

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2016-0039926 2016년04월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01B 31/04</i> (2006.01)	(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	(71) 출원인 (72) 발명자	경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내) 박호석 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 공과대학 화학공학과 (서천동)
		(74) 대리인	윤솔 경기도 용인시 수지구 광교마을로 2 경남아너스빌 4307동 303호 특허법인가산

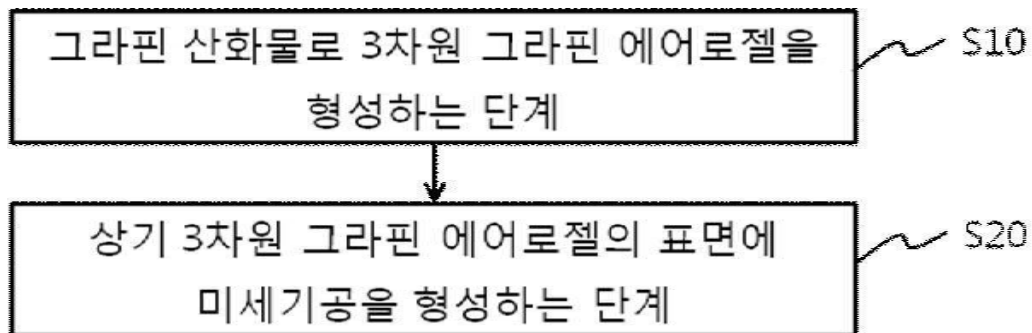
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 초다공성 그래핀 에어로젤 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 그래핀 에어로젤의 제조 방법은 그래핀 산화물로 미세기공 그래핀 에어로젤을 형성하는 단계, 및 상기 미세기공 그래핀 에어로젤의 표면에 미세기공(micropore)을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20122010100140

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 그래핀 플레이크 제어 고에너지밀도 대칭형 슈퍼커패시터 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교

연구기간 2012.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 산화물로 3차원 그래핀 에어로젤을 형성하는 단계; 및

상기 3차원 그래핀 에어로젤의 표면에 미세기공(micropore)을 형성하는 단계를 포함하는 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 3차원 그래핀 에어로젤을 형성하는 단계는 자가 조립(self assembly)을 통하여 이루어지는 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 자가 조립은 그래핀 산화물 및 용매를 포함하는 용액에서 진행되는 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 3차원 그래핀 에어로젤을 형성하는 단계는 상기 자가 조립 후 동결 건조를 추가로 포함하는 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 5

제3 항에 있어서,

상기 용액은 요오드(I_2) 및 하이포아 인산(H_3PO_2)을 추가로 포함하는 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 6

제3 항에 있어서,

상기 용매는 물인 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 미세기공을 형성하는 단계는 증기 활성화(steam activation)을 통하여 이루어지는 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 증기 활성화는 질소 가스 분위기에서 이루어지는 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법.

청구항 9

제1 항 내지 제8 항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 미세기공 그래핀 에어로젤.

청구항 10

1000 m^2/g 이상 내지 3000 m^2/g 이하 범위의 비표면적(BET)을 가지는 미세기공 그래핀 에어로젤.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초다공성 그래핀 에어로젤 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 흡착제로 종래에는 비극성 활성탄, 제올라이트, 메조포러스 실리카, MOF, 알칼리 금속 카보네이트 등을 사용하여 왔다.

[0003] 비극성 활성탄의 경우, 극성 물질의 흡착에 불리한 문제가 있고, 다른 물질들도 낮은 신뢰성과 안정성 문제 때문에 차세대 흡착제를 구현하는데 한계를 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에, 본 발명이 해결하려는 과제는 새로운 물질을 통한 신규 흡착제를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명이 해결하려는 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법은 그래핀 산화물로 3차원 그래핀 에어로젤을 형성하는 단계, 및 상기 3차원 그래핀 에어로젤의 표면에 미세기공(micropore)을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 3차원 그래핀 에어로젤을 형성하는 단계는 자가 조립(self assembly)을 통하여 이루어질 수 있다.

[0008] 상기 자가 조립은 그래핀 산화물 및 용매를 포함하는 용액에서 진행될 수 있다.

[0009] 상기 3차원 그래핀 에어로젤을 형성하는 단계는 상기 자가 조립 후 동결 건조를 추가로 포함할 수 있다.

[0010] 상기 용액은 요오드(I_2) 및 하이포아 인산(H_3PO_2)을 추가로 포함할 수 있다.

[0011] 상기 용매는 물일 수 있다.

[0012] 상기 미세기공을 형성하는 단계는 증기 활성화(steam activation)을 통하여 이루어질 수 있다.

[0013] 상기 증기 활성화는 질소 가스 분위기에서 이루어질 수 있다.

[0014] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 미세기공 그래핀 에어로젤은 상기 방법 중 하나의 방법으로 제조될 수 있다.

[0015] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 미세기공 그래핀 에어로젤은 1000 m^2/g 이상 내지 3000 m^2/g 이하 범위의 비표면적(BET)을 가질 수 있다.

[0016] 본 발명의 기타 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 실시예들에 의하면 적어도 다음과 같은 효과가 있다.

[0018] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 3차원 구조 그래핀 에어로젤의 제조 방법에 의하면, 고용량과 빠른 kinetics를 가진 신규 고성능 흡착제를 제공할 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 에어로젤의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 에어로젤의 제조 방법을 나타내는 모식도이다.
 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 미세기공 그래핀 에어로젤의 제조 방법을 나타내는 모식도이다.
 도 4는 그래핀 에어로젤 및 미세기공 그래핀 에어로젤의 질소(N_2) 흡착/탈착 등은 곡선이다.
 도 5는 그래핀 에어로젤의 표면 SEM 사진이다.
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 미세기공 그래핀 에어로젤의 표면 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0022] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.
- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예들에 대해 설명한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 에어로젤의 제조 방법을 나타내는 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 에어로젤의 제조 방법을 나타내는 모식도이다.
- [0025] 이들 도면들을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 에어로젤은, 2차원 형태의 그래핀 산화물(100)을 사용하여 3차원 구조의 그래핀 에어로젤(200)을 형성하는 단계(S10), 및 상기 3차원 그래핀 에어로젤의 표면에 미세기공을 형성하는 단계(S20)를 포함한다. 상기 단계(S10) 및 단계(S20)를 통하여 미세기공 그래핀 에어로젤(300)을 제조할 수 있다.
- [0026] 그래핀 산화물(100)은 2차원 형태로 각각 존재하고 있다가, 다공성을 갖는 3차원 그래핀 에어로젤(200)을 형성할 수 있다. 이후, 그래핀 에어로젤(200)의 3차원 구조를 유지하면서, 그래핀 에어로젤(200)의 표면에 미세기공을 형성하여 미세기공 그래핀 에어로젤(300)을 제조할 수 있다.
- [0027] 그래핀 산화물(100)으로 3차원 그래핀 에어로젤(200)을 형성하는 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 자가 조립(self assembly)을 통하여 이루어질 수 있다. 이러한 자가 조립은 그래핀 산화물(100) 및 용매를 포함하는 용액에서 진행될 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 경우에 따라서는, 상기 용액에서 자가 조립 후, 동결 건조를 추가로 진행하여 3차원 그래핀 에어로젤(200)을 얻을 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 용액에는 요오드(I_2) 및 하이포아 인산(H_3PO_2)을 추가로 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 요오드(I_2) 및 하이포아 인산(H_3PO_2)은 상기 용액 내에서 물과 반응하여 아인산(H_3PO_3)과 요오드화 수소(HI)를 생성하고, 이들은 그래핀 산화물의 산소 관능기를 환원시켜, 자가 조립을 용이하게 할 수 있다.
- [0031] 상기 용매로는 그래핀 산화물(100)이 분산될 수 있는 것이면 어느 것이나 사용이 가능하지만, 예를 들어, 물을 사용할 수 있다.

- [0032] 상기 미세기공을 형성하는 방법으로는 그래핀 에어로젤(200)의 3차원 다공성 구조는 유지하면서 표면에 미세기공을 생성시킬 수 있는 것이면 어느 것이나 사용이 가능하다. 예를 들어, 증기 활성화(steam activation)를 통하여 미세기공을 생성시킬 수 있지만, 이것만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 증기 활성화는 수증기 분위기에서 이루어질 수 있지만, 이것만으로 한정되는 것은 아니다. 이산화탄소 혹은 수증기/이산화탄소 혼합 가스의 형태로도 가능하다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세기공 그래핀 에어로젤은 상기와 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 실시예에 따른 미세기공 그래핀 에어로젤은 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 내지 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하 범위의 비표면적(BET)을 가질 수 있다. 상기 범위 내에서, 우수한 흡착 능력을 발휘할 수 있고, 3차원 구조의 기계적 안정성도 담보할 수 있다. 예를 들어, 상기와 같은 이유로, 미세기공 그래핀 에어로젤은 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위일 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 이하, 본 발명의 실시예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 발명의 범위가 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 실시예 1
- [0038] 18 ml DI-water에 20 mg 그래핀 산화물을 분산시키고, 200 mg의 I_2 와 2 ml의 H_3PO_2 를 혼합하여 1 mg/ml의 그래핀 산화물 현탁액을 제조한다. 이후, 80°C 에서 12시간 동안 자가 조립시켜 그래핀 하이드로젤을 형성하고, 이를 동결 건조시켜 그래핀 에어로젤을 형성한다.
- [0039] 상기 제조된 그래핀 에어로젤을 Quartz tube furnace에서 500 cc/min의 N_2 가스와 12 ml/h의 수증기를 공급하면서, 900°C 에서 1 시간 동안 활성화시켜 미세기공 그래핀 에어로젤을 제조하였다.
- [0040] 이러한 제조 방법의 모식도가 도 3에 개시되어 있다.
- [0041] 비교예 1
- [0042] 18 ml DI-water에 20 mg 그래핀 산화물을 분산시키고, 200 mg의 I_2 와 2 ml의 H_3PO_2 를 혼합하여 1 mg/ml의 그래핀 산화물 현탁액을 제조한다. 이후, 80°C 에서 12시간 동안 자가 조립시켜 그래핀 하이드로젤을 형성하고, 이를 동결 건조시켜 그래핀 에어로젤을 제조하였다.
- [0043] 실험예 1
- [0044] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 미세기공 그래핀 에어로젤 및 그래핀 에어로젤의 질소(N_2) 흡착/탈착 등온 곡선을 측정하여 도 4에 나타내었다.
- [0045] 도 4를 참조하면, 질소(N_2) 흡착/탈착 등온 곡선은 비표면적을 결정하는데 활성화 전후를 비교하였을 때 비표면적이 약 5배 이상 증가되었다. 각각의 등온 곡선은 모두 Type IV의 형태를 띄며 대부분의 기공 크기가 메조 크기 영역(2~50 nm)에 속하는 것을 볼 수 있다.
- [0046] 전체적으로 기공이 많이 생성된 것을 알 수 있고, 상대압 0 ~ 0.1 사이에서의 질소(N_2) 흡착/탈착 등온 곡선을 보면 그래핀 에어로젤 보다 미세기공 그래핀 에어로젤의 곡선형태가 더 우호적으로 나타난다. 이는 미세기공도 생성되었다는 것을 확인할 수 있다.
- [0047] 실험예 2

[0048] 비교예 1 및 실시예 1에서 각각 제조된 그래핀 에어로젤 및 미세기공 그래핀 에어로젤의 표면을 SEM 사진을 촬영하여 그 결과를 도 5 및 도 6에 개시하였다.

[0049] 이들 도면들을 참조하면, 비교예 1의 그래핀 에어로젤의 표면과 비교하여, 실시예 1의 미세기공 그래핀 에어로젤의 표면에 미세기공이 더욱 많이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 표면적이 증대하여 우수한 흡착 성능을 발휘할 수 있다.

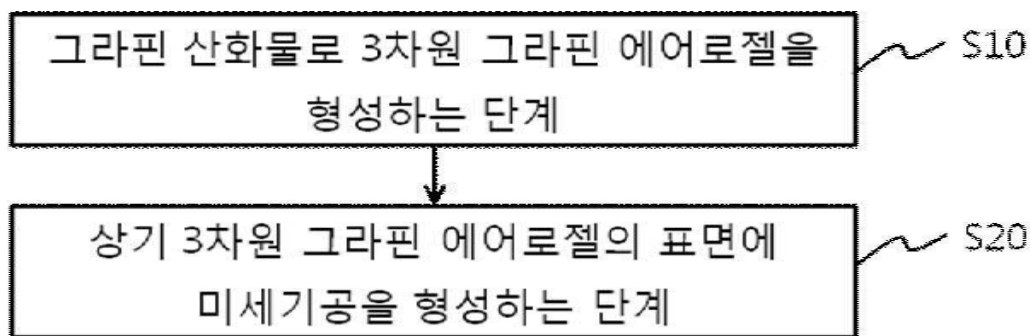
[0050] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0051] 100: 그래핀 산화물
200: 그래핀 에어로젤
300: 스팀 활성화 그래핀 에어로젤

도면

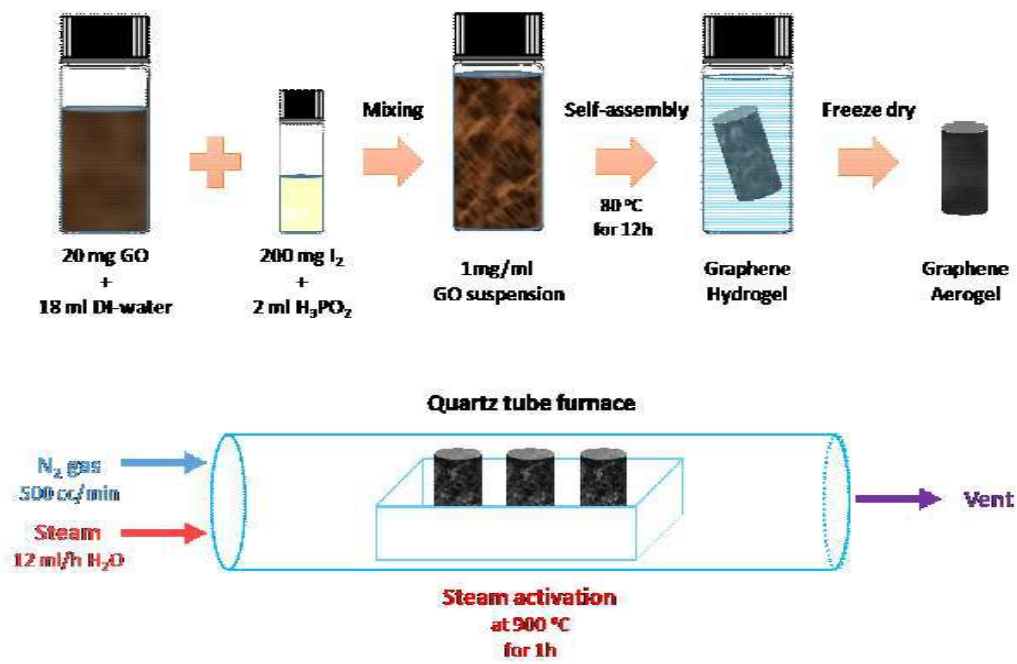
도면1



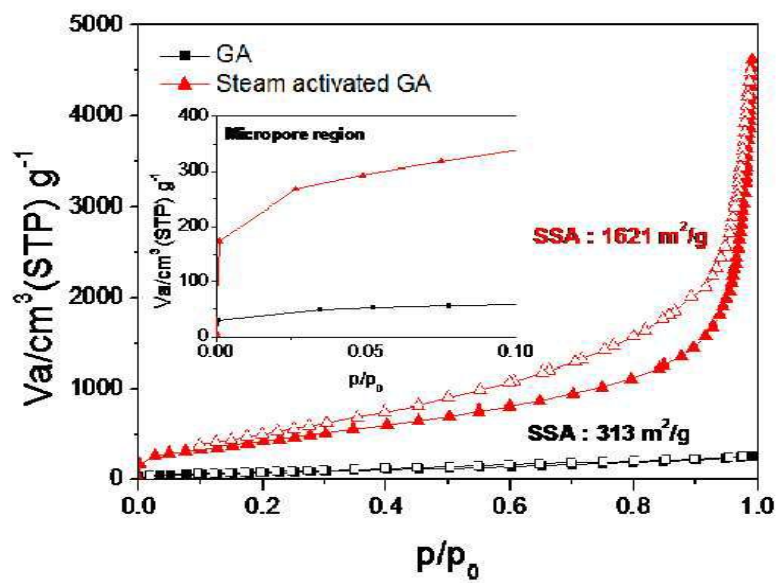
도면2



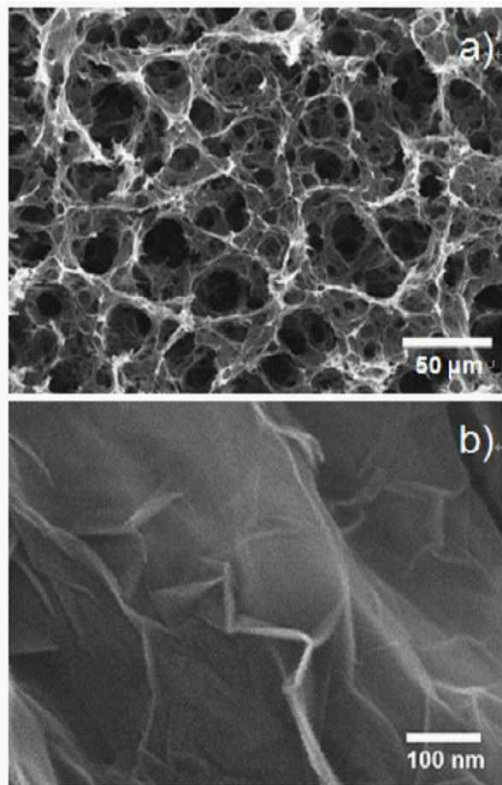
도면3



도면4



도면5



도면6

