(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0019652
(43) 공개일자 2019년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/186 (2017.01) *C01B 32/956* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/186 (2017.08)
C01B 32/956 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2017-0104852
(22) 출원일자 2017년08월18일
심사청구일자 2017년08월18일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
최순목
충남 천안시 충절로 1600 공학3관 222호
김병근
서울 금천구 범안로 12길 29-14, 704 (태성펠리스)
(74) 대리인
특허법인 신우

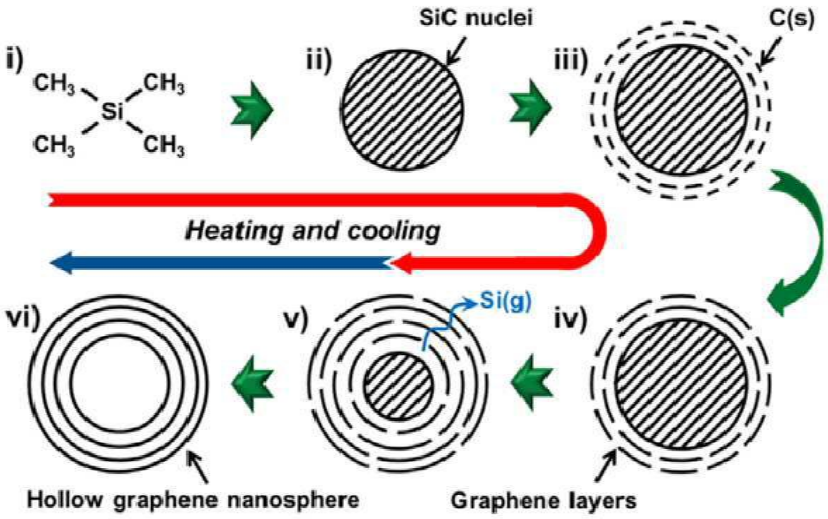
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 나노구체 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 대량 생산이 가능하도록 간소화된 단일 공정으로 그래핀 나노구체를 제조하는 방법을 제공한다. 상기 제조방법은 실리콘 소스와 탄소 소스 함유하는 가스를 공급하여 화학기상증착법(CVD)으로 그래핀이 코팅된 탄화규소 나노구체를 제조하는 단계 1과, 상기 화학기상증착을 중단한 후 냉각하는 단계 2를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리콘 소스와 탄소 소스 함유하는 가스를 공급하여 화학기상증착법(CVD)으로 그래핀이 코팅된 탄화규소 나노구체를 제조하는 단계 1과,

상기 화학기상증착법(CVD)을 중단한 후 냉각하는 단계 2

를 포함하는 그래핀 나노구체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리콘 소스와 탄소 소스는 동일한 것인 그래핀 나노구체의 제조방법

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1은

1000 내지 3000 ℃의 온도 및 100 Torr 내지 760 Torr의 압력 조건하에서 실시되는 것인 그래핀 중공 나노구체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 단계 1은

1000 ℃ 이상 2000 ℃ 미만의 온도에서 실시되는 것인 그래핀 나노구체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 그래핀 나노구체는

탄화규소 나노 결정 코어와, 상기 코어상에 형성된 그래핀 코팅층을 포함하는 것인 그래핀 나노구체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1은

2100 ℃ 이상 내지 3000 ℃의 온도에서 실시되는 것이 그래핀 나노구체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 그래핀 나노구체는

그래핀 중공 나노구체인 것인 그래핀 나노구체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 단일 공정으로 그래핀 나노구체를 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀은 우수한 물리/화학적 물성으로 인하여 반도체 소재 및 소자, 에너지 저장 및 변환장치, 투명전극, 기능성 복합소재, 방열재료, 배리어 코팅제, 인쇄전자 등 미래 산업 영역에서 매우 광범위하게 활용할 수 있다.

[0003] 나노선이나 나노튜브와 같은 나노구조체가 여러 분야에서 우수한 활용 특성이 나오는 이유는 나노급의 작은 크기, 높은 표면적, 형상 등이 있는데, 그래핀의 경우에도 그래핀의 구조, 형상 등을 인위적으로 변화시켜 전자,

바이오 등의 다양한 분야에서의 응용 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.

[0004] IT 기술의 급속한 발전에 따라서, 스마트폰과 같은 첨단 전자 기기의 수요 급증은 고밀도/고출력의 차세대 에너지 저장 시스템의 개발을 요구하고 있으며, 이를 반영하여 최근 이차전지 및 커패시터 등의 관련된 많은 연구가 현재 진행되고 있다.

[0005] 고밀도/고출력의 전지를 개발하기 위해서는 높은 비축전용량을 갖는 전극소재 개발과 넓은 전위창을 갖는 전해질의 개발이 필요한데, 특히 그래핀 중공 나노구체는 넓은 표면적, 높은 전기전도도, 우수한 물리/화학적 특성을 지니고 있어서 슈퍼 커패시커의 전극 소재의 이상적인 대체 소재로 가장 각광받고 있다.

[0006] 현재까지 개발된, 그래핀 중공 나노구체를 제조하기 위한 방법은 줄히팅, 레이저, 고온 탄화 및 용액법 등이 개발되어 왔으며, 대부분 금속 입자와 같은 주형을 이용하고 있었다. 일 예로 대한민국 등록특허 제10-1452397호는 콜로이드 용액의 첨가를 통해 입자상의 고분자를 포함하여 열분해 과정에서 이루어지는 모세관 몰딩(capillary molding) 현상을 이용하여 높은 통기도를 가지는 그래핀 중공입자를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0007] 그러나, 주형을 이용한 방법은 재현성 있는 그래핀 나노구체를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 후속 공정으로 주형으로 사용된 금속 입자를 반드시 제거해야 하는 단점을 가지고 있다.

[0008] 따라서, 기술의 상용화를 위해서는 대량 생산과 효율적인 생산이 가능하도록 공정의 간소화가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1452397호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 과제는 대량 생산이 가능하도록 간소화된 단일 공정으로 그래핀 나노구체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 과제를 달성하기 위해 본 발명은

[0012] 실리콘 소스와 탄소 소스 함유하는 가스를 공급하여 화학기상증착법(CVD)으로 그래핀이 코팅된 탄화규소 나노구체를 제조하는 단계 1과,

[0013] 상기 화학기상증착법(CVD)을 중단한 후 냉각하는 단계 2

[0014] 를 포함하는 그래핀 나노구체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 대량 생산이 가능하도록 간소화된 단일 공정으로 그래핀 나노구체의 제조가 가능하다. 또한 공정 조건 제어를 통해 그래핀 중공 나노구체와 내부에 탄화규소 나노결정을 코어로 갖는 그래핀 나노구체의 제조가 가능하다. 이렇게 제조된 그래핀 나노구체는 그래핀이 가지는 우수한 기계적, 전기적 특성 때문에 슈퍼커패시터, 리튬 배터리, 구조용 강화소재, 촉매 지지체 등의 개발에 널리 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 화학기상증착법을 이용한 그래핀 나노구체 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 그래핀 중공 나노구체의 (a) 주사전자현미경(SEM) 이미지와 (b), (c) 투과전자현미경(TEM) 이미지이다

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 그래핀 중공 나노구체의 (a) XRD 그래프와 (b) 라만 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 그래핀 나노구체의 (a) 투과전자현미경(TEM) 이미지와, 에너지 분산 스펙트로미터(EDS) 분석결과와 (b) 라만 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명에서는 대량 생산이 가능하도록 단순화된 공정으로 그래핀 나노구체를 제조방법을 제시한다. 본 발명은 화학기상증착법(CVD)라는 단일 공정으로 그래핀 나노구체를 제조할 수 있으며, 공정 조건 제어를 통해 그래핀 중공 나노구체와 내부에 탄화규소 나노결정 코어를 갖는 그래핀 나노구체를 선택적으로 제조할 수 있다.

[0019] 본 발명의 그래핀 나노구체 제조방법은,

[0020] 실리콘 소스와 탄소 소스 함유하는 가스를 공급하여 화학기상증착법(CVD)으로 그래핀이 코팅된 탄화규소 나노구체를 제조하는 단계 1과,

[0021] 상기 화학기상증착법(CVD)을 중단한 후 냉각하는 단계 2를 포함한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 그래핀 나노구체를 제조하는 방법을 나타낸 모식도이다. 도 1을 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0023] 먼저, 실리콘 소스와 탄소 소스 함유하는 가스를 공급하여 화학기상증착(CVD)법으로 그래핀이 코팅된 탄화규소 나노구체를 제조한다(단계 1).

[0024] 도 1을 참조하면, 전구체인 실리콘 소스와 탄소 소스가 수소 등의 캐리어 가스와 함께 화학기상증착 반응로에 장입되면, 고온의 열에너지로 인해 열분해되고, 15 nm 미만 크기의 탄화규소(SiC) 나노결정이 생성된다(도 1의 i) 내지 ii) 참조).

[0025] 이후 탄화규소(Sic) 나노결정 표면에 탄소(C) 고체상들이 생성되고, 재배열되어 층상 구조의 형태를 이루어가고, 이 층상구조로 인하여 탄화규소(SiC) 나노결정이 성장할 소스의 내부로의 공급이 억제된다(도 1의 iii) 내지 iv) 참조).

[0026] 이때 실리콘 소스와 탄소 소스는 동일한 것을 사용할 수 있으며, 일 예로, 트리클로로실란, 테트라메틸실란, 메틸트리클로로실란 등이 가능하며 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 또한 실리콘 소스와 탄소 소스는 각각 사용할 수 있으며, 실리콘 소스로는 실란(SiH_4) 가스 또는 다이실란(Si_2H_6) 가스와 같이 실리콘을 함유한 가스를 사용할 수 있다.

[0028] 상기 탄소 소스는 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판,프로필렌, 부탄, 부틸렌, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 펜틴, 펜타디엔, 사이클로펜탄, 사이클로펜타디엔, 헥산, 헥센, 사이클로헥산, 사이클로헥사디엔, 벤젠, 톨루엔 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[0029] 상기 실리콘 소스와 탄소 소스와 함께 캐리어 기체로서 수소(H_2), 아르곤(Ar), 질소(N_2) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 사용될 수도 있다.

[0030] 본 발명의 방법에 있어서, 상기 캐리어 가스, 실리콘 소스 및 탄소 소스는 캐리어 가스/실리콘 소스 및 탄소 소스의 유량비가 10~1000의 범위 내의 값을 갖도록 공급할 수 있다. 일 예로, H_2/테트라메틸실란의 유량비가 100 내지 500 으로 일정하게 유지하면서 공급할 수 있다.

[0031] 상기 화학기상증착은 반응기 내 챔버의 압력을 100~760 Torr, 온도는1000~3000 ℃로 유지하면서 수행할 수 있다.

[0032] 본 발명에서 반응기 내의 온도는 그래핀 나노구체의 씨드(Seed) 탄화규소 나노 결정을 형성시키고, 이후 탄소 고체상으로 덮여진 탄화규소 나노 결정이 실리콘 기체상과 탄소 고체상으로 열분해될 수 있도록 적절한 온도 범위로 설정되어야 한다. 일 예로 온도가 1000 내지 2000 ℃의 범위로 설정되는 경우 탄소 고체상으로 덮여진 탄화규소 나노 결정이 실리콘 기체상과 탄소 고체상으로 열분해가 충분하게 이루어지 못해 탄화규소 나노결정 코어와 상기 코어에 형성된 그래핀 코팅층을 갖는 그래핀 나노구체를 얻을 수 있다. 다른 예로, 온도가 2100 내지 3000 ℃의 범위로 설정되는 경우 탄소 고체상으로 덮여진 탄화규소 나노 결정이 실리콘 기체상과 탄소 고체

상으로 열분해가 충분하게 이루어져 속이 빈 그래핀 나노구체, 즉 그래핀 중공 나노구체를 얻을 수 있다.

[0034] 다음으로, 상기 화학기상증착을 중단한 후 냉각한다(단계 2).

[0035] 상기 냉각은 화학기상증착 동안 투입된 열에너지를 이용하여 탄화규소(SiC) 나노결정의 열분해가 적절히 진행되도록 하기 위해 로냉을 실시하는 것이 바람직하다.

[0036] 도 1을 참조하면, 탄소(C) 고체상들로 덮여진 탄화규소(SiC) 나노결정은 소스 공급을 받지 못하고 고온의 열에너지로 인하여 실리콘(Si) 기체상과 탄소(C) 고체상으로 열분해된다. 소스 공급이 중단되고 고온에서 저온으로 로냉되는 과정에서도, SiC 나노결정의 열분해는 발생한다. 열분해된 원소 중 실리콘(Si)은 탄소(C)에 비해 증기압이 높고, 녹는점이 상대적으로 낮으므로 실리콘(Si)은 기체상태로 층상구조의 탄소(C) 고체상 사이를 통해 배출된다(도 1의 v) 참조).

[0037] 탄화규소(SiC) 나노결정이 완전히 분해되고, 탄소(C) 고체상의 재배열이 지속되어 층상구조가 완성되면서 속이 비어있는 그래핀 나노구조체, 즉 그래핀 중공 구체가 형성된다(도 1의 vi) 참조).

[0038] 이러한 본 발명에 따르면, 기존의 그래핀 나노구체의 제조방법과 달리 단일 공정으로 그래핀 나노구체의 제조가 가능하여 효율적이고 경제적이다.

[0039] 탄화규소(SiC) 나노결정을 포함하는 코어와 상기 코어 상에 형성된 그래핀층을 포함하는 그래핀 나노구체는 기계적 특성이 우수하여 구조용 강화소재로 활용이 가능하며, 그래핀 중공구체는 슈퍼커패시터, 리튬 배터리, 촉매 지지체 등으로 적용될 수 있다.

[0040]

[0041] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 실험예를 기재한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 실시예 1

[0044] 반응기에 수소 가스와 테트라메틸실란(TMS)의 유량비 H_2/TMS가 320이 되도록주입하고 550 Torr 압력에서 승온하여 2100℃에서 1시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시켰다.

[0045] 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 그래핀 중공 나노구체의 (a) 주사전자현미경(SEM) 이미지와 (b), (c) 투과전자현미경(TEM) 이미지이다. 도 2를 참조하면, 그래핀 중공 나노구체는 구형의 형상을 가지며((a)), 구형의 그래핀 나노구체 속이 비어 있는 중공형임을 알 수 있다((b), (c)). 도 2의 (b) 내에 삽입된 고해상도전자현미경(HRTEM) 이미지에서 확인할 수 있듯이, 그래핀은 층상구조를 형성하고 있다.

[0046] 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 그래핀 중공 나노구체의 (a) XRD 그래프와 (b) 라만 스펙트럼이다. 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 그래핀 중공구체는 결함이 적고 결정성이 좋은 흑연상 탄소(graphitic carbon)임을 확인할 수 있다. 또한 실리콘 소스와 탄소 소스를 모두 사용하였음에도 불구하고 실리콘(Si) 또는 탄화규소(SiC) 관련 상들은 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

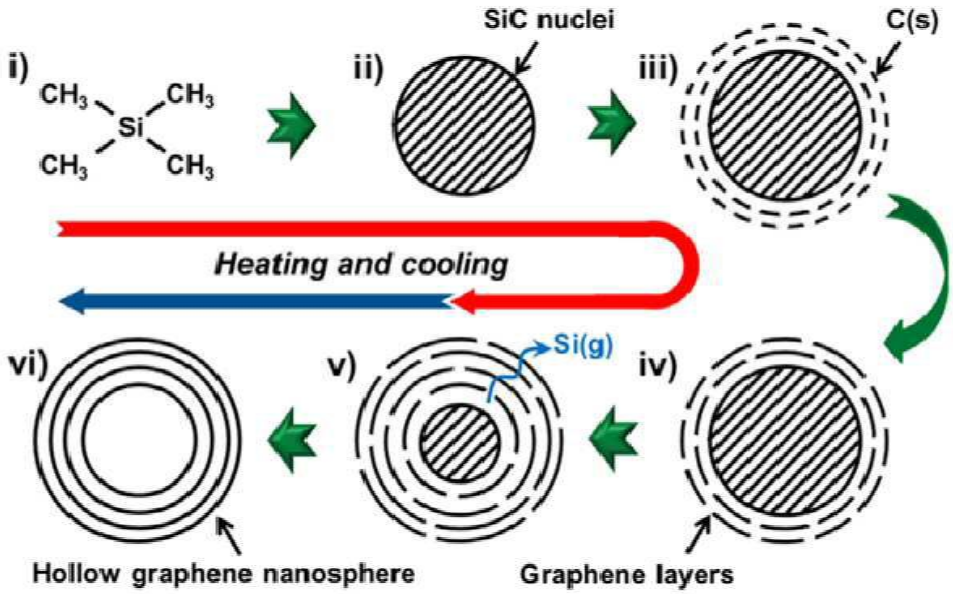
[0048] 실시예 2

[0049] 상기 실시예 1에서 온도를 1500 ℃로 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

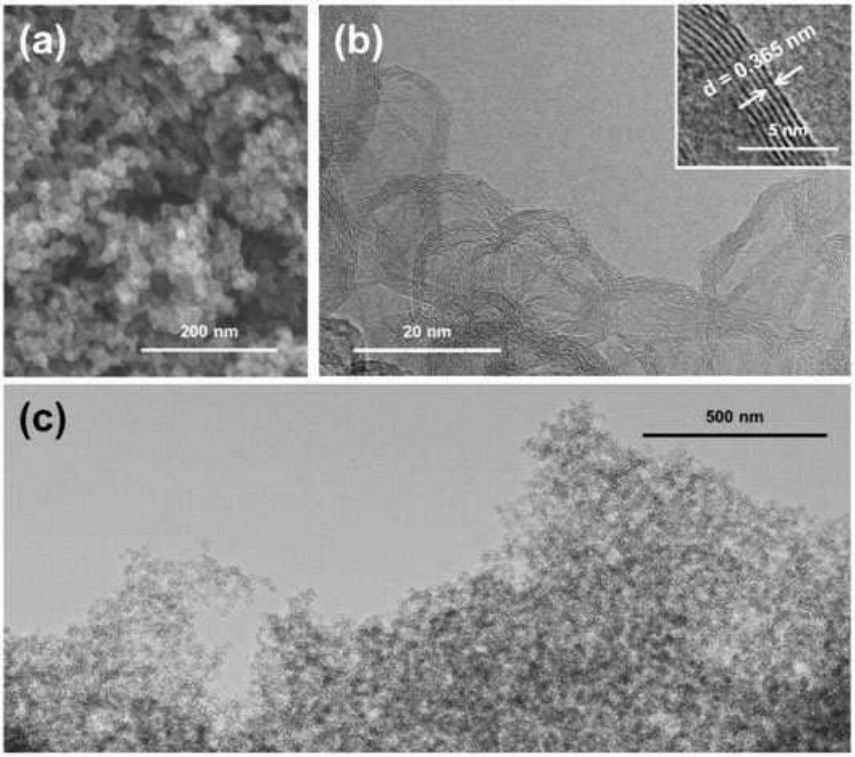
[0050] 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 그래핀 나노구체의 (a) 투과전자현미경(TEM) 이미지와, Energy Dispersive Spectrometer)와 (b) 라만 스펙트럼이다. 도 4를 참조하면, 1500 ℃의 저온에서 생성된 그래핀 나노구체의 경우 2100 ℃에서 제조된 실시예 1의 그래핀 나노구체와 달리 안쪽에는 탄화규소(SiC) 나노결정으로 채워져 있었다.

도면

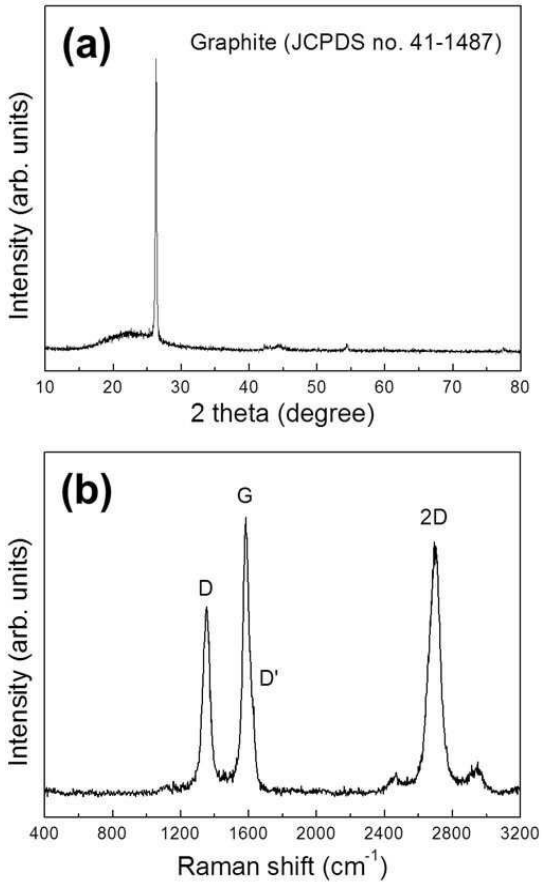
도면1


i)
ii)
SiC nuclei
iii)
C(s)
Heating and cooling
vi)
v)
Si(g)
iv)
Hollow graphene nanosphere
Graphene layers

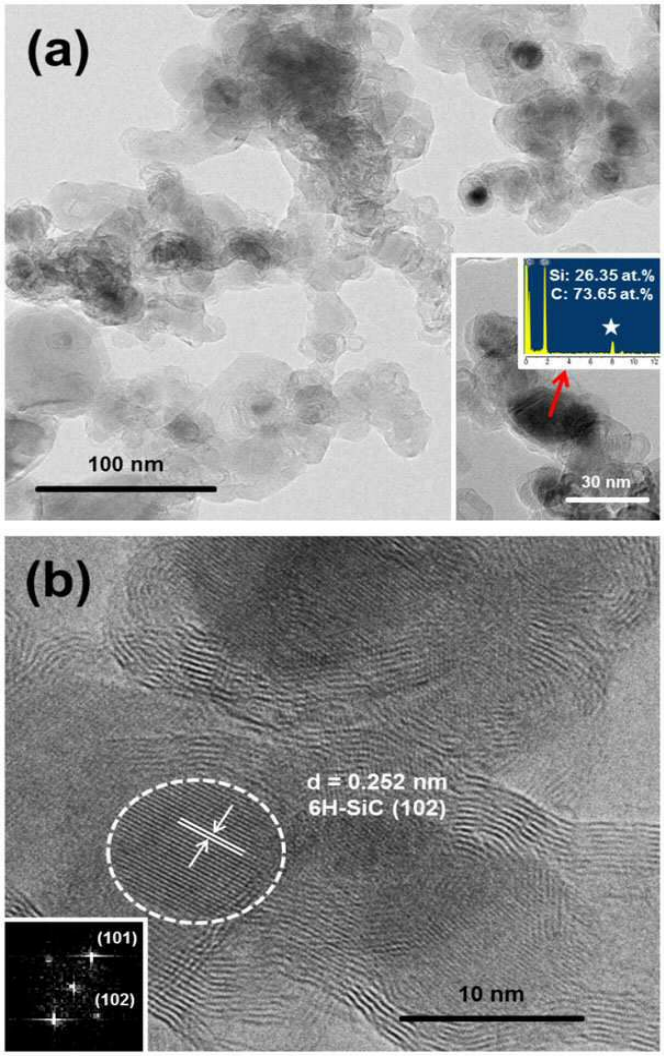
도면2


(a)
200 nm
(b)
d = 0.365 nm
5 nm
20 nm
(c)
500 nm

도면3


(a)
Graphite (JCPDS no. 41-1487)
Intensity (arb. units)
10
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (degree)
(b)
G
2D
D
D'
Intensity (arb. units)
400
800
1200
1600
2000
2400
2800
3200
Raman shift (cm-1)

도면4


(a)
100 nm
Si: 26.35 at.%
C: 73.65 at.%
30 nm
(b)
d = 0.252 nm
6H-SiC (102)
(101)
(102)
10 nm