



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0007429  
(43) 공개일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 31/02 (2006.01) H01L 21/283 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0063974  
(22) 출원일자 2012년06월14일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
JP-P-2011-141035 2011년06월24일 일본(JP)

(71) 출원인  
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼  
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398  
(72) 발명자  
히로하시 타쿠야  
일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398  
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내  
아다치 슌스케  
일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398  
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내  
(74) 대리인  
황의만

전체 청구항 수 : 총 18 항

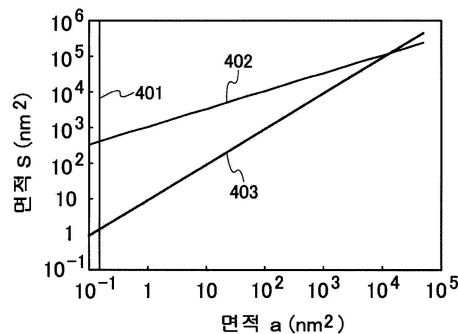
(54) 발명의 명칭 그래핀, 축전 장치 및 전기 기기

(57) 요약

본 발명은 전기 기기에 사용할 수 있는 리튬 이온을 투과하는 그래핀을 제공한다.

그래핀 내에 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리를 형성한다. 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리는 리튬 이온에 대한 최대 포텐셜이 거의 0eV이기 때문에 리튬 이온이 투과하는 구멍으로서 기능시킬 수 있다. 이러한 그래핀을 전극이나 활물질 표면에 피복시키면 리튬 이온의 이동을 방해하지 않고 전극이나 활물질과 전해액이 반응하는 것을 억제할 수 있다.

대표도 - 도3



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

구멍을 갖는 그래핀에 있어서,

상기 구멍을 갖는 그래핀의 면적 S는 하기 수학식 8 및 수학식 10을 만족하는, 그래핀.

[수학식 8]

$$S \leq \sqrt{4\pi a D t_1}$$

[수학식 10]

$$S \geq \frac{1}{(1-k)^2} a$$

a는 상기 구멍의 면적을 의미하고, D는 리튬 이온의 확산 계수를 의미하고,  $t_1$ 은 상기 그래핀 위의 이온이 상기 구멍에 도달될 때까지의 시간을 의미하고, k는 구멍이 없는 그래핀의 기계적 강도에 대한 비율을 의미한다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구멍은 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리인, 그래핀.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 구멍의 면적은  $0.149\text{nm}^2$  이상인, 그래핀.

### 청구항 4

제 1 항에 따른 상기 그래핀을 포함한 축전 장치.

### 청구항 5

제 1 항에 따른 상기 그래핀을 포함한 전기 기기.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전기 기기는 표시 장치, 조명 장치, 데스크 탑형 퍼스널 컴퓨터, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, DVD 등의 기록 매체에 기억된 정지 화상 또는 동영상을 재생하는 화상 재생 장치, 휴대 전화, 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 전자 서적, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 전자 레인지, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 에어컨, 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, DNA 보존용 냉동고, 투석 장치, 전기 자동차, 내연 기관과 전동기를 겸비한 복합형 자동차, 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기가 달린 자전거로 이루어진 그룹 중에서

선택되는, 전기 기기.

#### 청구항 7

구멍을 갖는 그래핀으로 피복된 전극에 있어서,

상기 구멍을 갖는 그래핀의 면적 S는 하기 수학적 식 8 및 수학적 식 10을 만족하는, 전극.

[수학적 식 8]

$$S \leq \sqrt{4\pi a D t_1}$$

[수학적 식 10]

$$S \geq \frac{1}{(1-k)^2} a$$

a는 상기 구멍의 면적을 의미하고, D는 리튬 이온의 확산 계수를 의미하고,  $t_1$ 은 상기 그래핀 위의 이온이 상기 구멍에 도달될 때까지의 시간을 의미하고, k는 구멍이 없는 그래핀의 기계적 강도에 대한 비율을 의미한다.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 구멍은 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리인, 전극.

#### 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 구멍의 면적은  $0.149\text{nm}^2$  이상인, 전극.

#### 청구항 10

제 7 항에 따른 상기 전극을 포함한 축전 장치.

#### 청구항 11

제 7 항에 따른 상기 전극을 포함한 전기 기기.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 전기 기기는 표시 장치, 조명 장치, 데스크 탑형 퍼스널 컴퓨터, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, DVD 등의 기록 매체에 기억된 정지 화상 또는 동영상을 재생하는 화상 재생 장치, 휴대 전화, 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 전자 서적, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 전자 레인지, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 에어컨, 에어컨, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, DNA 보존용 냉동고, 투석 장치, 전기 자동차, 내연 기관과 전동기를 겸비한 복합형 자동차, 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기가 달린 자전거로 이루어진 그룹 중에서

선택되는, 전기 기기.

### 청구항 13

구멍을 갖는 그래핀으로 피복된 활물질에 있어서,

상기 구멍을 갖는 그래핀의 면적 S는 하기 수학식 8 및 수학식 10을 만족하는, 활물질.

[수학식 8]

$$S \leq \sqrt{4\pi a D t_1}$$

[수학식 10]

$$S \geq \frac{1}{(1-k)^2} a$$

a는 상기 구멍의 면적을 의미하고, D는 리튬 이온의 확산 계수를 의미하고,  $t_1$ 은 상기 그래핀 위의 이온이 상기 구멍에 도달될 때까지의 시간을 의미하고, k는 구멍이 없는 그래핀의 기계적 강도에 대한 비율을 의미한다.

### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 구멍은 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리인, 활물질.

### 청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 구멍의 면적은  $0.149\text{nm}^2$  이상인, 활물질.

### 청구항 16

제 13 항에 따른 상기 활물질을 포함한 축전 장치.

### 청구항 17

제 13 항에 따른 상기 활물질을 포함한 전기 기기.

### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 전기 기기는 표시 장치, 조명 장치, 데스크 탑형 퍼스널 컴퓨터, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, DVD 등의 기록 매체에 기억된 정지 화상 또는 동영상을 재생하는 화상 재생 장치, 휴대 전화, 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 전자 서적, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 전자 레인지, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 에어컨디셔너, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, DNA 보존용 냉동고, 투석 장치, 전기 자동차, 내연 기관과 전동기를 겸비한 복합형 자동차, 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기가 달린 자전거로 이루어진 그룹 중에서

선택되는, 전기 기기.

## 명세서

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 리튬 이온 2차 전지용 재료 등에 적용할 수 있는 리튬의 투과성 및 도전성이 뛰어난 그래핀 또는 복수층의 그래핀에 관한 것이다. 그래핀이란  $sp^2$  결합을 갖는 1원자층(one atomic layer)의 탄소 분자 시트이다.

### 배경 기술

- [0002] 그래핀은 높은 도전율이나 높은 이동도 등의 뛰어난 전기 특성 및 유연성이나 기계적 강도 등의 물리적 특성을 갖기 때문에 다양한 제품으로의 응용이 시도되어 있다(특허 문헌 1 내지 특허 문헌 3 참조). 또한, 그래핀을 리튬 이온 2차 전지에 응용하는 기술도 제안되어 있다(특허 문헌 4 참조).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 미국 특허공개 제2011/0070146호 공보  
(특허문헌 0002) 미국 특허공개 제2009/0110627호 공보  
(특허문헌 0003) 미국 특허공개 제2007/0131915호 공보  
(특허문헌 0004) 미국 특허공개 제2010/0081057호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0004] 그래핀은 도전율이 높은 것이 알려져 있다. 그래핀을 그대로 사용하면 이온을 투과시킬 수 없지만, 그래핀의 일부에 구멍(틈)을 형성함으로써 이온을 투과시키는 능력을 부여할 수 있다.
- [0005] 그래핀에 형성하는 구멍이 크거나 또는 단위 면적당 구멍의 개수가 많을수록 효율적으로 이온을 투과시킬 수 있지만, 그래핀의 기계적 강도는 저하된다. 본 발명의 일 형태는 이 문제를 해결하기 위하여 이루어진 것이고, 그래핀에 형성하는 구멍의 크기 및 개수와 그래핀의 기계적 강도를 최적 상태로 하는 것을 목적 중 하나로 한다.
- [0006] 그 외 본 발명의 일 형태는 충방전 특성이 뛰어난 축전 장치를 제공하는 것을 목적 중 하나로 한다. 또는, 단위 중량당 축전 용량을 증가시키는 것을 목적 중 하나로 한다. 또는, 사이클 특성을 향상시키는 것을 목적 중 하나로 한다. 또는, 오랜 기간 동안의 사용 또는 반복 사용에 견딜 수 있는 신뢰성이 높은 전기 기기를 제공하는 것을 목적 중 하나로 한다.

#### 과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 형태는 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리를 그래핀 내에 형성하는 것을 특징으로 한다. 고리를 구성하는 원자 개수가 9인 탄소 고리는 리튬 이온에 대한 최대 포텐셜 에너지가 거의 0eV이기 때문에 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리를 그래핀 내에 형성함으로써 리튬 이온이 투과하는 구멍으로서 기능시킬 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 형태는 그래핀 내에 면적이  $0.149nm^2$  이상인 구멍을 형성하는 것을 특징으로 한다. 그래핀 내에

형성하는 구멍의 면적을  $0.149\text{nm}^2$  이상으로 함으로써 리튬 이온을 용이하게 투과시킬 수 있다.

[0009] 이러한 그래핀을 전극이나 활물질 표면에 피복하면, 리튬 이온의 이동을 방해하지 않고 전극이나 활물질과 전해액이 반응하는 것을 억제할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 일 형태는 상기 그래핀을 갖는 전기 기기이다. 또한, 본 발명의 일 형태는 상기 그래핀으로 표면이 피복된 전극이나 활물질이다. 본 발명의 일 형태는 상기 과제 중 어느 하나를 해결한다.

### 발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 형태에 따르면, 충전 장치의 충전 속도를 향상시킬 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 형태에 따르면, 단위 중량당 충전 용량을 증가시킬 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 형태에 따르면 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1(A) 및 도 1(B)는 그래핀 내에 형성하는 탄소 고리의 최적 구조를 도시한 도면.

도 2는 리튬 이온이 탄소 고리로부터 받는 포텐셜 에너지의 변화를 설명하기 위한 도면.

도 3은 그래핀에 형성하는 구멍의 면적  $a$ 와 구멍이 하나 포함된 그래핀의 면적  $S$ 의 관계를 설명하기 위한 도면.

도 4(A) 및 도 4(B)는 리튬 이온의 이동을 설명하기 위한 도면.

도 5는 코인형 2차 전지의 구조를 설명하기 위한 도면.

도 6은 전기 기기의 일례를 설명하기 위한 도면.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 실시형태에 대하여 이하에서 설명한다. 다만, 실시형태는 많은 다른 형태로 실시할 수 있고 취지 및 그 범위에 서 벗어남이 없이 그 형태 및 상세한 내용을 다양하게 변경할 수 있는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이하의 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0016] (실시형태 1)

[0017] 본 실시형태에서는 그래핀에 형성하는 구멍의 크기, 구멍의 개수 밀도(단위 면적당 그래핀에 형성된 구멍의 개수), 및 그래핀의 기계적 강도를 가장 적합한 것으로 하는 방법에 대하여 설명한다.

[0018] 도 1(A) 및 도 1(B)는 그래핀 내에 형성하는 탄소 고리의 최적 구조를 도시한 도면이고, 도 2는 리튬 이온이 8원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리 또는 9원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리로부터 받는 포텐셜 에너지의 변화를 설명하기 위한 도면이다. 또한, 도 3은 임의의 기계적 강도에서 그래핀에 형성하는 구멍의 면적  $a$ 와 구멍이 하나 포함되는 그래핀의 면적  $S$ ( $1/S$ 가 개수 밀도에 상당함)의 관계를 설명하기 위한 도면이다.

[0019] 우선, 그래핀 내에 형성하는 최소 면적의 구멍의 후보로서 8원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리와 9원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리의 리튬 이온의 투과성에 대하여 제 1 원리 계산에 의하여 검증하였다. 계산에는 평면파 기저 유사 포텐셜법(plan wave basis pseudopotential method)에 의거한 제 1 원리 계산 소프트웨어 VASP를 사용하였다.

[0020] 도 1(A)는 제 1 원리 계산에 의하여 얻어진 그래핀 내에 형성하는 8원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리의 최적 구조를 도시한 것이다. 8원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리(301)의 고리 직경은 최대  $0.427\text{nm}$ 이고 최소  $0.347\text{nm}$ 이고, 삼각형을 사용한 초등 기하학적인 면적은  $0.105\text{nm}^2$ 다.

[0021] 또한, 도 1(B)는 제 1 원리 계산에 의하여 얻어진 그래핀 내에 형성하는 9원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리의 최적 구조를 도시한 것이다. 9원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리(302)의 고리 직경은 최대  $0.428\text{nm}$ 이고 최소

로 0.422nm이고, 삼각형을 사용한 초등 기하학적인 면적은  $0.149\text{nm}^2$  다.

- [0022] 도 1(A) 및 도 1(B)에 도시된 구조의 리튬 이온의 투과성을 검토한 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2는 리튬 이온과 탄소 고리의 거리에 따른 리튬 이온이 탄소 고리로부터 받는 포텐셜 에너지의 변화를 도시한 것이다. 도 2의 가로 축은 리튬 이온과 탄소 고리의 거리를 나타내고, 세로 축은 리튬 이온이 탄소 고리로부터 받는 포텐셜 에너지를 나타낸다. 도 2에서 곡선(311)은 리튬 이온이 8원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리(301)로부터 받는 포텐셜 에너지의 변화를 나타내고, 곡선(312)은 리튬 이온이 9원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리(302)로부터 받는 포텐셜 에너지의 변화를 나타낸다.
- [0023] 8원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리(301)의 포텐셜 에너지는 리튬 이온과의 거리가 0.2nm 부근에서 매우 작게 되지만, 거리가 더 작아지면 증가하게 된다. 리튬 이온이 탄소 고리(301)에 도달되기 위해서는 1eV 정도의 포텐셜 에너지가 필요하기 때문에 리튬 이온은 탄소 고리(301)를 투과할 수 없다.
- [0024] 한편, 9원자 고리 구조를 갖는 탄소 고리(302)의 경우에는, 리튬 이온이 탄소 고리(302)에 도달되었을 때의 포텐셜 에너지는 -0.26eV 정도이기 때문에, 리튬 이온은 탄소 고리(302)를 용이하게 투과할 수 있다.
- [0025] 일반적으로 리튬 이온이 탄소 고리를 투과하기 위한 포텐셜 에너지는 탄소 고리를 구성하는 원자 개수가 줄면 커지고, 고리를 구성하는 원자 개수가 늘면 작아진다. 따라서, 리튬 이온을 투과시키기 위해서는 그래핀 내에 형성하는 탄소 고리(구멍)를 구성하는 원자 개수를 9 이상으로 할 필요가 있다. 즉, 구멍의 면적  $a$ 를 도 3에 도시된 직선(401)보다 크게 할 필요가 있다.
- [0026] 리튬 이온이 구멍을 갖는 그래핀을 투과하는 데 필요한 시간은 주로 그래핀 면 위에 있는 리튬 이온이 구멍에 도달될 때까지의 시간에 따라 결정된다.
- [0027] 도 4(A)에 도시된 바와 같이, 리튬 이온(103)은 그래핀(102) 면 위를 이동하여 구멍(104)에 도달된 후, 그래핀(102)과 접촉된 전극(101)(충전 장치라면 활물질)이 음 전위인 경우에는 아래층의 그래핀으로 이동한다(전극(101)이 양 전위인 경우에는 위층의 그래핀으로 이동함).
- [0028] 구멍(104)을 갖는 그래핀(102) 위를 이동하는 리튬 이온이 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리인 구멍(104)에 도달될 때까지의 시간은 도 4(B)에 도시된 모델을 바탕으로 하여 아래와 같이 산출된다.
- [0029] 우선, 그래핀 위에 존재하는 리튬 이온의 확산을 설명한다. 점 P에서의 리튬 이온이 시간  $t$  후에 이동할 수 있는 거리  $r$ 는 2차원의 브라운 운동에서의 평균 자승 변위와 시간의 관계식에 의하여 수학식 1로 나타낼 수 있다. 여기서,  $D$ 는 리튬 이온의 확산 계수다.
- [0030] [수학식 1]

$$r = \sqrt{4Dt}$$

- [0031]
- [0032] 즉, 점 P에 있는 리튬 이온은 시간  $t$  후에는 점 P를 중심으로 하는 반경  $r$ 의 원(105) 내에 존재한다고 할 수 있다.
- [0033] 다음에, 고리를 구성하는 원자 개수가 9 이상인 탄소 고리인 구멍(104)이 하나 포함되는 그래핀의 면적(평균 면적)을  $S$ 로 하여 그래핀 위를 이동하는 리튬 이온이 구멍(104)에 도달될 때까지의 시간을 설명한다. 또한,  $S$ 의 역수( $1/S$ )는 그래핀(102)의 단위 면적당 구멍(104)의 개수(구멍의 개수 밀도)이다.
- [0034] 점 P에 있는 리튬 이온이 구멍(104)에 도달될 때까지의 시간을 시간  $t_0$ 로 하면, 수학식 1 및 원의 면적을 계산하는 공식에 의거하여 수학식 2를 도출할 수 있다. 즉, 그래핀 위를 이동하는 리튬 이온은 수학식 2를 만족하는 시간  $t_0$  후에 구멍(104)에 도달될 가능성이 있다고 할 수 있다. 수학식 2를 시간  $t_0$ 으로 뺀 수학식을 수학식 3으로 나타낼 수 있다.

- [0035] [수학식 2]

$$\pi(\sqrt{4Dt_0})^2 = S$$

- [0036]

[0037] [수학식 3]

$$t_0 = \frac{S}{4\pi D}$$

[0038]

[0039] 다음에, 시간  $t$  후에 리튬 이온이 구멍(104)에 도달되는 확률을 설명한다. 시간  $t_0$  후에 리튬 이온이 구멍(104)에 도달되는 확률은 구멍(104)이 하나 포함되는 그래핀의 면적  $S$ 와 구멍(104)의 면적  $a$ 에 의거하여  $a/S$ 로 나타낼 수 있다. 또한, 시간  $t_0$  후에 리튬 이온이 구멍(104)에 도달되지 않는 확률은  $1-a/S$ 로 나타낼 수 있다. 이로써, 임의의 시간  $t$  후에 리튬 이온이 구멍(104)에 도달되지 않는 확률을 수학식 4로 나타낼 수 있다.

[0040] [수학식 4]

$$(1 - a/S)^{t/t_0}$$

[0041]

[0042] 따라서, 시간  $t$  후에 리튬 이온이 구멍(104)에 도달되는(그래핀(102) 위에 없는) 확률  $P(t)$ 은 수학식 5로 나타낼 수 있다.

[0043] [수학식 5]

$$P(t) = 1 - (1 - a/S)^{t/t_0}$$

[0044]

[0045] 또한,  $a/S$ 가 충분히 작은 경우에는, 테일러 전개에 의하여 수학식 5를 수학식 6으로 근사할 수 있다.

[0046] [수학식 6]

$$P(t) = 1 - (1 - a/S)^{t/t_0} \approx at/St_0$$

[0047]

[0048] 그리고, 리튬 이온이 구멍(104)에 도달되어 있는(그래핀(102) 위에 없는) 시간을 시간  $t_1$ 로 하면, 그 확률  $P(t_1)$ 은 1이다. 수학식 6의 시간  $t_0$ 에 수학식 3을 대입하면 시간  $t_1$ 을 수학식 7로 나타낼 수 있다.

[0049] [수학식 7]

$$t_1 = St_0/a = S^2/4\pi aD$$

[0050]

[0051] 따라서, 구멍(104)을 갖는 그래핀(102) 위를 이동하는 리튬 이온이 면적  $a$ 를 갖는 구멍(104)에 도달될 때까지의 시간은 수학식 7을 사용하여 산출할 수 있다.

[0052] 그래핀 면 위의 리튬 이온의 확산 계수  $D$ 는  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이다. 실제로 사용하는 전지의 충방전 시간보다 충분히 짧은 시간, 예를 들어, 10초 이하로 시간  $t_1$ 을 설정하면, 수학식 7에 의거하여 도 3의 직선(402)이 얻어진다.  $S$ 는 직선(402) 이하의 값을 가져야 하기 때문에 수학식 8의 조건을 충족할 필요가 있다.

[0053] [수학식 8]

$$S \leq \sqrt{4\pi aDt_1}$$

[0054]

[0055] 당연한 것이지만, 구멍의 개수 밀도가 많을수록 리튬 이온이 구멍에 도달되는 시간은 짧게 된다. 한편, 구멍의 개수 밀도가 증가되면, 그래핀의 기계적 강도가 저하되기 때문에 구멍의 개수 밀도에는 상한을 설정할 필요가 있다.

[0056] 1차원 방향으로의 인장이나 압축에 대한 기계적 강도는 그래핀의 1차원 방향에서의 구멍의 비율에 따라 결정된



다. 1차원 방향의 기계적 강도  $U$ 를 수학식 9를 사용하여 근사적으로 계산할 수 있다.

[0057] [수학식 9]

$$U = 1 - \sqrt{a/S}$$

예를 들어, 그래핀의 1차원 방향의 기계적 강도의  $k$ 배( $k < 1$ ,  $k$ 는 구멍이 없는 그래핀의 기계적 강도에 대한 비율을 나타냄)를 확보하기 위해서는 그래핀의 1차원 방향에서의 구멍의 비율을  $(1-k)$ 배로 하면 좋다. 즉, 그래핀의 2차원 방향에서의 구멍의 비율은 면적  $S$ 의  $(1-k)^2$ 배가 되도록 설정하면 좋다. 이 조건에 따라 도 3의 직선(403)이 결정된다.  $S$ 는 직선(403) 이상의 값을 가져야 하기 때문에 수학식 10의 조건을 충족시킬 필요가 있다. 또한, 직선(403)은  $k=2/3$ 인 경우를 나타낸 것이다.

[0060] [수학식 10]

$$S \geq \frac{1}{(1-k)^2} a$$

또한, 도 3, 수학식 9, 및 수학식 10은 그래핀이 1층인 경우를 나타낸 것이지만, 복수의 그래핀이 적층된 경우라도 본 실시형태에서 개시한 내용을 감안하여 결정할 수 있다.

또한, 그래핀에 형성하는 구멍은 탄소 고리에 한정되지 않고, 산소, 질소, 및 황 중에서 선택된 하나 또는 복수 원소와, 탄소를 함유한 고리 형상 화합물 구조를 가져도 좋다.

상술한 바와 같이, 면적  $a$  및 면적  $S$ 를 도 3에 도시된 직선(401) 내지 직선(403)으로 둘러싸인 범위 내로 설정함으로써 임의의 기계적 강도에서 그래핀에 형성하는 구멍의 크기 및 구멍의 개수 밀도를 최적인 것으로 할 수 있다.

상기 그래핀으로 피복한 전극이나 활물질을 축전 장치에 적용함으로써 축전 장치의 충방전 속도를 향상시킬 수 있다. 또한, 축전 장치의 단위 중량당 축전 용량을 증가시킬 수 있다. 또한, 축전 장치의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0067] (실시형태 2)

본 실시형태에서는 실리콘 입자 표면에 그래핀을 1층 이상 50층 이하 갖는 그래핀층을 형성하는 예에 대하여 설명한다. 우선, 그라파이트를 산화시켜 산화그라파이트를 제작하고, 이 산화그라파이트에 초음파 진동을 가함으로써 산화 그래핀을 얻는다. 상세한 내용은 특허 문헌 2를 참조하면 좋다. 또한, 시판되고 있는 산화 그래핀을 이용하여도 좋다.

다음에, 산화 그래핀과 실리콘 입자를 혼합한다. 산화 그래핀의 비율은 전체의 1wt% 내지 15wt%, 바람직하게는 1wt% 내지 5wt%로 하면 좋다. 또한, 진공 또는 불활성 가스(질소 또는 희가스 등) 등의 환원성 분위기하에서 150℃, 바람직하게는 200℃ 이상의 온도로 가열한다. 가열하는 온도가 높을수록 산화 그래핀이 더 환원되어 순도가 높은(즉, 탄소 외의 원소의 농도가 낮은) 그래핀을 얻을 수 있다. 또한, 산화 그래핀은 150℃로 환원되는 것이 알려져 있다.

또한, 얻어지는 그래핀의 전자 전도성을 높이기 위해서는 높은 온도로 처리하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 가열 온도가 100℃(1시간)인 경우에는 다층 그래핀의 저항률은 240MΩcm 정도이지만, 가열 온도가 200℃(1시간)인 경우에는 다층 그래핀의 저항률은 4kΩcm이고, 가열 온도가 300℃(1시간)인 경우에는 다층 그래핀의 저항률은 2.8Ωcm이다.

상술한 바와 같이 하여 실리콘 입자의 표면에 형성된 산화 그래핀은 환원되어 그래핀이 된다. 이때, 인접된 그래핀들이 결합되어 더 큰 그물 형상 또는 시트 형상의 네트워크를 형성한다. 이와 같이 하여 형성된 그래핀은 상기에서 설명한 바와 같은 개수 밀도로 구멍을 갖기 때문에 리튬 이온이 그래핀을 투과한다.

- [0072] 상술한 처리를 거친 실리콘 입자를 적절한 용매(물, 클로로포름, N,N-dimethylformamide(DMF), N-methylpyrrolidone(NMP) 등의 극성 용매가 바람직함)에 분산시켜 슬러리를 얻는다. 이 슬러리를 사용하여 2차 전지를 제작할 수 있다.
- [0073] 도 5는 코인형 2차 전지의 구조를 도시한 모식도이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 코인형 2차 전지는 부극(204), 정극(232), 세퍼레이터(210), 전해액(도시하지 않음), 하우징(206), 및 하우징(244)을 갖는다. 또한, 링(ring) 형상 절연체(220), 스페이서(240), 및 와셔(washer)(242)를 갖는다.
- [0074] 부극(204)은 부극 집전체(200) 위에 부극 활물질층(202)을 갖는다. 부극 집전체(200)로서는, 예를 들어, 구리를 사용하면 좋다. 부극 활물질로서 상기 슬러리 단독 또는 상기 슬러리에 바인더를 혼합한 것을 부극 활물질층(202)에 사용하면 좋다.
- [0075] 정극 집전체(228)의 재료로서 알루미늄을 사용하면 좋다. 정극 활물질층(230)은 정극 활물질 입자를 바인더나 도전조제와 혼합한 슬러리를 정극 집전체(228) 위에 도포하고 건조시킨 것을 사용하면 좋다.
- [0076] 정극 활물질의 재료로서는, 코발트산리튬, 인산철리튬, 인산망간리튬, 규산망간리튬, 규산철리튬 등을 사용할 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 활물질 입자의 입자 직경은 20nm 내지 100nm로 하면 좋다. 또한, 소성할 때 글루코오스 등의 탄수화물을 혼합하여 정극 활물질 입자가 카본으로 코팅되도록 하여도 좋다. 이 처리에 의하여 도전성이 높아진다.
- [0077] 전해액로서는, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매에  $\text{LiPF}_6$ 을 용해시킨 것을 사용하면 좋지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0078] 세퍼레이터(210)에는 구멍을 갖는 절연체(예를 들어, 폴리프로필렌)를 사용하여도 좋지만, 리튬 이온을 투과시키는 고체 전해질을 사용하여도 좋다.
- [0079] 하우징(206), 하우징(244), 스페이서(240), 및 와셔(242)는 금속(예를 들어, 스테인리스)제의 것을 사용하면 좋다. 하우징(206) 및 하우징(244)은 부극(204) 및 정극(232)을 외부와 전기적으로 접속시키는 기능을 갖는다.
- [0080] 상기 부극(204), 정극(232), 및 세퍼레이터(210)를 전해액에 함침시키고, 도 5에 도시된 바와 같이, 하우징(206)을 아래에 놓고 부극(204), 세퍼레이터(210), 링 형상 절연체(220), 정극(232), 스페이서(240), 와셔(242), 하우징(244)을 이 순서대로 적층시키고, 하우징(206)과 하우징(244)을 압착하여 코인형 2차 전지를 제작한다.
- [0081] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0082] (실시형태 3)
- [0083] 본 실시형태에서는 집전체 위에 형성된 실리콘 활물질층 표면에 그래핀을 1층 이상 50층 이하 갖는 그래핀층을 형성하는 예에 대하여 설명한다. 우선, 산화 그래핀을 물이나 NMP 등의 용매에 분산시킨다. 용매는 극성 용매인 것이 바람직하다. 산화 그래핀의 농도는 1리터당 0.1g 내지 10g으로 하면 좋다.
- [0084] 이 용액에 실리콘 활물질층을 포함한 집전체를 침지하고, 이것을 끌려 꺼낸 후 건조시킨다. 또한, 진공 또는 불활성 가스(질소 또는 희가스 등) 등의 환원성 분위기하에서 200℃ 이상의 온도로 가열한다. 상술한 공정을 거쳐 실리콘 활물질층 표면에 그래핀은 1층 이상 50층 이하 갖는 그래핀층을 형성할 수 있다. 이와 같이 하여 형성된 그래핀층은 상기에서 설명한 바와 같은 개수 밀도로 구멍을 갖기 때문에 리튬 이온이 그래핀층을 투과한다.
- [0085] 또한, 상술한 바와 같이 하여 한번 그래핀의 층을 형성한 후, 같은 처리를 다시 반복하여 그래핀을 1층 이상 50층 이하 갖는 그래핀층을 더 형성하여도 좋다. 같은 처리를 3번 이상 반복하여도 좋다. 이와 같이, 다층 그래핀을 형성하면, 그래핀층 전체의 강도가 높아진다.
- [0086] 또한, 두꺼운 그래핀층을 한번에 형성하면 그래핀의  $\text{sp}^2$  결합의 방향이 흐트러져 그래핀층의 강도가 두께에 비례하지 않게 되지만, 상술한 바와 같이 몇 번으로 나누어 그래핀층을 형성하는 경우에는 그래핀의  $\text{sp}^2$  결합의 방향이 실리콘 표면과 대략 평행하기 때문에 두꺼워질수록 그래핀층 전체의 강도가 증가된다.

- [0087] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0088] (실시형태 4)
- [0089] 본 실시형태에서는 집전체 위에 형성된 실리콘 활물질층 표면에 그래핀을 1층 이상 50층 이하 갖는 그래핀층을 형성하는 다른 예에 대하여 설명한다. 실시형태 2와 마찬가지로 산화 그래핀을 물이나 NMP 등의 용매에 분산시킨다. 그래핀의 농도는 1리터당 0.1g 내지 10g으로 하면 좋다.
- [0090] 산화 그래핀을 분산시킨 용액에 실리콘 활물질층이 형성된 집전체를 넣고, 이것을 정극으로서 사용한다. 또한, 용액에 부극이 되는 도전체를 넣고, 정극과 부극 사이에 적절한 전압(예를 들어, 5V 내지 20V)을 인가한다. 산화 그래핀은 어느 크기의 그래핀 시트의 단부의 일부가 카복실기(-COOH)로 종단되기 때문에 물 등의 용액 중에서는 카복실기로부터 수소 이온이 이탈되어 산화 그래핀 자체는 음으로 대전된다. 따라서, 산화 그래핀은 정극으로 끌려져 부착된다. 또한, 이 때, 전압은 일정하지 않아도 좋다. 정극과 부극 사이를 흐르는 전하량을 측정함으로써 실리콘 활물질층에 부착된 산화 그래핀의 층의 두께를 계산할 수 있다.
- [0091] 필요한 두께의 산화 그래핀이 얻어지면, 집전체를 용액으로부터 끌려 꺼낸 후 건조시킨다. 또한, 진공 또는 불활성 가스(질소 또는 희가스 등) 등의 환원성 분위기하에서 200℃ 이상의 온도로 가열한다. 상술한 공정을 거쳐 실리콘 활물질 표면에 형성된 산화 그래핀은 환원되어 그래핀이 된다. 이때, 인접된 그래핀들이 결합하여 더 거대한 그물 형상 또는 시트 형상 네트워크를 형성한다.
- [0092] 상술한 바와 같이 하여 형성된 그래핀은 실리콘 활물질에 요철이 있어도 그 오목부 및 볼록부에 거의 균일한 두께로 형성된다. 이와 같이 하여 실리콘 활물질층 표면에 그래핀을 1층 이상 50층 이하 갖는 그래핀층을 형성할 수 있다. 이와 같이 하여 형성된 그래핀의 층은 상기에서 설명한 바와 같은 개수 밀도로 구멍을 갖기 때문에 리튬 이온이 그래핀층을 투과한다.
- [0093] 또한, 상술한 바와 같이 그래핀의 층을 형성한 후에, 본 실시형태의 방법을 사용한 그래핀의 층의 형상이나 실시형태 2의 방법을 사용한 그래핀의 층의 형성을 1번 이상 행하여도 좋다.
- [0094] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0095] (실시형태 5)
- [0096] 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치는 전력에 의하여 구동되는 다양한 전기 기기의 전원으로서 사용할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용한 전기 기기의 구체적인 예로서 표시 장치, 조명 장치, 데스크 탑형 또는 노트북형 퍼스널 컴퓨터, DVD(Digital Versatile Disc) 등의 기록 매체에 기억된 정지 화상 또는 동영상 재생하는 화상 재생 장치, 휴대 전화, 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 전자 서적, 비디오 카메라나 디지털 스틸 카메라 등의 카메라, 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 에어컨디셔너 등의 공조 설비, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, DNA 보존용 냉동고, 투석 장치 등을 들 수 있다. 또한, 축전 장치로부터의 전력을 사용하여 전동기에 의하여 추진하는 이동체 등도 전기 기기의 범주에 포함되는 것으로 한다. 상기 이동체로서, 예를 들어, 전기 자동차, 내연 기관과 전동기를 겸비한 복합형 자동차(하이브리드 카), 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기가 달린 자전거 등을 들 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 전기 기기는 소비되는 전력의 거의 모두를 공급하기 위한 축전 장치(주전원이라고 부름)로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기는 상기 주전원이나 상용 전원으로부터 전력의 공급이 정지된 경우에는, 전기 기기로서의 전력 공급을 행할 수 있는 축전 장치(무정전 전원이라고 부름)로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기는 상기 주전원이나 상용 전원으로부터 전기 기기로서의 전력 공급과 병행하여 전기 기기로서의 전력 공급을 행하기 위한 축전 장치(보조 전원이라고 부름)로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다.
- [0099] 도 6은 상기 전기 기기의 구체적인 구성을 도시한 것이다. 도 6에서 표시 장치(5000)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5004)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로는 표시 장치(5000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하고, 하우징(5001), 표시부(5002), 스피커부(5003), 축전 장치(5004) 등을 갖는다. 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5004)는 하우징(5001) 내부에 설치되어 있다. 표시 장치(5000)는 상용 전원으로부터 전

력 공급을 받을 수도 있고, 축전 장치(5004)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(5000)를 이용할 수 있다.

[0100] 표시부(5002)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 구비한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micromirror Device), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0101] 또한, 표시 장치에는 TV 방송 수신용 외 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.

[0102] 도 6에서 설치형 조명 장치(5100)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5103)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로는, 조명 장치(5100)는 하우징(5101), 광원(5102), 축전 장치(5103) 등을 갖는다. 도 6에서는 축전 장치(5103)가 하우징(5101) 및 광원(5102)이 설치된 천장(5104) 내부에 설치되어 있는 경우를 예시하였지만, 축전 장치(5103)는 하우징(5101) 내부에 설치되어 있어도 좋다. 조명 장치(5100)는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수도 있고, 축전 장치(5103)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5103)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 조명 장치(5100)를 이용할 수 있다.

[0103] 또한, 도 6에서는 천장(5104)에 설치된 설치형 조명 장치(5100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치는 천장(5104) 외, 예를 들어 측벽(5105), 바닥(5106), 창문(5107) 등에 설치되는 설치형 조명 장치에 사용할 수도 있고, 탁상형 조명 장치 등에 사용할 수도 있다.

[0104] 또한, 광원(5102)에는 전력을 이용하여 인공적으로 빛을 얻는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는 백열전구, 형광등 등의 방전 램프, LED나 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.

[0105] 도 6에서 실내기(5200) 및 실외기(5204)를 갖는 에어컨디셔너는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5203)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로는 실내기(5200)는 하우징(5201), 송풍구(5202), 축전 장치(5203) 등을 갖는다. 도 6에서는 축전 장치(5203)가 실내기(5200)에 설치되어 있는 경우를 예시하였지만, 축전 장치(5203)는 실외기(5204)에 설치되어 있어도 좋다. 또는, 실내기(5200)와 실외기(5204)의 양쪽 모두에 축전 장치(5203)가 설치되어 있어도 좋다. 에어컨디셔너는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 있고, 축전 장치(5203)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 특히, 실내기(5200)와 실외기(5204)의 양쪽 모두에 축전 장치(5203)가 설치되어 있는 경우에는, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5203)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 에어컨디셔너를 이용할 수 있다.

[0106] 또한, 도 6에서는 실내기와 실외기로 구성된 세퍼레이트형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 갖는 일체형 에어컨디셔너에 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수도 있다.

[0107] 도 6에서 전기 냉동 냉장고(5300)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5304)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(5300)는 하우징(5301), 냉장실용 도어(5302), 냉동실용 도어(5303), 축전 장치(5304) 등을 갖는다. 도 6에서는 축전 장치(5304)가 하우징(5301) 내부에 설치되어 있다. 전기 냉동 냉장고(5300)는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 있고, 축전 장치(5304)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(5304)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전기 냉동 냉장고(5300)를 이용할 수 있다.

[0108] 또한, 상술한 전기 기기 중 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥 등의 전기 기기는 단시간에 높은 전력이 필요하다. 따라서, 상용 전원으로는 모두 공급할 수 없는 전력을 보조하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용함으로써, 전기 기기의 사용시에 상용 전원의 브레이커가 작동되는 것을 방지할 수 있다.

[0109] 또한, 전기 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원의 공급원이 공급할 수 있는 총 전력량 중 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 부름)이 낮은 시간대에 축전 장치에 전력을 축적해 둬으로써, 상기 시간대 외의 시간대의 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(5300)의 경우에는, 기온이 낮고 냉장실용 도어(5302) 및 냉동실용 도어(5303)가 개폐되지 않는 야간에 축전 장치(5304)에 전력을 축적한다. 그리고, 기온이 높아지고 냉장실용 도어(5302) 및 냉동실용 도어(5303)가 개폐되는 낮에 축전

장치(5304)를 보조 전원으로서 사용함으로써 낮의 전력 사용률을 낮게 억제할 수 있다.

[0110] 본 실시형태는 상기 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

# **부호의 설명**

[0111]

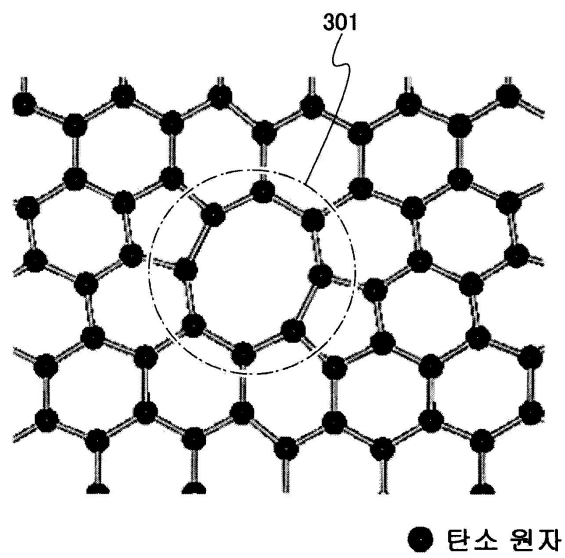
- 101: 전극
- 102: 그래핀
- 103: 리튬 이온
- 104: 구멍
- 105: 원
- 200: 부극 집전체
- 202: 부극 활물질층
- 204: 부극
- 206: 하우징
- 210: 세퍼레이터
- 220: 링 형상 절연체
- 228: 정극 집전체
- 230: 정극 활물질층
- 232: 정극
- 240: 스페이서
- 242: 와셔
- 244: 하우징
- 301: 탄소 고리
- 302: 탄소 고리
- 311: 곡선
- 312: 곡선
- 401: 직선
- 402: 직선
- 403: 직선
- 5000: 표시 장치
- 5001: 하우징
- 5002: 표시부
- 5003: 스피커부
- 5004: 축전 장치
- 5100: 조명 장치
- 5101: 하우징

5102: 광원  
5103: 축전 장치  
5104: 천장  
5105: 측벽  
5106: 바닥  
5107: 창문  
5200: 실내기  
5201: 하우징  
5202: 송풍구  
5203: 축전 장치  
5204: 실외기  
5300: 전기 냉동 냉장고  
5301: 하우징  
5302: 냉장실용 도어  
5303: 냉동실용 도어  
5304: 축전 장치

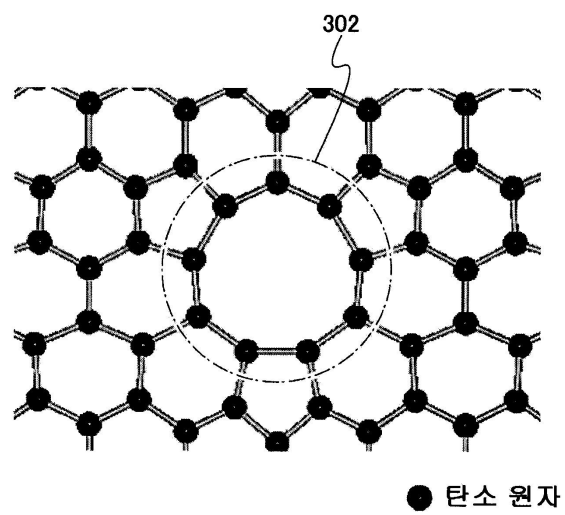
도면

도면1

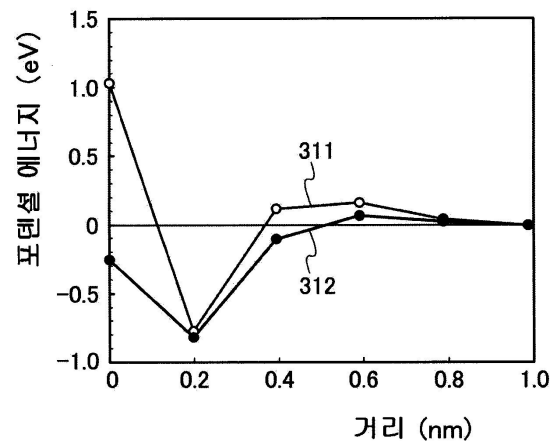
(A)



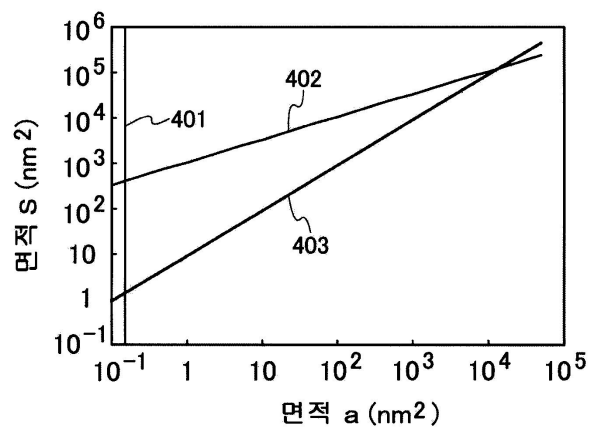
(B)



도면2



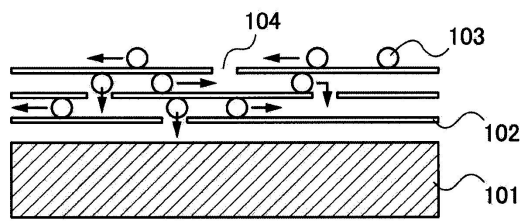
도면3



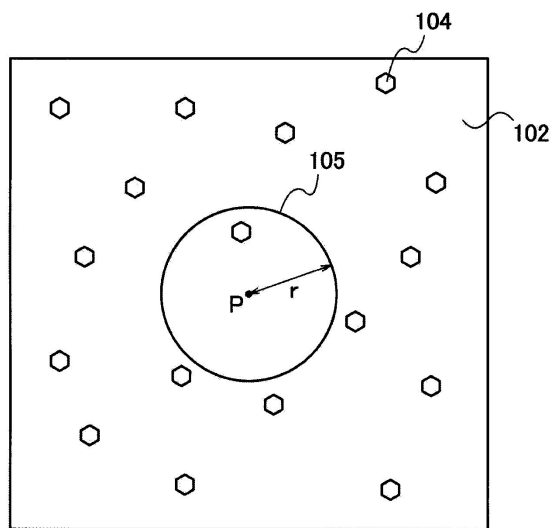


도면4

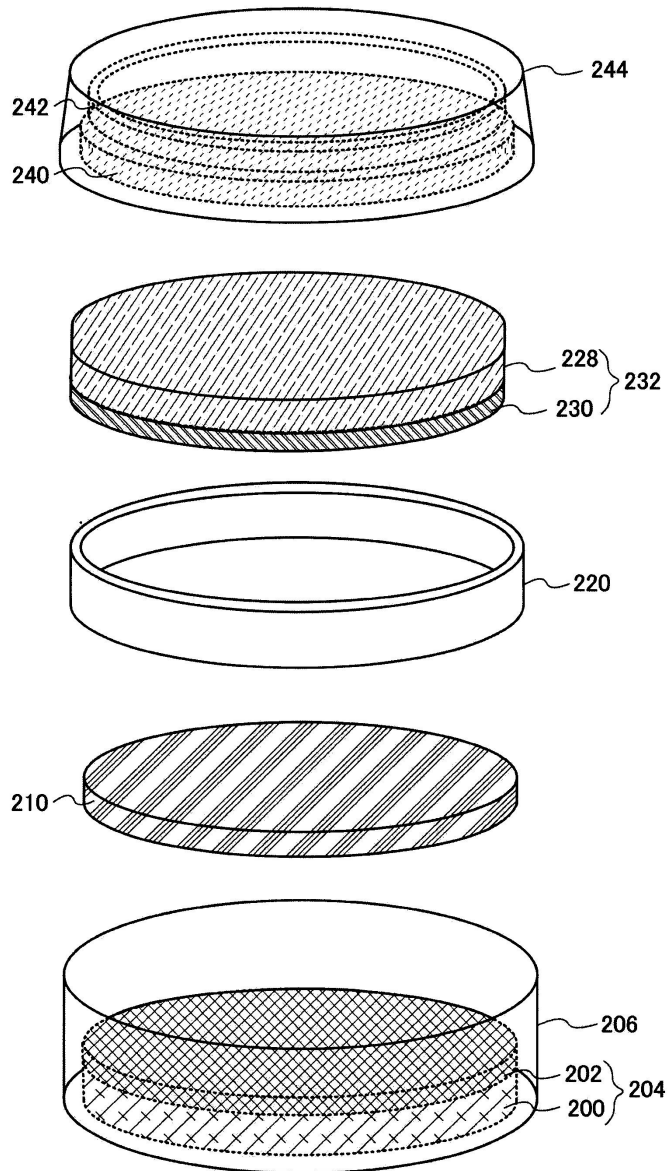
(A)



(B)



도면5



도면6

