



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0013581
(43) 공개일자 2018년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) C23C 16/26 (2006.01)
H01G 11/32 (2013.01)

(52) CPC특허분류
C01B 32/186 (2017.08)
C01B 32/194 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2016-0097502
(22) 출원일자 2016년07월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국전력공사
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자
한영희
대전광역시 유성구 문지로 105 (문지동)
김근수
서울특별시 광진구 동일로56가길 19, 지하 102호 (군자동)

남정태
서울특별시 성동구 무학로 50 벽산아파트 103동 1402호

(74) 대리인
특허법인아주

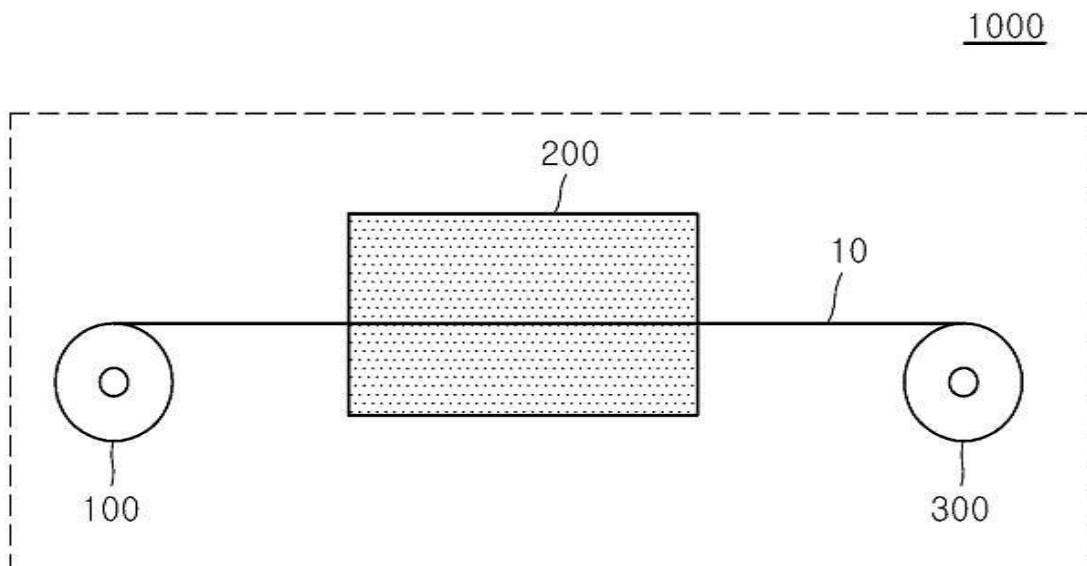
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 제조 장치, 그래핀 제조 방법 및 슈퍼커패시터

(57) 요약

본 발명의 그래핀 제조 장치는 다공성 금속폼을 롤투롤 방식으로 공급 및 회수하는 제1 롤러, 상기 다공성 금속폼을 열처리하고 상기 다공성 금속폼의 표면에 그래핀을 형성하는 가열부 및 상기 열처리된 금속폼을 롤투롤 방식으로 회수 및 공급하는 제2 롤러를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/26 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711012741

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자 지원

연구과제명 다양한 유기전구체 기반의 유사-그래핀 합성과 기초물성 제어 및 응용 연구

기 여 율 4/5

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0020207

부처명 교과부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중점연구소지원사업

연구과제명 그래핀 나노복합구조 및 전자소자 연구

기 여 율 1/5

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 금속품을 롤투롤 방식으로 공급 및 회수하는 제1 롤러;
상기 다공성 금속품을 열처리하고, 상기 다공성 금속품의 표면에 그래핀을 형성하는 가열부; 및
상기 열처리된 금속품을 롤투롤 방식으로 회수 및 공급하는 제2 롤러;
를 포함하는 그래핀 제조 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 그래핀 형성은 화학기상증착법에 의하는 것인 그래핀 제조 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제1 롤러 및 제2 롤러는 라켓 시스템을 포함하는 것인 그래핀 제조 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 그래핀 제조 장치는,
상기 제1 롤러 및 제2 롤러 사이에 형성되어 상기 다공성 금속품이 통과하고, 상기 가열부가 구비되는 작업챔버;
상기 제1 롤러를 수용하는 제1 챔버; 및
상기 제2 롤러를 수용하는 제2 챔버;
를 더 포함하고, 상기 작업챔버, 제1 챔버 및 제2 챔버는 일체형으로 형성된 그래핀 제조 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 가열부는 온도 조절이 가능한 열원을 구비하는 그래핀 제조 장치.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 제2 챔버는 그래핀의 원료 가스를 공급하는 원료 공급부를 더 구비하는 그래핀 제조 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 원료 공급부는 액체를 기화시켜 그래핀의 원료로 공급하는 액체 원료 공급부 또는 그래핀의 도핑 원료를 공급하는 도펀트 원료 공급부를 더 포함하는 그래핀 제조 장치.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 제1 챔버는 가스를 배출하는 가스 배출구가 더 구비된 그래핀 제조 장치.

청구항 9

물투를 방식으로 다공성 금속품을 1차 공급하는 단계;

상기 다공성 금속품을 열처리하는 단계;

상기 열처리된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 1차 회수하는 단계;

상기 1차 회수된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 공급하는 단계;

상기 다공성 금속품 표면에 그래핀을 형성시키는 단계; 및

상기 그래핀이 형성된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 회수하는 단계;

를 포함하는 그래핀 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 열처리는 800℃ 내지 1100℃에서 수행되는 그래핀 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 그래핀 형성은 화학기상증착법에 의하는 것인 그래핀 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 화학기상증착법은 800℃ 내지 1100℃에서 수행되는 것인 그래핀 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 그래핀 제조 방법은, 다공성 금속품을 제거하는 단계를 더 포함하는 그래핀 제조 방법.

청구항 14

제9항에 의해 제조된 그래핀 또는 그래핀이 형성된 다공성 금속품을 전극으로 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 제조 장치, 그래핀 제조 방법 및 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래핀은 탄소가 sp^2 결합을 한 벌집 모양의 2차원 결정 구조를 가지고 있다. 그래핀은 원자 하나의 두께로 투명성이 우수할 뿐만 아니라, 물리적, 화학적, 전기적인 특성이 매우 우수하여, 터치패널, 플렉서블 디스플레이, 태양전지, 방열필름, 코팅 재료, 스피커, 담수화 필터, 이차전지용 전극, 충전기, 슈퍼커패시터 등 다양한 분야에서 관심이 높다.

[0004] 3차원 입체 구조를 가지는 그래핀은 2차원의 그래핀 보다 물성이 우수하여, 최근 이에 대한 관심이 높아지고 있으나, 3차원 입체 구조의 그래핀을 제조하더라도 2차원 구조로 되돌아 가거나, 연속적인 생산이 어려운 등의 문제점이 있다.

[0005] 이에, 안정적인 3차원 구조를 갖는 그래핀을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 연속적으로 생산이 가능하여 생산성이 우수한 그래핀을 제조할 수 있는 장치가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 안정적인 3차원 입체 구조를 갖는 그래핀 제조 장치, 그래핀 제조 방법 및 슈퍼커패시터를 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 연속적인 생산이 가능하여 생산성이 우수한 그래핀 제조 장치, 그래핀 제조 방법 및 슈퍼커패시터를 제공하기 위한 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 공정성이 우수한 그래핀 제조 장치, 그래핀 제조 방법 및 슈퍼커패시터를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 하나의 관점은 그래핀 제조 장치에 관한 것이다.

[0013] 구체예에서, 상기 그래핀 제조 장치는 다공성 금속폼을 롤투롤 방식으로 공급 및 회수하는 제1 롤러, 상기 다공성 금속폼을 열처리하고, 상기 다공성 금속폼의 표면에 그래핀을 형성하는 가열부 및 상기 열처리된 금속폼을 롤투롤 방식으로 회수 및 공급하는 제2 롤러를 포함한다.

[0014] 상기 그래핀 형성은 화학기상증착법에 의할 수 있다.

[0015] 상기 제1 롤러 및 제2 롤러는 라켓 시스템을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 그래핀 제조 장치는, 상기 제1 롤러 및 제2 롤러 사이에 형성되어 상기 다공성 금속폼이 통과하고, 상기 가열부가 구비되는 작업챔버, 상기 제1 롤러를 수용하는 제1 챔버 및 상기 제2 롤러를 수용하는 제2 챔버를 더 포함하고, 상기 작업챔버, 제1 챔버 및 제2 챔버는 일체형으로 형성될 수 있다.

[0017] 상기 가열부는 온도 조절이 가능한 열원을 구비할 수 있다.

[0018] 상기 제2 챔버는 그래핀의 원료 가스를 공급하는 원료 공급부를 더 구비할 수 있다.

[0019] 상기 원료 공급부는 액체를 기화시켜 그래핀의 원료로 공급하는 액체 원료 공급부 또는 그래핀의 도핑 원료를 공급하는 도펀트 공급부를 더 포함할 수 있다.

- [0020] 상기 제1 챔버는 가스를 배출하는 가스 배출구가 더 구비될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 관점은 그래핀 제조 방법에 관한 것이다.
- [0022] 구체예에서, 상기 제조 방법은 물투를 방식으로 다공성 금속품을 1차 공급하는 단계, 상기 다공성 금속품을 열처리하는 단계, 상기 열처리된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 1차 회수하는 단계, 상기 1차 회수된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 공급하는 단계, 상기 다공성 금속품 표면에 그래핀을 형성시키는 단계 및 상기 그래핀이 형성된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 열처리는 800℃ 내지 1100℃에서 수행될 수 있다.
- [0024] 상기 그래핀 형성은 화학기상증착법에 의하는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 화학기상증착법은 800℃ 내지 1100℃에서 수행될 수 있다.
- [0026] 상기 그래핀 제조 방법은, 다공성 금속품을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 관점은 슈퍼커패시터에 관한 것이다.
- [0028] 구체예에서, 상기 슈퍼커패시터는 상기와 같은 방식으로 제조된 그래핀 또는 그래핀이 형성된 다공성 금속품을 전극으로 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명은 안정적인 3차원 입체 구조를 갖는 그래핀의 제조가 가능하고, 생산성 및 공정성이 우수한 그래핀 제조 장치, 그래핀 제조 방법 및 슈퍼커패시터를 제공하는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 구체예에 따른 그래핀 제조 장치의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 구체예에 따른 그래핀 제조 장치의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 구체예에 따라 제조된 그래핀을 전자현미경으로 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 출원의 구체예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 본 출원에 개시된 기술은 여기서 설명되는 구체예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0034] 단지, 여기서 소개되는 구체예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해 질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 출원의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면에서 각 장치의 구성요소를 명확하게 표현하기 위하여 상기 구성요소의 폭이나 두께 등의 크기를 다소 확대하여 나타내었다. 또한, 설명의 편의를 위하여 구성요소의 일부만을 도시하기도 하였으나, 당업자라면 구성요소의 나머지 부분에 대하여도 용이하게 파악할 수 있을 것이다.
- [0035] 본 명세서에서 "상부"와 "하부"는 도면을 기준으로 정의한 것으로서, 시관점에 따라 "상부"가 "하부"로, "하부"가 "상부"로 변경될 수 있고, "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 구조를 개재한 경우도 포함할 수 있다. 반면, "직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 구조를 개재하지 않은 것을 의미한다.
- [0036] 본 명세서에서 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0037] 또한, 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 출원의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원의 사상을 다양한 다른 형태로 구현할 수 있을 것이다. 그리고, 복수의 도면들 상에서 동일 부호는 실질적으로 서로 동일한 요소를 지칭한다.

- [0038] 한편, 본 명세서에서 서술되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 기술되는 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0039] 또한, 방법 또는 제조방법을 수행함에 있어서, 상기 방법을 이루는 각 공정들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않은 이상 명기된 순서와 다르게 일어날 수 있다. 즉, 각 공정들은 명기된 순서와 동일하게 일어날 수도 있고 실질적으로 동시에 수행될 수도 있으며 반대의 순서대로 수행될 수도 있다.
- [0040] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0041] **그래핀 제조 장치**
- [0042] 도 1을 참고하여, 본 발명의 하나의 관점인 그래핀 제조 장치를 설명한다. 도 1은 본 발명의 구체예에 따른 그래핀 제조 장치의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0043] 본 발명의 구체예에 따른 그래핀 제조 장치(1000)는 다공성 금속품을 몰투몰 방식으로 공급 및 회수하는 제1 롤러(100), 상기 다공성 금속품을 열처리하고, 상기 다공성 금속품의 표면에 그래핀을 형성하는 가열부(200) 및 상기 열처리된 금속품을 몰투몰 방식으로 회수 및 공급하는 제2 롤러(300)를 포함한다.
- [0044] 본 발명의 그래핀 제조 장치(1000)는 그래핀을 다공성 금속품 표면에 형성시켜, 안정적인 3차원 구조를 갖는 그래핀을 제조할 수 있다. 다공성 금속품은 스폰지 형태로, 모든 기공이 연결된 완전 개방형 다공성 금속 구조체로써, 상기 다공성 금속품 표면에 그래핀이 형성되는 경우 안정적인 3차원 구조를 유지할 수 있다. 이러한 3차원 구조의 그래핀은 물리적, 화학적, 전기적인 특성이 매우 우수하여 다양한 분야에 적용이 가능하며, 특히 비표면적이 커서 전극 및 슈퍼커패시터로써 활용이 가능하다.
- [0045] 본 발명에서 그래핀 제조는 다공성 금속품 표면에 그래핀을 형성시키기 이전에, 상기 다공성 금속품을 열처리하는 공정을 포함한다. 자세한 그래핀 제조 방법은 후술한다.
- [0046] 본 발명의 그래핀 제조 장치(1000)는 몰투몰 방식을 적용하여, 계속적인 생산이 가능하고, 가열부(200)는 열처리 및 그래핀 형성이 모두 가능하여 공정성도 우수하다. 구체적으로, 제1 롤러(100)는 상기 다공성 금속품(10)을 몰투몰 방식으로 공급 및 회수하는 역할을 하고, 제2 롤러(300)는 상기 열처리된 금속품(10)을 몰투몰 방식으로 회수 및 공급하는 역할을 한다. 더욱 구체적으로, 제1 롤러(100)에 감겨있는 다공성 금속품(10)이 가열부(200)를 지나 제2 롤러(300)에 감기는 공정(이하, 제1 공정)에서, 상기 가열부(200)는 상기 다공성 금속품(10)을 열처리한다. 그 후, 제2 롤러(300)에 감겨있는 열처리된 다공성 금속품(10)이 가열부(200)를 다시 지나 제1 롤러(100)에 감기는 공정(이하, 제2 공정)에서, 상기 가열부(200)는 상기 열처리된 다공성 금속품(10)의 표면에 그래핀을 형성시킨다. 상기 제1 공정 및 제2 공정 후에 필요에 따라, 실질적으로 제1 공정과 동일한 제3 공정 및/또는 실질적으로 제2 공정과 동일한 제4 공정을 반복할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0047] 제1 롤러(100) 및 제2 롤러(300)는 제1 공정에서 제2 공정(추가적인 제3 및 제4 공정도 가능)으로 전환 시 회전 방향이 자동으로 바뀌는 오토 리버스(auto-reverse) 시스템을 포함할 수 있다. 상기 오토 리버스 시스템은 통상적으로 적용되는 오토 리버스 시스템을 적용할 수 있다. 구체적으로, 제1 롤러(100)에서 다공성 금속품(10)이 모두 풀리는 경우, 자동으로 제1 및 제2 롤러의 회전 방향이 바뀔 수 있다.
- [0048] 상기 제1 롤러(100) 및 제2 롤러(300)는 라쳇 시스템을 포함할 수 있다. 상기 라쳇 시스템은 한 회전방향으로만 걸리는 톱니를 사용하여, 상기 다공성 금속품(10)을 감는 롤러만 회전 동력에 의해 스스로 회전하여 장력이 생기고, 상기 다공성 금속품(10)이 풀리는 롤러에는 전혀 장력이 발생하지 않으므로, 다공성 금속품(10)의 끊어짐, 롤러의 회전 반경 변화에 따른 오차발생 및 생성된 그래핀의 변형을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0049] 상기 다공성 금속품(10)은 기공률이 80% 이상, 예를 들어 80 내지 99%, 구체적으로 85% 내지 99%, 더욱 구체적으로 90% 내지 99%일 수 있다. 상기의 범위에서 안정적인 3차원 구조의 그래핀이 형성될 수 있다.
- [0050] 구체예에서, 다공성 금속품의 기공률 또는 기공 크기, 기공 크기 구배 등을 조절하기 위해 다공성 금속품을 압착할 수 있다. 이 경우, 상기 압착은 10 bar 내지 500 bar, 구체적으로 50 bar 내지 400 bar, 더욱 구체적으로 50 내지 300 bar로 압착할 수 있다. 상기의 범위에서, 다공성 금속품에 그래핀이 효과적으로 성장될 수 있다.
- [0051] 상기 다공성 금속품(10)의 성분은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al),

크롬(Cr), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 실리콘(Si), 탄탈럼(Ta), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), 우라늄(U), 바나듐(V), 팔라듐(Pd), 이트륨(Y) 및 지르코늄(Zr) 중 하나 이상을 포함할 수 있고, 상기 2 이상의 성분의 합금을 적용할 수도 있다.

[0052] 상기 제1 공정에서 가열부(200)는 상기 다공성 금속폼(10)을 열처리한다. 상기 가열부는 온도 조절이 가능한 열원을 구비할 수 있다. 상기 가열부의 가열 방식은 저항가열, 고주파 유도 가열, 마이크로웨이브 가열, 적외선 가열, 근적외선 가열 등의 방식을 적용할 수 있다.

[0053] 상기 열처리는 환원성 가스 분위기에서 600℃ 이상, 구체적으로 800℃ 내지 1100℃의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 환원성 가스는 수소, 헬륨, 아르곤 및 암모니아 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 열처리 효율 및 비용 면에서 수소와 암모니아의 혼합가스를 적용할 수 있다. 상기 열처리에 의하면 다공성 금속폼의 금속 결정이 성장하여 표면 거칠기가 줄어들고, 이로 인해 그래핀 성장시 그래핀의 결점(defect)을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 금속 산화물을 제거하는 효과도 있다.

[0054] 상기 제2 공정에서 가열부(300)는 열처리된 상기 다공성 금속폼(10)의 표면에 그래핀을 형성시킬 수 있다. 상기 그래핀 형성은 화학기상증착법(CVD)에 의할 수 있으며, 이에 관해서는 본 발명의 다른 관점인 그래핀 제조 방법에서 자세히 설명한다. 상기 그래핀 형성은 다공성 금속폼(10)의 녹는점 이하의 온도를 적용할 수 있고, 예를 들어 800℃ 내지 1100℃의 온도를 적용할 수 있다. 구체적으로 그래핀 제조 장치의 효율 및 운영 면에서 상기 열처리 온도와 상기 그래핀 형성 온도의 차이는 50℃ 이하로 적용할 수 있다.

[0055] 이하, 도 2를 참고하여 본 발명의 그래핀 제조 장치에 포함 가능한 다른 구성들을 설명한다. 도 2는 본 발명의 구체예에 따른 그래핀 제조 장치의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다.

[0056] 본 발명의 그래핀 제조 장치(2000)는 상기 제1 롤러(100) 및 제2 롤러(300) 사이에 형성되어 상기 다공성 금속폼(10)이 통과하고, 상기 가열부(200)가 구비되는 작업챔버(400), 상기 제1 롤러(100)를 수용하는 제1 챔버(500) 및 상기 제2 롤러(300)를 수용하는 제2 챔버(600)를 더 포함하고, 상기 작업챔버(400), 제1 챔버(500) 및 제2 챔버(600)는 일체형으로 형성될 수 있다.

[0057] 작업챔버(400)는 다공성 금속폼(10)의 열처리 및 그래핀이 형성되는 공간으로써, 작업챔버는 열처리 시 환원성 가스 분위기, 그래핀 성장 시 탄소 공급 분위기 및 도펀트 등이 다공성 금속폼(10) 주변에 효율적으로 배치 및 유지되도록 외부와 차단되는 공간을 제공할 수 있다. 작업챔버(400)의 단면 모양, 크기 및 길이 등은 그래핀 제조 환경에 따라 적절히 변형 가능하다.

[0058] 제1 챔버(500) 및 제2 챔버(600)는 제1 롤러(100) 및 제2 롤러(300)를 수용하고, 외부와 차단하는 역할을 할 수 있다. 상기 작업챔버(400), 제1 챔버(500) 및 제2 챔버(600)는 일체형으로 형성되어, 각 공정시 필요한 분위기를 효율적으로 조성할 수 있는 장점이 있다. 제1 챔버(500) 및 제2 챔버(600) 역시 모양, 크기 및 길이 등은 그래핀 제조 환경에 따라 적절히 변형 가능하다.

[0059] 상기 제2 챔버(600)는 그래핀의 원료 가스를 공급하는 원료 공급부(700)를 더 구비할 수 있다. 상기 원료 공급부(700)는 탄소 공급원을 제2 챔버(600)를 통하여 작업챔버(400)로 제공할 수 있다. 상기 탄소 공급원으로는 메탄(CH_4), 일산화탄소(CO), 에탄(C_2H_6), 에틸렌(C_2H_4), 에탄올(C_2H_5), 아세틸렌(C_2H_2), 프로판($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 프로필렌(C_3H_6), 부탄(C_4H_{10}), 펜탄($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 헵탄(C_7H_{16}), 사이클로펜타디엔(C_5H_6), 헥산(C_6H_{14}), 사이클로헥산(C_6H_{12}), 벤젠(C_6H_6) 및 톨루엔(C_7H_8) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 알코올류도 기화시켜 탄소 공급원으로 적용할 수 있다. 필요에 따라 도핑된 그래핀을 형성하고자 하는 경우, 원료 공급부(700)는 피리딘($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 다이아진($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), 트라이진($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$), 트리페닐 보레인($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{B}$)과 같은 질소나 붕소원자가 도핑된 그래핀을 형성할 수 있는 탄소 공급원을 제공할 수 있다. 상기 도핑된 그래핀을 형성하기 위한 탄소 공급원은 이와 같이 원료 공급부(700)를 통해 공급될 수도 있고, 하기와 같이 별도의 도펀트 공급부를 구비할 수도 있으며, 액체 원료 공급부를 통해 공급될 수도 있다.

[0060] 상기 원료 공급부(700)는 액체를 기화시켜 그래핀의 원료로 공급하는 액체 원료 공급부(미도시) 또는 그래핀의 도핑 원료를 공급하는 도펀트 공급부(미도시)를 더 포함할 수 있다. 액체 원료 공급부는 알코올과 같은 액체를 기화시켜 탄소 공급원으로 제공할 수 있으며, 도펀트 공급부는 피리딘($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 다이아진($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), 트라이진($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$), 트리페닐 보레인($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{B}$)과 같은 질소나 붕소원자와 같은 도펀트를 제공할 수 있다. 또한, 상기 원료 공급부는 열처리 시 환원성 가스를 공급하는 환원성 가스 공급부(미도시)를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되

지 않는다. 예를 들어 상기 환원성 가스 공급부는 작업챔버(400) 또는 제1 챔버(500)에 구비될 수도 있다.

[0061] 상기 제1 챔버(500)는 가스를 배출하는 가스 배출구(800)가 더 구비될 수 있다. 상기 가스 배출구(800)는 탄소가 제공되고 그래핀의 성장에 필요 없는 가스 또는 기타 배출이 필요한 챔버 내의 가스들을 배출 시키고, 새로운 가스가 유입 및 공급될 수 있도록 하는 역할을 한다. 따라서, 상기 그래핀 제조 장치는 원하는 분위기를 유지시킬 수 있다.

[0062] 구체예에서, 상기 원료 공급부(700)는 그래핀 제조 장치의 목적 또는 필요에 따라, 제 1 챔버(500)에 구비될 수 있고, 이 경우 상기 가스 배출구(800)는 제2 챔버(600)에 구비될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0063] 그래핀 제조 방법

[0064] 본 발명의 다른 관점인 그래핀 제조 방법은 물투를 방식으로 다공성 금속품을 1차 공급하는 단계, 상기 다공성 금속품을 열처리하는 단계, 상기 열처리된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 1차 회수하는 단계, 상기 1차 회수된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 공급하는 단계, 상기 다공성 금속품 표면에 그래핀을 형성시키는 단계 및 상기 그래핀이 형성된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 회수하는 단계를 포함할 수 있다.

[0065] 물투를 방식으로 다공성 금속품을 1차 공급하는 단계, 상기 다공성 금속품을 열처리하는 단계, 상기 열처리된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 1차 회수하는 단계는 본 발명의 하나의 관점인 그래핀 제조 장치에서의 제1 공정과 실질적으로 동일하다. 상기 열처리는 환원성 가스 분위기에서 600℃ 이상, 구체적으로 800℃ 내지 1100℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[0066] 상기 1차 회수된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 공급하는 단계, 상기 다공성 금속품 표면에 그래핀을 형성시키는 단계 및 상기 그래핀이 형성된 다공성 금속품을 물투를 방식으로 2차 회수하는 단계는 본 발명의 하나의 관점인 그래핀 제조 장치에서의 제2 공정과 실질적으로 동일하다. 상기 그래핀의 형성은 화학기상증착법(CVD)에 의할 수 있다. 화학기상증착법(CVD)은 그래핀 성장 지지체인 상기 다공성 금속품(10) 표면에 탄소 공급원 및 열을 제공하여 그래핀을 성장시키는 방법이다. 상기 탄소 공급원으로는 메탄(CH_4), 일산화탄소(CO), 에탄(C_2H_6), 에틸렌(CH_2), 에탄올(C_2H_5), 아세틸렌(C_2H_2), 프로판($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 프로필렌(C_3H_6), 부탄(C_4H_{10}), 펜탄($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 펜텐(C_5H_{10}), 사이클로펜타디엔(C_5H_6), 헥산(C_6H_{14}), 사이클로헥산(C_6H_{12}), 벤젠(C_6H_6) 및 톨루엔(C_7H_8) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 알코올류도 기화시켜 탄소 공급원으로 적용할 수 있다. 필요에 따라 도핑된 그래핀을 합성하는 경우, 피리딘($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 다이아진($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), 트라이진($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$), 트리페닐 보레인($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{B}$)과 같은 질소나 붕소원자와 같은 도펀트가 함유된 액체나 고체를 그래핀의 도핑 원료로 사용할 수 있다. 이 경우 상기 도핑된 그래핀을 형성하기 위한 원료는 탄소 공급부를 통해 제공될 수도 있으며, 액체인 경우 액체 원료 공급부를 통해 제공되거나, 별도로 구비된 도펀트 공급부를 통해 주입될 수도 있다.

[0067] 상기 그래핀 형성은 다공성 금속품(10)의 녹는점 이하의 온도를 적용할 수 있고, 예를 들어 800℃ 내지 1100℃의 온도를 적용할 수 있다. 구체적으로 그래핀 제조 장치의 효율 및 운영 면에서 상기 열처리 온도와 상기 그래핀 형성 온도의 차이는 50℃ 이하로 적용할 수 있다.

[0068] 상기 그래핀 제조 방법은 다공성 금속품을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 다공성 금속품의 제거는 FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , H_2O_2 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 등의 금속 식각 혼합 수용액을 사용하여, 금속만을 선택 화학적 웨칭(selective chemical wet-etching)을 하는 방법으로 수행할 수 있다. 상기 방법으로 다공성 금속품을 제거하는 경우, 그래핀의 손상 없이 다공성 금속품만을 효과적으로 제거할 수 있는 장점이 있다.

[0070] 슈퍼커패시터

[0071] 본 발명의 또 다른 관점인 슈퍼커패시터는 상기 그래핀 또는 상기 그래핀이 형성된 다공성 금속품을 전극으로 포함할 수 있다. 상기 다공성 금속품 상의 그래핀을 전극으로 포함하는 경우 슈퍼커패시터의 커패시턴스를 현저하게 개선시킬 수 있는 장점이 있다.

[0072] 구체예에서, 상기 다공성 금속품 상의 그래핀을 전극으로 포함하는 슈퍼커패시터는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)에 1M의 농도로 TEABF_4 (tetraethylammonium tetrafluoroborate)를 포함하는 용액을 전해

질로 하고, 전압 2.5 V 및 전류밀도 0.02 mAcm^{-2} 에서 측정하는 경우, 구리 호일(Cu-foil) 상에 형성된 그래핀을 전극으로 포함하는 슈퍼커패시터 보다 커패시턴스(capacitance)가 30배 이상, 구체적으로 50배 이상, 더욱 구체적으로 100배 이상 개선될 수 있다.

[0073] 예를 들어, 상기 다공성 금속폼 상의 그래핀을 전극으로 포함하는 슈퍼커패시터는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)에 1M의 농도로 TEABF₄(tetraethylammonium tetrafluoroborate)를 포함하는 용액을 전해질로 하고, 전압 2.5 V 및 전류밀도 0.02 mAcm^{-2} 에서 측정하는 경우, 커패시턴스(capacitance)가 1 F/g 내지 30 F/g, 구체적으로 5 F/g 내지 30 F/g, 더욱 구체적으로 10 F/g 내지 30 F/g일 수 있다.

[0075] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0076] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0078] 실시예 1

[0079] 작업챔버 내부의 직경은 10cm, 가열부의 길이는 45cm인 그래핀 제조 장치를 사용하였다. 다공성 금속폼은 기공률 95%, 벌크 밀도가 0.45 gcm^{-3} , 길이 10m, 폭 5cm, 두께 1mm인 다공성 니켈폼을 사용하였다. 상기 다공성 니켈폼을 직경 10cm인 제1 롤러에 9m를 감고, 나머지는 작업챔버를 통과해서 제2 롤러에 20cm 감았다. 작업챔버의 내부 압력을 상압으로 유지하고, 아르곤 가스를 150 sccm의 유량으로 공급하면서, 가열부의 온도를 1000℃로 올린 후, 환원성 가스인 수소를 65 sccm의 유량으로 추가로 공급하고, 상기 다공성 니켈폼을 분당 0.5m의 속도로 제2 롤러로 이동시키면서 열처리 하였다. 그리고, 가열부의 온도를 1000℃로 유지하고, 제2 롤러에서 제1 롤러로 상기 열처리된 다공성 니켈폼을 분당 0.2m의 속도로 제1 롤러로 이동시키면서, 원료 공급부에서 탄소 공급원으로 메탄(CH₄)을 50 sccm으로 공급하면서 그래핀을 20분 간 성장시켰다. 상기 제조된 그래핀을 전자현미경으로 촬영(스케일바: 100μm) 도 3에 나타내었다.

[0081] 실시예 2

[0082] 실시예 1과 동일한 그래핀 제조 장치, 다공성 니켈폼을 사용하였다. 작업챔버의 내부 압력을 진공상태(10 mTorr 이하)로 유지하고 불활성 가스인 아르곤 가스를 10 sccm의 유량으로 공급하면서, 가열부의 온도를 1000℃로 올린 후, 환원성 가스인 수소를 65sccm의 유량으로 추가적으로 공급하면서, 상기 다공성 니켈폼을 분당 0.5m의 속도로 제2 롤러로 이동시키면서 열처리 하였다. 그리고, 가열부의 온도를 1000℃로 유지하고, 제2 롤러에서 제1 롤러로 상기 열처리된 다공성 니켈폼을 분당 0.2m의 속도로 제1 롤러로 이동시키면서, 원료 공급부에서 탄소 공급원으로 피리딘(C₅H₅N)을 30 μl/min으로 공급하면서 질소가 도핑된 그래핀을 20분 간 성장시켰다.

[0084] 실시예 3

[0085] 실시예 1에서 제조된 다공성 니켈폼 상에 형성된 그래핀을 슈퍼커패시터의 전극으로 사용하고, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)에 1M의 농도로 TEABF₄(tetraethylammonium tetrafluoroborate)를 포함하는 용액을 전해질로 하고, 전압 2.5 V 및 전류밀도 0.02 mAcm^{-2} 에서 커패시턴스(capacitance)를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0087] 실시예 4

[0088] 실시예 2에서 제조된 다공성 니켈폼 상에 형성된 그래핀을 슈퍼커패시터의 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실

시에 3과 동일한 방법으로 커패시턴스(capacitance)를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0090] **비교예 1**

[0091] 다공성 니켈폼 대신 구리 호일(Cu foil)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀을 성장시켰다.

[0093] **비교예 2**

[0094] 다공성 니켈폼 대신 구리 호일(Cu foil)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 그래핀을 성장시켰다.

[0096] **비교예 3**

[0097] 비교예 1에서 제조된 다공성 니켈폼 상에 형성된 그래핀을 슈퍼커패시터의 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 커패시턴스(capacitance)를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0099] **비교예 4**

[0100] 비교예 2에서 제조된 다공성 니켈폼 상에 형성된 그래핀을 슈퍼커패시터의 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 커패시턴스(capacitance)를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0101]

	실시예 3	실시예 4	비교예 3	비교예 4
커패시턴스(F/g)	12.4	22.7	0.3	0.2

[0103]

표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 그래핀 제조 장치 또는 제조 방법에 따라 다공성 금속폼 상에 형성된 그래핀을 전극으로 포함하는 슈퍼커패시터는 구리 호일(Cu foil) 상에 형성된 그래핀을 전극으로 포함하는 슈퍼커패시터 보다 커패시턴스가 40 배 이상, 크게는 100 배 이상 개선되는 것을 알 수 있다.

[0105]

이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 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 한정적이 아닌 것으로 이해해야 한다.

부호의 설명

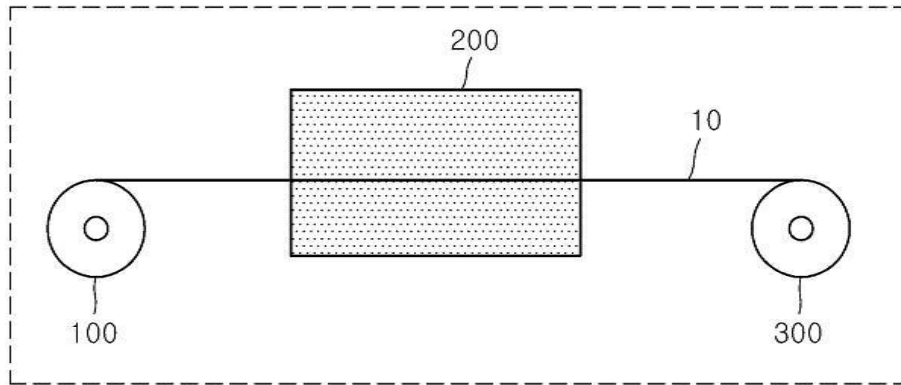
[0107]

10: 다공성 금속폼	100: 제1 롤러
200: 제2 롤러	300: 가열부
400: 작업챔버	500: 제1 챔버
600: 제2 챔버	700: 원료 공급부
800: 가스 배출구	1000, 2000: 그래핀 제조 장치

도면

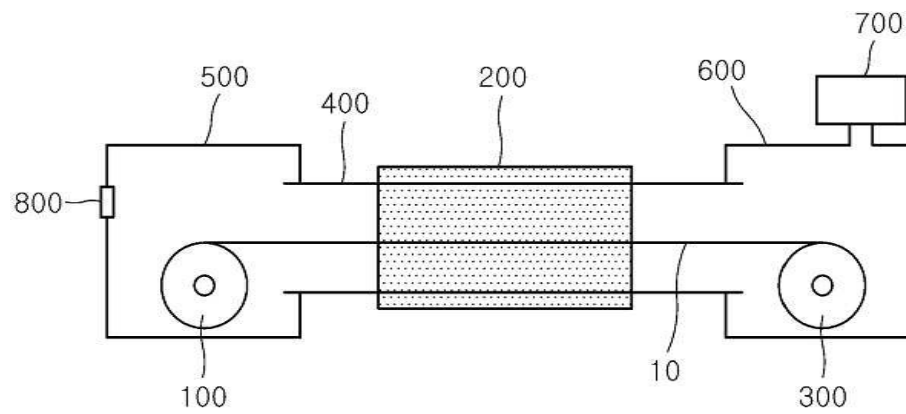
도면1

1000



도면2

2000



도면3

