(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0142937
(43) 공개일자 2017년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/10 (2017.01) *B01J 13/00* (2006.01)
C01B 32/168 (2017.01) *C01B 32/182* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
B01J 13/0091 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0077528
(22) 출원일자 2017년06월19일
심사청구일자 2017년06월19일
(30) 우선권주장
1020160075610 2016년06월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
오영석
경상남도 김해시 율하2로 125, 1003동 1401호 (율하동, 율현마을 동원로얄듀크아파트1차)
엄문광
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 1305호 (상남동, 대동아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태선

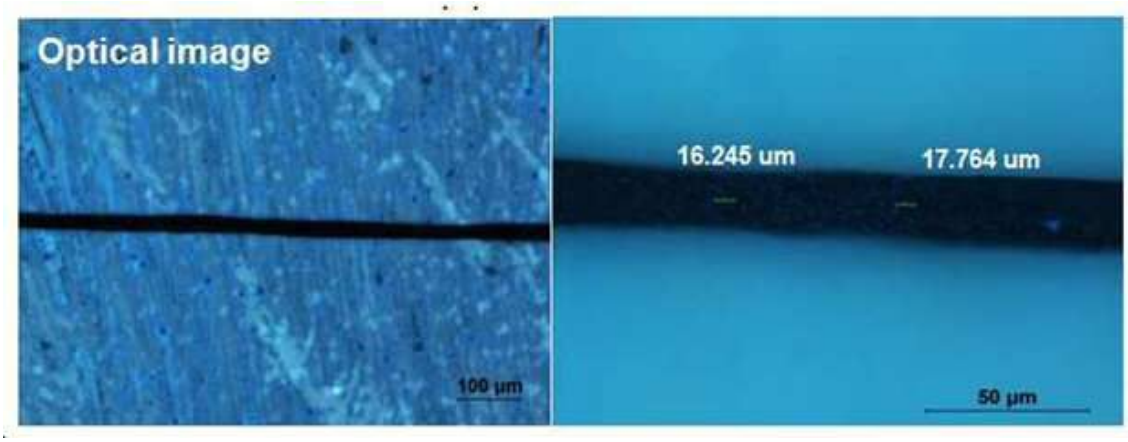
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **탄소 에어로겔 그래핀 복합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소 에어로겔, 바인더 및 그래핀 옥사이드를 혼합하여 제조되는 탄소 에어로겔 전구체를 이용하여 습식 방사에 의해 형성되고 길이 방향으로 형성된 표면 주름을 포함함으로써, 전도성 및 전기 화학적 특성이 개선된 효과를 나타내는 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/168 (2017.08)
C01B 32/194 (2017.08)
C01B 32/23 (2017.08)
C01P 2004/61 (2013.01)
(72) 발명자
이진우
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18, 103동 404호 (상남동, 상남 꿈에그린)
이강은
경상남도 창원시 성산구 용지로 56, 1011호 (중앙동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNC9840
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구지원사업
연구과제명 3차원 탄소나노구조체 프리폼을 이용한 고성능 복합소재개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2016.07.01 ~ 2017.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5340
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 3차원 다공성 탄소나노구조체 기반 고내열 복합재료 제조 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

길이 방향으로 형성된 표면 주름을 포함하는 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유.

청구항 2

제 1 항에 있어서

상기 표면 주름은 나노 섬유 내부까지 연통되는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

전기전도도가 10 내지 1000 s/cm 인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

직경이 1 내지 100 ㎛ 인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 질소로 도핑된 것이며,

상기 질소 도핑 비율은 상기 탄소 원자에 대한 질소의 원자비가 0.001 내지 0.2 인 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유.

청구항 6

용매에 탄소 재료 및 분산제를 혼합하여 탄소재료 분산액을 준비하는 단계;

상기 탄소재료 분산액에 바인더를 혼합하여 혼합액을 제공하는 단계;

상기 혼합액을 분산시켜 겔화된 탄소 에어로겔 전구체를 수득하는 단계;

상기 탄소 에어로겔 전구체에 그래핀 옥사이드를 혼합하는 단계;

습식 방사에 의해 나노 섬유를 제조하는 단계; 및

상기 나노 섬유를 열처리하는 단계; 를 포함하는

제 1 항에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 바인더는 탄화시 5 내지 40% 의 탄화율을 갖는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 탄소재료는 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀 및 탄소섬유로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 탄소재료 분산액은 0.1 내지 30 중량% 의 농도인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 탄소재료 분산액 100 중량부당 상기 바인더는 50 내지 300 중량부의 비율로 혼합하는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 바인더는 젤라틴, 키토산 또는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 에틸메틸셀룰로스, 하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 메틸하이드록시에틸셀룰로스, 에틸하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필메틸셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 인 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 용매는 물 또는 유기용매가 될 수 있으며,

상기 유기용매는 메틸알콜(MeOH), 에틸알콜(EtOH), 프로필 알콜(PA), 아이소프로필 알콜(IPA), 부탄올(BA), 에틸렌 글라이콜 (EG), 1,2-디클로로벤젠, 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 메틸에틸케톤(MEK), 메틸아이소부틸케톤(MIBK), 부틸셀로솔브(BC), 부틸셀로솔브아세테이트(BCA), n-메틸-2-피로리돈(NMP), 에틸아세테이트(EA), 부틸아세테이트(BA), 아세톤(Acetone), 사이클로헥사논(cyclohexanone) 또는 톨루엔으로

이루어진 그룹에서 선택되는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

상기 탄소재료 분산액에 바인더를 혼합하여 혼합액을 제공하는 단계에서 상기 탄소재료 분산액 100 중량부당 탄소 전구체를 0.1 내지 1000 중량부의 비율로 더 혼합하는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 (i) 단당류, 이당류, 올리고당류, 이의 유도체, 및 이의 임의의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 당류 및 (ii) 중합체 탄수화물, 중합체 탄수화물의 유도체, 또는 비-탄수화물 합성 중합체, 또는 이의 임의의 조합; 폴리도파민으로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 글루코스, 프럭토스, 이의 수화물, 이의 시럽, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 단당류인 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 말토스, 수크로스, 이의 시럽, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 다당류인 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 0.01 내지 5 M 의 농도로 혼합하는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 18

제 6 항에 있어서,

상기 열처리는 500 ℃ 내지 2400 ℃의 온도에서 수행되는 것인

탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 전극으로 포함하는 전기화학 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소 에어로겔 전구체와 그래핀 옥사이드와의 혼합 용액을 원료로 습식 방사에 의해 형성되고, 표면에 길이 방향으로 형성된 표면 주름을 포함함으로써, 전도성 및 전기 화학적 특성이 개선된 효과를 나타내는 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 마이크로 전자장치, 의학장치 및 웨어러블 전기소재 등의 다양한 다기능성 전자장치에 대한 소비자들의 욕구를 충족시키기 위하여, 더 작고, 얇으며, 가벼우면서, 환경친화적인 슈퍼커패시터 또는 배터리와 같은 파워소스를 개발하는데 많은 관심이 모아지고 있다.

[0004] 일반적으로 전기화학 커패시터(EC, electrochemical capacitor)는 전해콘덴서와 이차전지의 중간적인 특징을 갖는 에너지 저장장치로서, 전기이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor; EDLC), 슈퍼커패시터(Supercapacitor) 또는 울트라커패시터(Ultra-capacitor)라고도 일컬어진다. 이는 전극 및 도전체와, 그것에 함침된 전해질 용액의 계면에 각각 부호가 다른 한 쌍의 전하층(전기이중층)이 생성된 것을 이용하는 것으로, 충전/방전 동작의 반복으로 인한 열화가 매우 작아 보수가 필요없으며, 급속 충방전이 가능하며 높은 효율과 반영구적인 수명으로 이차전지의 병용 및 대체할 수 있는 에너지 저장장치로 각광을 받고 있다.

[0005] 이에 따라 슈퍼커패시터는 각종 전기·전자기기의 IC(integrated circuit) 백업을 하는 형태로 주로 사용되고 있으며, 최근에는 그 용도가 확대되어 장난감, 태양열 에너지 저장 등에까지 폭넓게 응용되고 있다. 특히, 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 또는 연료전지자동차(Fuel Cell Vehicle, FCV) 등과 같은 차세대 환경친화 차량 개발 분야에 있어 에너지 버퍼로써 슈퍼커패시터의 효용성은 날로 증가하고 있다. 슈퍼커패시터의 용도는 크기 및 용도에 따라 분류할 수도 있는데, 소형은 전원 차단시의 전자기기의 메모리 백업용 전원으로 사용되며, 중형 및 대형 제품에서는 하이브리드 전원시스템, 자동차의 스타터용 전원, 배기가스 촉매 가열의 보조전원이나 HEV의 회생 전원, 완구용 모터구동전지 대체용 전원 등과 같이 용도가 다양하다.

[0006] 이와 같은 슈퍼커패시터는 일반적으로 전해액이 함침된 양극 및 음극의 두 전극과, 이러한 두 전극 사이에 개재되어 이온(ion) 전도만 가능케 하고 절연 및 단락 방지를 위한 다공성 재질의 세퍼레이터(separator)와, 전해액의 누액을 방지하고 절연 및 단락방지를 위한 가스켓(gasket), 그리고 이들을 포장하는 도전체로서의 금속 캡으로 구성된 단위셀을 갖는다. 그리고 위와 같이 구성된 단위셀 1개 이상(통상, 코인형의 경우 2~6개)을 직렬로 적층하고 양극과 음극의 두 단자(terminal)를 조합하여 완성된다.

[0007] 상기 슈퍼커패시터를 구성하는 전극은 전극활물질로서 활성탄을 주로 이용하고 있다. 슈퍼커패시터의 정전용량은 전기이중층에 축적되는 전하량에 따라 정해지며, 그 전하량은 전극의 표면적이 크면 클수록 크게 된다. 따라서 일반적으로 슈퍼커패시터의 전극 제조용 활성탄은 비표면적 1500㎡/g 이상이 주로 사용되었다. 그러나 최근에는 슈퍼커패시터용 전극 제조 시 가장 어려운 점은 높은 비표면적을 가지는 전극활물질 때문에 체적당 용량을 높이기 어렵다는 문제점에 새로이 직면하게 되었다. 즉, 비표면적이 높은 활성탄을 사용하는 경우 단위 질량당 용량은 높아지나, 높은 비표면적에 의해 전극 밀도가 작아져 단위 체적과 대비하여서는 용량이 떨어진다는 문제점이 새로이 대두되었다. 이에 따라, 1000㎡/g 이하의 낮은 비표면적의 활성탄 분말을 사용하여 높은 용량을 발

현시킨 결과들이 계속 선보이고 있다.

[0008] 최근에는 이러한 수퍼커패시터의 전극용 재료로서 탄소 에어로겔을 적용하는 연구가 시도되고 있다.

[0009] 에어로겔은 스티븐 키슬러(Steven Kistler)이 1931년 최초로 만들었으며, 젤리에서 수축을 유발시키지 않으면서 액체를 기체로 치환함으로써 얻어냈다. 최초로 만들어진 것은 실리카겔이었다. 에어로겔은 다양한 물질로 만들 수 있으며, 키슬러는 실리카, 알루미늄, 크로뮴, 주석 등을 사용하였다.

[0010] 탄소 에어로겔은 1900년대 초 처음으로 개발되었다. 탄소 에어로겔은 주로 메조기공을 갖는 다공성 물질로서, 슈퍼커패시터용 전극 또는 축전식탈염기술(CDI)용 수처리 전극 등으로 사용되는 물질이다. 탄소 에어로겔은 수퍼커패시터(supercapacitor)를 위한 전극, 충전 배터리(rechargeable battery), 촉매담지제 (catalyst support) 및 가스흡착제(gas absorbent) 등으로 다양하게 응용될 있음에도 불구하고, 아직까지는 공정이 간단하면서도 만족할만한 수준의 넓고 균일한 비표면적과 높은 축전용량을 갖는 탄소 에어로겔이 개발되지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 그래핀을 함유하는 탄소 에어로겔 전구체를 제조하고 이를 습식 방사에 의해 나노 섬유 형태의 전도성 및 비표면적이 우수한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 길이 방향으로 형성된 표면 주름을 포함하는 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 제공한다. 도 3 및 도 4에서 보는 바와 같이 길이 방향으로 형성된 표면 주름은 나노 섬유 내부까지 연통되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 전기전도도가 10 s/cm 내지 1000 s/cm 인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 직경이 10 내지 100 ㎛ 인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 직경은 제조 공정 중 방사 공정에서 조절된다.

[0018] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 질소로 도핑된 것이며, 상기 질소 도핑 비율은 상기 탄소 원자에 대한 질소의 원자비가 0.001 내지 0.2 인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명은 또한,

[0021] 용매에 탄소 재료 및 분산제를 혼합하여 탄소재료 분산액을 준비하는 단계;

[0022] 상기 탄소재료 분산액에 바인더를 혼합하여 혼합액을 제공하는 단계;

[0023] 상기 혼합액을 분산시켜 겔화된 탄소 에어로겔 전구체를 수득하는 단계;

[0024] 상기 탄소 에어로겔 전구체에 그래핀 옥사이드를 혼합하는 단계;

[0025] 상기 혼합용액을 방사 공정에 의하여 방사하여 나노 섬유를 제조하는 단계; 및

[0026] 상기 나노 섬유를 열처리하는 단계; 를 포함하는 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법은 직경 및 길이 등의 물성이 조절되지 않은 탄소 재료를 사용하더라도 높은 비표면적인 기공도를 나타내는 탄소 에어로겔을 제조할 수 있다는 것을 기술적 특징으로 한다. 본 발명

에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소재료는 당업자에게 알려진 탄소재료라면 제한없이 사용하는 것이 가능하며, 구체적으로는 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 탄소섬유를 포함하는 마이크로 및 나노 탄소 물질로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소재료를 포함하는 탄소재료 분산액의 탄소 농도는 0.001 내지 30 중량% 농도인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 전구체의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소재료 분산액의 농도를 조절하는 단계에서는 원심분리하여 상등액을 분리 제거하거나, 용매를 증발시키는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 전구체의 제조 방법에 있어서, 최초 혼합시에는 상기 탄소재료를 용매에 잘 분산시키기 위하여 농도를 낮게 하지만, 이후 용매를 증발시켜서 농도를 높여 이후 겔화가 잘 이루어지도록 조절한다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 전구체의 제조 방법은 탄소재료 분산액의 농도 조절을 통하여 탄소나노 물질 간 연속적인 네트워크 구조를 형성함으로써 최종적으로 제조된 탄소 에어로겔 전구체의 기계적, 전기적 물성의 확보가 가능하다. 즉, 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 전구체의 제조 방법에 있어서, 전구체 상태에서의 상변화의 임계 온도는 혼합액의 탄소 재료의 농도에 따라 조절할 수 있다.

[0029] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 용매는 물 또는 유기용매가 될 수 있으며, 상기 유기용매는 메틸알콜(MeOH), 에틸알콜(EtOH), 프로필 알콜(PA), 아이소프로필 알콜(IPA), 부탄올(BA), 에틸렌 글라이콜 (EG), 1,2-디클로로벤젠, 디메틸포름아마이드(DMF), 디멜틸아세트아미드(DMAc), 메틸에틸케톤(MEK), 메틸아이소부틸케톤(MIBK), 부틸셀로솔브(BC), 부틸셀로솔브아세테이트(BCA), n-메틸-2-피로리돈(NMP), 에틸아세테이트(EA), 부틸아세테이트(BA), 아세톤(Acetone), 사이클로헥사논(cyclohexanone) 또는 톨루엔인 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 분산제는 음이온성, 양이온성, 또는 비이온성 분산제가 될 수 있으며, 상기 음이온성 분산제는 Alkyl sulfate 계통인 SDS (Sodium dodecyl sulfate), LDS (Lithium dodecyl sulfate), NaDDS (Sodium dodecylbenzene sulfonate), SDSA (Sodium dodecyl sulfonate) 또는 SDBS (Sodium dodecylbenzenesulfonate)이고,

[0031] 상기 양이온성 분산제는 CTAC (Cetyltrimethyl ammonium chloride), CTAB (Cetyltrimethyl ammonium bromide) 또는 DTAB (Dodecyl-trimethyl ammonium bromide) 로 이루어진 그룹에서 선택되고,

[0032] 상기 비이온성 분산제는 glycerol monostearate, sorbitan monooleate, Tween 80, PVA (Polyvinyl alcohol), PMA (Polymethyl acrylate), MC (Methyl cellulose), CMC (Carboxyl methyl cellulose), GA (Gum Arabic), Polysaccharide (Dextrin), PEI (Polyethylenimine), PVP (Polyvinylpyrrolidone) 또는 PEO (Polyethylene oxide), Poly(ethylene oxide)-Poly(butylene oxide) 삼원공중합체로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소재료 분산액의 농도를 조절하는 단계에서는 탄소재료 분산액의 농도를 0.001 내지 30 중량%로 조절하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소재료 분산액의 농도 조절을 통하여 액상에서 겔 상태를 지나서 고체 상태까지 상변환이 가능하며, 탄소나노 물질 간 연속적인 네트워크 구조를 형성함으로써 최종적으로 제조된 탄소 에어로겔의 기계적, 전기적 물성의 확보가 가능하다.

[0034] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 바인더는 온도에 따라 고상에서 액상으로의 상변이가 일어나는 물질이라면 제한되지 않고 자유롭게 사용될 수 있다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 바인더는 젤라틴, 셀룰로오스, 키토산 또는 고분자 중합체인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 구체적으로 상기 바인더는 젤라틴, 키토산 또는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 에틸메틸셀룰로스, 하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 메틸하이드록시에틸셀룰로스, 에틸하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필메틸셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 셀룰로오스를 사용하는 것이 바람직하다. UCST(upper critical solution temperature) 거동을 나타내는 고분자도 제한되지 않고 자유롭게 사용될 수 있다.

[0035] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 고분자 중합체는 LCST 중합체 또는 UCST 중합체가 사용될 수 있다. LCST 중합체 및 UCST 중합체는 각각 낮은 온도 및 상승된 온도에서 용매 중에서 용해되고, 온도가 각각 상승되고 하강되어 각각 LCST 및 UCST(LCST:하한 임계 용액 온도 및 UCST:상한 임계 용액 온도)에 도달될 때 분리상으로서 용액으로부터 침착되는 중합체이다. 이러한 형태의 중합체는 예를 들어 문헌["Polymers", H.G. Elias, H쒀thig and Wepf-Verlag, Zug, 1996, on pages 183 ff.]에 개시되어 있다.

[0036] 본 발명을 위한 적절한 LCST 중합체 및 UCST 중합체는 예를 들어 폴리알킬렌 옥사이드 유도체, 바람직하게 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드(PPO) 유도체, 올레핀으로 개질된 PPO-PEO 블록 공중합체, 아크릴레이트-개질된 PEO-PPO-PEO 3-블록 공중합체, 폴리메틸 바이닐 에테르, 폴리-N-바이닐카프로락탐, 에틸(하이드록시에틸)셀룰로즈, 폴리(N-아이소-프로필 아크릴아마이드) 및 폴리실록세인이다. 적절한 UCST 중합체는 특히 폴리스티렌, 폴리스티렌 공중합체 및 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체이다.

[0037] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소재료 분산액 100 중량부당 상기 바인더는 50 내지 300 중량부, 탄소 전구체는 0.1 내지 1000 중량부의 비율로 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔의 제조 방법에 있어서, 상기 첨가되는 바인더는 상 변화에 따라 액상과 고상으로 가역적으로 변환하는 것을 특징으로 한다. 바인더가 50 중량부 미만으로 혼합되는 경우 상변화가 자유롭게 일어나지 않으며, 300 중량부 이상인 경우 탄소에어로겔 형성에 추가적인 영향을 미치지 못한다.

[0039] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소재료 분산액에 바인더를 혼합하여 혼합액을 제공하는 단계에서는 탄소 전구체를 더 혼합하는 것이 가능하다.

[0040] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소 전구체는 (i) 단당류, 이당류, 올리고당류, 이의 유도체, 및 이의 임의의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 당류 및 (ii) 중합체 탄수화물, 중합체 탄수화물의 유도체, 또는 비-탄수화물 합성 중합체, 또는 이의 임의의 조합; 인 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 첨가된 탄소 전구체는 상기 탄소 재료 표면에 분산되어 있다가 습식 방사 후 열처리에 의해 탄화되면서 탄소 재료 표면에 부착되게 된다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법은 열처리에 의해 탄화될 수 있는 탄소 전구체를 첨가하여 전도성 및 비표면적을 증가시키게 된다.

[0042] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 추가되는 탄소 전구체는 글루코스, 프럭토스, 이의 수화물, 이의 시럽, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 단당류인 것을 특징으로 한다.

[0043] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소 전구체는 말토스, 수크로스, 이의 시럽, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 다당류인 것을 특징으로 한다.

[0044] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소 전구체는 0.01 내지 5 M 의 농도로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0045] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법은 상기 탄소 에어로겔 전구체에 그래핀 옥사이드를 혼합하고, 혼합용액을 방사 공정을 통해 방사하여 나노 섬유를 제조하는 단계를 포함한다. 상기 탄소 에어로겔 전구체 100 중량부당 상기 그래핀 옥사이드는 50 내지 200 중량부의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0046] 그래핀은 인공 나노 물질로서, 육각형의 탄소 구조가 가지는 전자배치로 인하여 단위 면적당 구리나 실리콘보다 100배 이상 전류를 빠르게 전달할 수 있으며, 열전도성과 기계적 강도 역시 다른 물질들에 비해 뛰어난 성질을 나타내고, 신축성이 뛰어나 다양한 형태의 변형에도 전기 전도성이 유지되는 우수한 특성을 지닌다.

[0047] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 방사 공정은 전기방사, 습식방사 또는 기계방사 공정을 통해 수행되는 것이 바람직하다. 이와 같은 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법 기존의 섬유 방사 시스템에 적용될 수 있는 큰 장점을 갖는다. 즉, 섬유 방사의 연속 공정 중에 그래핀 옥사이드와 전구체의 혼합 용액를 통과하고 열풍 건조 후 열적으로 탄화시키는 공정을 거치게 되므로 기존의 섬유 방사 시스템의 연속 공정과 접목이 용이하게 제조가 가능하여 매우 경제적인 장점을 갖는다.

[0048] 상기 방사 공정이 습식방사 공정인 경우, 상기 혼합용액을 습식방사 장치에 충전하고, 상기 습식방사 장치의 기어펌프에 기계적인 힘을 가하여 토출시켜 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 제조할 수 있다. 이때, 상기 습식방사 장치를 이용해 견인비 및 연신비를 조절하여 형성되는 상기 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 직경을 조절할 수 있다.

[0049] 상기 방사 공정이 전기방사 공정인 경우, 상기 혼합용액을 전기방사 장치에 충진하고, 상기 전기방사 장치의 전

기적 압력을 통해 토출시켜 상기 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 제조할 수 있다. 이때, 상기 전기방사 장치의 인가하는 전압 및 노즐과 수집판 사이의 거리를 조절하여 형성되는 상기 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 직경을 조절할 수 있다.

[0050] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 열처리는 500 ℃ 내지 2400 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0051] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 열처리하여 탄화시키는 단계에서는 탄소 재료와 바인더 및 탄소 전구체를 포함하는 탄소 에어로겔 전구체를 Ar 또는 N_2와 같은 불활성 가스 분위기에서 500 ℃ 내지 2400℃ 의 온도에서 열처리 공정을 통해 탄화시키는 것을 특징한다.

[0052] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법은 상기 열처리 공정에서 바인더 및 탄소 전구체가 에어로겔의 표면에 부착 또는 석출됨으로써 제조되는 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 기계적, 전기전도도, 열전도 특성을 추가적으로 조절할 수 있다.

[0053] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 바인더 및 탄소 전구체는 탄화시 5 내지 40% 의 탄화율을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 바인더는 탄화율이 5 내지 40% 이하이기 때문에 100% 탄화되지 않고 상기 열처리 공정에서 바인더가 에어로겔의 낮은 탄화율로 탄화되면서 탄소 재료 표면에 부착 또는 석출됨으로써 에어로겔의 기계적, 전기전도도, 열전도 특성을 추가적으로 조절할 수 있다.

발명의 효과

[0055] 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 그래핀 옥사이드 및 바인더가 포함되어 가역적으로 상변환이 가능한 탄소 에어로겔 전구체를 이용하여 습식 방사에 의해 제조됨으로써 본 발명에 의한 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 탄소 에어로겔의 특성 및 그래핀의 특성이 복합되면서 인장강도 및 전기전도성이 향상되고, 이를 포함하는 수퍼 커패시터는 충방전 특성 및 수명 특성이 크게 개선되는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 광학 현미경 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 인장 강도 측정 결과이다.

도 3 및 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 환원 전 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 내부 단면 및 표면을 나타내는 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 SEM 사진이다.

도 6 및 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 포함하는 3전극 시스템에서의 순환전압전류시험(Cyclic voltammetry) 측정 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 포함하는 수퍼커패시터에서의 순환전압전류시험(Cyclic voltammetry) 측정 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 포함하는 수퍼커패시터에서의 충전용량 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0060] **<제조예 1> 탄소 에어로겔 전구체의 제조**

[0061] (1)탄소재료 분산액의 준비

[0062] 분산매로 증류수를 사용하고, 분산제로 SDBS (Sodium dodecylbenzenesulfonate) 를 첨가한 후, 여기에 0.1 중량% 의 비율로 탄소나노튜브를 혼합하여 균일하게 분산시켰다. 탄소나노튜브와 용매의 혼합 용액에 초음파를 인가하여 2시간 동안 분산시킨 후, 원심분리하여 상등액을 분리하고, 상기 분리된 상등액에서 용매를 증발시켜 분산액의 농도를 0.8 중량%로 조절하여 탄소재료 분산액을 제조하였다.

[0063] (2)젤라틴 용액의 준비

[0064] 증류수 1 ml에 젤라틴 3 g을 혼합한 후, 약 50 ℃에서 젤라틴이 물에 완전히 용해될 때까지 교반하여 젤라틴 용액을 준비하였다.

[0065] (3)탄소재료 분산액과 젤라틴 용액의 혼합

[0066] 상기 탄소재료 분산액 전체 100 중량부에 바인더로서 젤라틴 용액을 200 중량부, 탄소 전구체로서 0.5 M 농도의 수크로스를 100 중량부의 비율로 혼합한 후 50 ℃ 온도에서 초음파를 인가하면서 균일하게 분산시키고, 10 ℃ 온도에서 1시간 동안 방치하여 겔화된 탄소 에어로겔 전구체를 제조하였다.

[0068] **<실시예 1> 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 혼합액의 제조**

[0069] 상기 제조된 탄소 에어로겔 전구체에 그래핀 옥사이드를 5:5의 중량비로 혼합하고 초음파를 인가하여 1분 동안 분산시킨 후 증류수를 증발시켜서 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 혼합액을 제조하였다.

[0071] **<실시예 2> 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노섬유의 제조**

[0072] 상기 실시예 1에서 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 혼합액으로부터 습식 방사(wet spinning)에 의해 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 추출하고, 실온에서 건조시켰다.

[0074] **<실험예> 광학현미경 분석**

[0075] 상기 실시예에서 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 SEM 사진을 측정하고 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0076] 도 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 굵기는 16 내지 18 ㎛ 임을 알 수 있다.

[0078] **<실험예> 인장강도 측정**

[0079] 상기 실시예에서 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 인장 강도를 측정하고, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0080] 도 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 의하여 제조된 직경이 20 ㎛ 인 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 2.34 GPa 의 인장 강도 특성을 갖는 것으로, 기계적 강도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0081]

[0082] **<실험예> 주사전자현미경 분석**

[0083] 상기 실시예에서 제조된 탄화 전 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 내부 단면 및 표면의 SEM 분석을 실시하고, 그 결과를 도 3 및 도 4 에 도시하였다.

[0085] **<실시예 3> 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 열처리**

[0086] 상기 실시예에서 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 비활성 가스 분위기의 1000 ℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 그래핀 옥사이드를 환원시키고, 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 젤라틴에 의해

탄화시켰다.

[0088] **<실험예> 주사전자현미경 분석**

[0089] 상기 실시예 3에서 열처리된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유의 SEM 분석을 실시하고, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0090] 도 5에서 보는 바와 같이, 본 발명에 의하여 제조된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유는 길이 방향으로 형성된 표면 주름이 나타나고, 상기 표면 주름은 내부까지 연통되어 내부 주름 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 또한, 열처리 후 비도전도성 물질인 산화그래핀과 젤라틴이 환원 및 탄화되어 전도성을 나타냄에 따라 SEM 이미지상 그래핀에 대한 형상이 더욱 명확해 진 것을 볼 수 있다.

[0093] **<제조예> 3전극 시스템 제조**

[0094] 기준전극은 은/염화은 전극을 사용하고 상대전극은 백금 전극을 사용하여 작업전극은 상기 탄소 에어로겔 탄소나노튜브 복합체, 열처리된 탄소 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유를 사용하여 3원 전극 시스템을 준비하였다. 전해질 용액은 0.2 M 의 Na_2SO_4이 사용되었다.

[0096] **<실험예> 충방전 및 순환전압전류시험(Cyclic voltametry)**

[0097] 0.2 M 의 Na_2SO_4 용액에서 1~5 mA/㎠의 범위의 일정 전류 하에서 대시간 전위변화측정법(Chronopotentiometry)으로 0 내지 0.8 V의 범위에서 충전과 방전 시험을 실시하여 충전용량을 계산하고, 그 결과를 도 6 및 도 7에 도시하였다.

[0099] **<제조예> 수퍼커패시터 전극에 적용**

[0100] 상기 실시예에서 제조한 에어로겔 그래핀 복합체 나노 섬유 2가닥을 PVA/H_2SO_4 혼합용액에 담지 후 건조시킴으로써 상기 나노 섬유 표면에 젤 형태의 Solid electrolyte 층을 형성시켰다. 상기 Solid electrolyte가 코팅된 각각의 섬유를 병렬 형태로 접합시켜 섬유형 수퍼커패시터를 제작하였다.

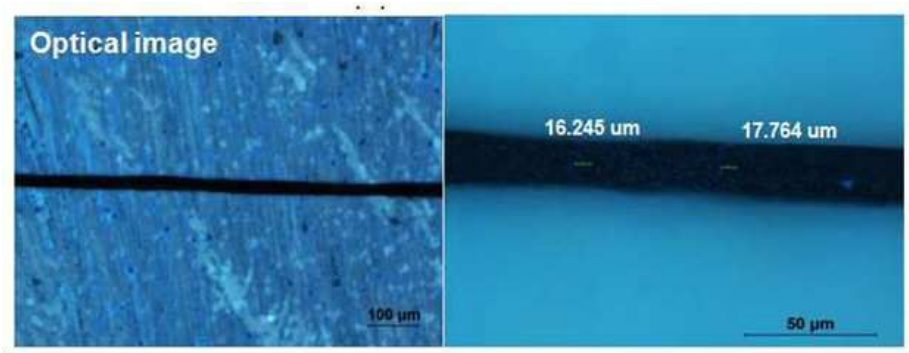
[0102] **<실험예> 충방전 및 순환전압전류시험(Cyclic voltammetry)**

[0103] 풀셀 전극테스트는 음극과 양극을 동일한 수퍼커패시터 전극을 사용하여 2 M 황산용액에서 1~5mA/㎠의 범위의 일정전류 하에서 정전류 충방전법(Galvanostatic charge-discharge)으로 0~0.8V 범위에서 충전과 방전시험을 행하여 충전용량을 계산하고 그 결과를 도 8에 도시하였다.

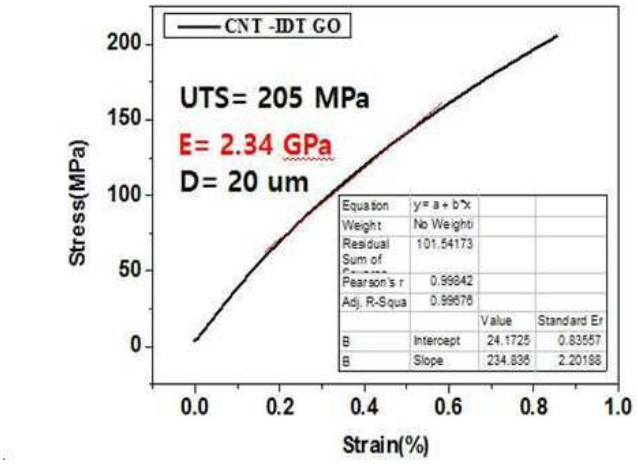
[0104] 1~100 mV/s의 스캔속도로 0~1 V의 범위에서 순환전압전류시험(Cyclic voltammetry)을 행하고 그 결과를 도 9에 도시하였다.

도면

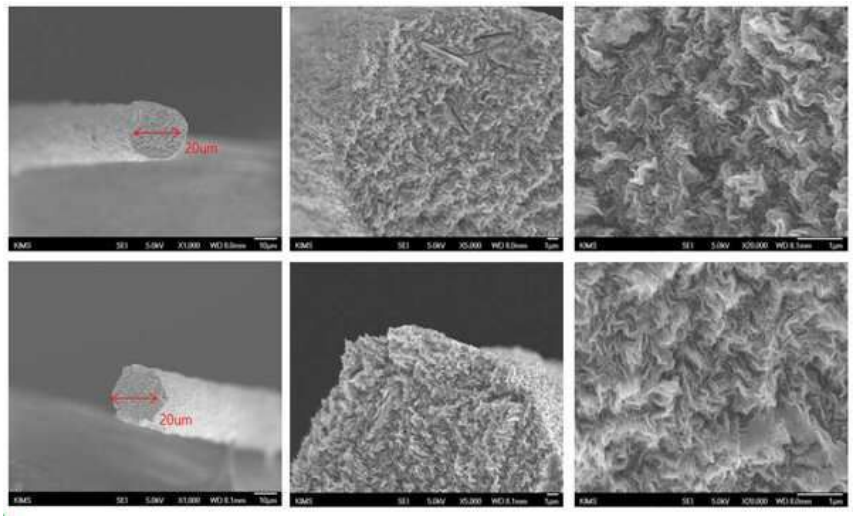
도면1



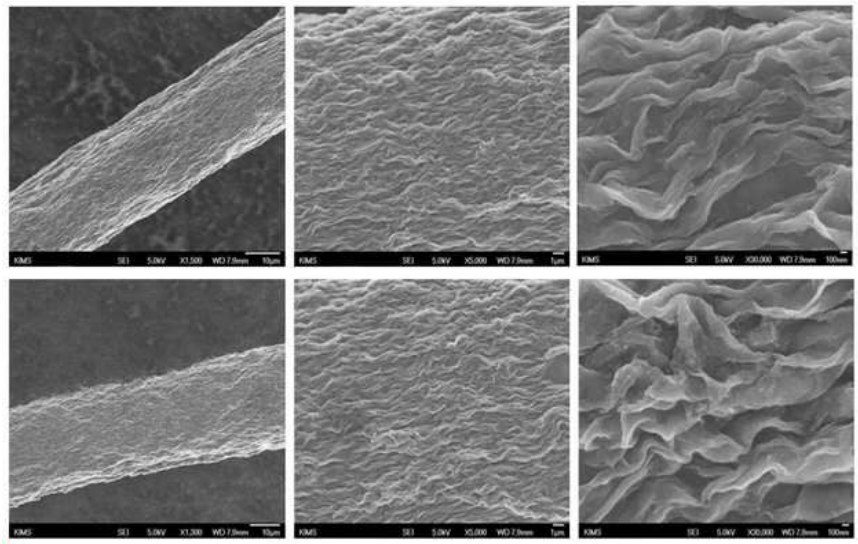
도면2



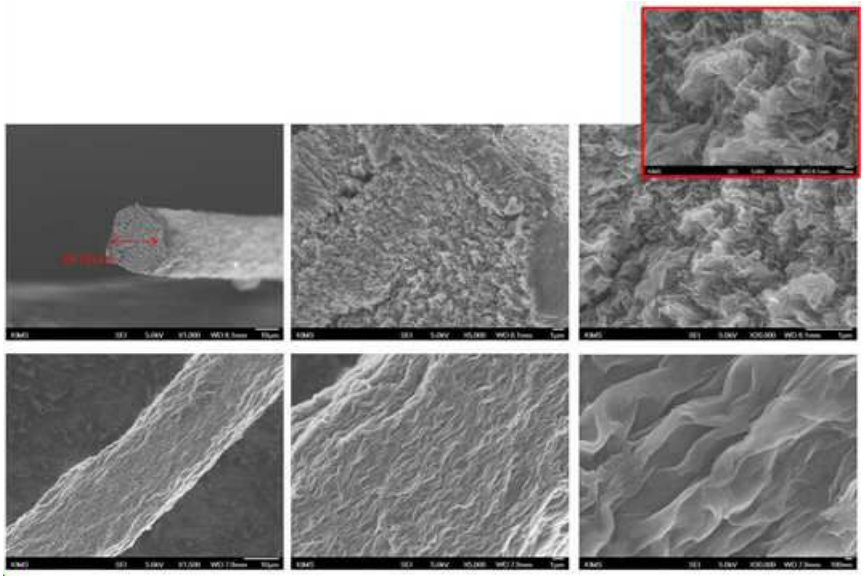
도면3



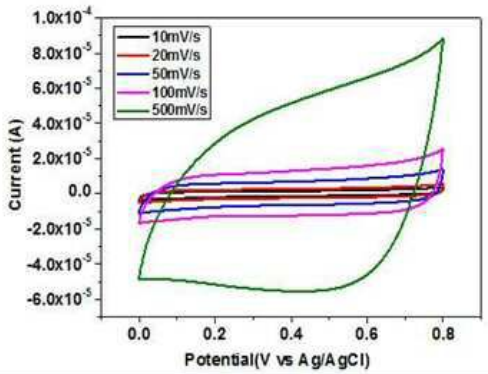
도면4



도면5

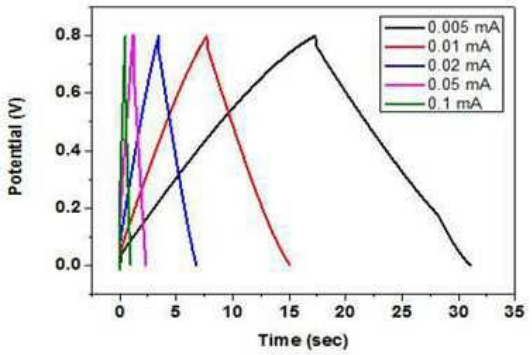


도면6



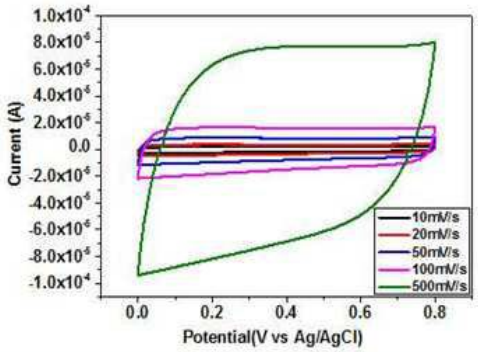
Cyclic Voltammetry					
Vs=Scan Rate (mV/s)	10	20	50	100	500
Areal (mF/cm2)	50.20	42.61	43.71	39.96	30.37
Grav (mF/g)	46800	39725	407482	37249	283138

도면7



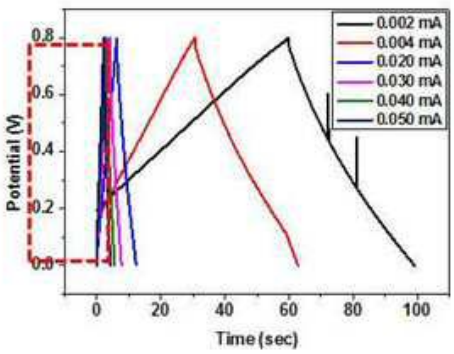
Charge-Discharge test					
i (mA)	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
Areal (mF/cm2)	28.08	30.19	28.21	25.42	22.75
Grav (mF/g)	26175	28145	26295	23961	21204

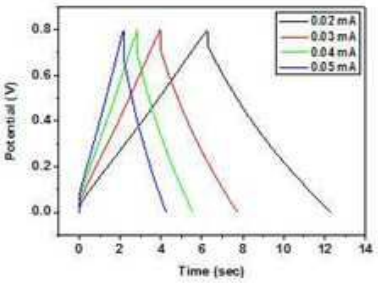
도면8



Cyclic Voltammetry					
Vs=Scan Rate (mV/s)	10	20	50	100	500
Areal (mF/cm^2)	19.47	18.37	17.16	16.12	13.83

도면9





Charge-Discharge test						
i (mA)	0.002	0.004	0.02	0.03	0.04	0.05
Areal (mF/cm^2)	10.73	17.69	17.30	16.67	16.50	16.09