(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0014361
(43) 공개일자 2021년02월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/198 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/198 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2019-0092317
(22) 출원일자 2019년07월30일
심사청구일자 2019년07월30일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1, 501동 201호(역삼동, 개나리SK뷰)
손영래
경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 10, 113동 901호(보라동, 민속마을 쌍용아파트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

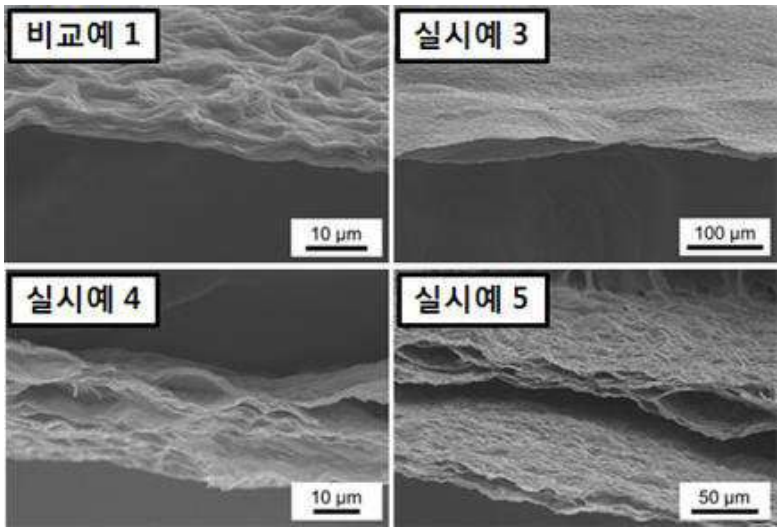
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 셀룰로오스 유도체를 활성화제로 사용하여 그래핀 산화물과 혼합한 후 시트형상으로 제조하고, 제조된 그래핀 산화물/셀룰로오스 유도체 복합시트를 고온 하에 환원시켜 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 제조하기 위한 것이다. 보다 상세하게는 (1) 그래핀 산화물을 물에 분산하는 단계; (2) 수용성 셀룰로오스 유도체를 물에 용해시키는 단계; (3) 상기 (1)단계에서 제조된 그래핀 산화물 분산액과 상기 (2)단계에서 제조된 셀룰로오스 유도체 용액을 혼합하는 단계; (4) 상기 (3)단계의 혼합용액을 기판 위에 붓고 건조하는 단계; 및 (5) 상기 (4)단계에서 건조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 고온에서 환원하는 단계를 포함한다. 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트는 고성능 슈퍼커패시터용 시트형상의 전극 소재로 응용 할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10083586
부처명	산업자원통상부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	탄소산업기반조성사업
연구과제명	석유계 원료기반 초전도성 흑연섬유 제조 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2017.10.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10080293
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	핵심소재원천기술개발사업
연구과제명	비페놀계 비표면적 3,000 ㎡/g급 에너지 저장용 탄소계전극 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(주)익성
연구기간	2017.07.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 그래핀산화물을 물에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;

(2) 셀룰로오스 유도체를 물에 용해시켜 용액을 제조하는 단계;

(3) 상기 (1)단계의 그래핀 산화물 분산액과 상기 (2)단계의 셀룰로오스 유도체 용액을 혼합하여 그래핀 산화물/셀룰로오스 유도체 혼합액을 제조하는 단계;

(4) 상기 혼합액을 건조하여 그래핀 산화물/셀룰로오스 유도체 복합시트를 제조하는 단계; 및

(5) 상기 복합시트를 열처리하여 그래핀 산화물을 환원하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 유도체는 methyl cellulose (MC), hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), ethyl hydroxyethyl cellulose (EHEC), hydroxypropyl cellulose (HPC), carboxymethyl cellulose (CMC) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 셀룰로오스 유도체는 그래핀 산화물 중량부 100을 기준으로 0.5 내지 150 중량부인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 혼합액을 제조하는 단계는 온도 40 내지 100 ℃ 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 산화물을 환원하는 단계는 온도 500 내지 1000℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 산화물을 환원하는 단계는 0.5시간 내지 5시간 수행되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 유도체에

의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 산화물을 환원하는 단계는, N_2, Ar, He 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기체 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 하나의 방법으로 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 시트형상의 셀룰로오스 유도체로 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 에너지 저장소재로 활용 시 단위 면적당 에너지 저장성능이 향상된 슈퍼커패시터 전극용 시트형상의 환원된 그래핀 산화물 시트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 급진적인 기술 발달에 따라 환경 및 에너지와 관련하여 에너지 저장장치에 대한 관심이 점점 더 높아지고 있다. 특히, 흔히 사용되는 에너지 저장장치인 리튬이온 배터리보다 에너지 저장량은 높으며 고속으로 충방전이 가능하고 수명 또한 오래가는 에너지 저장 매체에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 수요를 맞출 수 있는 에너지 저장장치로써 슈퍼커패시터가 주목받고 있다. 슈퍼커패시터는 기본적으로 전극 소재와 전해질 사이 전기적 이중층을 형성하여 전하를 충전하게 된다. 이러한 정전기적 충방전 메카니즘에 따라 고속 충방전이 가능하며 오래 사용할 수 있다. 그러나 리튬이온 배터리보다 에너지 저장량이 떨어지는 단점이 있다. 많은 연구자들이 이러한 에너지 저장량을 높이기 위해 전극소재를 연구개발하고 있다.

[0003] 에너지 저장 분야에서 핵심 소재라고 할 수 있는 탄소소재 중 그래핀(Graphene)은 탄소원자가 sp^2 혼성결합되어 육각구조로 이루어진 면상의 탄소소재이다. 그래핀은 구조에 기반한 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성 등을 나타내 전극소재 뿐만 아니라 모든 재료분야에서 매우 각광받고 있는 소재이다. 특히, 에너지 저장장치 중 슈퍼커패시터에서 에너지 저장 소재로써 활용도가 매우 높으나 그래핀 시트의 층 사이의 매우 강한 van der Waals force 및 매우 안정된 화학적 구조때문에 실제 사용에 어려움이 있다.

[0004] 한편, 그래핀의 유연성, 높은 전기전도도, 그리고 분말로부터 시트 형태의 구조체가 제조 가능하다는 특성을 활용하여 유연한 시트 형태의 그래핀 기반 전극 소재를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 나노 크기의 그래핀 층이 굉장히 밀집된 층상구조로 형성되어 있기 때문에 시트 형태의 그래핀 전극의 두께가 수 마이크로미터(㎛)만 되어도 에너지 저장성능이 급격히 감소하게 된다. 두께가 두꺼워 짐에 따라 표면에 접촉하고 있는 전해질이 전극 내부로 확산되지 못하여 실질적으로 에너지 저장이 가능한 표면이 감소하기 때문에 용량저하가 발생하는 것이다. 이에 따라, 많은 연구자들이 그래핀을 그 자체로 사용하기 보다는 화학적 처리 또는 다른 물질과 복합하여 전해질과 접촉할 수 있는 면적 및 젖음성을 높이는 연구를 수행하고 있다.

[0005] 물리화학적 활성화를 통해 나노 그래핀 시트에 나노 크기의 기공을 형성 하거나 또는 층상 구조의 그래핀 층 사이 공간 제어 등을 통해 전해질이 전극의 표면적과 상호작용할 수 있는 표면적을 증가시켜 에너지 밀도를 향상시키는 연구가 활발하다. 특히 화학적 활성화는 주로 화학적 활성화제인 KOH, NaOH, $ZnCl_2$ 등의 소재를 소재 대비 과량을 침지 시킨 후 열처리하여 활성화된 그래핀을 얻는다. 하지만 이러한 방식으로 제조된 활성화 그래핀

은 반드시 세척과정이 필요하며, 이 과정에서 환경오염을 유발할 수 있다.

[0006] 한편, 그래핀 분말을 시트형상으로 제조하는 방법으로 주로 두 가지 방법을 사용한다. 첫 번째로 filtration을 이용하는 방법, 두 번째는 free-standing 방법이 있다. 이와 같은 방법으로 그래핀 시트를 제조하려면 용매에 그래핀 분말을 매우 균질하고 안정적으로 분산시켜야 한다. 그래핀은 유기용매 중에서도 극히 일부에서만 일시적으로 안정적으로 분산액을 얻을 수 있다. 그러나 이 같은 유기용매는 제조 후 처리 시 환경오염을 유발하고 생태계를 오염시킬 수 있다. 유기용매를 사용하지 않고 분산제를 사용하여 그래핀을 물에 분산시킬 수 있지만 잔존하는 분산제로 인해 시트형상을 유지할 수 없는 문제가 있다. 이러한 까닭으로 그래핀 자체를 사용하기 보다는 그래핀 산화물을 사용하여 filtration 또는 free-standing 방법을 통해 시트를 제조한 후 환원시키는 방법을 많은 연구에서 활용하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 제공하는데 있어서 환경 및 생물에 유해한 영향을 미치는 활성화제를 사용하는 것이 아닌 친환경 고분자인 수용성 셀룰로오스 유도체를 사용한 활성화 방법을 제공하며, 이를 이용하여 우수한 에너지 저장능력 및 전기화학적 특성을 갖는 고성능 슈퍼커패시터용 환원된 그래핀 산화물 시트 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 이러한 제조 방법은 두께가 두꺼운 환원된 그래핀 산화물 시트의 단위 면적당 에너지 저장량을 향상 시킬 수 있으며 셀룰로오스 유도체 함량을 조절하여 환원된 그래핀 산화물 시트의 유연성을 유지 시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법에 있어서 그래핀 산화물을 물에 분산시켜 그래핀 산화물 분산액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0011] 상기 그래핀 산화물을 물에 분산시키는 단계는 그래핀 산화물을 물이 담긴 유리초자에 넣고 해당 용액을 최소 30분 이상 교반시키는 것이 바람직하다. 상기 용액을 30분 미만으로 교반하면 그래핀 산화물 덩어리가 수용액 내부에서 충분히 작은 입자로 존재하지 못하여 초음파가 닿지 않는 수용액 상부의 계면에 부유하거나 입자가 큰 상태로 존재하여 완전 분산이 되지 않는다.

[0012] 상기 그래핀 산화물을 물에 분산시키는 방법으로는 초음파 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 초음파 처리는 0.5시간 내지 3시간 수행 하는 것이 바람직하다. 상기 초음파 처리 단계에서 0.5시간 미만 초음파 처리하는 경우에는 그래핀 산화물이 완전 분산 되지 않아 균질한 그래핀 산화물 분산액을 제조할 수 없다. 그리고 3시간 이상 초음파 처리하는 경우에는 그래핀 산화물이 초음파 처리에 의해 발생하는 열 때문에 그래핀 산화물이 환원되거나 변성되어 분산 안정성이 떨어져 균질한 그래핀 산화물 분산액을 얻기 어렵다.

[0013] 본 발명은 셀룰로오스 유도체를 물에 용해 시킨 용액을 제조하는 단계를 더 포함한다. 상기 셀룰로오스 유도체는 수용성 셀룰로오스 유도체로써 methyl cellulose (MC), hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), ethyl hydroxyethyl cellulose (EHEC), hydroxypropyl cellulose (HPC), carboxymethyl cellulose (CMC) 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 CMC를 사용한다.

[0014] 상기 셀룰로오스 유도체의 함량은 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 150 중량부 사용하는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 유도체를 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 0.5 중량부 이하 첨가하면 활성화 효과가 없다. 셀룰로오스 유도체를 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 150 중량부 이상 첨가하게 되면 그래핀 산화물 층이 서로 연결되지 못해 온전한 시트 형상을 유지하지 못한다.

[0015] 본 발명에서 사용한 셀룰로오스 유도체는 수용성으로써 물에 용해된다. 이에 따라 셀룰로오스 유도체가 물에 완전히 용해될 때까지 교반 시켜주는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명은 상기 그래핀 산화물 분산액과 상기 셀룰로오스 유도체를 용해 시킨 용액을 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계를 더 포함한다. 상기 혼합액을 제조하는 단계는 30분 이상 교반하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다. 30분 미만 교반 시 두 용액이 균질하게 혼합되지 않고 분리된 형태로 존재하여 시트 제조 시 균질하지 못한 두

께를 가지고, 혼합되지 않은 부분이 발생하여 활성화 효과가 저하된다.

[0017] 본 발명은 혼합액을 기판 위에 붓고 건조하는 단계를 더 포함한다. 상기 혼합액을 평평한 기판에 붓고 40 내지 100 ℃의 온도범위에서 용매인 물을 증발시켜 그래핀 산화물/셀룰로오스 유도체 복합시트가 형성될 때까지 건조하는 것이 바람직 하다. 상기 평평한 기판은 유리 기판, 테플론 기판, 탄소 기판, 세라믹 기판, 섬유강화 플라스틱 기판, 실리콘러버 기판, 금속합금 기판으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니고, 평평하며 100 ℃ 미만의 온도에서 변형되지 않는 기판일 경우 모두 사용 가능하다. 상기 건조온도가 40 ℃미만일 경우, 건조된 시트를 얻을 수가 없다. 온도가 100 ℃를 넘을 경우 물의 끓는점에 도달하여 과도한 기포 형성으로 온전한 시트를 얻을 수가 없다.

[0018] 본 발명은 상기 복합시트를 열처리하여 그래핀 산화물을 환원하는 단계를 더 포함한다. 상기 혼합액이 건조된 시트를 500 내지 1000 ℃에서 N_2, Ar, He 중 1가지 이상을 포함하는 가스 분위기하에 0.5 내지 5시간 동안 열처리를 통해 환원하여 얻는 단계를 포함한다. 500 ℃ 미만일 경우 불충분한 환원 효과에 의해 산소 작용기가 환원된 그래핀 산화물 표면에 잔존하여 전기전도도가 떨어져 전극소재로 효과적이지 못하다. 1000 ℃ 이상의 온도에서는 환원된 그래핀 산화물의 구조가 파괴되거나 변형되어 환원된 그래핀 산화물이 온전한 시트형태를 유지하지 못한다. 또한, 0.5시간 미만으로 환원 처리할 경우 환원된 그래핀 산화물 표면의 산소 작용기가 충분히 제거되지 못하여 전기전도도가 떨어져 전극소재로 효과적이지 못하다. 5시간 이상 환원 처리할 경우 환원된 그래핀 산화물 층에 도입된 carbonyl, quinone 등의 pseudocapacitance를 나타내는 유용한 산소관능기의 제거에 의해 에너지 저장성능이 저하되기 때문에 효과적이지 못하다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 수용성 고분자를 이용하여 그래핀 산화물 각 층 사이에 균질하게 복합화 시킬 수 있어 균질한 활성화 효과를 얻을 수 있으며, 전해질과 상호작용할 수 있는 표면적을 넓힐 수 있을 뿐만 아니라 에너지 저장성능을 증가시킬 수 있는 표면 작용기를 형성하여 전극 소재의 상당한 성능향상 효과를 기대할 수 있다. 또한, 물을 기반으로 시트형 전구체를 제조 가능하기 때문에 친환경적인 시트형 전극소재를 개발할 수 있는 효과가 있다.

[0020] 또한, 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트는 유연한 시트형상을 유지하고 있기 때문에 굽힘에 따른 응용성을 높일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 실시예 3 내지 5에 따라 제조된 환원처리 전과 후의 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 X-ray diffraction 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3 내지 5 및 비교예에 따른 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 측면 scanning electron microscopy 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3 내지 5 및 비교예에 따른 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 C1s 및 O1s X-ray photoelectron spectroscopy spectra이다.

도 4는 본 발명의 실시예 3 내지 5 및 비교예에 따른 환원처리 전과 후의 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 두께 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 3 내지 5 및 비교예에 따른 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 cyclic voltammetry curves (a), galvanostatic charge/discharge plots (b), 및 electrochemical impedance spectroscopy (c) 등의 전기화학적 특성을 분석한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 4 및 6 따른 굽힘 실험 전후를 비교한 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3 내지 5 및 비교예에 따른 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 10,000회 동안 galvanostatic charge/discharge 실험을 수행하고 난 에너지 저장용량 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의

지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0024] **실시예 1.**

[0025] 그래핀 산화물 180 mg을 증류수 60 mL가 담긴 유리초자에 넣고 상온에서 30분 동안 교반시킨다. 교반된 그래핀 산화물 용액을 초음파 처리기로 1.5시간 동안 초음파 처리하여 그래핀 산화물 분산액을 얻는다. 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 0.5 중량부에 해당하는 셀룰로오스 유도체 0.9mg를 20 mL의 증류수가 담긴 유리초자에 넣고 완전히 용해될 때까지 교반시킨다. 상기 그래핀 산화물 분산액과 셀룰로오스 유도체 용액을 혼합하고 상온에서 30분 동안 교반하여 균질한 그래핀 산화물/셀룰로오스 유도체 혼합액을 제조한다. 제조된 그래핀 산화물/셀룰로오스 유도체 혼합액을 평평한 유리기판에 붓고 80℃의 온도에서 물을 완전히 증발시켜 그래핀 산화물/셀룰로오스 유도체 복합시트를 제조한다. 상기 복합시트를 900 ℃의 온도에서 1시간 동안 N_2 기체 분위기 하에 열처리를 통해 환원시켜 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 제조한다.

[0027] **실시예 2.**

[0028] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 셀룰로오스 유도체 함량을 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 5.6 중량부에 해당하는 양으로 하여 그래핀 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법을 제공한다.

[0029] **실시예 3.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 셀룰로오스 유도체 함량을 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 16.7 중량부에 해당하는 양으로 하여 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 제조한다.

[0031] **실시예 4.**

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 셀룰로오스 유도체 함량을 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 50 중량부에 해당하는 양으로 하여 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 제조한다.

[0033] **실시예 5.**

[0034] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 셀룰로오스 유도체 함량을 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 100 중량부에 해당하는 양으로 하여 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 제조한다.

[0035] **실시예 6.**

[0036] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 셀룰로오스 유도체 함량을 그래핀 산화물 100 중량부를 기준으로 150 중량부에 해당하는 양으로 하여 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 제조한다.

[0039] **비교예 1.**

[0040] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 셀룰로오스 유도체를 첨가하지 않고 실시하여 환원된 그래핀 산화물 시트를 제조한다.

[0042] **측정예 1. 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 결정구조 분석**

[0043] 본 발명에서 제조된 환원처리 전과 후의 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 결정구조를 X선회절기(XRD, X-ray diffractometer)를 이용하여 분석하였다.

[0044] 도 1에서와 같이 환원처리 전 비교예 1과 비교하여 환원처리 전 실시예 3, 4, 5와 같이 첨가된 셀룰로오스 유도

체의 함량에 따라 피크가 나타나는 회절각이 점차적으로 작아지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 그래핀 산화물 층 사이에 셀룰로오스 유도체가 균질하게 존재하는 것을 나타낸다. 환원처리 후 비교예 1과 실시예 3, 4, 5의 피크위치가 동일한 것을 보아 환원처리 후 그래핀 산화물 층이 성공적으로 환원된 그래핀 산화물 층을 형성한 것을 확인할 수 있다.

[0046] **측정예 2. 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 형태 관찰**

[0047] 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

[0048] 도 2는 비교예 1, 실시예 3, 4, 5 시트의 측면을 관찰한 사진이다. 비교예 1은 환원된 그래핀 산화물 층이 수평적으로 분포하는 것을 확인할 수 있으며, 각 층이 굉장히 밀집된 형상을 나타낸다. 실시예 3, 4, 5은 비교예 1과 달리 밀집된 환원된 그래핀 층 사이에 공간이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 이 공간은 첨가된 셀룰로오스 유도체의 함량이 증가하면서 더 빈번히 관찰되었으며 그 크기 또한 커지는 것을 확인할 수 있다.

[0050] **측정예 3. 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 정량적 화학조성 분석**

[0051] 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 화학적 조성을 확인하기 위해 X선 광전자분광기(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 확인하였다.

[0052] 도 3은 비교예 1과 실시예 3, 4, 5의 C1s 및 O1s XPS spectra를 나타낸다. C1s 및 O1s XPS spectra로부터 셀룰로오스 유도체 함량이 증가할수록 π-π conjugation system 및 carboxyl, carbonyl, quinone groups 등이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 셀룰로오스 유도체가 고온에서 분해되면서 생성되는 탄화물 또는 그래핀 산화물 층과 반응에 의해 환원된 그래핀 산화물 층 사이에 전자를 전달할 수 있는 π-π 결합이 형성되고, pseudocapacitance를 갖는 산소 작용기가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0054] **측정예 4. 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 환원처리 전, 후 두께 변화 측정**

[0055] 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 환원처리 전, 후 시트 내부에 형성된 공간에 의한 두께 변화를 확인하기 위해 시트의 두께를 측정하였다.

[0056] 도 4는 비교예 1과 실시예 3, 4, 5의 환원처리 전과 후의 두께 변화를 나타낸다. 비교예 1에서 확인할 수 있듯이 환원된 그래핀 산화물 시트는 환원처리 전 시트보다 작은 두께를 갖는다. 그러나 실시예 3, 4, 5에서 확인할 수 있듯이, 환원처리 후 시트의 두께가 환원처리 전보다 두꺼워진 것을 확인할 수 있다.

[0058] **측정예 5. 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 전기화학적 특성 및 용량 측정**

[0059] 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 전기화학적 특성 및 에너지 저장성능을 측정하기 위해 cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석을 수행하였다. 분석시스템은 3전극 시스템을 적용하였으며, 작업전극(working electrode)로 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트를 1 x 1 cm^2 규격으로 자른 후 사용했으며, 기준전극(reference electrode)으로 Ag/AgCl 전극을, 상대전극(counter electrode)으로 백금코일 전극을 사용했다. 전해질은 1 M H_2SO_4를 사용하였다.

[0060] 도 5는 비교예 1과 실시예 3, 4, 5의 CV, GCD, EIS 데이터를 나타낸다. 간단히 말해서, 동일 조건에서 CV 커브의 내부 면적이 크면 클수록, GCD 곡선에서 방전시간이 길수록 에너지 저장성능이 크다고 할 수 있다. 실시예 3, 4, 5는 비교예 1보다 CV 커브 면적이 크며, GCD 방전시간이 길다. 즉, 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 활성화 전보다 큰 에너지 저장량을 갖는다. 또한, EIS 분석을 통해 셀룰로오스 유

도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트가 활성화 전 환원된 그래핀 산화물 시트보다 낮은 내부저항을 갖는 것을 알 수 있다.

[0062] **측정예 6. 과도한 셀룰로오스 유도체 첨가에 따른 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 유연성 관찰**

[0063] 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 제조방법 중 과도한 셀룰로오스 유도체 첨가에 의해 환원처리 이후 유연성의 차이를 확인하기 위해 시트의 굽힘 실험을 진행하였다.

[0064] 도 6은 실시예 4와 실시예 6의 굽힘 실험 전후를 관찰하고 사진 촬영한 결과이다. 실시예 4는 굽힘에 의해 시트 형상을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있으나, 실시예 6은 굽힘에 의해 시트의 일부가 떨어져 시트형상을 유지하지 못하는 것을 확인할 수 있다.

[0066] **측정예 7. 본 발명에 따라 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 반복된 충전/방전에 따른 용량 측정**

[0067] 본 발명에서 제조된 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 반복된 충전/방전에 따른 에너지 저장성능 변화에 대해 알아보고자 동일 조건에서 반복된 galvanostatic charge/discharge 실험을 수행하였다.

[0068] 도 7은 비교예 1과 실시예 3, 4, 5의 측정예 5에서 진행한 조건과 동일한 환경에서 GCD를 10,000회 사이클 수행한 결과를 나타낸다. 비교예 1은 10,000회 이후 처음과 같은 에너지 저장용량을 유지하였다. 반면에, 실시예 3, 4, 5는 사이클이 증가할수록 오히려 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 내 형성된 공간과 염기성 산소 작용기에 의해 반복된 충전/방전에 따라 전해질이 전극 내부로 침투 및 확산되었기 때문이다.

[0070] 다음은 본 발명에 따른 셀룰로오스 유도체에 의해 활성화된 환원된 그래핀 산화물 시트의 슈퍼커패시터 용량(Specific capacitance)을 표1에 표시한다.

표 1

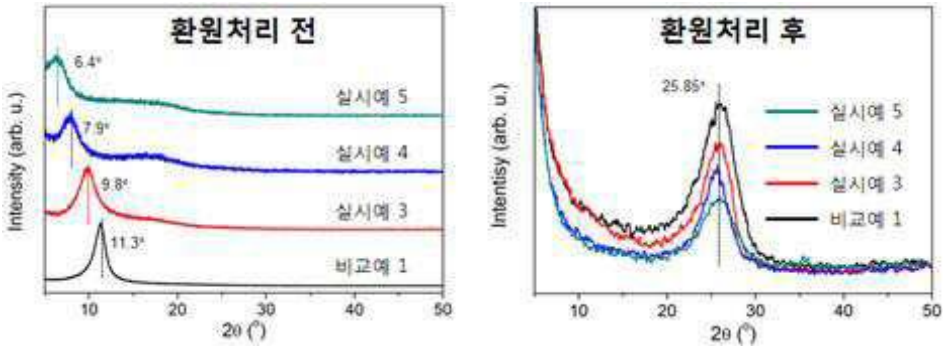
[0072]

샘플명	Specific capacitance (mF/cm^2)
비교예 1	0.09
실시예 1	0.12
실시예 2	0.24
실시예 3	0.52
실시예 4	1.52
실시예 5	2.77
실시예 6	1.78

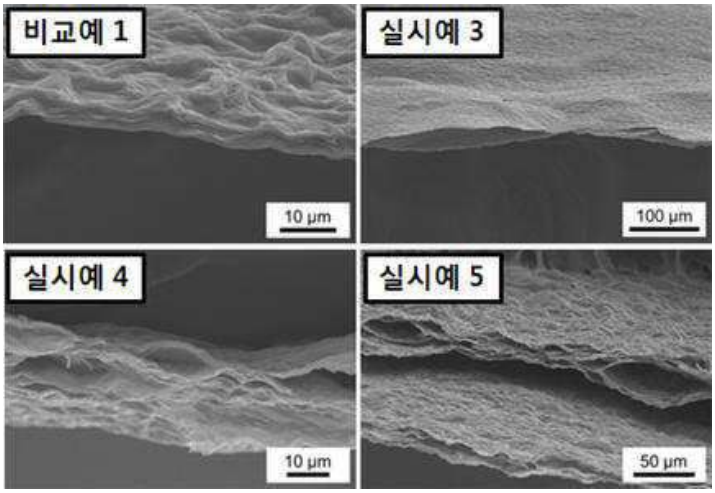
[0074] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

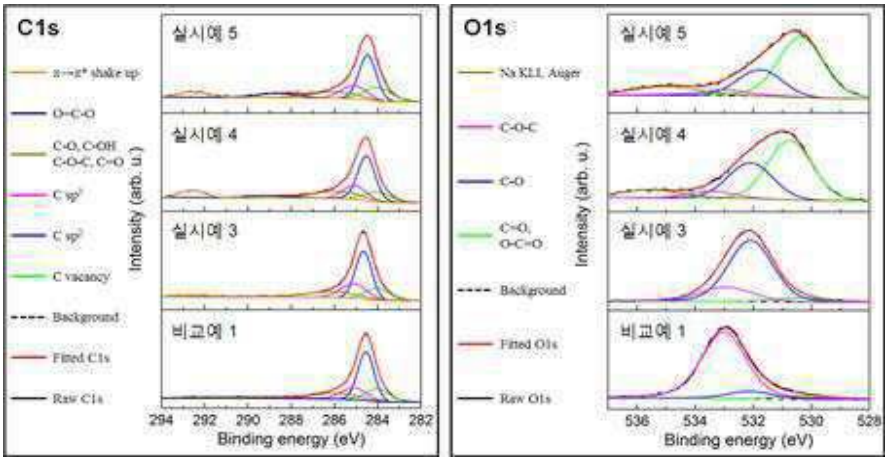
도면1



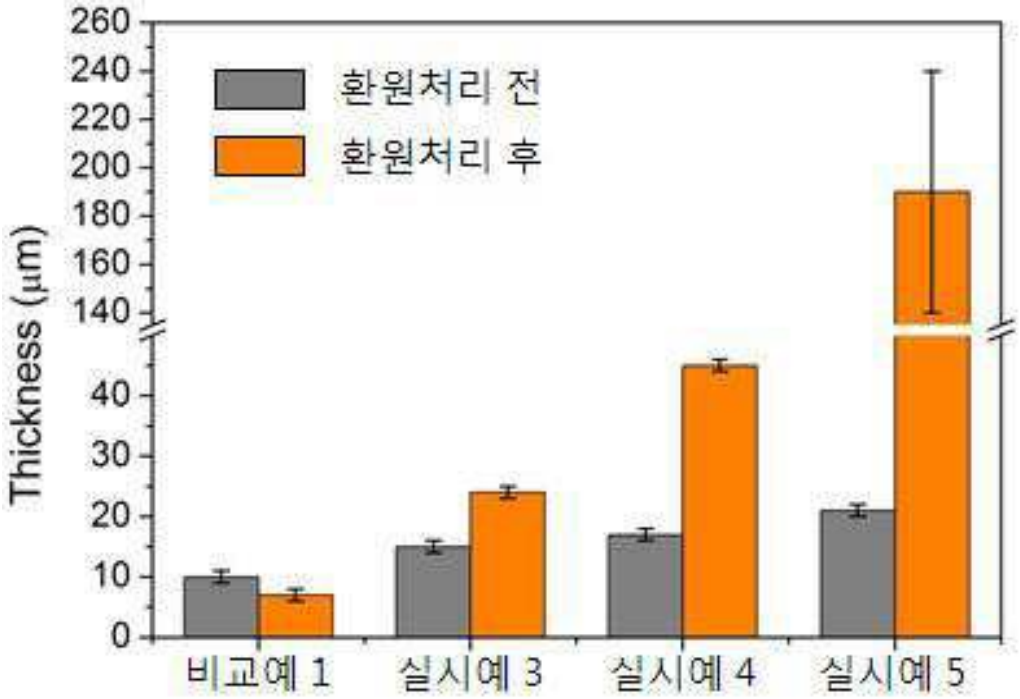
도면2



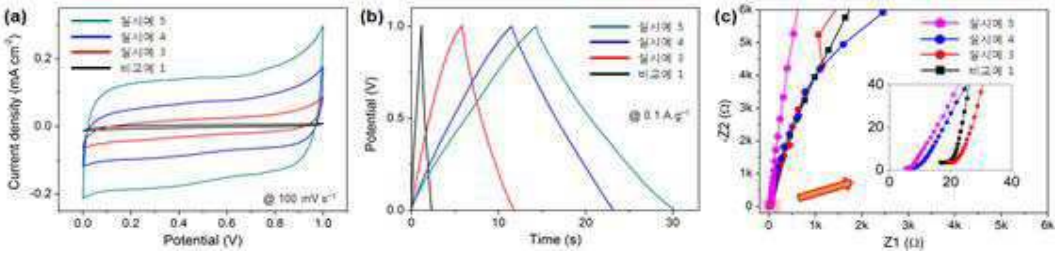
도면3



도면4


Thickness (μm)
260
240
220
200
180
160
140
40
30
20
10
0
환원처리 전
환원처리 후
비교예 1
실시예 3
실시예 4
실시예 5

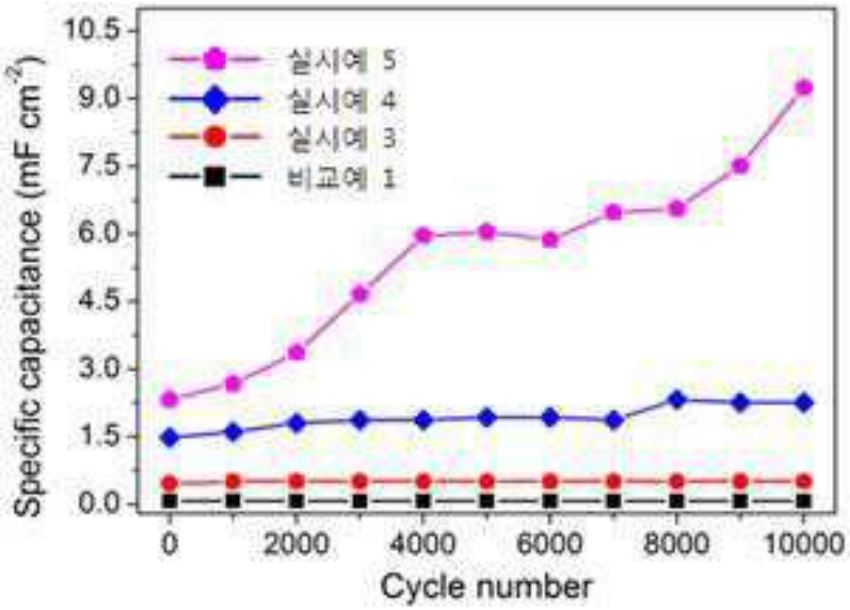
도면5


(a)
Current density (mA cm⁻²)
Potential (V)
@ 100 mV s⁻¹
(b)
Potential (V)
Time (s)
@ 0.1 A g⁻¹
(c)
-Z2 (Ω)
Z1 (Ω)

도면6


실시예 4
굽힌 후
실시예 6
굽힌 후

도면7


Specific capacitance (mF cm-2)
10.5
9.0
7.5
6.0
4.5
3.0
1.5
0.0
0
2000
4000
6000
8000
10000
Cycle number
실시예 5
실시예 4
실시예 3
비교예 1