(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0121430
(43) 공개일자 2017년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) *B05D 1/02* (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01) *H01G 11/30* (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/184 (2017.08)
B05D 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0049842
(22) 출원일자 2016년04월25일
심사청구일자 2016년04월25일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
안호선
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28, 107동 602호 (송도동, 글로벌캠퍼스푸르지오)
김지훈
경기도 화성시 동탄중앙로 99 새강마을휴먼시아아파트 511동 1101호
(74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 14 항

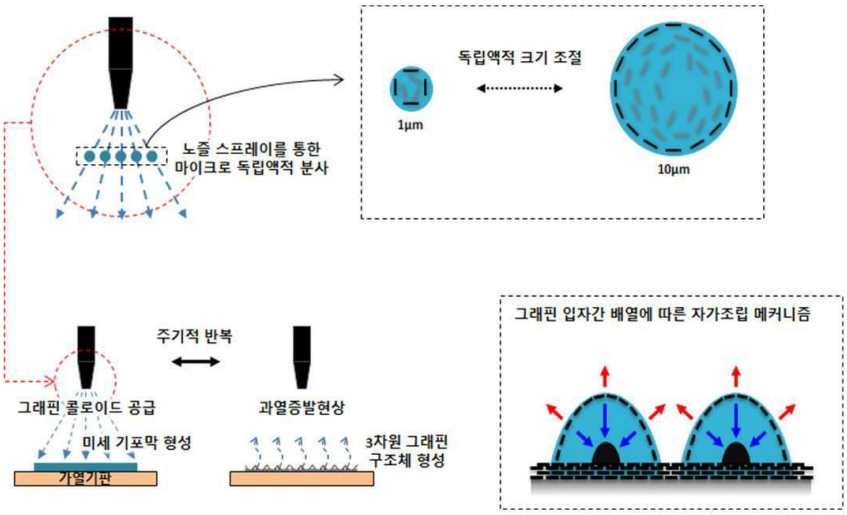
(54) 발명의 명칭 **스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법**

(57) 요 약

본 발명은 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스프레이를 이용하여 환원된 산화그래핀(RGO) 용액을 가열된 타겟 표면에 직접 액적 분사하여 과열증발시킴과 더불어 관련된 최적의 공정조건들을 수립함으로써, 추가 공정 없는 간단한 방식으로 미세기공을 갖는 자가조립 폼 형상(Foam-like)의 3차원 그래핀 구조체를 효율적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체는 전기전도도 및 열전도도가 우수한 그래핀이 3차원으로 형성되어 비표면적이 극대화되는바, 슈퍼커패시터의 전극을 비롯한 에너지 저장 소재, 원자력 발전 관련 열전달 소재, 탈염 공정 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/4691 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)
Y02E 60/12 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)
Y02E 60/50 (2013.01)
Y02E 60/528 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015029279
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 전략기초
연구과제명 노심용융물 노내 억류를 위한 원자로외벽 냉각성 향상 연구
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015055723
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 도약연구지원사업(전략)(성과확산)
연구과제명 스프레이를 이용한 마이크로 액적 분사/과열 증발에 의한 3차원 그래핀 구조체 형성법 개발 및 슈퍼커패시터 적용
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide; RGO)을 용매에 분산시켜 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액을 준비하는 단계; 및

b) 상기 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액을 스프레이 노즐을 통해 마이크로 독립액적의 형태로 가열된 기판 표면 위에 스프레이 분사시켜, 환원된 산화그래핀(RGO) 입자들이 과열증발(Superheated evaporation)하는 마이크로 액적 계면을 따라 자가조립(Self-assembly)되도록 하는 단계;를 포함하며,

상기 용매는 증류수 단일 용매, 또는 증류수 및 휘발성 유기용매가 혼합된 2성분 용매이고,

상기 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액의 농도는 0.1~1.0 mg/mL이며,

상기 기판은 220~350℃의 온도로 가열 및 유지되는 것이고,

상기 스프레이 분사는 1회, 또는 복수회 주기적으로 반복되는 것이며,

상기 기판의 온도는 PID 컨트롤러(Proportional-Integral-Derivative controller)에 의해 조절되어 상기 스프레이 분사 및 액적의 증발에 따라 그 온도가 하강한 경우 설정된 온도로 다시 회복되는 것이고,

상기 자가조립(Self-assembly)된 환원된 산화그래핀(RGO) 입자들은 미세기공을 갖는 폼 형상(Foam-like)의 3차원 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는,

스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용매는 증류수 단일 용매이고, 상기 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액의 농도는 0.1 mg/mL인 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 스프레이 분사는 1회당 분사량 30 mL씩 2회 반복 수행되는 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 기판의 온도는 250℃인 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 증류수 및 알코올계 유기용매가 혼합된 2성분 용매인 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한

3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알코올계 유기용매는 메탄올 또는 에탄올인 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액 중 알코올계 유기용매의 몰분율(Mole fraction)은 0.05~0.7인 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액 중 알코올계 유기용매의 몰분율(Mole fraction)은 0.2~0.7이며, 상기 3차원 그래핀 구조체는 나노포러스(Nanoporous) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 기판은 실리콘(Si) 기판인 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 스프레이 노즐을 통해 마이크로 독립액적의 크기가 10 ㎛로 조절된 후 분사되는 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 3차원 그래핀 구조체의 미세기공의 크기는 0.1~10 ㎛인 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3차원 그래핀 구조체는 에너지 저장 소자, 열전달 장치 또는 탈염 장치에 사용되는 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 3차원 그래핀 구조체는 커패시터, 배터리, 연료전지, 레독스 흐름 전지(Redox Flow Battery; RFB) 또는 축전식 탈염(Capacitive deionization; CDI) 장치에 사용되는 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 3차원 그래핀 구조체는 슈퍼커패시터(Supercapacitor)의 전극 소재로 사용되는 것을 특징으로 하는, 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스프레이를 이용하여 환원된 산화그래핀(RGO) 용액을 가열된 타겟 표면에 직접 액적 분사하여 과열증발시킴과 더불어 관련된 최적의 공정조건들을 수립함으로써, 추가 공정 없는 간단한 방식으로 미세기공을 갖는 자가조립 폼 형상(Foam-like)의 3차원 그래핀 구조체를 효율적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체는 전기전도도 및 열전도도가 우수한 그래핀이 3차원으로 형성되어 비표면적이 극대화되는바, 슈퍼커패시터의 전극을 비롯한 에너지 저장 소재, 원자력 발전 관련 열전달 소재, 탈염 공정 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

배 경 기 술

[0003] 탄소의 동소체인 그래핀(Graphene)은 원자 수준의 두께를 지닌 2D 구조의 시트형 물질로서 전기적, 열적, 기계적 및 광학적 특성이 탁월하여 에너지 저장 소자, 배터리, 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor), 광전자 소자(Organic optoelectronic device) 및 화학센서를 비롯한 광범위한 분야에 적용될 수 있는 첨단 탄소 소재로 부각되고 있다. 또한, 최근에는 그래핀, 그래핀/전도성 고분자, 그래핀/금속산화물, 그래핀/탄소나노튜브, 그래핀/금속 나노입자 등의 복합소재들이 다양한 전극 재료로서 슈퍼커패시터, 터치 스크린, 투명전극 등의 특성 개선을 목적으로 활용되고 있다.

[0004] 이러한 다양하고도 잠재적인 적용을 위해, 많은 경우 산업적 규모로 생산될 수 있는 수용성의 고유(Pristine) 그래핀이 요구되고 있다. 안정한 그래핀 분산액이 일단 구비되면, 딥-코팅, 드롭-코팅, 스핀-코팅, 스프레이-코팅, 진공 여과, Langmuir-Blodgett, Layer-by-Layer(LbL) 및 전기영동 전착 기술과 같은 다양한 용액-공정 기술을 이용하여 나노미터에서 수십 마이크로미터에 이르는 두께의 균일한 그래핀 박막을 매우 간단하게 제작할 수 있다.

[0005] 가장 통상적인 액상 박리 기술로 알려진 하머스법(Hummers method)은 그래파이트를 산화시킨 후 수중에서 박리하여 단일층 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)을 제조하는 기술로서, 이는 그래파이트를 강한 산화제를 포함하는 수용액과 접촉하는 과정에서 그래핀층들이 산화되고 산화층들 사이에 존재하는 반발력으로 인해 층이 분리되면서 그래핀이 형성되는 메커니즘을 이용한다. 이때, 수용성 그래핀 산화물(GO)은 에폭사이드기, 하이드록실기, 카르복실기 및 기타 산소 부분(카보닐, 페놀, 락톤, 퀴논 등)에 의해 기능화된다. 한편, 그래핀 산화물은 전기적으로 절연인바, 이에 화학적 또는 열적 처리를 가하여 전도성으로 전환시킨 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide; RGO)이 전기·전자 소재로 많이 활용되고 있다.

[0006] 그러나, 종래의 통상적인 그래핀 소재는 기공이 없거나 활성이 부족한 2차원적 구조로 주로 제공되어 전극 소재 등으로 적용시 우수한 소자 성능을 구현하는데 소정의 한계가 있었다. 예를 들어, 높은 에너지 밀도와 출력 밀도를 동시에 요구하는 슈퍼커패시터의 경우 우수한 전기전도도와 더불어 비표면적이 극대화된 전극 소재의 사용이 소자의 주요 성능을 결정하는 중요한 요소가 된다.

[0007] 이를 해결하고자, 그래핀을 3차원의 구조체로 합성하려는 시도들이 일부 진행되었다. 그러나, 이러한 기존의 3차원 그래핀 구조체 합성법들은 폴리머, 금속과 같은 골격체(Framework) 등을 필요로 하고, 추가의 식각 공정을 수행해야 하는 등 공정 상의 번거로움이 많았다.

[0008] 이에, 높은 전기전도도 및 열전도도 등 그래핀 고유의 유리한 특성을 보유하되 그 유효 비표면적이 극대화되어 소자의 성능 개선에 크게 기여할 수 있는 3차원(3D)의 그래핀 구조체, 및 이러한 3차원 그래핀 구조체를 골격체(Framework) 사용 및 식각 공정 등 추가적인 공정 없이 간단한 방식을 통해 효율적으로 합성할 수 있는 새로운 방법에 대한 개발이 요구되는 시점이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1089066호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 추가 공정 없는 간단한 방식으로 미세기공을 갖는 폼 형상(Foam-like)의 3차원 그래핀 구조체를 효율적으로 합성할 수 있는 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0012] a) 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide; RGO)을 용매에 분산시켜 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액을 준비하는 단계; 및

[0013] b) 상기 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액을 스프레이 노즐(Spray nozzle)을 통해 마이크로 독립액적(Droplet)의 형태로 가열된 기판 표면 위에 스프레이 분사시켜, 환원된 산화그래핀(RGO) 입자들이 과열증발(Superheated evaporation)하는 마이크로 액적 계면을 따라 자가조립(Self-assembly)되도록 하는 단계;를 포함하며,

[0014] 상기 용매는 증류수 단일 용매, 또는 증류수 및 휘발성 유기용매가 혼합된 2성분 용매이고,

[0015] 상기 환원된 산화그래핀(RGO) 콜로이드 용액의 농도는 0.1~1.0 mg/mL이며,

[0016] 상기 기판은 220~350℃의 온도로 가열 및 유지되는 것이고,

[0017] 상기 스프레이 분사는 1회, 또는 복수회 주기적으로 반복되는 것이며,

[0018] 상기 기판의 온도는 PID 컨트롤러(Proportional-Integral-Derivative controller)에 의해 조절되어 상기 스프레이 분사 및 액적의 증발에 따라 그 온도가 하강한 경우 설정된 온도로 다시 회복되는 것이고,

[0019] 상기 자가조립(Self-assembly)된 환원된 산화그래핀(RGO) 입자들은 미세기공을 갖는 폼 형상(Foam-like)의 3차원 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는,

[0020] 스프레이 분사를 이용한 3차원 그래핀 구조체의 합성방법을 제공한다(도 1 참조).

[0021] 상기 a) 단계는 3차원 그래핀 구조체를 합성하기 위한 전구체로서 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide; RGO)이 용매에 균일하게 분산된 RGO 콜로이드 용액을 준비하는 단계이다.

[0022] 본 단계에서, 상기 환원된 산화그래핀(RGO)은 당분야의 통상적인 방법에 따라 제조 및 구비할 수 있다. 예를 들어, 그래파이트 분말(예컨대, 분말 크기: < 20 μm; 0.5~1.0 μm)을 이용하여 수정된 Hummers법에 따라 그래파이트로부터 산화그래핀(GO)을 제조한 후, 제조된 GO에 N_2H_4, NaOH 또는 $NaBH_4$와 같은 환원제를 가한 뒤, 60~100 ℃로 2~6시간 동안 가열하여 환원시킴으로써 RGO를 합성할 수 있다.

[0023] 상기 용매는 RGO를 충분히 분산시킬 수 있고, 가열된 기판에 의해 쉽게 증발될 수 있는 종류의 것을 특별한 제한없이 채택하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 증류수를 단독으로 사용하거나, 증류수에 휘발성 유기용매를 혼합한 2성분 용매 시스템을 사용한다.

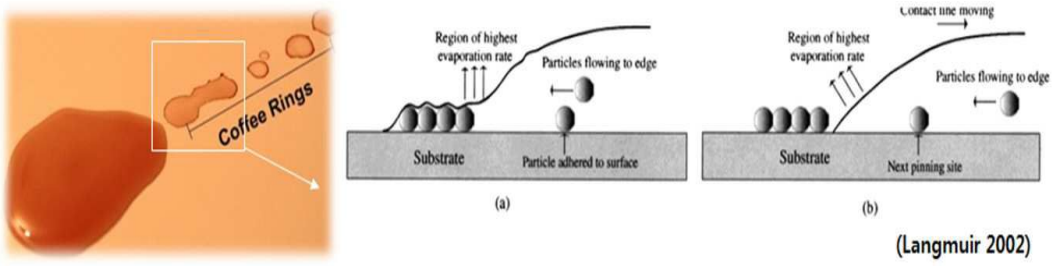
[0024] 또한, RGO를 용매에 균일하게 분산시키기 위해 초음파 처리 등 당분야의 일반적인 분산방법을 추가적으로 수행할 수 있다.

[0025] 상기 b) 단계는 상기 a) 단계에서 준비된 RGO 콜로이드 용액을 스프레이 노즐을 구비한 소정의 장치(도 2 참조)를 이용하여 마이크로 액적(독립액적)의 형태로 가열된 기판 표면 위에 스프레이 분사하는 단계이다.

[0026] 이러한 스프레이 분사에 의해 가열된 기판과 접촉한 마이크로 액적은 기판 표면에서 용매가 순간적으로 증발(더욱 상세하게는, 과열증발) 및 액적 내의 RGO 입자가 순간적으로 응축하게 되고, 이 과정에서 마이크로 액적의 과열증발에 따라 계면에 존재하던 RGO 입자들이 자가조립(Self-assembly)되어 폼 형상의 3차원 그래핀 구조체(도 4 참조)를 형성한다.

[0027] 즉, 본 발명은 커피 또는 소금물 등이 증발하고 난 뒤 표면에 커피 가루와 소금 결정들이 남는 것처럼(그림 1 참조), RGO 입자들이 과열증발하는 마이크로 액적 계면을 따라 자가조립되는 원리를 이용한 것이다.

[0028] [그림 1] 커피의 증발 후 가루 입자가 기체-액체-고체 3중선에 정렬되는 원리



[0029]

[0030] 상기 RGO 용액의 스프레이 분사는 1회, 또는 복수회 주기적으로 반복 수행되는 것이다.

[0031] 이때, 주기적인 스프레이 분사의 경우 "마이크로 액적의 증발 - 기판의 표면 온도 하강 및 회복 - 스프레이 분사"를 1 주기로 한 프로세스가 반복되면서 3차원 그래핀 구조체 필름을 형성한다. 이러한 주기적인 스프레이 분사는 소정의 자동분사 장치(도 3 참조)를 통해 수행될 수 있다.

[0032] 본 발명에서는, RGO 용액의 분사회수(총 분사량)를 조절하여 기판 위의 코팅 두께를 조절할 수 있다. 구체적으로, 분사회수가 증가함에 따라 코팅 두께는 증가하고, 기공 크기는 상대적으로 감소함을 실험을 통해 확인하였

다.

[0033] 일 구체예에서, 상기 스프레이 분사는 0.1 mg/mL 농도의 RGO 용액을 1회당 분사량 30 mL씩 2회 반복(총 60 mL) 수행하는 것일 수 있다.

[0034] 본 단계에서, 상기 기판은 가열되어 220~350℃(바람직하게는, 250℃)의 온도로 유지되는 것이다. 기판 표면의 온도가 220℃ 미만이면 스프레이 분사된 마이크로 액적의 과열증발이 원활히 이루어지지 않을 수 있으며, 350℃를 초과하면 코팅량이 크게 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 기판의 온도는 PID 컨트롤러(Proportional-Integral-Derivative controller)에 의해 조절되는 것으로서, 구체적으로 상기 스프레이 분사 및 액적의 증발에 따라 기판 표면의 온도가 하강한 경우 PID 컨트롤러의 제어에 따라 기판 표면의 온도가 기설정된 온도(220~350℃)로 자동 회복되도록 구성된다.

[0036] RGO 용액을 스프레이 분사하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 용액을 초음파(노즐) 분무 장치 등에 투입하여 액적의 형태로 기판 상에 분사하면 된다. 초음파(노즐) 분무 장치는 초음파 진동을 통해 RGO 용액으로부터 균일한 크기 분포를 지니는 마이크로미터 단위의 액적을 자유롭게 형성할 수 있으며, 이러한 구형 액적 내부에는 RGO가 용매 내에 균일하게 분산되어 있는 형태로 존재한다.

[0037] 일 구체예에서, 상기 마이크로 독립액적의 크기는 스프레이 노즐을 통해 평균 10 μm로 조절되는 것일 수 있다(도 1 참조). 즉, 액적의 크기는 기판 상에서 최종 얻어지는 RGO 입자보다 상대적으로 큰 크기를 갖도록 조절되는 것이 바람직한바, 이는 액적에 포함된 용매가 증발하면서 액적에 포함된 RGO 입자들만 남아 자가조립되어 원래 액적의 크기보다 작은 크기의 RGO 입자들이 구조체로 형성되기 때문이다.

[0038] 상기 RGO 용액의 농도는 0.1~1.0 mg/mL가 적절하다. 그 농도가 0.1 mg/mL 미만이면 RGO의 양이 너무 적어 소망하는 크기 내지 두께의 3차원 그래핀 구조체를 원활하게 형성하기 어려워질 수 있으며, 1.0 mg/mL를 초과하여 RGO의 양이 너무 많으면 얻어지는 구조체의 기공 크기가 상대적으로 커져서 미세기공 활성화에 따른 비표면적 증가의 효과를 구현하기 어려워질 수 있다.

[0039] 일 구체예에서, 용매로 증류수 단일 용매를 사용할 경우, 상기 RGO 용액의 농도는 0.1 mg/mL로 조절하는 것이 미세기공 극대화 측면에서 바람직하다.

[0040] 상기 용매로는 증류수를 단독으로 사용할 수도 있으나, 경우에 따라서는 증류수 및 휘발성 유기용매가 혼합된 2성분 용매(Binary mixture)를 사용하고 그 몰분율(Mole fraction)을 조절함으로써, 3차원 그래핀 구조체의 구체적인 적용 분야에 맞도록 기공 특성을 제어할 수 있다.

[0041] 이때, 상기 휘발성 유기용매로는 알코올계 유기용매, 예컨대 메탄올(Methanol) 또는 에탄올(Ethanol)을 사용할 수 있다.

[0042] 일 구체예에서, RGO 용액 중 상기 휘발성 유기용매의 몰분율은 0.05~0.7일 수 있으며, 증류수 베이스의 RGO 용액에서 휘발성 유기용매의 몰분율이 증가함에 따라 기공 크기가 감소하여 몰분율 0.2 이상부터는 나노포러스(Nanoporous) 구조의 3차원 그래핀 구조체가 형성됨이 실험을 통해 확인되었다.

[0043] RGO 용액이 스프레이 분사되는 상기 기판의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 실리콘(Si) 기판, 유리 기판 또는 고분자 기판 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 실리콘(Si) 기판을 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명에서는 RGO 용액의 농도, 기판 온도, 분사회수, 용매의 종류 및 혼합비를 주요 조절 변수로 하되, 필요에 따라 분사 높이(기판과 노즐간의 거리), 분사 압력 및 분출 구멍의 크기(Orifice size) 등을 추가적으로 적절히 조절할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따라 자가조립(Self-assembly)된 RGO 입자들은 미세기공을 갖는 폼 형상(Foam-like)의 3차원 구조를 형성하며, 이때 상기 미세기공의 크기는 0.1~10 μm 수준, 평균 크기는 수 μm 이하인 것일 수 있다.

[0046] 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체는 에너지 저장 소자, 열전달 장치 또는 탈염 장치 등 다양한 분야의 소재로 활용될 수 있다.

[0047] 상기 에너지 저장 소자로는 커패시터, 각종 배터리(예컨대, 2차전지, 태양전지), 연료전지 등을 들 수 있다. 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체는 차세대 에너지 저장 분야에 직접적인 적용이 가능하며, 그래핀의 우수한 전기전도도와 더불어 이를 3차원으로 합성하여 비표면적을 극대화한 것인바, 높은 에너지 밀도와 출력 밀도가 동시에 요구되는 슈퍼커패시터(Supercapacitor)의 전극 소재로서 매우 이상적으로 사용될 수 있다. 아울러, 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체를 레독스 흐름 전지(Redox Flow Battery; RFB)에 사용할 경우, 그래핀 조각 표면에 형성된 산화 작용기를 촉매로 작용하여 충방전 속도를 증진시킬 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체는 그래핀의 높은 열전도도 특성(문헌치: 5000W/mK, 구리: 400W/mK)에 의해 열에너지의 관리가 핵심인 원자력 발전 및 화력 발전 분야 등의 열전달 소재로 활용될 수 있다. 아울러, 그래핀의 열확산 능력과 3차원 구조의 물 흡수 능력으로 인해 비등 성능의 한계치인 임계열유속을 증진시킬 수 있는 장점이 있다.

[0049] 또한, 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체는 축전식 탈염(Capacitive deionization; CDI) 공정의 전극으로 사용될 수 있으며, 이 경우 타겟 이온만 선택적으로 제거하여 탈염 효율을 극대화하고, 전력비를 절감하며, 장기간 전극을 사용할 수 있는 장점이 있다.

[0050] 그 외, 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체는 촉매 용도, 광학 소재, 바이오 소재, 태양열 소재 등에도 광범위하게 적용이 가능할 것이다.

발명의 효과

[0051] 본 발명은 RGO 용액을 타겟 표면에 직접 스프레이 분사하는바, 폴리머, 금속 등의 골격체(Framework)나 식각 등의 추가적인 공정 없이 간편하고 용이한 방법으로 3차원 그래핀 구조체를 대량생산할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명은 스프레이 분사에 의한 그래핀 구조체 형성과 관련된 제반 공정변수를 조절하여, 차세대 에너지 저장 소자(특히, 슈퍼커패시터), 열전달 장치 및 탈염 장치 등 다양한 분야의 소재로 직접 적용이 가능한 최적의 3차원 구조를 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은 본 발명에 따라 마이크로 독립액적 분사를 통해 3차원 그래핀 구조체를 합성하는 방법을 보여주는 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 마이크로 독립액적 분사에 사용되는 장치에 관한 개략도이다.

도 3은 본 발명에 사용되는 스프레이 자동분사 장치의 일예를 보여주는 사진이다.

도 4는 본 발명에 따라 합성된 3차원 그래핀 구조체의 형상을 대표적으로 보여주는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM) 이미지이다.

도 5 내지 도 9는 본 발명의 실시예들에 따라 RGO 용액 내 그래핀의 농도, 분사회수, 기판 표면 온도 및 용매의 구성을 달리하며 합성된 3차원 그래핀 구조체들의 형상을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0055] **실시예 1 내지 8: 3차원 그래핀 구조체의 합성(그래핀 농도 및 분사회수 별)**

[0056] 하기 표 1과 같은 조건으로 RGO 콜로이드 용액의 농도, 분사회수(총 분사량), 기판 온도 및 용매를 설정하여,

[0057] 도 2와 같은 장치를 통해 RGO 콜로이드 용액을 가열된 기판 표면 위에 액적 형태로 스프레이 분사시켜 3차원 그래핀 구조체를 합성하였다.

[0058] (* 2회 분사의 경우는, 1차 분사 후 기판의 온도가 하강하였을 때 PID 컨트롤러에 의해 원래 온도로 자동 회복되도록 한 다음 2차 분사를 수행하였다.)

[0059] [표 1] 3차원 그래핀 구조체의 합성(그래핀 농도 및 분사회수 별)

[0060]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
농도 (mg/mL)	1	1	0.5	0.5	0.25	0.25	0.1	0.1
분사회수	1	2	1	2	1	2	1	2
총 분사량 (mL)	30	60	30	60	30	60	30	60
기판온도 (℃)	250							
용매	증류수							

[0061] 도 5에서 보듯이, 증류수 base 용액 내 그래핀의 농도가 감소할수록 합성된 3차원 그래핀 구조체의 기공 크기가 감소하고 미세기공 활성도가 증가하였으며, 용액 농도 0.1 mg/mL에서 가장 우수한 기공 특성을 나타내었다. 이는, 3차원 그래핀 구조체 합성을 위한 그래핀 전구체 용액의 농도를 변화시켜 구조체의 기공 크기 및 활성도를 조절할 수 있음을 의미한다.

[0062] 도 6 및 도 7을 보면, 각각의 RGO 용액 농도에 있어서 그래핀 분사량(분사회수)이 증가할수록 코팅 두께가 증가하고 기공 크기가 감소하였음을 알 수 있다. 이는, 스프레이 분사의 주기적 반복이 코팅 두께는 물론 구조체의 기공 특성에도 일부 영향을 미침을 의미한다.

[0063] **실시예 9 내지 12: 3차원 그래핀 구조체의 합성(기판 온도 별)**

[0064] 하기 표 2와 같은 조건으로 RGO 콜로이드 용액의 농도, 분사회수(총 분사량), 기판 온도 및 용매를 설정하여,

[0065] 도 2와 같은 장치를 통해 RGO 콜로이드 용액을 가열된 기판 표면 위에 액적 형태로 스프레이 분사시켜 3차원 그래핀 구조체를 합성하였다.

[0066] [표 2] 3차원 그래핀 구조체의 합성(기판 온도 별)

[0067]

구분	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
농도 (mg/mL)	1			
분사회수	1			
분사량 (mL)	15			
기판온도 (℃)	220	250	300	350
용매	증류수			

[0068] 도 8에서 보듯이, 기판의 표면 온도가 증가할수록 코팅량이 현저히 감소하였으며, 기판 온도 250℃에서 최적의

3차원 구조를 형성하였다. 이는, 과열증발이 일어나는 기판의 표면 온도가 3차원 그래핀 구조체의 모폴로지에 영향을 미침을 의미한다.

[0069] **실시예 13 내지 18: 3차원 그래핀 구조체의 합성(용매의 구성 및 몰분율 별)**

[0070] 하기 표 3과 같은 조건으로 RGO 콜로이드 용액의 농도, 분사회수(총 분사량), 기판 온도 및 용매를 설정하여,

[0071] 도 2와 같은 장치를 통해 RGO 콜로이드 용액을 가열된 기판 표면 위에 액적 형태로 스프레이 분사시켜 3차원 그래핀 구조체를 합성하였다.

[0072] [표 3] 3차원 그래핀 구조체의 합성(용매의 구성 및 몰분율 별)

[0073]

구분	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
농도 (mg/mL)	1					
분사회수	1					
분사량 (mL)	30					
기판온도 (℃)	250					
용매	증류수	증류수 + 알코올	증류수 + 알코올	증류수 + 알코올	증류수 + 알코올	증류수 + 알코올
알코올의 몰분율	0	0.05	0.1	0.2	0.5	0.7

[0074] 도 9를 보면, 증류수 base RGO 용액에 휘발성 유기용매를 첨가한 경우 증류수 단독 용매를 사용한 경우와는 다른 기공 특성을 보이고, 첨가된 휘발성 유기용매의 몰분율이 증가함에 따라 기공 크기가 감소하며, 몰분율 0.2 이상부터는 필름 두께가 얇아지면서 구조체의 기공 구조가 나노포러스(Nanoporous) 구조로 전이됨을 알 수 있다. 이는, 첨가하는 휘발성 유기용매의 종류 및 몰분율을 변화시켜 3차원 그래핀 구조체가 적용되는 소자의 요구 특성에 맞도록 기공 특성을 적절히 조절할 수 있음을 의미한다.

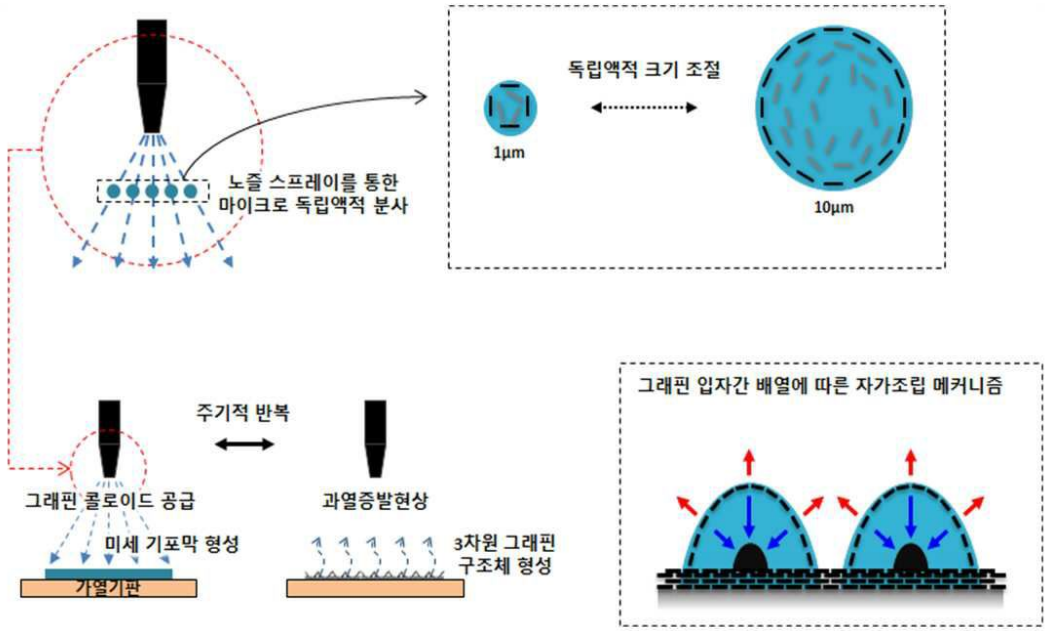
산업상 이용가능성

[0075] 3차원 그래핀 구조체는 슈퍼커패시터와 같은 차세대 에너지 저장 분야의 핵심 소재로서 그 자체가 고부가가치 산업일 뿐만 아니라, 고밀도 에너지원이 요구되는 국가의 차세대 기간 산업(신재생에너지 발전 및 수소·전기자동차 분야)와도 밀접한 연관성을 지닌다.

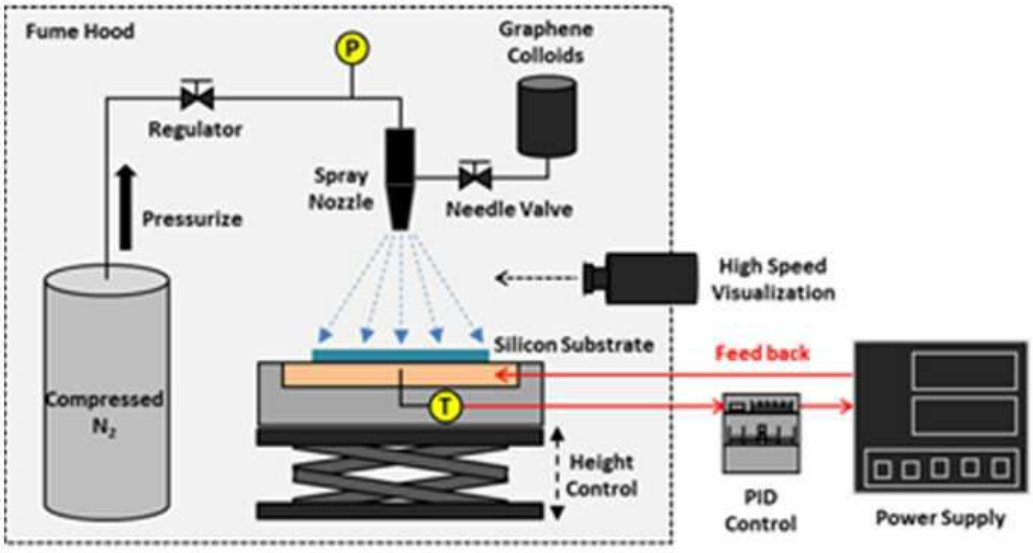
[0076] 본 발명은 간단하고 용이한 방식으로 고품질의 3차원 그래핀 구조체를 대량생산할 수 있는 방법으로서, 차세대 에너지 저장 소자, 열전달 장치, 발전 장치 및 탈염 장치 등 다양한 장치의 성능 개선을 위한 소재로서 광범위하게 적용이 가능할 것이다.

도면

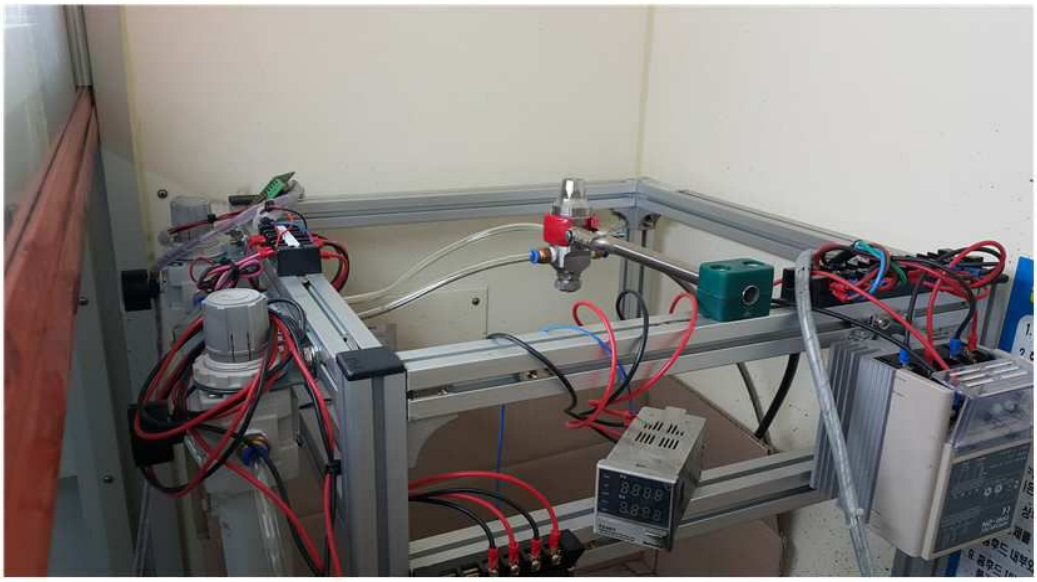
도면1


노즐 스프레이를 통한
마이크로 독립액적 분사
독립액적 크기 조절
1μm
10μm
주기적 반복
그래핀 콜로이드 공급
과열증발현상
미세 기포막 형성
3차원 그래핀
구조체 형성
가열기판
그래핀 입자간 배열에 따른 자가조립 메커니즘

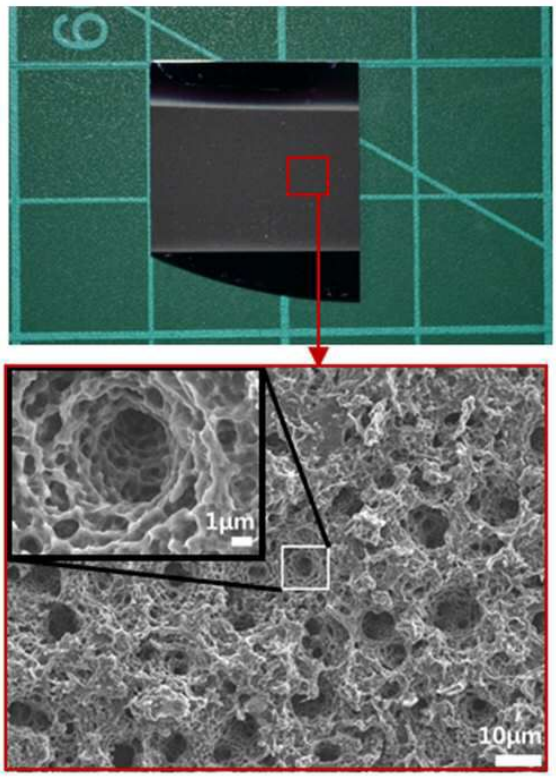
도면2


Fume Hood
P
Graphene
Colloids
Regulator
Spray
Nozzle
Needle Valve
Pressurize
High Speed
Visualization
Silicon Substrate
Feed back
Compressed
N_2
T
Height
Control
PID
Control
Power Supply

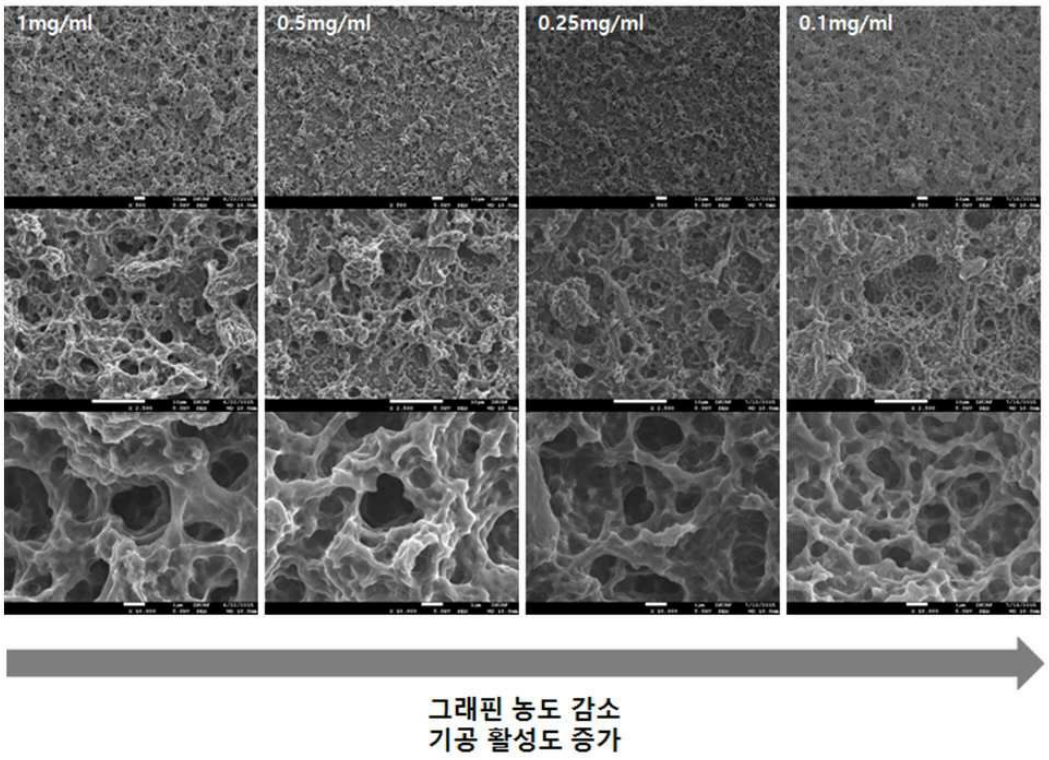
도면3



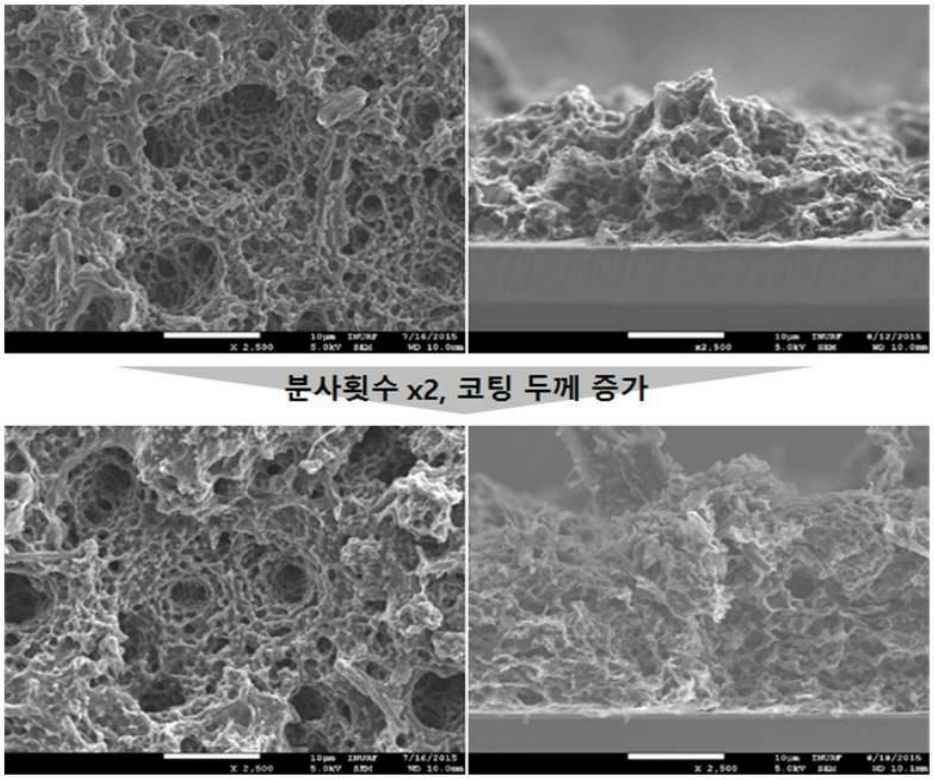
도면4



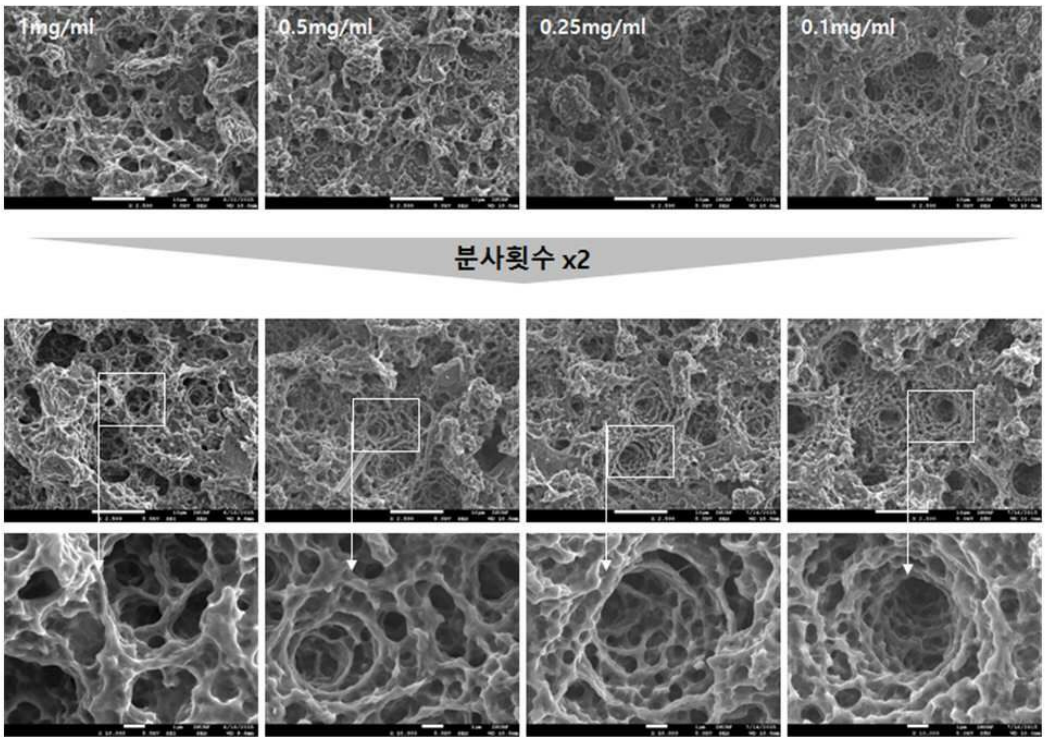
도면5


1mg/ml
0.5mg/ml
0.25mg/ml
0.1mg/ml
그래핀 농도 감소
기공 활성도 증가

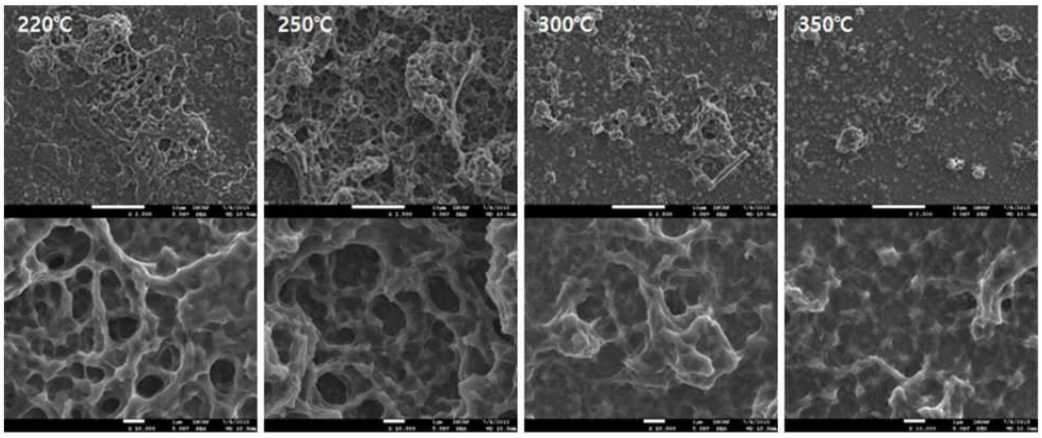
도면6


분사횟수 x2, 코팅 두께 증가

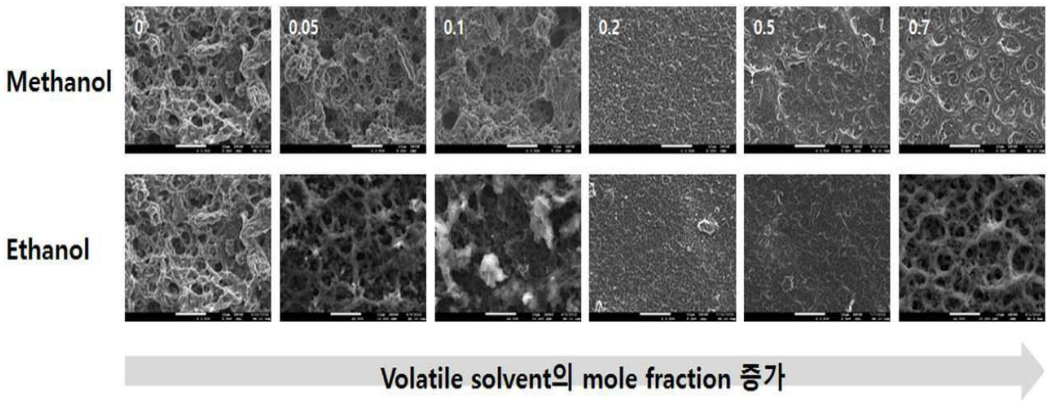
도면7



도면8



도면9


Methanol
Ethanol
0
0.05
0.1
0.2
0.5
0.7
Volatile solvent의 mole fraction 증가