(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0104669
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 15/00 (2006.01) *C01B 32/198* (2017.01)
C25D 9/10 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 15/00 (2013.01)
C01B 32/198 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2022-0187141
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호(송도동, 송도웰카운티2단지)
김용태
인천광역시 미추홀구 용정공원로 33, 104동 1101호(용현동, 인천 SK Sky VIEW)
맹석주
서울특별시 강서구 초록마을로26길 27-13, 301호(화곡동, 창영빌라)
(74) 대리인
특허법인태백

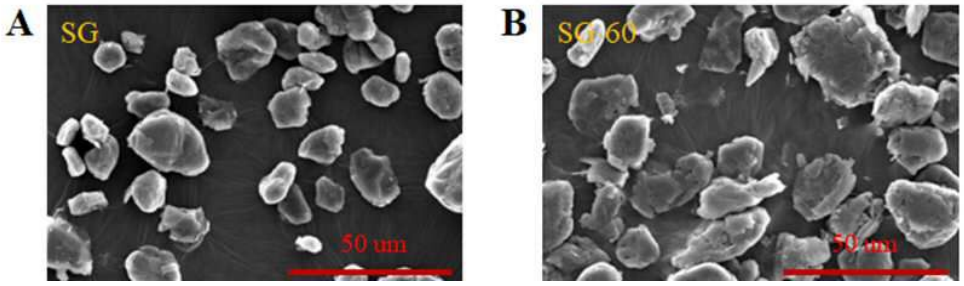
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **폐전지로부터 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 폐전지로부터 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 철 산화물/그래핀 산화물의 제조방법은 폐 리튬이온 배터리로부터 철과 흑연을 얻어서 열화정도에 관계없이 동일한 물성을 지닌 그래핀 산화물을 제조하여 다양한 배터리에 적용가능하며, 버려지는 리튬이온 배터리를 재사용할 수 있다는 점에서 환경친화적인 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25D 9/10 (2013.01)
H01M 10/54 (2023.01)
Y02W 30/84 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345358413
과제번호 2021R1A6C101A404
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율 1/3
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415177485
과제번호 P0017363
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명 기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력 양성
기 여 율 1/3
과제수행기관명 한국석유화학협회
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179309
과제번호 20016056
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 대용량 실리콘계 CVD 카본코팅 제조기술 및 장비개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 (주)케이텍
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

폐 배터리로부터 흑연 및 철을 회수하는 단계;

상기 회수한 흑연을 황산 용액 및 산화제와 혼합하여 그래핀 산화물을 제조하는 단계; 및

상기 철을 산화전극 및 환원전극으로 사용하고, 그래핀 산화물을 전해액에 분산시킨 후 전류를 인가하여 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 단계는 10 내지 50 mA/cm^2의 전류를 50 내지 100분 동안 인가하는 것을 특징으로 하는 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 흑연 및 철을 회수하는 단계는 폐 배터리로부터 흑연을 분해하고 400 내지 600℃의 온도에서 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 흑연을 황산 용액에서 교반하고 건조시켜 흑연을 얻는 단계를 포함하는 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 흑연 및 철을 회수하는 단계는 폐 배터리로부터 철을 분해하고 용매로 초음파를 조사하여 세척하는 것을 특징으로 하는 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 그래핀 산화물을 제조하는 단계는 흑연을 황산 용액에 혼합한 혼합용액에 산화제를 첨가하는 단계; 및 상기 혼합 용액에 과산화 수소를 첨가하고 원심분리하여 그래핀 산화물을 수득하는 단계;를 포함하는 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법.

청구항 6

청구항 제1항에 따른 제조방법으로 제조된 철 산화물/그래핀 산화물 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폐전지로부터 얻은 철과 흑연을 이용하여 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 리튬이온 이차전지(lithium-ion secondary battery)는, 높은 작동 전압과 높은 에너지 밀도를 가질 뿐만 아니라 경량으로 구성이 가능하여 대부분의 소형 휴대장비의 동력원으로 사용되고 있다. 현재 리튬이온 이차전지는 휴대폰, 노트북, 디지털카메라, 캠코더 등의 통신, 정보기기 등에 광범위하게 사용되고 있으며 그수요

가 크게 증가하고 있다.

[0003] 이러한 리튬이온 이차전지는, 양극, 음극, 유기전해질(organic electrolyte) 및 유기분리막(organic separator) 등으로 구성되어 있으며, 양극활물질(active materials)로는 가역성(reversibility)이 우수하고, 낮은 자가방전율, 고용량, 고에너지밀도 및 합성이 용이한 리튬코발트 산화물(LiCoO2)이 상용화되어 있다.

[0004] 이와 같은 구성으로 이루어진 리튬이온 이차전지는, 충방전 사이클이 우수하고, 비교적 수명이 길기는 하지만, 그 수명이 대략 충방전 500회 정도인 소모품이기 때문에 사용량의 증가와 함께 폐기량도 증가하고 있다.

[0006] 그러나, 이러한 폐 리튬이온 이차전지의 경우 폐기물관리법시행규칙에 의거 폐산지정폐기물로 분류되어 있기 때문에 폐기가 용이하지 않을 뿐만 아니라, 폐기물량이 급속하게 증가되면 매립장 부족현상이 심화되고 환경을 해치게 되는 문제점이 있다.

[0007] 이러한 환경적인 문제점을 해결하고자 폐 리튬이온 이차전지를 재생시켜 다시 사용하는 방안이 논의되고 있으나, 이는 재생된 폐 리튬이온 이차전지는 효율면에서 신규 리튬이온 이차전지에 비해 떨어져 사용자의 수요가 감소하고 있는 추세이다.

[0008] 따라서, 폐 리튬이온 이차전지를 재생시키지 않고 폐 리튬이온 이차전지를 구성하고 있는 구성물을 분리시켜 이들을 재활용시키고자 하는 방안에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2017-0137123호(2017.12.12. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 폐 리튬이온 배터리를 분해 및 회수하여 얻어낸 흑연과 철을 전기화학적인 방법을 이용하여 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폐 배터리로부터 흑연 및 철을 회수하는 단계; 상기 회수한 흑연을 황산 용액 및 산화제와 혼합하여 그래핀 산화물을 제조하는 단계; 및 상기 철을 산화전극 및 환원전극으로 사용하고, 그래핀 산화물을 전해액에 분산시킨 후 전류를 인가하여 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법으로 제조된 것인 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 철 산화물/그래핀 산화물의 제조방법은 폐 리튬이온 배터리로부터 철과 흑연을 얻어서 열화정도에 관계없이 동일한 물성을 지닌 그래핀 산화물을 제조하여 다양한 배터리에 적용가능하며, 버려지는 리튬이온 배터리를 재사용할 수 있다는 점에서 환경친화적인 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 실시예 1의 과정에서 얻은 흑연 소재의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 실시예 1의 과정에서 얻은 흑연 소재의 (A)X선 회절 분석(XRD) 및 (B)라만 분광 분석 결과이다.

도 3은 실시예 2의 과정에 따른 흑연 소재의 그래핀 산화물로의 변화를 촬영한 이미지이다.

도 4는 실시예 2에서 얻은 열화 정도에 따라 제조된 그래핀 산화물의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 실시예 2에서 얻은 열화 정도에 따라 제조된 그래핀 산화물의 (A)열중량 분석 결과, (B)X선 회절(XRD) 분석 결과, (C)라만 분광 분석 결과, (D)열화가 안된 셀과 (E)열화시킨 셀로부터 얻어낸 그래핀 산화물 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과다.

도 6은 실시예 3에서 전류 인가 시간별 제조된 복합체 분말의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 7은 실시예 3에서 전류 인가 시간별 제조된 복합체 분말의 (A)X선 회절(XRD) 분석 결과, (B)푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 분석 결과이다.

도 8은 실시예 3에서 전류 인가 시간별 제조된 복합체 분말의 (A-C)X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과, (D) 그래핀 산화물 유무에 따른 복합체의 Fe 2p X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과이다.

도 9는 실시예 3에서 전류 인가 시간에 따른 복합체의 열중량 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0017] 본 발명자들은 폐 리튬이온 배터리를 분해 및 회수하여 얻어낸 흑연과 철을 적절한 방법으로 세척을 진행하고, 이후 화학적인 처리를 통해 그래핀 산화물을 얻어내었다. 이 과정에서 배터리의 열화 정도에 관계없이 동일한 물성을 지닌 그래핀 산화물을 얻어냄을 확인하여 다양한 배터리에 적용가능한 공정임을 확인하였다. 이렇게 얻어낸 그래핀 산화물과 폐 배터리로부터 발생한 철 소재를 전기화학적인 방법을 이용하여 철 산화물/그래핀 산화물 소재를 얻어내었다.

[0019] 본 발명은 폐 배터리로부터 흑연 및 철을 회수하는 단계; 상기 회수한 흑연을 황산 용액 및 산화제와 혼합하여 그래핀 산화물을 제조하는 단계; 및 상기 철을 산화전극 및 환원전극으로 사용하고, 그래핀 산화물을 전해액에 분산시킨 후 전류를 인가하여 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 상기 흑연 및 철을 회수하는 단계는 폐 배터리로부터 흑연을 분해하고 400 내지 600℃의 온도에서 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 흑연을 황산 용액에서 교반하고 건조시켜 흑연을 얻는 단계를 포함한다.

[0021] 또한, 상기 흑연 및 철을 회수하는 단계는 폐 배터리로부터 철을 분해하고 용매로 초음파를 조사하여 세척하여 철을 얻을 수 있다.

[0022] 상기 그래핀 산화물을 제조하는 단계는 흑연을 황산 용액에 혼합한 혼합용액에 산화제를 첨가하는 단계; 및 상기 혼합 용액에 과산화수소를 첨가하고 원심분리하여 그래핀 산화물을 수득하는 단계;를 포함한다.

[0023] 상기 그래핀 산화물 제조하는 단계는 변형된 허머스 방법(modified Hummer’s method)을 이용하여 흑연으로부터 그래핀 산화물을 형성할 수 있다.

[0024] 구체적으로, 상기 혼합용액에 산화제를 첨가하는 단계는 흑연을 황산 용액에 첨가한 혼합 용액을 1 내지 10℃의 온도에서 10 내지 30분 동안 300 내지 600 rpm의 속도로 교반하는 용액에 산화제를 첨가한 후 70 내지 120℃이 온도에서 20 내지 60분 동안 교반할 수 있다.

[0025] 상기 산화제는 과망간산칼륨일 수 있다.

[0026] 상기 그래핀 산화물을 수득하는 단계는 상기 혼합 용액을 얼음물에 부은 후 과산화수소를 첨가하고 묽은 염산과 증류수로 원심분리를 수행할 수 있다.

[0027] 상기 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 단계는 10 내지 50 mA/cm^2 또는 20 내지 30 mA/cm^2의 전류를 50 내지 100분 또는 50 내지 90분 동안 인가할 수 있다. 상기와 같이 전류 인가 시간을 조절하여 철 산화물의 양을 조절할 수 있다.

[0028] 상기 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제조하는 단계는 전류를 인가하여 제조된 생성물을 여과하고, 30 내지

50℃에서 24시간 이상 진공건조할 수 있다.

[0029] 상기 철 산화물은 FeCOOH 및 Fe_3O_4일 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 철 산화물/그래핀 산화물 복합체의 제조방법으로 제조된 것인 철 산화물/그래핀 산화물 복합체를 제공한다.

[0032] 상기 철 산화물/그래핀 산화물 복합체는 그래핀 산화물 나노시트 상에 철 산화물이 분산된 형태일 수 있다.

[0034] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0036] **<실시예 1> 폐배터리로부터 흑연 및 철 회수**

[0037] 배터리 충방전을 진행하여 SOH가 60%가 되도록 배터리를 열화시켰다. 이를 5 wt%의 소금물에 24시간 이상 담가주어 방전을 시켜준 후, 분해 해체를 진행하여 흑연과 철 케이스를 회수하였다.

[0038] 회수한 흑연은 세척을 위하여 증류수에서 1시간 가량 초음파 처리 후 건조를 진행하였다. 이후 450℃에서 1시간 가량 아르곤 분위기에서 열처리 진행 후 1 M H_2SO_4에서 1시간 가량 500 rpm의 속도로 교반하고 이를 건조시켜 정제된 흑연을 얻었다.

[0039] 회수한 철 케이스는 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 하여 15분 이상씩 초음파처리를 통해 세척을 진행하였다.

[0041] **<실시예 2> 그래핀 산화물 제조**

[0042] 정제한 흑연을 modified hummer's method를 이용하여 그래핀 산화물을 얻어냈다. 구체적 과정은 다음과 같다. 1 g의 흑연을 24 mL의 황산 용액에 5℃ 이하의 온도로 30분간 500 rpm의 속도로 교반하였다. 이후 5 g의 과망간산칼륨을 천천히 투여하여 온도를 유지한 채 30분간 교반하였다. 이후 온도를 35℃로 올려준 후 3시간 교반하였다. 이를 90℃로 온도를 올린 후 30분간 교반하였다. 이 과정에서 용액은 갈색을 띠며 끈적끈적한 점성을 가지게 되었다. 해당 용액을 500 mL 얼음 물에 부어주고 30% 과산화수소를 7 mL 첨가하였다. 이 과정에서 용액의 색깔이 밝은 노랑으로 변했다. 이후 해당 용액을 1 % HCl과 증류수로 원심분리를 진행하며 세척하고 이를 60℃에서 24시간 이상 진공 건조시켜주어 그래핀 산화물을 얻어냈다.

[0044] **<실시예 3> 철 산화물/그래핀 산화물 제조**

[0045] 폐 리튬-이온 배터리로부터 발생한 철 케이스를 산화전극과 환원전극으로 사용하여 2전극 시스템을 구성하였다. 전해질은 증류수를 이용하여 pH는 중성이며, NaCl의 농도를 1.5 wt.%로 맞춰주었다.

[0046] 상기 전해액 조건을 충족한 이후, 열화가 되고 상기 제조한 그래핀 산화물을 상기 전해액에 초음파처리를 통해 충분히 분산시킨 이후 분산을 유지시키기 위하여 초음파 처리를 진행하며 30 mA cm^{-2}의 전류밀도로 전류를 인가하였다. 이때 반응시간(전류인가 시간)은 200 mL의 용액 기준으로 50-90 분간 진행하였다.

[0047] 반응시간은 반응 후 생성되는 철 산화물의 양에 따라 조절되며 반응시간이 길어질수록 발생하는 철 산화물의 양은 증가하였다. 발생한 생성물은 여과 후 40℃에서 24시간 이상 진공건조시켰다.

[0049] **<실험예 1>**

[0050] 상기 실시예 1에서 얻은 흑연 소재를 분석하기 위해, 신규 셀과 열화과정을 거친 셀로부터 얻은 흑연을 대상으로 주사전자현미경 촬영, X선 회절(XRD) 분석 및 라만 분광 분석을 수행하였고, 그 결과는 도 1 및 도 2에 나타

냈다.

[0051] 도 1 및 도 2의 SG은 신규 배터리 셀로부터 얻은 흑연이고, SG 60은 열화가 진행된 배터리 셀로부터 얻은 흑연으로, 각각 실시예 1과 같이 정제를 거친 것이다. 도 1을 살펴보면, 열화가 진행됨에 따라 흑연 표면에 균열이 발생한 것을 확인하였고, 균열이 발생하면서 미세한 조각들이 떨어져 나간 것을 확인하였다. 이는 충방전으로 인해 흑연 소재가 손상을 입었음을 의미한다.

[0052] 도 2의 (A)를 살펴보면, XRD 분석 결과 배터리 충·방전을 거침에 따라 소재의 반치전폭(FWHM)이 넓어지고 피크의 위치가 앞으로 이동함에 따라 흑연 소재의 격자간격이 넓어지고 입자 크기가 작아졌음을 확인하였다. 도 2의 (B)를 살펴보면, 라만 분석 결과로 충·방전의 영향으로 흑연 소재의 결함이 더 커졌음을 확인하였다. 충·방전은 리튬이온이 인터칼레이션 되며 흑연 소재의 격자 사이를 드나들며 발생하는 것으로 알려져있다. 이러한 영향으로 열화가 진행됨에 따라 흑연 소재가 손상을 받음을 확인하였다.

[0054] **<실험예 2>**

[0055] 상기 실시예 2에서 흑연으로부터 그래핀 산화물을 제조하는데 있어서 발생하는 변화를 확인하기 위해, 실시예 2에서의 흑연의 반응 변화를 촬영하였고, 제조된 그래핀 산화물을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영, 열중량 분석, X선 회절(XRD) 분석, 라만 분광 분석, X선 광전자 분광(XPS)으로 분석하였고, 그 결과는 도 3 내지 도 5에 나타냈다.

[0056] 도 3을 살펴보면, 실시예 2와 같이 실험하였을 때 보이는 용액의 변화를 확인할 수 있다. 반응 조건의 변화에 따라 용액의 상태가 점진적으로 변화가 발생하며 최종적으로 밝은 노란색의 용액을 얻었다.

[0057] 도 4를 살펴보면, 상기 도 3의 과정을 거쳐 제조된 그래핀 산화물의 표면을 관찰한 것으로, SGO는 신규 배터리 셀로부터 얻은 흑연으로 제조된 그래핀 산화물이고, SGO 50은 열화가 진행된 배터리 셀로부터 얻은 흑연으로 제조된 그래핀 산화물이다. 상기 두 흑연 모두 뒷면이 비칠 정도로 굉장히 얇고, 주름진 형태의 박막임을 확인하였다.

[0058] 도 5를 살펴보면, 배터리로부터 얻은 흑연이 그래핀 산화물로 전환되었음을 확인하였다. 도 5의 (A)를 보면, 그래핀 산화물에 붙은 다양한 작용기들에 의해 다양한 분해 구간이 발새아는 것을 확인하였고, 도 5의 (B)를 보면, 그래핀 산화물로 전환되었음을 확인하였다. 도 5의 (C)를 보면, 도 2의 (B)와 비교하여 많은 결함이 생긴 것을 확인하였다. 도 5의 (D) 및 (E)를 보면, 열화 정도에 무관하게 C 1s 에 관한 결합이 거의 일치하는 것을 확인하였다.

[0059] 이를 종합해보면, 배터리의 열화의 정도에 관계없이 거의 동일한 물성을 지님을 확인하였고, 동일한 배터리의 경우 잔여용량에 관계없이 모두 적용 가능한 기술임을 확인하였다.

[0061] **<실험예 3>**

[0062] 상기 실시예 3에서 전류 인가 조건에 따른 복합체의 물성을 확인하기 위해, 열화된 배터리에서 제조한 그래핀 산화물(SGO 60) 소재를 각각 50분, 70분, 90분간 전류를 인가한 샘플을 대상으로, X선 회절(XRD) 분석, 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 분석, X선 광전자 분광(XPS) 분석 및 열중량 분석을 수행하였고, 그 결과는 도 6 내지 도 9 및 표 1에 나타냈다.

표 1

[0063]

	A(C-O)/A(C-C)	A(C(epoxy/alkoxy)) /A(C-C)	A(C=O)/A(C-C)	A(O-C=O)/A(C-C)
6050	0.38	0.24	0.03	0.25
6070	0.34	0.2	0.03	0.18
6090	0.33	0.18	0.03	0.18

[0065] 도 6 내지 도 9에서 6050 ,6070 및 6090은 각각 SGO 60을 이용하여 50분, 70분, 90분 동안 전류를 인가한 샘플

이다. 도 6을 살펴보면, 실시예 3에서 제조된 복합체의 표면을 관찰한 것으로, 도 4의 그래핀 산화물의 경우 굉장히 얇고 주름진 그래핀 산화물 표면을 가지고 있던 반면, 도 6의 복합체의 경우 생성된 철 산화물이 표면을 덮고 있는 것을 확인하였고, 일부 수산화물 형태의 철 생성물도 존재함을 확인하였다.

[0066] 도 7을 살펴보면, 실시예 3에서 제조된 복합체는 FeCOOH와 Fe_3O_4이 복합적으로 존재하는 물질임을 확인하였고, 전류 인가 시간에 관계없이 합성되는 성분의 차이는 없는 것으로 확인되었다. 도 7의 (B)를 보면 전류 인가 시간에 따른 생성물을 FT-IR 분석한 결과로 시간이 증가됨에 따라 합성되는 Fe_3O_4의 양이 증가하는 것을 확인하였다.

[0067] 표 1은 도 8의 XPS 피크 결과를 나타낸 것으로, 도 8 및 표 1을 살펴보면, 그래핀 산화물은 환원이 되고 철 산화물은 더 산화되었음을 확인하였다. 전류 인가 시간에 따라 그래핀에 붙어있는 산소 작용기는 서서히 감소하는 것을 확인하였다. 도 8의 (D)에서 그래핀 산화물을 넣지 않고 상기 실시예 3과 동일한 과정으로 얻은 생성물과 실시예 3에서 50분간 전류를 인가하여 제조한 복합체(6050)를 비교한 결과, 실시예 3의 복합체(6050)가 더 높은 에너지 영역으로 피크가 이동하는 것이 관찰되었고, 철 산화물은 더 산화된 상태임을 확인하였다.

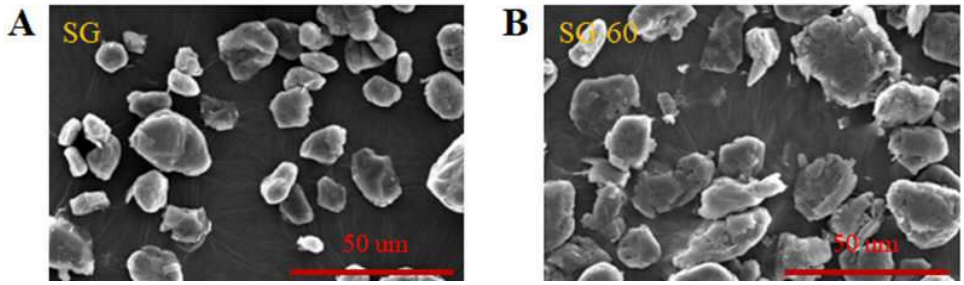
[0068] 도 9를 살펴보면, 실시예 3에서 제조된 복합체의 간접적인 구성비를 확인할 수 있다. 구체적으로, 전류 인가 시간이 길어짐에 따라 철 산화물의 양이 증가하고, 이에 따라 철 산화물의 비율이 높아지는 모습을 관찰할 수 있었다. 따라서, 적절한 전류 인가 시간을 통해 철 산화물의 양을 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0070] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

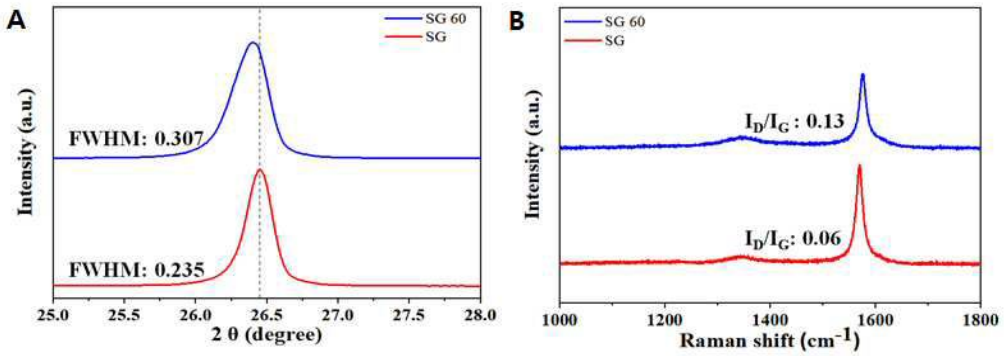
[0071] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

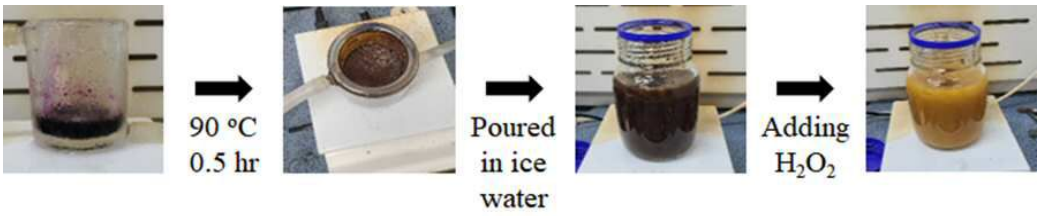
도면1



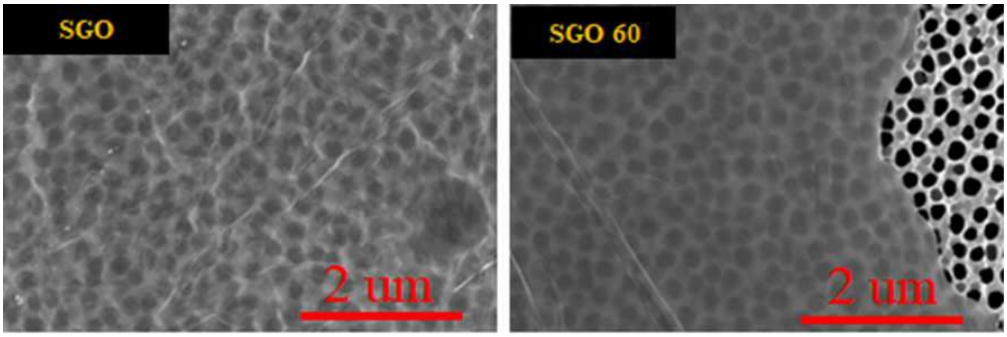
도면2



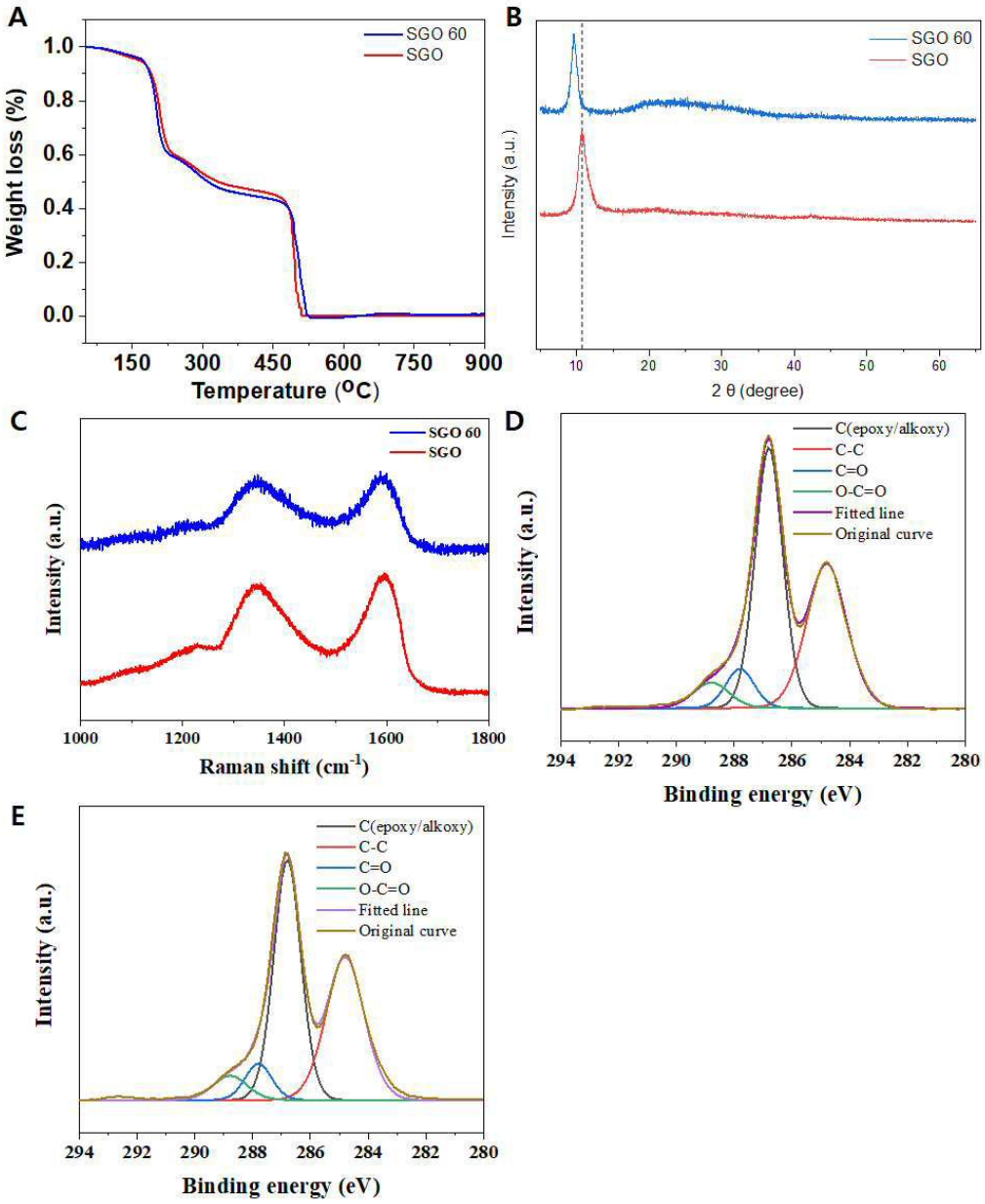
도면3



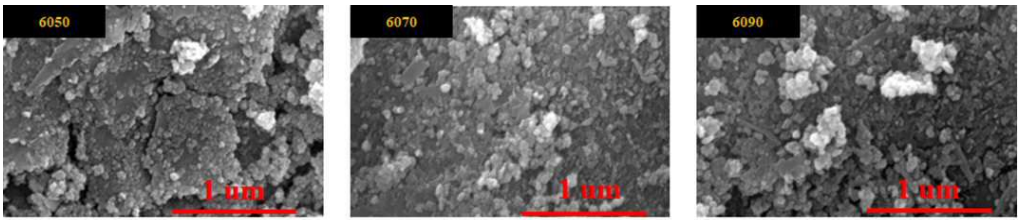
도면4



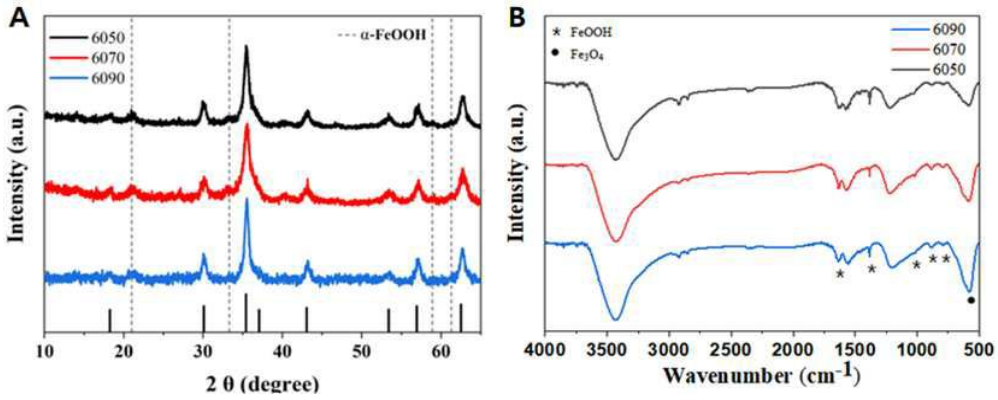
도면5


A
SGO 60
SGO
Weight loss (%)
Temperature (°C)
B
SGO 60
SGO
Intensity (a.u.)
2 θ (degree)
C
SGO 60
SGO
Intensity (a.u.)
Raman shift (cm-1)
D
C(epoxy/alkoxy)
C-C
C=O
O-C=O
Fitted line
Original curve
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
E
C(epoxy/alkoxy)
C-C
C=O
O-C=O
Fitted line
Original curve
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

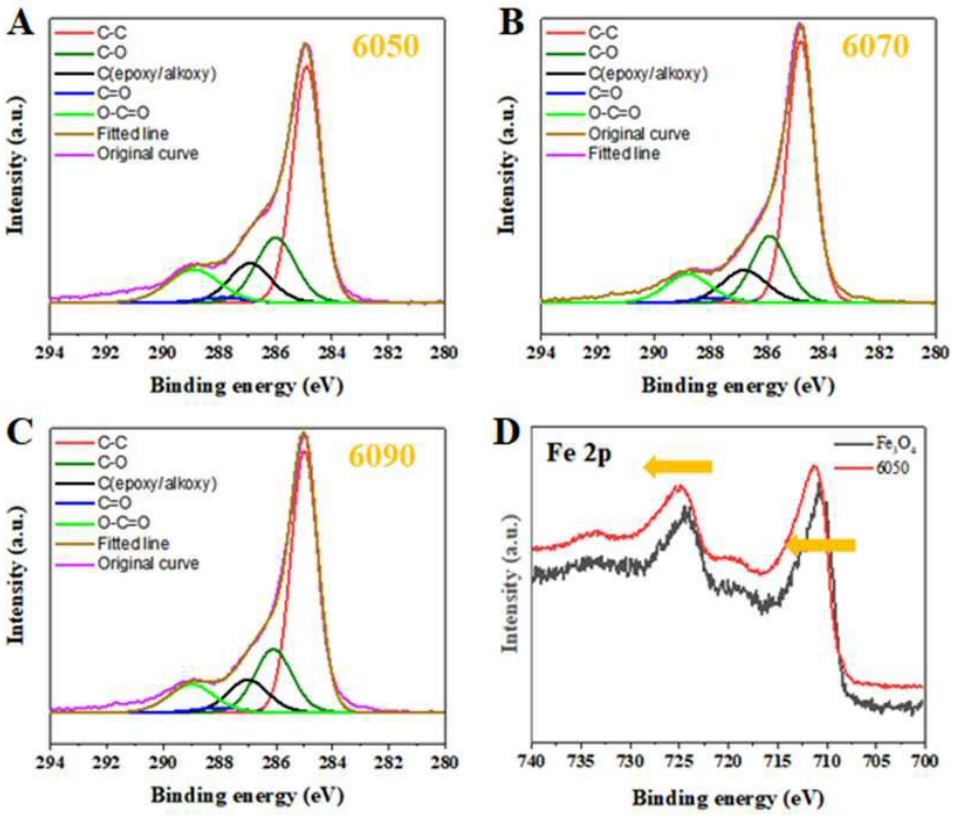
도면6


6050
1 um
6070
1 um
6090
1 um

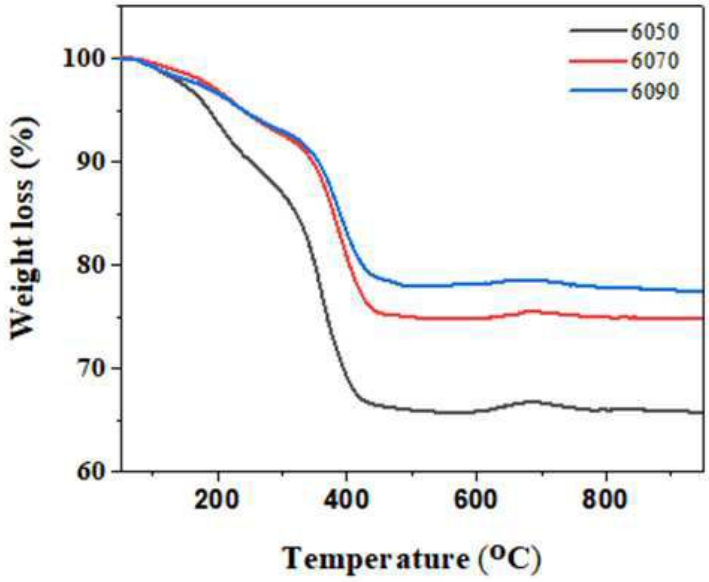
도면7


A
6050
6070
6090
α-FeOOH
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60
2 θ (degree)
B
* FeOOH
● Fe3O4
6090
6070
6050
Intensity (a.u.)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)

도면8


A
C-C
C-O
C(epoxy/alkoxy)
C=O
O-C=O
Fitted line
Original curve
6050
Intensity (a.u.)
294 292 290 288 286 284 282 280
Binding energy (eV)
B
C-C
C-O
C(epoxy/alkoxy)
C=O
O-C=O
Original curve
Fitted line
6070
Intensity (a.u.)
294 292 290 288 286 284 282 280
Binding energy (eV)
C
C-C
C-O
C(epoxy/alkoxy)
C=O
O-C=O
Fitted line
Original curve
6090
Intensity (a.u.)
294 292 290 288 286 284 282 280
Binding energy (eV)
D
Fe 2p
Fe3O4
6050
Intensity (a.u.)
740 735 730 725 720 715 710 705 700
Binding energy (eV)

도면9


6050
6070
6090
100
90
80
70
60
Weight loss (%)
200
400
600
800
Temperature (°C)