



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0126570
(43) 공개일자 2019년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/198 (2017.01) C01B 32/168 (2017.01)
H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/198 (2017.08)
C01B 32/168 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0050638
(22) 출원일자 2018년05월02일
심사청구일자 2018년05월02일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호(역삼동, 역삼 I'PARK)
손영래
경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 10, 113동 901호(보라동, 민속마을 쌍용아파트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

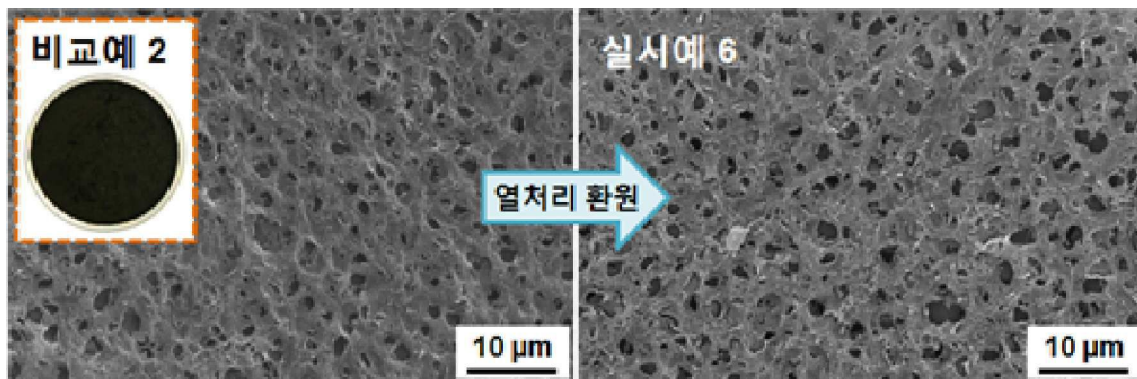
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법에 관한 것으로서, (1) 물과 알코올을 혼합하여 수용액을 제조하는 단계, (2) 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브를 상기 수용액에 혼합 및 분산시켜 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액을 제조하는 단계, (3) 상기 분산액을 냉각 및 감압 동결 건조하 (뒷면에 계속)

대표도 - 도3



여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조하는 단계, (4) 상기 복합체를 열처리하여 환원시키는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 기존의 슈퍼커패시터 전극용 그래핀/탄소나노튜브 복합소재에 비해 타 첨가물 및 세척과정이 없어 제조공정이 친환경적일 뿐만 아니라 단순하며 향상된 전기화학적 특성을 가지는 슈퍼커패시터 전극용 복합소재를 제공함으로써, 우수한 에너지 저장능력 및 전기화학적 특성을 갖는 고성능 슈퍼커패시터용 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 전극소재를 제공 할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10080293

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업

연구과제명 비폐놀계 비표면적 3,000 m²/g급 에너지 저장용 탄소계전극 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 (주) 익성

연구기간 2017.07.01 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016H1D5A1909732

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역신산업선도인력양성사업

연구과제명 차폐효율 50dB 이상 자동차/항공기용 흡음 및 전자파차폐소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 물과 알코올을 혼합하여 수용액을 제조하는 단계;
- (2) 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브를 상기 수용액에 혼합 및 분산시켜 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액을 제조하는 단계;
- (3) 상기 분산액을 냉각 후 12 내지 72시간동안 동결 건조하여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조하는 단계; 및
- (4) 상기 복합체를 열처리하여 환원시키는 단계를 포함하는 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계의 물은 72 내지 91 부피%, 알코올은 9 내지 28 부피%인 것을 특징으로 하는 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계의 그래핀 산화물과 탄소나노튜브의 총 농도를 5 내지 10 mg/mL이고,

상기 그래핀 산화물과 탄소나노튜브의 질량비는 그래핀 산화물 60 내지 98 중량% 및, 탄소나노튜브 2 내지 40 중량%인 것을 특징으로 하는 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (3)단계는 동결건조가 끝난 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 진공오븐을 이용하여 상온에서 진공펌프를 이용하여 감압시켜 1 내지 24시간동안 건조하는 것을 특징으로 하는 스펀지 구조를 갖는 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (4)단계는 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 700 내지 1000° 에서 N₂, Ar, H₂/Ar 중 1가지 이상 가스 분위기하에 0.5 내지 5시간동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전기적, 전기화학적 성능이 향상된 슈퍼커패시터 전극용 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 에너지 저장 분야에서 핵심 소재라고 할 수 있는 탄소소재 중 그래핀과 탄소나노튜브는 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성 등을 나타내 매우 각광받고 있는 소재이다. 특히, 슈퍼커패시터에서 두 소재를 개별적으로 에너지 저장 소재로써 활용도가 매우 높으나 그래핀 시트의 층 사이 및 탄소나노튜브 사이의 강한 van der Waals force와 매우 안정된 화학적 구조로 수지 및 용매 내에서 단일 시트를 유지한 상태로 균일한 분산이 어렵다. 결과적으로, 그래핀 및 탄소나노튜브만으로 특정 형태를 유지하여 제조하기가 매우 어렵다. 또한, 재 쌓임 및 뭉침 현상으로 인해 실질적으로 슈퍼커패시터 내의 전해질과 접촉하는 면적이 감소하여 슈퍼커패시터 성능이 저하된다.

[0004] 한편, 최근 이에 대한 연구로서 그래핀의 재 쌓임 현상을 방지하기 위해 그래핀 층 사이에 다른 물질의 삽입을 통해 층간 공간을 확보하여 전해질과 접촉하는 면적을 넓혀 슈퍼커패시터의 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 또한, 필름, foam 섬유 등의 형태로 제조하여 마이크로 스케일이 아닌 센티미터, 미터 스케일의 슈퍼커패시터용 전극이 연구개발 되고 있다.

[0005] 그래핀 층 사이에 삽입되는 물질로는 전도성 고분자 및 나노사이즈의 금속산화물, 금속수산화물, 탄소소재 등이 있다. 하지만 이들 소재를 합성함에 있어서 복잡한 공정을 거치며, 실질적으로 활용하기가 어렵다는 단점이 여전히 해결과제로 남아있다. 또한 그래핀 기반의 탄소복합소재를 이용하여 필름, foam 섬유 등의 특정 형태를 지닌 소재를 합성하기 위해 독성이 있는 유기용매, 유·무기물 등의 유해 첨가물을 필수적으로 사용하고 있으며, 그 공정 중 세척과정이 필수적으로 포함된다. 이러한 에너지저장장치의 핵심소재인 전극의 합성과정 중 요구되는 유해물질, 첨가물의 사용 및 단계의 복잡성, 세척 등 물질적으로나 공정상의 방법이 개선되어야 할 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0169022호 (구겨진 형상의 그래핀-탄소나노튜브 복합체 제조방법, 이에 따라 제조된 그래핀-탄소나노튜브 복합체 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 전기화학적 특성이 향상된 그래핀/탄소나노튜브 복합체를 제공하는데 있어서 그래핀 산화물과 탄소나노튜브를 복합하는 과정에서 불필요하거나 유해한 첨가물을 사용하지 않고 수용액에서의 안정한 분산액을 제공함으로써, 이를 이용하여 전기적, 전기화학적 특성이 향상된 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 그래핀과 탄소나노튜브는 탄소동소체이며 sp² 혼성 결합된 탄소로 이루어진 탄소소재이다. 그래핀 및 탄소나노튜브는 우수한 기계적, 열적, 전기적 등의 특성을 가진 소재로서 전기전자, 센서, 복합재료, 에너지저장 등의 분야에 폭넓게 응용되고 있다. 그러나 높은 화학적 안정성으로 인해 대부분의 용매에 분산되지 않고 극히 일부의 독성이 있는 유기용매에 분산이 가능하다. 이러한 용액 중 분산을 위해 분산제를 첨가하여 분산을 용이하게 하지만, 공정이 복잡해지거나 최종 산물을 세척하는 등 환경에 유해하거나 불가피하게 자원이 낭비될 수 있다.

- [0011] 그래핀 산화물은 탄소로만 구성된 그래핀을 산화시켜 얻으며, 그래핀의 표면에 산소관능기가 다수 분포하여 물에서 매우 높은 농도여도 분산이 쉽게 될 수 있다. 또한, 산화에 의해 sp² 혼성 결합이 파괴되어 절연체가 되지만 온전히 sp² 혼성 결합을 유지하는 부분이 존재한다. 이 구조적 특성을 이용하여 물에 전혀 분산되지 않는 탄소나노튜브를 분산시킬 수 있다.
- [0012] 또한, 현재까지 알려진 많은 연구에 의하면 이러한 탄소소재를 이용하여 스펀지 형상의 foam 소재를 제조하기 위해 다른 소재를 도입하여 템플릿으로 사용한다거나 고온 및 많은 에너지 소모, 유해 화학용제 등을 사용한다. 이러한 복잡한 공정 및 물질, 에너지 소모는 탄소소재만으로 이루어진 벌크 규모의 형상으로 적용시키는데 한계로 작용한다. 한편, 물에 알코올을 첨가하면 냉각되었을 때 나타나는 물의 부피팽창을 억제하여 동결건조시 스펀지 형상을 갖는 복합체의 형상을 온전히 유지시킬 수 있을 것이다.
- [0013] 본 발명에서는 슈퍼커패시터 전극용 스펀지 구조를 갖는 탄소소재를 제공함에 있어서 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브의 구조적 성질과 수용액의 성질을 이용하여 매우 단순하고 친환경적인 방법을 제공한다.
- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 물과 알코올을 혼합하여 수용액을 제조하는 단계, (2) 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브를 상기 수용액에 혼합 및 분산시켜 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액을 제조하는 단계, (3) 상기 분산액을 냉각 및 감압 동결 건조하여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조하는 단계, (4) 상기 복합체를 열처리하여 환원시키는 단계를 포함하는 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 (1) 단계의 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 펜탄올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리스톨 등 1차, 2차, 3차 알코올을 사용할 수 있고, 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있다.
- [0016] 상기 (2) 단계의 그래핀 산화물은 Hummer 방법으로 제조된 그래핀 산화물을 사용하였다.
- [0017] 상기 (2) 단계의 탄소나노튜브는 다중벽 또는 단일벽 탄소나노튜브를 사용할 수 있고, 바람직하게는 다중벽 탄소나노튜브를 사용할 수 있다.
- [0018] 상기 (2) 단계의 분산액의 제조할 때 초음파를 사용하여 분산할 수 있다.
- [0019] 상기 (4) 단계의 열처리는 N₂, Ar, H₂/Ar 중 1가지 이상을 포함하는 가스 분위기하에서 진행 될 수 있다.
- [0020] 상기 제조 방법에 있어서, 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 에너지저장 전극으로 하고, 그래핀 산화물 필름을 분리막으로써 구성한 2전극 체계의 슈퍼커패시터 구성하는 단계를 더 포함 할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브에 추가적인 처리 및 유해한 유기물 및 유해용매를 사용하지 않고 수용액상에서 안정된 분산액을 제조할 수 있으며, 이 분산액을 동결 건조하여 스펀지 형상의 구조를 지닌 탄소 복합체를 제조할 수 있으며 이에 따른 전해질 용액의 침투를 원활히 하는 효과가 있다.
- [0023] 또한, 환원된 그래핀 산화물 시트 사이에 탄소나노튜브를 삽입하여 환원된 그래핀 산화물의 층간 간격을 넓힘으로써, 전해질 이온의 침투를 원활히 하고 접촉면적을 넓혀 슈퍼커패시터 용량을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도1 은 본 발명에 따라 제조된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액의 UV/Vis spectra이다.
- 도 2 는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체와 비교예의 디지털 사진이다.
- 도 3 은 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체와 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체의 scanning electron microscopy (SEM) 이미지이다.
- 도 4 는 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래핀 산화물, 탄소나노튜브, 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 및 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브의 X-ray diffraction 그래프이다.
- 도 5 는 본 발명에 따라 제조된 그래핀 산화물 필름의 디지털 카메라 사진 및 scanning electron microscopy 이

미지이다. 제조된 그래핀 산화물 필름의 표면이 주름진 형태인 것을 확인할 수 있으며, 단면은 그래핀 산화물 시트가 겹겹이 쌓인 구조인 것을 확인할 수 있다.

도 6 은 본 발명의 다른 실시예에 따른 cyclic voltammetry (CV) curves, galvanostatic charge/discharge (GCD) plot, 및 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)등의 전기화학적 특성을 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0027] 본 발명의 일 형태에 따른 (1) 물과 알코올을 혼합하여 수용액을 제조하는 단계, (2) 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브를 상기 수용액에 혼합 및 분산시켜 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액을 제조하는 단계, (3) 상기 분산액을 냉각 및 감압 동결 건조하여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조하는 단계, (4) 상기 복합체를 열처리하여 환원시키는 단계를 포함하는 스펀지 구조를 갖는 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합소재 및 그 제조방법을 제공한다.
- [0028] 더욱 상세하게는, 상기 (1) 단계에서 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세롤, 에리스리톨 등 1차, 2차, 3차 알코올을 사용할 수 있고, 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있다
- [0029] 상기 (1) 단계는 3차 증류수인 물 72 내지 91부피% 및, 에탄올 9 내지 28부피%의 혼합비로 수용액을 제조할 수 있고, 바람직하게는 물 83부피%, 에탄올 17부피%를 사용할 수 있다. 첨가되는 에탄올의 비율이 9부피% 미만일 경우, 동결건조 시 그래핀 산화물과 탄소나노튜브의 네트워크가 형성되지 않고 뭉쳐지거나 파우더 상태로 얻어져 그 자체로 전극으로써 사용하기에는 부적합하다. 에탄올의 비율이 28부피%를 초과할 경우, 영하 5 내지 영하 30° 에서 용액이 냉각되지 않아 스펀지 구조를 갖는 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 얻을 수 없다.
- [0030] 본 발명의 다른 측면에 따른 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체는 그래핀 산화물과 탄소나노튜브가 수용액 상에서 복합된 분산액으로부터 얻어진다.
- [0031] 그래핀 산화물의 제조과정을 상세히 살펴보면 향상된 허머스(Hummers) 방법을 통해 합성되었다. 흑연 3 g을 황산(H₂SO₄) 원액 360 mL과 인산(H₃PO₄) 원액 40 mL을 혼합한 산성용액에 넣은 뒤, 얼음물 중탕 하에서 과망간산칼륨(KMnO₄) 18 g을 천천히 첨가한다. KMnO₄를 완전히 용해시킨 뒤, 용액의 온도를 40 내지 55° 의 온도범위에서 가열하여 유지시키고 12 내지 24시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다. 반응이 끝난 용액을 상온까지 천천히 냉각시키고 난 뒤, 얼음이 담긴 유리초자에 교반을 시켜주며 천천히 부어준다. 얼음이 모두 용해되고 용액의 온도를 낮은 온도로 유지시키며 과산화수소(H₂O₂)를 거품이 생성되지 않을 때까지 천천히 첨가해준다. 그 다음, 증류수, 10% 염산용액, 에탄올을 이용하여 세척 후, 증류수를 이용하여 용액의 pH가 6~7에 도달할 때까지 중성화 및 세척하여 준다. 그 다음, 중성화된 그래핀 산화물 용액을 동결 건조하여 그래핀 산화물을 얻는다.
- [0032] 상기 (2)단계에서는 상기 허머스 방법으로 제조된 그래핀 산화물과 탄소나노튜브의 총량은 5 내지 10 mg/mL 농도를 사용할 수 있고, 바람직하게는 8mg/mL를 사용할 수 있다. 총 농도가 5 mg/mL 미만일 경우, 네트워크가 형성된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체가 약한 외력에 의해 그 현상을 유지할 수 없어 부적합하다. 총 농도가 10 mg/mL를 초과할 경우, 용액 내 탄소물질이 과하여 완전히 분산되지 않고, 동결건조 시 온전한 스펀지 형상을 갖는 복합체를 얻기엔 부적합하다.
- [0033] 상기 (2) 단계의 그래핀 산화물과 탄소나노튜브의 중량비는, 그래핀 산화물은 60 내지 98 중량% , 탄소나노튜브는 2 내지 40 중량%인 것을 포함 할 수 있다.
- [0034] 상기 (2) 단계에서 상기 (1)단계의 수용액과 그래핀 산화물, 탄소나노튜브를 혼합 후 0.5 내지 6시간동안, 바람직하게는 3시간동안 교반시켜준다. 0.5시간 미만일 경우, 그래핀 산화물 덩어리가 수용액 내부에서 충분히 작은 입자로 존재하지 못하고 그래핀 산화물의 낮은 밀도로 인해 초음파가 닿지 않는 수용액 상부의 계면에 떠있게 되고 초음파 처리 시 완전분산이 되지 않는다. 6시간 이상의 경우 그래핀 산화물의 입자가 수용액내에서 충분히 작게, 수용액 계면에 존재하지 않아 초음파 처리 시 충분히 수용액내에서 분산이 완료될 수 있는 조건이 된다. 이후 0.5 내지 3시간동안 초음파 처리하여 분산시킬 수 있으며, 바람직하게는 1.5시간동안 처리할 수 있다. 초음파처리 시간을 0.5시간 미만으로 실행할 경우, 그래핀 산화물/탄소나노튜브의 완전한 분산이 되지 않을 뿐더러 그래핀 산화물/탄소나노튜브의 복합체가 완전형성 되지 않는다. 3시간을 초과할 경우, 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체가 충분히 형성되고 초음파처리에 의해 발생하는 열에 의해 그래핀 산화물 표면의 불안정한 산소 관능기(예를 들어, 하이드록실기(-OH) 및 에폭시기(C-O-C))가 환원되어 수용액상에서 분산안정성이 떨어져 안정

한 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액을 얻기 어렵다.

[0035] 상기 (3) 단계에서는 상기 (2) 단계의 분산액을 Petri dish에 붓고, 영하 5 내지 영하 30° 에서 분산액을 냉각시킬 수 있으며, 바람직하게는 영하 20° 에서 냉각시킬 수 있다. 영하 5° 이상에서 냉각시키면 냉각되지 않고 액상으로 존재하며, 영하 30° 미만에서 냉각시키면 얼음결정의 고도성장으로 인하여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 네트워크가 온전치 못하게 형성되어 스펀지형상을 갖지 못하고 일부 파우더 형태인 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체가 형성된다. 동결건조 시 냉각챔버의 온도는 영하 80° 진공펌프를 이용하여 감압시켜 진행하였다. 동결건조 시간은 12 내지 72시간동안 진행할 수 있고, 바람직하게는 36시간동안 건조할 수 있다. 동결건조 시간이 12시간 미만일 경우 용매가 충분히 증발되지 않은 상태이고, 72시간을 초과할 경우 용매가 충분히 증발한 상태이다. 동결건조가 끝난 후 진공오븐을 이용하여 상온에서 진공펌프를 이용한 감압시켜 1 내지 24시간동안 건조시켜 줄 수 있으며, 바람직하게는 12시간동안 건조시킬 수 있다. 동결건조가 끝난 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체는 상온보다 낮은 온도의 상태이며, 대기중의 수분이 응결할 수 있다. 1시간미만으로 건조시켜줄 경우, 형성된 복합체 내의 응결된 물 또는 소량 잔존하는 물 분자 및 알코올 분자에 의해 스펀지 구조가 무너질 수 있고, 24시간을 초과하면 잔존하는 물분자 및 알코올 분자가 충분히 증발될 수 있는 조건이며, 진공조건에서 24시간 이상할 경우, 복합체의 형태가 변형되거나 과하게 건조되어 복합체가 brittle한 성질을 가져 부스러질 가능성이 커진다.

[0036] 상기 (4) 단계는 상기 (3) 단계의 건조가 끝난 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 특정 형태로 자를 수 있으며, 바람직하게는 정사각형을 사용할 수 있다. 특정 규격(바람직하게는 1 x 1 cm의 정사각형)의 상기 복합체를 700 내지 1000° 에서 N₂, Ar, H₂/Ar 중 1가지 이상을 포함하는 가스 분위기하에 0.5 내지 5시간동안 열처리를 통해 환원하여 얻는 단계를 포함하며, 바람직하게는 900° 4%내지 20% H₂ 비율(바람직하게는 10%)을 갖는 H₂/Ar 분위기하에 1시간동안 열처리하여 환원시킬 수 있다.

[0037] 상기 (4) 단계에서 얻어진 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 이용하여 슈퍼커패시터 성능을 파악하기 위해, 얻어진 동일 규격(바람직하게는 1 x 1 cm의 정사각형)의 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 2개를 이용하여 에너지저장 전극으로 사용하고, 분리막을 2개의 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 사이에 위치시키며, 금속집전체를 사용하여 2개의 에너지저장 전극의 전자전달체로써 사용하여 측정예를 측정하였다. 전해질은 염기성(KOH/H₂O, NaOH/H₂O), 산성(H₂SO₄/H₂O, H₃PO₄/H₂O, HCl/H₂O, HF/H₂O, HNO₃/H₂O), 중성(NaCl/H₂O, Na₂SO₄/H₂O), 유기전해질(TEABF₄/ACN, (Et₄N)₂B₁₂F₁₁H/PC), 고체전해질(H₂SO₄/PVA, H₃PO₄/PVA, KOH/PVA, NaOH/PVA) 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 선택하여 전해질로 사용할 수 있다. 상기 분리막은 두 전극을 분리하며 전해질 용액에 반응하지 않고, 절연체 특성을 가지는 셀룰로오스, poly(ether-ether-ketone), polyvinylidene fluoride, polyolefine, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) 등 고분자 및 그래핀 산화물 필름을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 에너지저장 전극 및 분리막이 모두 그래핀 기반 소재로 구성된 슈퍼커패시터의 구현을 위해 평균두께 2 내지 10 μm의 그래핀 산화물 필름을 사용하였다. 그래핀 산화물 필름은 물에서 2 내지 5 mg/mL의 농도를 갖는 그래핀 산화물 분산액을 유리, 테플론, 나일론 필터, 폴리카보네이트 필터, 테플론 필터로 이루어진 군에서 1종 이상을 선택한 기판을 사용하여 그 위에 그래핀 산화물 분산액을 붓고 20 내지 60° 에서 완전건조될 때까지 건조하여 얻는다. 두께가 2 μm미만인 경우, 온전한 그래핀 산화물 필름을 제조하지 못하거나 제조된다고 해도 약한 외력에 의해 파괴된다. 두께가 10 μm를 넘어가면 전해질의 두 에너지저장 전극 사이의 거리가 멀어져 전해질 이온의 확산이 원활치 않으며, 슈퍼커패시터 전반적인 성능의 감소를 이룰 수 있다. 금속집전체는 전도성 및 화학적으로 안정성이 있는 시트형태의 금속인 구리, 알루미늄, 백금, 금, 니켈, 스테인리스 스틸 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 백금을 사용할 수 있다.

[0039] 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.

[0041] **실시예 1.**

[0042] 증류수 83부피%와 에탄올 17부피%의 비율로 혼합된 수용액 30 mL를 제조한다. 향상된 허머스 방법을 통해 흑연을 산화시켜 제조된 그래핀 산화물 98중량%와 탄소나노튜브 2중량%의 비율로 총 240 mg을 상기 제조된 수용액

30 mL에 넣고 0.5 내지 6시간동안 교반시켜준 뒤, 0.5 내지 3시간동안 초음파 처리하여 분산시켜 8 mg/mL 농도를 갖는 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액을 제조한다. 상기 분산액을 Petri dish에 붓고, 영하 20° 에서 냉각시켜준다. 동결건조기의 냉각챔버의 온도를 영하 80° 로 설정하고, 상기 냉각된 분산액을 샘플챔버에 넣고 진공펌프를 가동하여 감압하에 12시간동안 동결건조 시켜준다. 동결건조가 완료되어 형성된 복합체를 진공오븐에 넣고 12시간동안 상온에서 감압하여 건조시켜 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 얻는다. 형성된 그래핀 산화물/탄소나노튜브를 사각형으로 자르고, 자른 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 900° H₂/Ar 분위기하에 1 시간동안 열처리하여 환원시켜 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 얻는다.

[0044] 실시예 2.

[0045] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 산화물의 비율을 91중량%, 탄소나노튜브의 비율을 9중량%로 하여 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조한다.

[0047] 실시예 3.

[0048] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 산화물의 비율을 83중량%, 탄소나노튜브의 비율을 17중량%로 하여 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조한다.

[0050] 실시예 4.

[0051] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 산화물의 비율을 77중량%, 탄소나노튜브의 비율을 23중량%로 하여 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조한다.

[0053] 실시예 5.

[0054] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 산화물의 비율을 66중량%, 탄소나노튜브의 비율을 33중량%로 하여 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조한다.

[0056] 실시예 6.

[0057] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 산화물의 비율을 60중량%, 탄소나노튜브의 비율을 40중량%로 하여 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조한다.

[0059] 비교예 1.

[0060] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 물의 비율을 100부피%, 에탄올의 비율을 0부피%로 하고 열처리 환원 과정 전까지 실시하여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조한다.

[0062] 비교예 2.

[0063] 상기 비교예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 물의 비율을 83부피%, 에탄올의 비율을 17부피%로 하여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조한다.

[0064] 상기 실시예 1내지 6, 비교예 1 및 2의 제조 조건을 표1에 정리하였다.

표 1

샘플명	그래핀 산화물 비율 (중량%)	탄소나노튜브비율 (중량%)	물 비율 (부피%)	알코올 비율 (부피%)	환원 열처리 온도 (°)
실시예 1	98	2	83	17	900
실시예 2	91	9	83	17	900
실시예 3	83	17	83	17	900
실시예 4	77	23	83	17	900
실시예 5	66	33	83	17	900
실시예 6	60	40	83	17	900
비교예 1	77	23	100	0	-
비교예 2	77	23	83	17	-

측정예 1. 본 발명에서 제조한 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액의 안정성 분산도 분석

수용액상에서 분산된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 분산액의 분산 안정도 및 그래핀의 탄소나노튜브 분산에 대한 영향을 분석하기 위하여 UV/Vis spectrophotometer (S-3100, SCINCO, Korea)를 사용하여 흡광도를 측정하였다.

측정결과는 도 1에 도시하였다.

도 1을 참조하면, 순수 GO 분산액은 227 nm 및 300 nm에서 강한 피크와 약한 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 첨가된 탄소나노튜브의 양이 증가할수록 강한 피크인 227 nm 피크가 red shift되어 233 nm까지 옮겨지는 것을 확인할 수 있다. 장파장으로 피크가 shift되는 현상은 두 소재 간 $\pi-\pi$ 작용이 있다는 것을 증명한다. 또한, 측정하는 파장 전구간에 걸쳐 흡광도가 증가한 것으로 보아 탄소나노튜브가 수용액상에서 안정하게 분산된 것을 확인할 수 있다.

측정예 2. 본 발명에서 제조한 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 형태 관찰

그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체의 형성에 에탄올이 물에 첨가되었을 때 얻어지는 형상 비교를 위해 디지털 카메라를 이용하여 비교예 1과 2를 관찰하였다.

실험결과는 도 2에 도시하였다.

도 2를 참조하면, 그래핀 산화물의 비율을 77중량%, 탄소나노튜브의 비율을 23중량%로 하여 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 제조함에 있어서 알코올(바람직하게는 에탄올)의 첨가 유무에 따라 다르게 형성되는 것을 나타낸다. 증류수에 알코올을 첨가하는 경우 빈틈없이 foam이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

측정예 3. 본 발명에서 제조한 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 형태 관찰

그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체와 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체의 구조 변화를 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

실험결과는 도 3에 도시하였다.

도 3을 참조하면, SEM으로 확대하여 본 결과, 비교예 2의 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체는 다수의 구멍이 표면 및 내부에 형성되는 것을 확인할 수 있고, 마치 스펀지와 같은 형상을 보인다. 그리고 고온에서 열처리에 따른 변형이 없이 그 구조를 온전히 유지한 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체를 확인할 수 있다.

측정예 4. 본 발명에서 사용된 그래핀 산화물, 탄소나노튜브, 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체, 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체의 결정성 분석

탄소나노튜브가 그래핀 산화물과 복합체를 이루었을 때 결정성 변화 및 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체의

환원 전후 결정성 변화를 분석하기 위해 X-ray diffraction (XRD) 분석을 실행하였다.

실험결과 는 도 4에 도시하였다.

도 4를 참조하면, 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브에서 각각 $2\theta = 10.6^\circ$ 및 $2\theta = 25.8^\circ$ 에서 피크가 관찰된다. 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체인 비교예 2에서 그래핀 산화물 및 탄소나노튜브의 고유 피크가 관찰되는 것으로 보아 복합체가 형성된 것을 확인할 수 있고, 이 복합체를 환원시켜 그래핀 산화물이 환원된 것 실시예 6을 통해 확인할 수 있다.

측정예 5. 본발명의 실시예에 따라 제조된 그래핀 산화물 필름의 표면 및 단면 촬영.

본발명의 실시예에 따라 제조된 그래핀 산화물 필름의 표면을 디지털 카메라 사진 및 scanning electron microscopy 이미지 촬영하였다.

실험결과 는 도 5에 도시하였다.

도 5을 참조하면, 제조된 그래핀 산화물 필름의 표면이 주름진 형태인 것을 확인할 수 있으며, 단면은 그래핀 산화물 시트가 겹겹이 쌓인 구조인 것을 확인할 수 있다.

측정예 6. 본 발명의 실시예에서 제조한 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체의 전기화학적 특성 및 용량 측정

동일 규격의 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 2개를 이용하여 에너지저장 전극으로 사용하고, 그래핀 산화물 필름 분리막을 2개의 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체 사이에 위치시키며, 백금 시트 금속집전체를 사용하여 2개의 에너지저장 전극의 전자전달체로서 사용하였다. 전해질은 1 M H₂SO₄를 사용하였다. 2개의 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체, 분리막, 금속집전체, 전해질로 구성된 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 분석 및 용량 측정을 위해 cyclic voltammetry (CV) curves, galvanostatic charge/discharge (GCD) plot, 및 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 등의 데이터를 분석하였다.

실험결과 는 도 6에 도시하였다. 또한 실시예 1내지 6, 비교예 1 및 2에 따른 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브의 슈퍼커패시터 용량(Specific capacitance)을 표2에 표시한다.

표 2

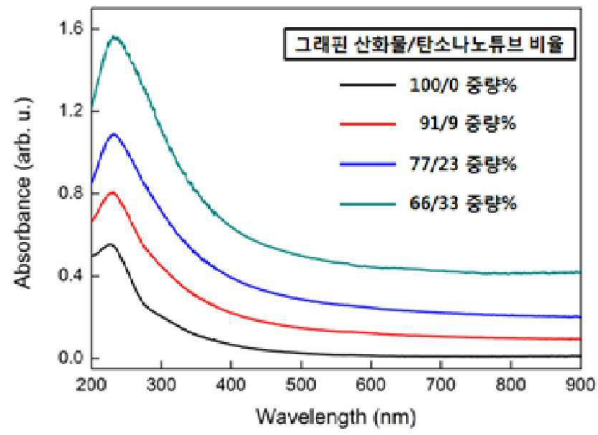
샘플명	Current density (A/g)	Specific capacitance (F/g)
실시예 1	0.1	7.61
실시예 2	0.1	9.5
실시예 3	0.1	27.37
실시예 4	0.1	41.04
실시예 5	0.1	23.6
실시예 6	0.1	16.6

도 6을 참조하면, CV 커브에서 그래프가 사각형 형태를 띠는 것으로 보아, 제조된 환원된 그래핀 산화물/탄소나노튜브 복합체가 EDLC 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한, GCD plot에서 실시예 4의 충/방전 곡선이 더 긴 시간을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 실시예 4가 가장 높은 에너지 저장용량을 갖는 것을 확인할 수 있다. EIS를 통해 제조된 복합체의 저항을 구할 수 있으며, 탄소나노튜브가 첨가될수록 소재의 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

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

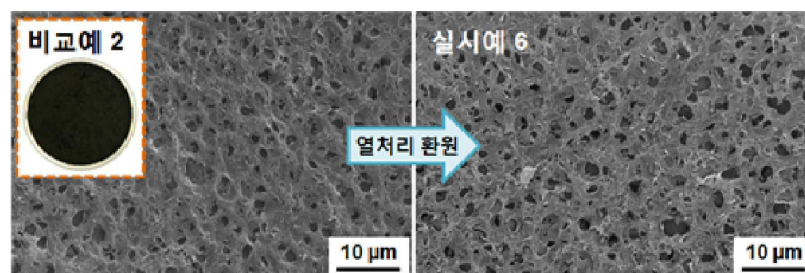
도면1



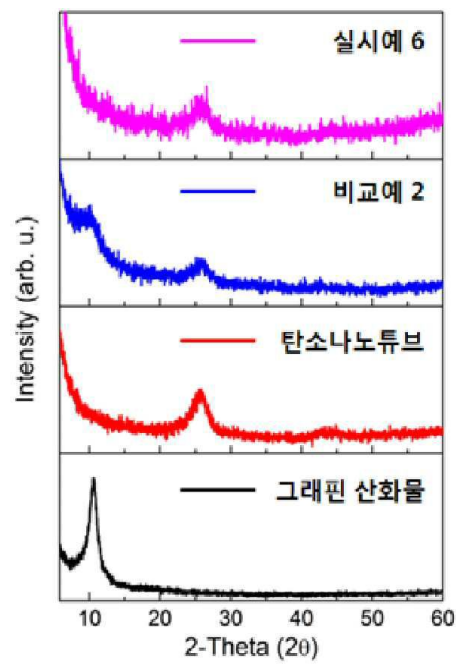
도면2



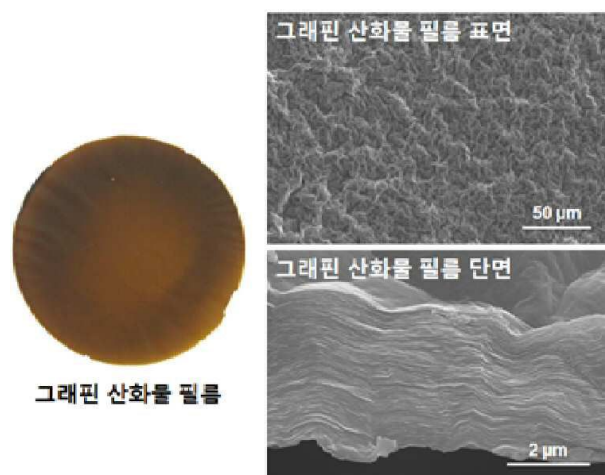
도면3



도면4



도면5



도면6

