



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월22일
(11) 등록번호 10-1427731
(24) 등록일자 2014년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) H01G 11/32 (2013.01)
B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0064086
(22) 출원일자 2013년06월04일
심사청구일자 2013년06월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110030950 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
진형준
서울 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동13단지아파트)
윤영수
인천 남구 비룡길56번길 20-3, (용현동)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 임도경

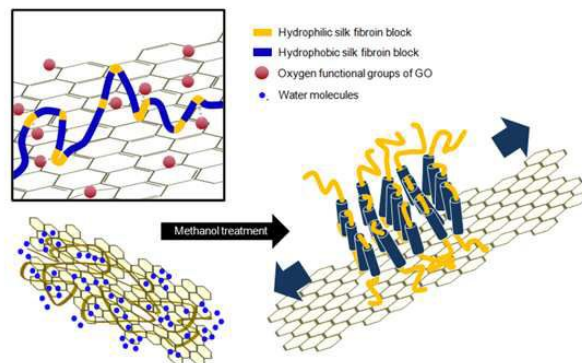
(54) 발명의 명칭 탄소에어로겔의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소에어로겔의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인을 이용하여 슈퍼커패시터 전극재료로 이용 가능한 탄소에어로겔을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 탄소에어로겔은 질소나 산소와 같은 축전용량에 영향을 미치는 헤테로 원소가 풍부하여 이들의 의사 축전 효과로 인해 높은 축전용량, 에너지 밀도, 출력 밀도 및 충/방전 안정성을 나타내는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2010-C1AAA001-0029018
 부처명 교육과학기술부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발사업
 연구과제명 바이오 소재를 이용한 고효율 탄소전극의 개발 및 응용
 기 여 율 1/2
 주관기관 인하대학교 산학협력단
 연구기간 2012.09.30 ~ 2013.09.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 46354-1
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재원천기술개발사업
 연구과제명 이온성액체 겔 고분자 전해질 소재의 고전압 안정화 기술
 기 여 율 1/2
 주관기관 인하대학교 산학협력단
 연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 그래핀 옥사이드 수용액을 제조하는 단계;
- (2) 누에(*Bombyx mori*)의 고치에서 뽑은 실크로부터 세리신을 제거하여 정련한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 단계;
- (3) 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 수용액과 상기 (2)단계에서 제조한 재생 실크 피브로인 수용액을 혼합하고 교반한 다음, 동결건조하여 크리오젤(cryogel)을 제조하는 단계;
- (4) 상기 (3)단계에서 제조한 크리오젤을 메탄올 증기로 처리하는 단계; 및
- (5) 상기 (4)단계에서 메탄올 증기로 처리한 크리오젤을 400 내지 2500 °C에서 1 내지 48 시간 동안 탄화하는 단계;를 포함하는 탄소에어로젤의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 수용액과 상기 (2)단계에서 제조한 재생 실크 피브로인 수용액의 pH는 10 내지 14인 것을 특징으로 하는 탄소에어로젤의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 재생 실크 피브로인은 리튬브로마이드(LiBr) 수용액, 리튬 티오시아네이트(lithium thiocyanate; LiSCN) 수용액, N-메틸모르폴린 N-옥사이드(N-methylmorpholine N-oxide) 수용액, 염화칼슘/물/에탄올($\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$) 혼합용액 또는 질산칼슘/메탄올($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$) 혼합용액에 용해시켜 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소에어로젤의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계에서 크리오젤은 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인이 1 : 9 내지 9 : 1의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 탄소에어로젤의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (4)단계에서 메탄올 증기는 5 내지 60 °C에서 10 분 내지 48 시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하는 탄소에어로젤의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소에어로겔의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인을 이용하여 슈퍼커패시터 전극재료로 이용 가능한 탄소에어로겔을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 누에고치로부터 만들어지는 실크는 전세계 생산량이 연간 480,000 톤을 넘을 정도로 많고 자연계에 가장 많이 존재하는 고분자 물질 중의 하나이다. 이 실크는 섬유 단백질인 피브로인 및 피브로인을 싸고 있으며 접착, 코팅 기능을 하는 단백질인 세리신으로 이루어져 있고, 실크 피브로인은 수용성인 세리신을 녹이는 과정을 통해 새로운 물질인 재생 실크 피브로인으로 만들어진다. 실크 피브로인은 과거 생체재료로서 연구되었으나, 최근에는 광학, 전기적 장치에 사용되는 고분자로서의 연구가 진행되고 있다.

[0003] 실크 피브로인은 용해되면 새로운 구조와 표면 특이성을 가지게 되는데, 용액 상태일 때 양친화성 성질로 인해 친수성과 소수성 물질 모두와 반응하기 때문에 실크 피브로인을 이용하여 새로운 나노 구조체를 설계할 수 있고, 나노 구조의 전구체를 이용하여 나노 구조의 탄소에어로겔을 제조할 수 있다. 종래 실크 피브로인의 탄화 과정과 달리, 재생 실크 피브로인으로부터 탄소 물질의 소재를 제조하는 연구는 이루어지지 않았다.

[0004] 또한, 2차원 나노 구조를 가진 그래핀은 높은 전자 이동도($15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), 강한 기계적 강도(>1060 GPa), 높은 열 전도도($\sim 3000 \text{ W/mK}$) 및 높은 비표면적($2600 \text{ m}^2/\text{g}$)과 같은 독특한 물리적 성질을 가지고 있어 다양한 분야에서 큰 관심을 받고 있다.

[0005] Ruoff 그룹에서는 수계 전해질과 유기 전해질에서 각각 135 F/g, 99 F/g의 정전용량을 보이는 화학적으로 처리된 그래핀을 기반으로 한 슈퍼커패시터를 보고한 바 있다. 축전용량은 그래핀의 형상 제어 또는 처리 방법에 따라 증가시킬 수 있고, 질소 도핑된 그래핀은 표면에서의 전기이중층 현상과 더불어 질소 원자의 의사 축전용량 효과로 인해 $\sim 280 \text{ F/g}$ 의 축전용량을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 전기화학적으로 활성을 가지는 헤테로 원소를 포함하는 그래핀 기반 전극 물질을 슈퍼커패시터에 적용하는 것이 매우 효과적임을 알 수 있다. 최근 그래핀 기반의 에어로겔에 대한 연구가 있었지만, 축전기의 전극 물질에 관한 연구는 많이 알려지지 않았다.

[0006] 탄소에어로겔에 관한 선행기술로 대한민국 등록특허 1079309호(탄소 에어로겔의 제조방법, 이를 이용한 슈퍼커패시터 전극의 제조방법 및 슈퍼커패시터의 제조방법), 대한민국 등록특허 0911845호(초고용량 커패시터용 탄소 에어로겔 및 이의 제조방법) 등이 있으나, 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인을 이용하여 탄소에어로겔을 제조하는 방법에 관해서는 개시된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인을 이용하여 전기화학적 성능이 우수하고 슈퍼커패시터 전극재료로 이용 가능한 탄소에어로겔을 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드 수용액을 제조하는 단계; (2) 누에(*Bombyx mori*)의 고치에서 뽑은 실크로부터 세리신을 제거하여 정련한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 단계; (3) 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 수용액과 상기 (2)단계에서 제조한 재생 실크 피브로인 수용액을 혼합하고 교반한 다음, 동결건조하여 크리오겔(cryogel)을 제조하는 단계; (4) 상기 (3)단계에서 제조한 크리오겔을 메탄올 증기로 처리하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계에서 메탄올 증기로 처리한 크리오겔을 400 내지 2500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 48 시간 동안 탄화하는 단계;를 포함하는 탄소에어로겔의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 수용액과 상기 (2)단계에서 제조한 재생 실크 피브로인 수용액의 pH는 10 내지 14인 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (2)단계에서 재생 실크 피브로인은 리튬브로마이드(LiBr) 수용액, 리튬 티오시아네이트(lithium thiocyanate; LiSCN) 수용액, N-메틸모르폴린 N-옥사이드(N-methylmorpholine N-oxide) 수용액, 염화칼슘/물/에탄올($\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$) 혼합용액 또는 질산칼슘/메탄올($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$) 혼합용액에 용해시켜 재생 실크

피브로인 수용액을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 (3)단계에서 크리오젤은 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인이 1 : 9 내지 9 : 1의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 (4)단계에서 메탄올 증기는 5 내지 60 ℃에서 10 분 내지 48 시간 동안 처리하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인을 혼합하여 동결건조시킨 후 탄화함으로써, 재생 실크 피브로인을 결정화하고 실크 단백질이 가지고 있던 많은 양의 질소 원자로 인해 질소 원자가 풍부한 나노 구조의 탄소에어로젤을 제조하는 효과가 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 탄소에어로젤은 질소나 산소와 같은 축전용량에 영향을 미치는 헤테로 원소가 풍부하여 이들의 의사 축전 효과로 인해 높은 축전용량, 에너지 밀도, 출력 밀도 및 충/방전 안정성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 재생 실크 피브로인과 그래핀 옥사이드 간의 상호작용 및 결정화된 재생 실크 피브로인의 모식도.

도 2는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 (a) 크리오젤-8:2, (b) 크리오젤-6:4, (c) 크리오젤-4:6, (d) 크리오젤-2:8의 SEM 이미지.

도 3은 본 발명의 실시예에 의해 제조된 (a, b) 다른 배율의 크리오젤-6:4, (c, d) 다른 배율의 SF-GO 탄소에어로젤의 SEM 이미지.

도 4는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 SF-GO 탄소에어로젤을 N,N-dimethylformamide 내에서 초음파 처리하여 얻은 탄소 나노관의 TEM 이미지.

도 5는 본 발명의 실시예에 의해 제조된 SF-GO 탄소에어로젤의 XPS 측정값((a) 내지 (c)), 라만 분광 측정값(d), XRD 측정값(e), 질소 등은 흡탈착 곡선(f).

도 6은 본 발명의 실시예에 의해 제조된 SF-GO 탄소에어로젤의 (a) 1 M의 H₂SO₄ 전해질에서 5, 10, 20, 50 mV/s 주사속도에 따른 전압 범위 0~1 V에서의 순환 전압전류도(cyclic voltammogram), (b) 1 M의 H₂SO₄ 전해질, 전압 범위 0~1 V, 전류 밀도 1 A/g에서의 galvanostatic 충/방전 곡선, (c) 1 M의 H₂SO₄ 전해질, 전압 범위 0~1 V에서 전류 밀도에 따른 비축전용량(검은색 사각형은 SF-GO 탄소에어로젤, 빨간색 점은 환원된 그래핀 옥사이드), 삽입된 그림은 5000 번의 충/방전 동안 축전용량의 변화, (d) 1 M의 H₂SO₄ 전해질에서 SF-GO 탄소에어로젤과 환원된 그래핀 옥사이드의 슈퍼커패시터 라곤 도표(Ragone plot).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명에서 SF-GO(silk fibroin-graphene oxide)란 재생 실크 피브로인과 그래핀 옥사이드의 혼합물질을 의미한다.

[0018] 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드 수용액을 제조하는 단계; (2) 누에(Bombyx mori)의 고치에서 뽑은 실크로부터 세리신을 제거하여 정련한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 단계; (3) 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 수용액과 상기 (2)단계에서 제조한 재생 실크 피브로인 수용액을 혼합하고 교반한 다음, 동결건조하여 크리오젤(cryogel)을 제조하는 단계; (4) 상기 (3)단계에서 제조한 크리오젤을 메탄올 증기로 처리하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계에서 메탄올 증기로 처리한 크리오젤을 400 내지 2500 ℃에서 1 내지 48 시간 동안 탄화하는 단계;를 포함하는 탄소에어로젤의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 수용액과 상기 (2)단계에서 제조한 재생 실크 피브로인 수용액의 pH는 10 내지 14인 것이 바람직하다. 재생 실크 피브로인은 수용액 상에서 준안정(metastable) 상태로 존재하여 온도나 pH의 변화, 전단응력(shear stress) 등에 의해 쉽게 젤화되므로 이러한 현상을 방지하고 수용액의 점도를 적절하게 유지하기 위해 상기와 같은 pH의 범위로 조절하여야 한다.

- [0020] 상기 (2)단계에서 재생 실크 피브로인은 15 내지 25 °C에서 리튬브로마이드(LiBr) 수용액, 리튬 티오시아네이트(lithium thiocyanate; LiSCN) 수용액, N-메틸모르폴린 N-옥사이드(N-methylmorpholine N-oxide) 수용액, 염화칼슘/물/에탄올($\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$) 혼합용액 또는 질산칼슘/메탄올($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$) 혼합용액에 용해시키고 물을 이용하여 24 내지 96 시간 동안 투석하여 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 것이 바람직하다. 이때, 염화칼슘/물/에탄올의 혼합비율은 1 : 8 : 2 M인 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 상기 (2)단계에서 제조한 재생 실크 피브로인 수용액의 농도는 0.01 내지 23 wt%인 것이 바람직하다. 또한, 재생 실크 피브로인을 용해시키는 용매의 농도가 낮을 경우 용해될 수 있는 재생 실크 피브로인의 양이 감소하므로 용매의 농도는 1 내지 10.0 M인 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 (3)단계에서 크리오젤은 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인이 1 : 9 내지 9 : 1의 중량비로 혼합된 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 (4)단계에서 메탄올 증기는 5 내지 60 °C에서 10 분 내지 48 시간 동안 처리하는 것이 바람직하다. 탄화과정에서 그래핀 옥사이드 표면의 비결정성 재생 실크 피브로인은 열적 분해가 되는데, 이는 재생 실크 피브로인 분자 내에 물 분자가 존재하기 때문이다. 따라서, 상기 (3)단계에서 제조한 크리오젤을 메탄올 증기로 처리하여 탈수시킴으로써, 소수성 실크 분자의 내부 시트의 결합으로 인해 β -sheet 구조의 결정구조를 형성하여 탄화 과정을 통해 탄소 물질로 바뀔 때 재생 실크 피브로인이 열적 안정성을 갖게 하는 효과가 있다.
- [0024] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0025] **실시예 1. 그래핀 옥사이드 수용액 및 재생 실크 피브로인 수용액의 준비**
- [0026] 천연 흑연(Sigma-Aldrich)으로부터 Hummers법을 통해 제조한 그래핀 옥사이드를 물에 분산시킨 그래핀 옥사이드 분산액을 액체질소를 이용하여 동결시킨 후, 동결건조기(LP3, Jouan, France)로 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.045 mbar 조건에서 72 시간 동안 동결건조하여 저밀도로 건조된 그래핀 옥사이드 분말을 얻었다. 상기 얻은 그래핀 옥사이드 분말 60 mg을 NaOH으로 pH 12가 되도록 조절한 40 mL의 증류수에 넣고 초음파 처리로 분산시켜 그래핀 옥사이드 수용액을 제조하였다.
- [0027] 또한, 누에(*Bombyx mori*)의 고치를 탄산나트륨(OCI company, 99 %, 0.02 M) 수용액에서 30 분 동안 끓인 다음, 접착 및 코팅 기능을 하는 세리신을 물로 수회 깨끗하게 씻어내어 재생 실크 피브로인을 제조하였다. 상기 재생 실크 피브로인을 상온에서 9.3 M의 리튬브로마이드(Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) 수용액에 녹여 20 wt%의 재생 실크 피브로인 수용액을 제조한 다음, Slide-a-Lyzer dialysis cassettes(Pierce, MWCO 3500)를 이용하여 물에서 36 시간 동안 투석하여 재생 실크 피브로인 수용액의 농도가 7.0 내지 8.0 wt%가 되도록 하였다. 최종적으로 pH가 12로 조절되고 재생 실크 피브로인 40 mg이 함유된 10 mL의 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하였다.
- [0028] **실시예 2. SF-GO 탄소에어로젤의 제조**
- [0029] 상기 실시예 1에서 제조한 그래핀 옥사이드 수용액 40 mL와 재생 실크 피브로인 수용액 10 mL를 혼합하여 1 시간 동안 교반한 후, 액체질소를 이용하여 동결시키고 동결건조기(LP3, Jouan, France)로 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.045 mbar 조건에서 72 시간 동안 동결건조하여 그래핀 옥사이드 60 wt% 및 재생 실크 피브로인 40 wt%가 혼합된 크리오젤(cryogel)을 제조하였다. 또한, 같은 방법으로 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인의 무게비가 8 : 2, 4 : 6 및 2 : 8이 되도록 각각 크리오젤을 제조하였다.
- [0030] 상기 제조한 크리오젤을 실온에서 6 시간 동안 메탄올 증기로 처리한 후, 실온에서 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 질소 존재하에 승온시켜 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 처리하였다.
- [0031] **실험예 1. 물리적 특성 분석**
- [0032] 상기 실시예 2에서 제조한 시료의 물리적 특성을 다음과 같이 분석하였다.
- [0033] 시료의 구조는 전자 현미경(FESEM, S-4300, Hitachi, Japan)을 이용하여 분석하고, 시료 표면의 성분 조사는 X선 광전자 분광법(XPS, AXIS-HIS, Kratos Analytical, Japan)으로 1500 eV Dual-chromatic $\text{MgK}\alpha$ X선을 사용하여 분석하였다. 또한, 시료 분석을 위해 X선 회절 분석법(XRD, Rigaku, DMAX-2500, Japan)을 이용하고, 라만 분석에서는 473 nm(2.62 eV) 파장의 레이저, 50 μm 의 핀홀 및 600 grooves/mm grating 조건으로 측정하였으며, 비파괴적인 분석을 위해 약한 레이저를 이용하였다($<300\text{ }\mu\text{W}$). 다공성 성질을 측정하기 위해 기

공도 측정기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)를 이용하여 -196 °C 등은 조건에서 질소 흡/탈착 분석을 실시하고, 표면적(S_{BET})은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 이론으로 계산하였으며, 메조기공의 표면적은 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 이론으로 계산하였다.

[0034] 도 2는 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인의 무게비에 따른 크리오젤의 구조를 나타낸다. 크리오젤-4:6과 크리오젤-2:8 시료의 경우 다른 시료들과 비교하여 뽀뽀하게 밀집된 구조를 나타냈으며, 크리오젤-2:8의 경우 나노판이 넓게 분포되어 느슨하게 모여있는 구조를 나타내었다.

[0035] 도 3은 크리오젤-6:4 및 크리오젤-6:4 시료를 탄화시킨 탄소에어로젤-6:4의 구조를 나타낸다. 크리오젤-6:4 시료는 나노판들이 이어진 구조로 다공성을 포함하고 있으며 탄화 후에도 다공성 구조가 유지되는 것으로 나타났고, 이는 탄소 나노판이 넓게 분포되어 결합해서 생기는 다공성 구조이다.

[0036] 도 4는 N,N-dimethylformamide 용액에서 초음파를 처리한 SF-GO 탄소에어로젤 시료의 다른 배율에서 측정하여 얻어진 주름진 탄소 나노판의 구조를 나타낸다. 시료 표면에서 불규칙적인 탄소 구조들이 발견되었는데 이를 통해 시료 표면에서 재생 실크 피브로인이 탄소 물질로 잘 변환된 것을 알 수 있었다.

[0037] 도 5의 (a) 내지 (c)는 SF-GO 탄소에어로젤 시료의 X선 광전자 분광법(XPS) 측정값을 나타낸다. XPS C1s 영역에서 몇몇 피크 값(285.5 eV에서 C-O와 C-N, 288.7 eV에서 C(O)O, 284.5 eV에서 C-C)을 나타냈다. SF-GO 탄소에어로젤에서 질소 원자는 pyridinic 구조와 pyrrolic/pyridine 구조로 존재하고 있는데 이는 N1s 피크 값 397.7 eV, 400.0 eV로 알 수 있다. 탄소에어로젤에 질소가 존재한다는 것으로 재생 실크 피브로인에서 탄소 물질이 잘 만들어졌음을 알 수 있다. 또한, O1s에서의 두 피크 값(531.4 eV, 533.7 eV)으로 산소가 Carbonyl 형태 또는 여러 가지 형태로 존재함을 알 수 있었다. 이러한 표면의 작용기들은 탄소 물질에서 의사 축전 효과를 부여한다. SF-GO 탄소에어로젤 시료에는 많은 헤테로 원소(질소 5.7 at%, 산소 12.1 at%)들이 함유되어 있었다.

[0038] 도 5의 (d), (e)는 각각 SG-GO 탄소에어로젤의 라만 분광 측정값과 XRD 측정값을 나타낸다. D, G, 2G 피크 값은 각각 ~1363, ~1600, ~2744 cm^{-1} 로 나타났다. I_G/I_D 는 ~0.83으로 계산되었고, 식을 이용하여 $C = 4.4 \text{ nm}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ 에서 그래핀 나노 조각의 크기 L은 5.3 nm로 계산되었다. XRD 측정값은 탄소 층의 정렬된 정도를 나타내는 피크(26.1°)와 육각형 구조를 나타내는 피크(42.8°)를 보여주었다. 또한, 18° 부근의 넓은 피크 값은 비결정성 탄소 구조를 나타냈다.

[0039] 도 5의 (f)는 SF-GO 탄소에어로젤 시료의 다공성 특징을 나타낸다. 그래핀 옥사이드와 재생 실크 피브로인의 무게비가 6 : 4일 때 최적의 다공성 성질이 나타났다. 질소 흡탈착 등은 곡선에서 H2 타입의 이력 곡선(hysteresis loop)을 가지는 IUPAC type-IV 메조기공 구조를 나타내었다. 이는 불분명한 다공성 구조를 나타낸다. 탄소 에어로젤의 비표면적은 대부분 메조기공의 영향으로 $180.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 계산되었고, BJH 흡착 평균 기공 직경은 11.3 nm로 측정되었다. 이러한 메조기공은 탄소 나노판의 구겨진 부분과 나노판끼리의 상호 작용에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

[0040] 실험예 2. 전기화학적 특성 분석

[0041] 상기 실시예 2에서 제조한 시료의 전기화학적 특성을 다음과 같이 분석하였다.

[0042] 시료와 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene) 결합체를 9 : 1의 무게비로 섞고 니켈 메시($1 \times 1 \text{ cm}^2$) 위에 코팅하여 110 °C에서 건조시켰다. 각 전극에는 3~4 mg의 전극물질이 포함되어 있고, 전기화학 측정은 3-전극 시스템과 2-전극 셀에서 측정하였다. 3-전극 시스템에서는 니켈 메시에 코팅된 시료와 백금판, 포화 KCl을 각각 작동, 상대, 기준 전극으로 사용하였고, 2-전극 셀에서는 직경 1 cm, 두께 100 μm 의 전극을 사용하여 100 °C에서 건조시킨 후 2.5~3.0 mg 무게의 전극을 각각 사용하였다. 수계 전해질로 1 M의 H_2SO_4 (OCI Company Ltd., 95%)을 사용하였고, 스테인리스 셀에 분리막은 다공성 폴리프로필렌 분리막(porous polypropylene separator, Whatman GF/D)을 사용하였다. 전기화학 측정값은 cyclic voltammetry와 chronopotentiometry(PGSTAT302N, Autolab)를 통해 측정하고, cyclic voltammetry는 0~1 V 사이에서 여러 가지 주사속도(scan rate)로 측정하였다. 축전용량, 에너지 밀도, 출력 밀도는 galvanostatic 방법을 이용하여 측정하였으며, 전류는 0.5~20 A/g으로, 사이클 안정성 측정은 3 A/g에서 측정하였다.

[0043] 도 6의 (a)는 주사속도 5, 10, 50 mV/s에서 탄소에어로젤의 순환 전압전류도(cyclic voltammogram)를 나타낸다. 주사속도 50 mV/s에서 전형적인 전기이중층 형성에 의한 정전 성질이 나타났고, 주사속도가 감소함에 따라 사각형 모양과 흑과 같은 곡선이 나타났다. 이는 전기이중층 현상과 헤테로 원자에 의한 의사 축전 효과가

동시에 일어나서 생기는 것으로 판단된다.

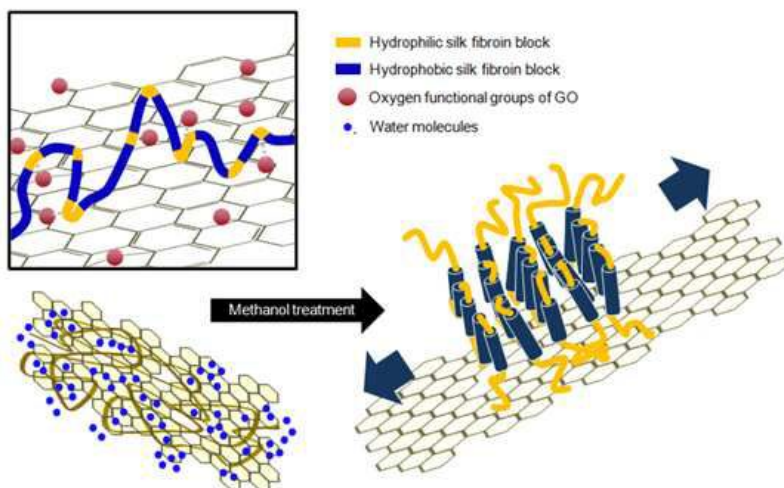
[0044] 도 6의 (b)는 전류 밀도 1 A/g에서 탄소에어로젤의 galvanostatic 충/방전 곡선을 나타낸다. 방전 곡선에서 SF-GO 탄소에어로젤의 충분하지 못한 전기 전도도(6.8×10^{-1} S/m) 때문에 IR drop이 나타났다. SF-GO 탄소에어로젤은 전기 전도도의 감소를 일으키는 헤테로 원자를 많이 가지고 있지만, 이러한 헤테로 원자들은 정전용량을 증가시킬 수 있다. 의사 축전 효과 때문에 방전 곡선의 기울기는 0.6 V 부근에서 변화였다. 이러한 결과는 cyclic voltammogram에서도 확인할 수 있다. SF-GO 탄소에어로젤은 상대적으로 낮은 비표면적($180.7 \text{ m}^2/\text{g}$)을 나타냈지만, 전류 밀도 1 A/g에서 260 F/g의 축전용량을 나타냈으며, 이는 의사 축전 효과가 크게 영향을 끼쳤기 때문이다.

[0045] 도 6의 (c)는 전류 밀도 0.5 A/g에서 가장 큰 정전용량(342 F/g)을 나타내고 있다. 이는 SF-GO 탄소에어로젤과 비슷한 제조방법으로 만든 환원된 그래핀 옥사이드의 축전용량(106 F/g)보다 거의 3배 정도 큰 값이다. 또한, 전류 밀도 10 A/g에서 100 F/g 이상의 정전용량을 나타냈다. 삽입된 그림에 의하면, 전류 밀도 3 A/g에서 5000 번의 충/방전시 초기 축전용량보다 7.9 % 정도 감소하는 것으로 나타났는데, 이로부터 SF-GO 탄소에어로젤이 상당히 안정하다는 것을 알 수 있다. 에너지 밀도와 출력 밀도는 각각 63 Wh/kg, 20 kW/Kg으로 측정되었으며, 에너지 밀도의 경우 환원된 그래핀 옥사이드(29 Wh/Kg)보다 2배 이상 컸다.

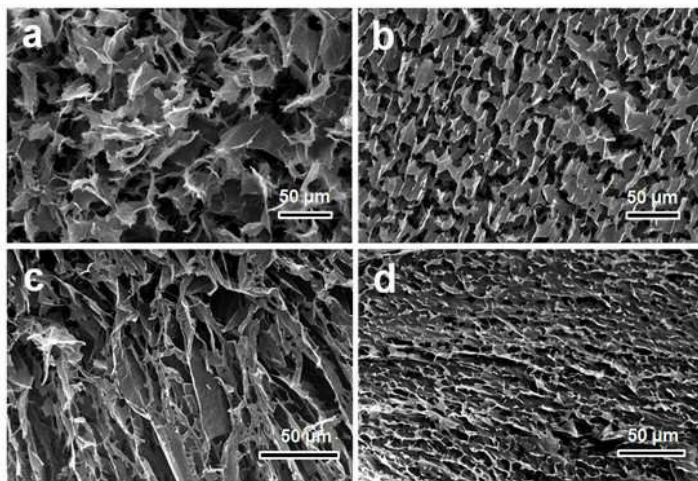
[0046] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

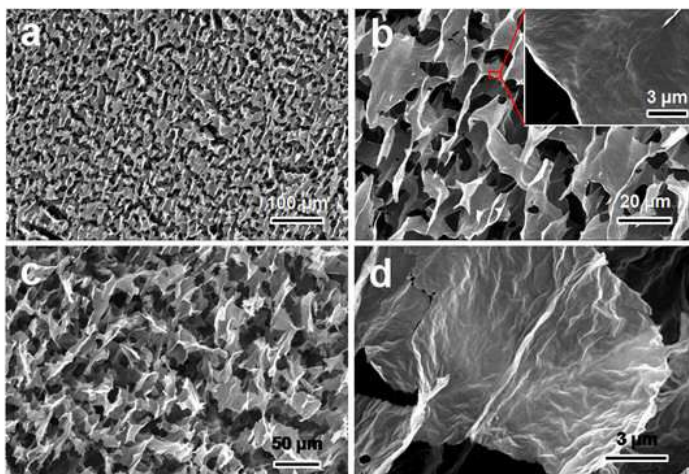
도면1



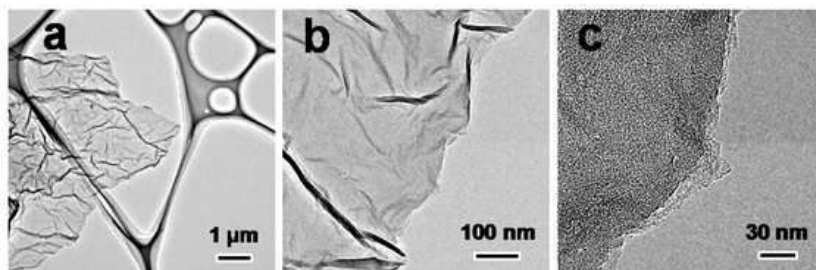
도면2



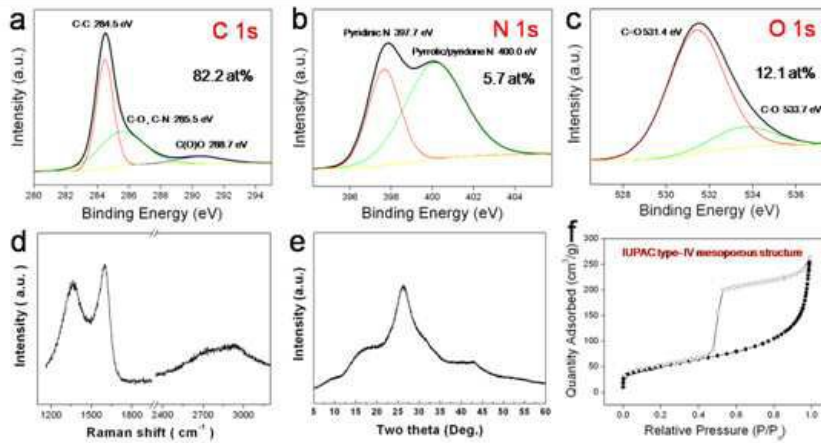
도면3



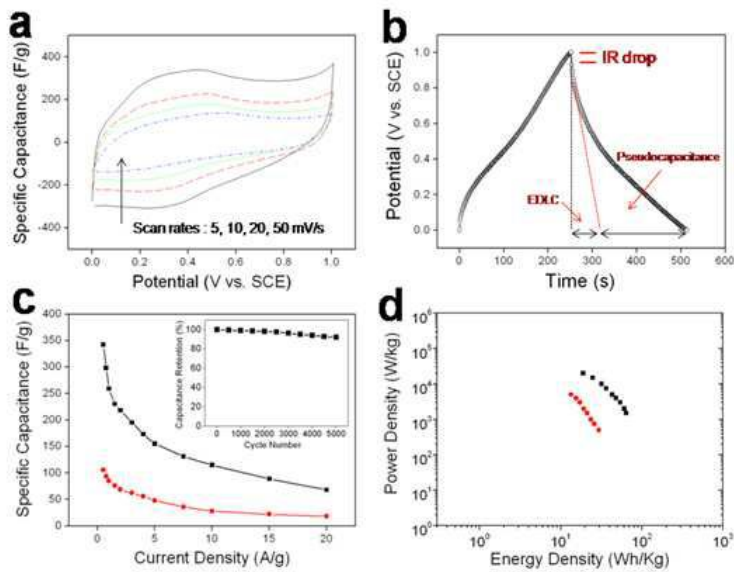
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 식별번호 [0011], [0022]

【변경전】

크로이젤

【변경후】

크리오젤

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제4항

【변경전】

크로이젤

【변경후】

크리오젤