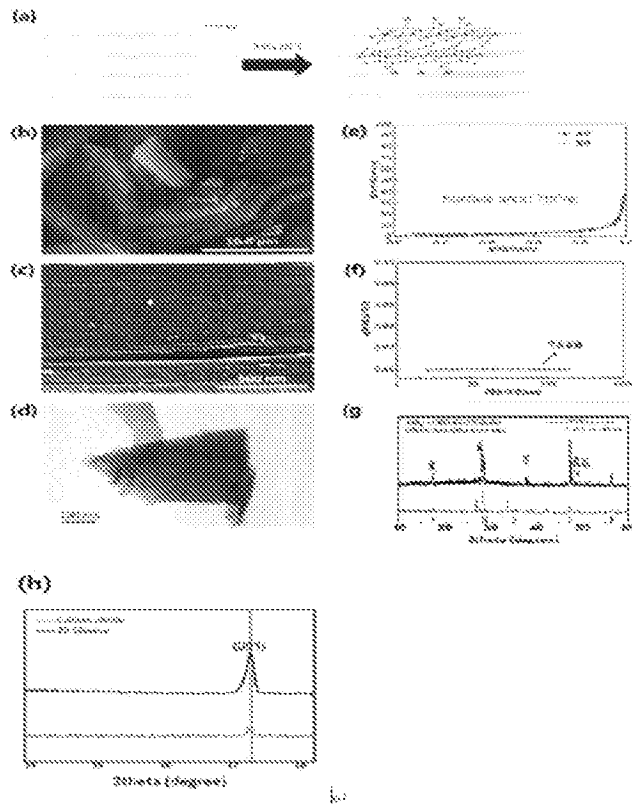
도 4를 참조하면, 동일한 GCPL 조건에서 흑연은 소듐 이온을 전혀 저장하지 못하는 것을 확인할 수 있는데, 앞서 언급된 것처럼 흑연의 2차원 구조는 층간 간격이 0.37 nm 이하이기 때문에 용매화된 소듐이온의 인터칼레이션이 불가능하다.

전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

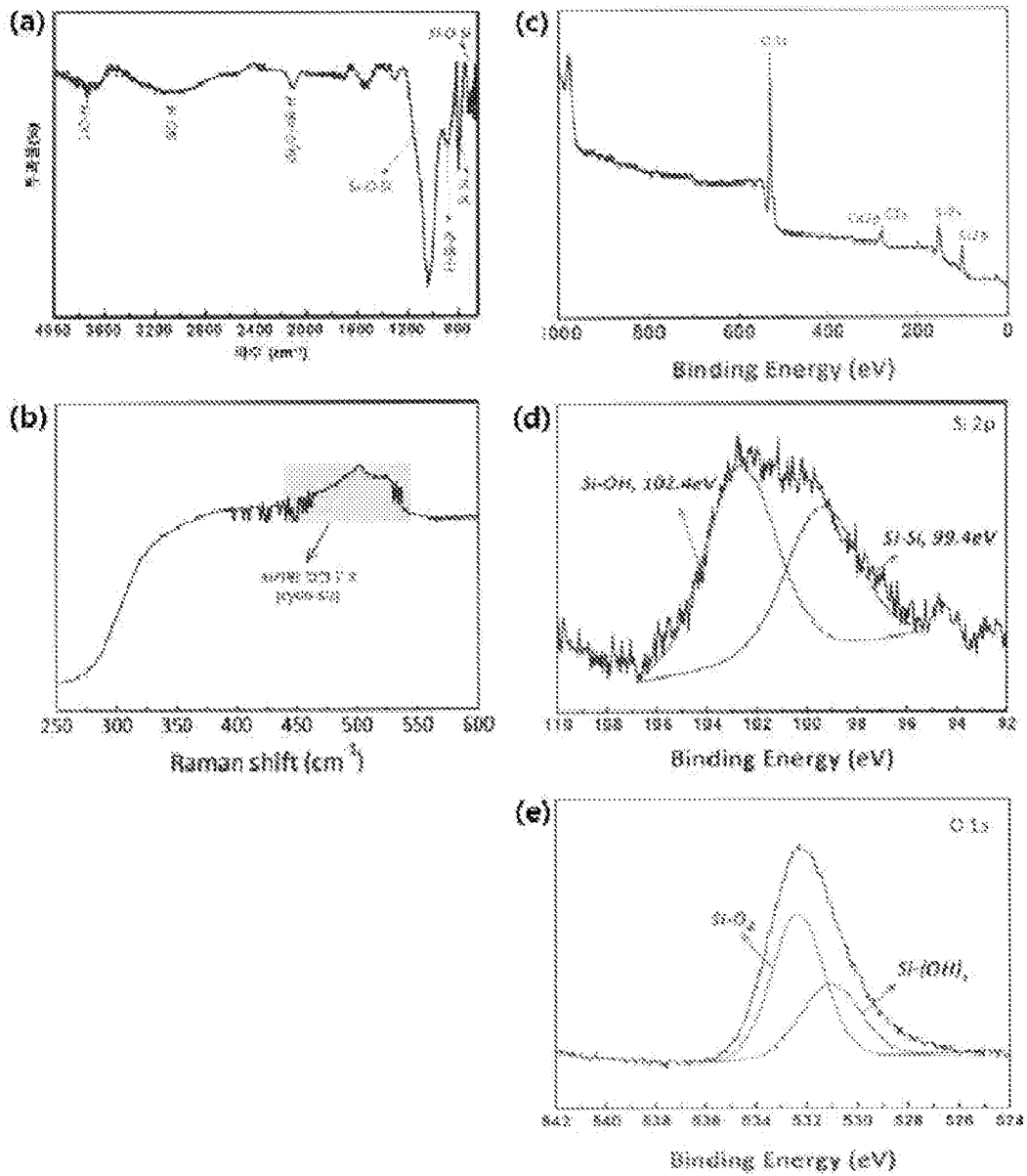
본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

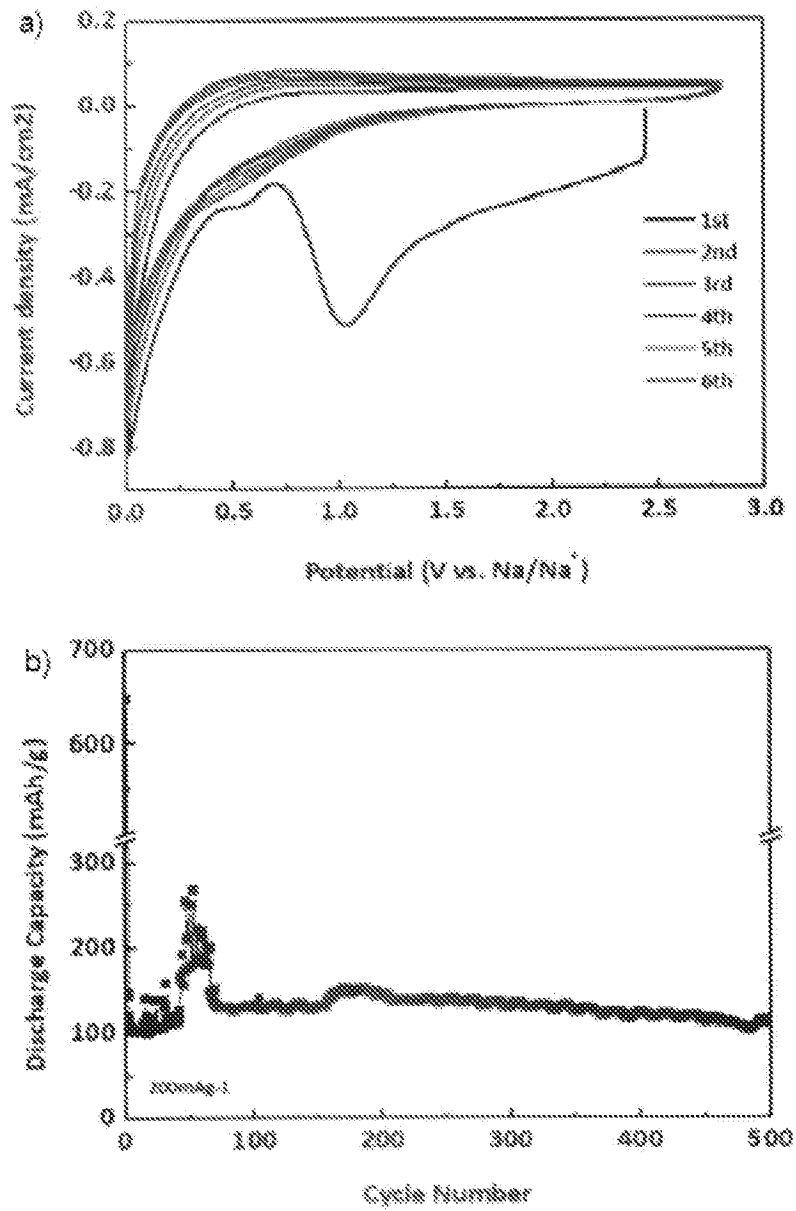
도면1



도면2



도면3



도 4

