



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월08일
(11) 등록번호 10-1636994
(24) 등록일자 2016년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0192136

(22) 출원일자 2014년12월29일

심사청구일자 2014년12월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140083190 A*

KR1020130114508 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이경엽

경기도 성남시 분당구 정자로 56 110동902호(정자동, 상록마을라이프1단지아파트)

뷔백 단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 우정원 지하1층 기계공학과 임시연구소 내 나노복합재료연구실 (서천동)

김대성

서울특별시 광진구 자양로42길 18 현진빌라 201호

(74) 대리인

이중우

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 리튬이 도핑된 그래핀 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이 도핑된 그래핀 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 전구체로 하고, 환원 가스로 상기 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 환원시키면서 열화학증착(thermal chemical vapor deposition, CVD)함으로써 리튬이 도핑된 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3

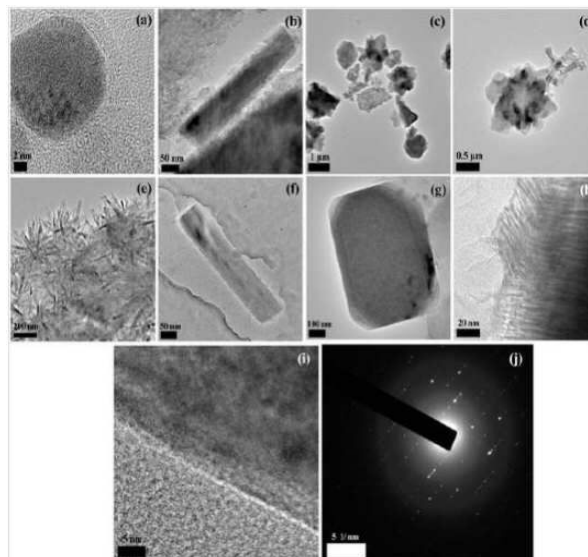


Figure.3

본 발명에 따르면 리튬이 그래핀 층 사이에 도핑된 복합소재를 직접적이며 효율적으로 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 본 발명의 리튬 도핑 그래핀 복합소재는 표면적 특성과 전기적 특성이 우수할 뿐만 아니라 열적으로도 안정적이어서 리튬이온배터리의 양극물질로 사용될 경우 배터리의 수명, 성능 및 재활용성을 개선할 수 있을 것이다. 또한 그래핀 층 사이에 인터칼레이트된 리튬으로 인해 그래핀 층 사이의 공간구조가 안정적으로 유지될 수 있고, 이에 따라 다른 종류의 원자를 인터칼런트로 쉽게 도입할 수 있을 것이라 생각되며, 이렇게 인터칼레이트된 그래핀 소재는 보다 다양한 분야에 적용될 수 있을 것이라 기대된다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20141639
부처명	한국산업기술진흥원
연구관리전문기관	산업기술평가원
연구사업명	광역경제권거점기관지원사업
연구과제명	석유잔사유를 이용한 음극재 코팅용 핏치 및 응용기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	GS칼텍스
연구기간	2014.07.01 ~ 2015.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 전구체로 하고, 환원 가스로 상기 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 환원시키면서 열화학증착(thermal chemical vapor deposition, CVD)하는 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소 소스 가스는 단위 분자당 함유하는 탄소원자가 하나인 분자를 탄소 소스로 포함하는 가스인 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 탄소 소스 가스는 메탄 가스인 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 환원 가스는 수소 가스인 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 열화학증착은 비활성 가스 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 비활성 가스는 아르곤 가스인 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 열화학증착은 500 내지 800℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 열화학증착은 20 내지 60분간 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

리튬 아세테이트를 증착챔버에 장입하는 단계;

증착챔버 내에 아르곤 가스를 유입하면서 증착챔버 내의 온도를 상승시키는 단계;

증착챔버 내의 온도가 150℃ 이하일 때 수소 가스를 유입하면서 증착챔버 내의 온도를 500 내지 800℃로 상승시키는 단계;

증착챔버 내의 온도를 500 내지 800℃로 유지하면서 메탄 가스를 유입하여 리튬 아세테이트와 20 내지 60분간 반응시키는 단계; 및

상기 수소 가스 및 메탄 가스의 유입을 차단하고 증착챔버 내의 온도를 식히는 단계;를 포함하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 아르곤 가스는 150 내지 250 sccm의 유량으로 유입하고,

상기 수소 가스는 30 내지 50 sccm의 유량으로 유입하며,

상기 메탄 가스는 65 내지 85 sccm의 유량으로 유입하는 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬이 도핑된 그래핀 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 전구체로 하고, 환원 가스로 상기 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 환원시키면서 열화학증착(thermal chemical vapor deposition, CVD)함으로써 리튬이 도핑된 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

그래핀은 육각형 격자 대칭 구조에서 원자의 sp² 배열을 갖는 탄소의 동소체로 평면에 평행하게 배열되는 2차원의 단층 시트를 형성한다. 이 층 구조는 비표면적이 큰 특성을 포함하여 독특한 화학적 물리적 특성을 나타낸다. 이러한 독특한 특성에 따라 그래핀-베이스의 나노구조는 그래핀의 대량생산(합성 방법), 특화, 분석, 특성 및 광범위한 적용성에서 전 세계적으로 관심을 불러일으키고 있다. 그래핀이 발견된 이후, 전통적인 Hummers 방법에서부터 박리방법까지 몇 가지 합성 방법이 사용되어 왔다. 이러한 방법들에는 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD), 열분해 및 용매열 방법, 전기분해합성법, 및 박리법이 있다. 현재 그래핀에 관한 많은 연구가 대체에너지 소스 및 형태에 초점을 맞추고 있고, 이와 관련하여 그래핀은 우수한 전기화학적 특성, 비용, 안정성 및 양호한 성질로 인해 리튬이온 배터리에서 전극재료로 사용될 가능성이 있다. 알칼리 금속을 사용한 나노탄소의 인터칼레이션이 시도된 바 있고, 이를 통해 알칼리 금속이 그래파이트에 인터칼레이션되는 것으로 나타났다. 연구를 통해 만약 리튬이온이 그래핀 시트의 양면에 결합하게 되면 그래핀 단층이 이론적으로 744mAh/g의 리튬-저장 능력을 갖을 수 있는 것으로 생각되었다. 그래핀을 다양한 나노금속 또는 금속 산화물로 도핑하려는 시도가 있었고, 그래핀 시트에 삽입된 나노금속은 도핑된 나노시트가 응집하거나 적층되는 것을 방지할 수 있는 것으로 나타났다. 이것은 또한 전기화학적 성능과 함께 고표면적을 유지하는데도 도움이 된다. 인터칼레이션과 도핑 물질의 타입을 기초로 이들 복합소재 구조는 슈퍼커패시터와 리튬이온 배터리(LiB)에 적용할 수 있는 가능성을 나타낸다.

[0003]

이에, 본 발명자들은 리튬이 도핑된 그래핀 복합소재를 제조하고자 하였으며, 보다 간편하고 쉬운 방법을 사용하여 우수한 품질의 복합소재를 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다. 이의 결과, 열화학증착 반응에서 리튬아세테이트와 메탄가스를 환원하는 방법을 사용하면 직접적이고 매우 쉽게 리튬이 도핑된 그래핀 복합소재를 제조할 수 있으며, 열적안정성 등 제조된 복합소재의 특성도 우수하다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) Wang B, Wang Y, Park JS, Ahn HJ, Wang G. In situ synthesis of Co₃O₄/graphene nanocomposite material for lithium-ion batteries and supercapacitors with high capacity and supercapacitance. J Alloys Compd 2011; 509:7778-7783.
- (비특허문헌 0002) Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, Geim AK. Two-dimensional atomic crystals. Proc Natl Acad Sci USA 2005; 102:10451-10453.
- (비특허문헌 0003) Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. Nat Mater 2007;6:183-191.
- (비특허문헌 0004) Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science 2004; 306:666-669.
- (비특허문헌 0005) Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. J Am Chem Soc 1958; 80: 1339.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 따라서 본 발명의 주된 목적은 리튬이 도핑된 그래핀 소재를 직접적이고 쉽게 제조하는 방법을 제공하는데 있다.
- [0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조한 우수한 특성의 리튬 도핑 그래핀 소재를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 전구체로 하고, 환원 가스로 상기 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 환원시키면서 열화학증착(thermal chemical vapor deposition, CVD)하는 것을 특징으로 하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법을 제공한다.
- [0008] 본 발명에서 리튬 아세테이트는 전구체이자 인터칼레이터의 역할을 한다. 리튬 아세테이트는 전하 전이 특성, 빠른 반응성 및 비-부식 특성을 나타내기 때문에 본 발명의 리튬 이온 전구체로써 적합하다.
- [0009] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 탄소 소스 가스는 단위 분자당 함유하는 탄소원자가 하나인 분자를 탄소 소스로 포함하는 가스인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 메탄 가스인 것이 좋다. 분자당 탄소수가 많은 탄소 소스 가스를 사용할 경우에는 그래핀이 아닌 다른 구조의 탄소물질이 생성될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 환원 가스는 수소 가스인 것이 바람직하다. 수소 가스는 리튬 아세테이트와 탄소 소스 가스를 효과적으로 환원시킬 수 있으며, 산소 등의 원자가 포함되어 있지 않아 불순물의 생성을 최소화할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 열화학증착은 비활성 가스 분위기에서 이루어지는 것이 바람직하며, 비활성 가스로 아르곤 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 비활성 분위기를 조성함으로써 리튬 이온과 탄소(그래핀)의 반응 이외에 부수적인 반응을 차단하여 불순물의 생성을 억제할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 열화학증착의 온도조건은 500 내지 800℃가 바람직하다. 상기 범위보다 낮은 온도에서는 열화학증착효율이 현저히 낮아지며, 상기 범위를 초과하는 온도를 사용하더라도 효율의 상승 정도가 미미하기 때문에 과도한 에너지 소비가 될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 열화학증착은 20 내지 60분간 이루어지는 것이 바람직하다. 너무 짧은 반응시간에 따르면 그래핀의 생성이 충분히 이루어지지 못하고 더 긴 시간 반응하더라도 리튬 도핑 그래핀의 생성 효율이 크게 좋아지지 않는다.

- [0014] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 리튬 아세테이트를 증착챔버에 장입하는 단계; 증착챔버 내에 아르곤 가스를 유입하면서 증착챔버 내의 온도를 상승시키는 단계; 증착챔버 내의 온도가 150℃ 이하일 때 수소 가스를 유입하면서 증착챔버 내의 온도를 500 내지 800℃로 상승시키는 단계; 증착챔버 내의 온도를 500 내지 800℃로 유지하면서 메탄 가스를 유입하여 리튬 아세테이트와 20 내지 60분간 반응시키는 단계; 및 상기 수소 가스 및 메탄 가스의 유입을 차단하고 증착챔버 내의 온도를 식히는 단계;를 포함하는 리튬이 도핑된 그래핀 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 아르곤 가스는 150 내지 250 sccm의 유량으로 유입하고, 상기 수소 가스는 30 내지 50 sccm의 유량으로 유입하며, 상기 메탄 가스는 65 내지 85 sccm의 유량으로 유입하는 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 리튬이 도핑된 그래핀 소재를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따르면 리튬이 그래핀 층 사이에 도핑된 복합소재를 직접적이며 효율적으로 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 본 발명의 리튬 도핑 그래핀 복합소재는 표면적 특성과 전기적 특성이 우수할 뿐만 아니라 열적으로도 안정적이어서 리튬이온배터리의 양극물질로 사용될 경우 배터리의 수명, 성능 및 재활용성을 개선할 수 있을 것이다. 또한 그래핀 층 사이에 인터칼레이트된 리튬으로 인해 그래핀 층 사이의 공간구조가 안정적으로 유지될 수 있고, 이에 따라 다른 종류의 원자를 인터칼런트로 쉽게 도입할 수 있을 것이라 생각되며, 이렇게 인터칼레이트된 그래핀 소재는 보다 다양한 분야에 적용될 수 있을 것이라 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 각각 0.3g 및 1.0g의 리튬 아세테이트를 사용하여 합성한 리튬 도핑 그래핀 샘플의 X-선 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 각각 0.3g(a ~ c) 및 1.0g(d ~ f)의 리튬 아세테이트를 사용하여 합성한 리튬 도핑 그래핀 샘플의 FE-SEM 이미지를 나타낸다(Scale bar: a) 100nm; b) 200nm; c) 200nm; d) 200nm; e) 100nm; f) 200nm).
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 각각 0.3g(a ~ d) 및 1.0g(e ~ h)의 리튬 아세테이트를 사용하여 합성한 리튬 도핑 그래핀 샘플의 FE-TEM 이미지와 SAD 패턴(j)을 나타낸다(Scale bar: a) 2nm; b) 50nm; c) 1 μ m; d) 0.5 μ m; e) 200nm; f) 50nm; g) 100nm; h) 20nm; i) 5nm).
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 0.3g의 리튬 아세테이트를 사용하여 합성한 리튬 도핑 그래핀 샘플의 열중량 분석 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 1.0g의 리튬 아세테이트를 사용하여 합성한 리튬 도핑 그래핀 샘플의 고해상도 라만 분광 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 1.0g의 리튬 아세테이트를 사용하여 합성한 리튬 도핑 그래핀 샘플의 X-선 광전자 분광 분석 결과이다. (a) 전체 요소의 프로파일 스캔, (b) Li-1s 코어 레벨 분석, (c) C-1s 코어 레벨 분석, (d) O-1s 코어 레벨 분석.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 도핑 그래핀 제조방법을 도식화하여 나타낸 블록도이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 도핑 그래핀 제조방법에서 열화학증착하는 과정을 도식화하여 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0020] < 실시예 > 리튬 도핑 그래핀 제조 및 특성 분석

[0021] 1. 시약 및 장치

[0022] 리튬 아세테이트 2수화물(lithium acetate dihydrate)(99.99%)은 Sigma Aldrich(대한민국)에서 구입하였다. 반응가스로 사용한 hydrogen(99.999%), argon(99.999%) 및 methane(99.95%)은 Union Gas Korea에서 구입하였다. 0.025mm 두께의 코팅되지 않은 99.8% 순도의 구리 포일(copper foil)은 Alfa Aesar(대한민국)에서 구입하였다. WaferNet Inc.(USA)의 혼합형 공구용 Si 웨이퍼(wafer)(100)는 0 ~ 100 ohm-cm 저항성을 갖으며 750 ~ 800mm 두께로 XPS 분석에 사용하였다. Scientific Engineers(대한민국)의 자동 열화학증착 장치를 리튬 도핑 그래핀 복합소재를 합성하는데 사용하였다.

[0023] 2. 제조 및 실험 방법

[0024] 리튬 아세테이트 2수화물(0.3g 또는 1.0g)(0.3g 미만인 경우 수율이 현저히 낮아지고, 1.0g 초과인 경우 그래핀의 형태가 아닌 튜브 등의 다른 형태로 제조될 수 있음)을 정량하고 즉시 1mm 두께의 구리 포일로 만든 4cm×4cm 크기의 박스에 보관하였다. 에탄올과 아세톤으로 세척한 수정관(열화학증착 장치)(지름 50mm, 길이 1m)으로 옮기고 밀봉하였다. 리튬 아세테이트가 담긴 포일이 반응로의 중앙에 위치하도록 유지하면서 챔버에서 천천히 공기를 제거하였다. 아르곤(200sccm), 수소(40sccm) 및 메탄(75sccm) 가스의 흐름율을 세팅하고, 대기상태에서 실험을 개시하였다. 실험 챔버의 온도는 분당 10℃씩 높아지도록 하여 500℃로 세팅하였다. 비활성 분위기를 유지하기 위해 실험이 끝날 때까지 아르곤 가스를 계속해서 일정한 속도로 유입하였다. 온도가 150℃에 도달하였을 때, 수소(40sccm)를 챔버 내에 유입하였다. 이는 아세테이트의 환원을 가능하게 하고 전구체가 탈수화하는 것을 돕는다. 최종 온도(500℃)에 도달하였을 때, 메탄(75sccm)을 챔버 내에 유입하고, 30분간 반응을 유지하였다. 반응시간이 완료된 이후, 수소와 메탄만을 정지시켰다. 이후 챔버를 아르곤이 존재하는 상태에서 상온까지 냉각시키고, 샘플을 포일에서 끊어모아 정량하여 분석에 사용하였다(도 7 및 8 참조).

[0025] 분석용 장비 : X-ray diffraction(XRD, D8 Discover with GADDS-Bruker), field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, LEO SUPRA 55, GENESIS 2000(Carl Zeiss, equipped with EDAX)), field emission transmission electron microscopy(FE-TEM, JEM-2100F-JEOL equipped with Oxford INCA EDS), thermogravimetric analysis(TGA Q5000 IR/SDT Q600-TA), high resolution Raman spectroscopy(RENISHAW In-via Raman) 및 X-ray photo electron microscopy(XPS, K-Alpha-Thermo Electron)

[0026] 3. 결과

[0027] 3.1. X-선 회절(X-ray diffraction, XRD)

[0028] 도 1은 0.3g 및 1.0g의 리튬 아세테이트를 전구체로 사용하여 얻은 리튬 도핑 샘플의 X-선 diffractogram을 나타낸다. 샘플 1(0.3g)과 샘플 2(1.0g)는 21.3°의 2-세타(theta) 앵글에서 리튬 카바이트(LiC) 상(phase)(JCPDF # 14-0649)의 특성(021)을 나타내며, 31.7°와 31.8°에 각각 그래핀의 (111) 및 (002)면(JCPDF # 89-8488 및 89-8491), 그리고 30.6°의 2-세타 앵글에서 리튬 옥사이드의 (111)면(JCPDF # 73-1640)의 특성을 나타냈다. 두 샘플에서 2 세타 앵글에 LiC 상이 존재하는 것은 리튬이 그래핀 층 사이로 잘 삽입되었다는 것을 의미한다. XRD 결과는 또한 FE-SEM과 TEM 분석과 일치하였다. Udod 등(1992)은 인터칼레이션이 이루어지는 과정에서 화학적 반응을 조건적으로 다음의 두 가지 작용으로 분류하였다. (i) 그라파이트(graphite)의 평면 사이 영역에 발생하는 원자의 진정된 인터칼레이션, (ii) 합금 복합소재(본 실험의 경우 LiC 또는 LiOx)에 의해 결정-간 영역이 채워지는 것. 이러한 모델에서 후자의 작용은 전자에 비해 늦게 이루어진다. 첫 번째 단계는 "quasi-gas phase step"으로 설명되는 비평형 반응을 야기한다(즉, 단분자만이 결정 사이 영역을 차지하는 곳에서). 이 단계에서 도핑된 그래핀 또는 알칼리 금속이 인터칼레이트된 그라파이트 화합물(graphite intercalated compound, GIC)이 생성된다. 일단 결정간 영역이 채워지면, 그 다음으로 결정간 영역에 형성된 복합소재 합금과 GIC 합금사이에 화학적 균형이 이루어진다. 주목할 것은 어떤 물질 내에 인터칼레이션이 되기 위해서는, 화학적 친화성이 매우 중요하다는 것이다. Scherer의 공식을 사용하여 (021), (111) 및 (002) 피크의 미결정 크기를 계산하였다. 이의 결과는 SEM 및 TEM 결과와 정확하게 일치하는 것으로 나타났다. (021)면의 LiC의 결정 크기는 약 19 ~ 20nm인 반면, (111) 및 (002) 그래핀의 결정 크기는 약 29 ~ 30nm이고,

(111) 리튬 산화물은 약 28 ~ 30nm인 것으로 나타났다.

[0029] 3.2. 전계 방사 주사 전자 현미경법(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

[0030] 샘플(1 및 2)의 형태적 위상적 연구를 수행하기 위해 FE-SEM(LEO SUPRA 55, GENESIS 2000, Carl Zeiss, equipped with EDAX)을 사용하였다. FE-SEM 결과(도 2)로 몇 개의 그래핀 시트가 다양한 형태로 적층되어 샘플이 생성되는 것으로 나타났다. 평면형, 판형, 작은 판형, 섬유형 및 솜털 박편 등의 다른 형태의 시트를 관찰할 수 있다. 이러한 구조들은 매우 긴 형태를 나타내고, 각 시트의 직경은 약 5 ~ 10nm인 것으로 판단된다.

[0031] 샘플에서 관찰된 것과 같이 이러한 층 구조가 존재함에 따라 다른 종류의 원자가 인터칼란트로 도입될 수 있고, 이렇게 생산된 인터칼레트된 그래파이트는 다양한 분야에 적용될 수 있을 것으로 보인다.

[0032] 3.3. 전계 방사 투과 전자 현미경법(Field Emission Transmission Electron Microscopy, FE-TEM)

[0033] 샘플(1 및 2)의 형태를 면밀히 분석하기 위해 FE-TEM(Oxford INCA EDS가 장착된 JEM 2100 F- JEOL)을 사용하였다. FE-TEM 사진(도 3)을 통해 샘플이 리튬 산화물이나 카바이드로 예상되는 비틀린 격자구조와 함께 소수의 둥근 나노입자를 함유하는 것으로 나타났다. 격자구조는 또한 평면들 사이의 공간에 소수의 어두운 조각형태가 붙어있는 것으로 나타났다. 판형의 그래핀 시트 일부는 모서리가 특이하게 변형되어 인터칼란트에 붙어있는 것으로 나타났다. 두 샘플 모두에는 금속 팁의 판형 그래핀이 성장된 솜털구조도 존재하는 것으로 나타났으며, 이는 리튬(산화물 또는 카바이드) 입자에 붙어 끝단이 성장하였다는 가능성을 나타낸다. 소수의 명확한 나노 간상 구조 또한 관찰되었다; 우리는 이것이 리튬 카바이드일 것이라 생각한다. SAD 패턴은 격자내부에 금속 결정이 삽입되어 있다는 것을 나타낸다. TEM 장치에서 고해상도(~5nm)로 시트를 관찰한 결과, 그래핀 시트가 손상된 것으로 나타났다.

[0034] 3.4. 열중량분석(Thermo Gravimetric Analysis, TGA)

[0035] TGA Q5000 IR / SDT Q600- TA 시스템을 사용하여 공기가 존재(50ml/min)하는 상태에서 10°C/min으로 승온시키면서 30 ~ 600°C 범위에서 샘플 1의 열중량분석을 수행하였다. 600°C로 30분간 유지하였다. TGA-DSC 그래프(도 4)는 샘플이 300°C까지 60%의 잔여물이 남아있을 정도(그래핀 산화에 따라 손실되는 중량은 40%로 계산됨)로 안정하다는 것을 나타낸다. 시작부분에서 살짝 낮아지는 것은 그래핀 층 표면에 약하게 결합하고 있던 수분이나 산소원자가 제거되어 나타나는 것이다. 340 ~ 420°C 부분의 높은 DSC 발열 피크는 맨 위층의 산화에 따른 중량 손실로 나타나는 것이다. TEM 및 SEM 이미지는 그래핀 시트가 다양한 정도로 적층된 것을 보여준다. 개시점에서 중량감소는 아마도 표면 산소가 제거되었거나 또는 상층 표면이 산화되었기 때문인 것으로 생각된다.

[0036] 3.5. 고해상도 라만 분광법(High Resolution Raman spectroscopy, HR-Raman)

[0037] 50mW power로 작동하는 514nm 아르곤 레이저가 장착된 Renishaw(In-via Raman) spectrophotometer를 사용하여 샘플 2의 HR-라만 스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼은 10초의 노출시간과 10%의 레이저파워로 100 ~ 3200cm⁻¹ 범위를 스캐닝하여 얻었다. 스펙트럼은 1350 및 1592cm⁻¹에서 각각 D 및 G 밴드가 존재한다는 것을 보여준다. ID/IG 비율을 0.88 정도가 되도록 계산하였는데, 이는 결정 정도가 일반적임을 나타내지만, D 밴드의 증거로써 부족함도 있다. 스펙트럼은 또한 D 밴드가 G 밴드에 비하면 시그널이 넓고 약하다는 것을 나타낸다. 이러한 변화는 아마도 도핑된 형태에 리튬이 존재하기 때문일 것이다. 이와 유사한 결과가 이전에 Lemos et al.(2005), M. V. Rao et al.(2010), 및 Zhenning Gu et al.(2005)에 의하여 보고된 바 있다. 이들은 또한 리튬의 삽입이 그래핀 평면에 무질서한 격자구조가 존재한다는 것으로 알 수 있다고 보고하였으며, 이는 본 실시예의 샘플 HRTEM 이미지에서도 발견할 수 있다. Zhenning Gu et al.(2005)은 또한 그래핀 층에 리튬을 인터칼레이트하려고 할 때마다 D 밴드가 관찰되는 위치에 전자전이로 인한 일그러짐이 나타나는 유사한 현상을 보고하였다. 이들은 또한 Li와 C(그래핀) 사이의 전자전이가 이온적인 것이 아니지만, Li-C 시스템이 형성된 결과로 나타나는 단일화(이온적-공유적)-타입의 결합과 같이 나타난다고 주장하였다. 이러한 시스템에서 전자는 불완전한 전하전이를 포함하는 복잡한 공정에 따라 탄소(그래핀)와 리튬에 의해 공평하게 공유된다. 그래핀 2D(G') 밴드의 존재로 인해 강한

시그널이 $2500 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 사이에 관찰될 수 있다. 이러한 분석결과는 샘플이 소층 그래핀을 함유하며, 이로 인해 변성된 2D(G') 밴드가 나타난다는 것을 보여준다. TEM 결과 또한 소층 그래핀이 존재한다는 것을 뒷받침한다.

[0038] 3.6. X-선 광전자 분광법(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

[0039] Al K α X-ray radiation(1486.6eV)과 micro-focused monochromator가 장착된 K-Alpha System(Thermo electron)을 사용하여 샘플 2의 XPS 측정을 수행하였다. Ar-ion 방출을 사용하여 elemental depth profile을 수행하였다. 도 6에서와 같이 Li-1s, C-1s 및 O-1s 피크 개개의 핵심 스펙트럼과 함께 도핑된 샘플의 핵심 스펙트럼이 나타났다. 이 스펙트럼을 얻기 위해, 샘플 0.1g을 10mL 에탄올에서 30분간 소니케이션하였다. 1cm $\times$ 1cm Si 웨이퍼(100)를 자르고 에탄올에서 15분간 소니케이션하는 과정을 두 번 반복한 다음 깨끗한 Si-표면을 얻기 위해 공기건조하였다. 새로운 2mL 파스퇴르 파이펫을 사용하여, 소니케이션한 샘플을 깨끗한 Si-표면위에 얹고 오븐에서 110 $^{\circ}\text{C}$ 로 건조하여 용매를 제거하였다.

[0040] 도 6의 a는 고유의 결합에너지 레벨에서 Li, C 및 O의 핵심 레벨을 나타내는 샘플 분석결과를 보여준다. 도 6의 b는 55.73eV($\pm 0.3\text{eV}$) 부근의 결합에너지와 2.2eV에서의 FWHM을 포함하여 Li-1s의 프로파일을 나타낸 것이다. 55에서 55.73eV로 결합에너지가 약간 이동한 것은 샘플이 탄소 또는 산소와 상호반응하여 전하전이가 발생하였다는 것을 나타낸다. 일반적으로 55eV는 리튬금속의 존재를 나타내는 특징적인 신호인데, 결합에너지가 이동하였다는 것은 그래핀 층에 전하전이가 발생하였고, Li-C(그래핀)와 같은 다른 합금-유사 화합물이 형성되었다는 것을 나타낸다. TEM은 또한 격자구조에 공간과 틈과 함께 약간의 이탈현상이 있다는 몇 가지 예를 보여준다. 그래핀은 일반적으로 격자 층들 사이에 반데르발스 갭을 갖는다. 인터칼레이션은 아마도 일그러짐의 원인인 이러한 공간을 채울 것이다. 55.73eV의 1s 피크는 이전에 보고된 논문에서와 같이 리튬금속(55.2eV)의 것과 매우 가깝다. 리튬 원소와 관련된 0.5eV의 작은 결합에너지 차이는 그래핀 표면 상에 리튬이 인터칼런트로 존재한다는 것을 증명한다. Mordkovich(1996)는 리튬 원소와 관련된 결합에너지가 높아지는 것이 다양한 화학량론적 LiC 시스템, 즉 LiC₂(56.0 eV) > LiC₃(56.5 eV) > LiC₆(57.6 eV)이 생성되었기 때문이라는 것을 보고하였다. 결합에너지 레벨이 상승하는 유사한 경우가 인터칼레이션의 존재를 증명한 Momose et al.(1997)에 의해 보고된 바 있다; 이들은 또한 리튬이 그래핀 층 내부에서 양이온으로 존재한다고 제안하였다. Yata et al.(1994)은 도핑 시 리튬 농도와 피크 강도는 직접적으로 관련이 있고, 따라서 피크 위치가 56.4eV의 높은 에너지로 이동(55eV에서)하는 반면 도핑하지 않으면 반대 방향으로 이동한다는 것을 보고하였다. 이러한 보고된 사실과 TEM, XRD 및 라만 결과의 관계를 고려하여, 샘플의 그래핀이 리튬으로 인터칼레이트 되었고, 이에 따라 Li-C 합금 상의 시스템이 형성되었다고 판단하였다. 비록 어떻게 리튬이 그래핀에 인터칼레이트되는지는 명확하지 않지만, 언젠가는 새로운 합성 방법에 대한 연구로 단층 또는 소층 그래핀에서 발생하는 가능한 메커니즘을 밝힐 수 있을 것이다.

[0041] 도 6의 c는 284.98eV($\pm 0.5\text{eV}$)의 결합에너지 피크와 1.4eV의 FWHM을 포함하여 C-1s의 프로파일을 나타낸다. C-1s 피크는 이전 보고된 결과와 잘 일치하였다. Yata et al.(1994)에 따르면, C-1s 결합에너지가 높아진 것(284.3eV에서 284.9eV로)은 Li가 인터칼레이트되어 sp² 탄소원자와 함께 LiC 시스템이 발생하였다는 것을 의미한다. 본 실시예의 샘플에서 얻은 결합에너지값은 그래파이트에서 나타나는 284.9eV($\pm 0.5\text{eV}$) sp² C 1s 스펙트럼 결합에너지의 그것과 일치하는 것으로 나타났다. 이 값은 또한 Diaz et al.(1996)의 결과와 일치하였다. 결합에너지가 높아지는 것은 그래핀의 파이(π) 밴드가 채워짐에 따라 Fermi 레벨이 치환된 직접적인 결과값임을 증명한다. C 1s 피크의 강도와 단일선 형태는 LiC 시스템의 탄소 함량이 높아지는 것을 나타내고, 또한 카바이드 상도 발견되었다. 선 형태 분석은 C 1s 피크가 좁고 비대칭하며 그래파이트가 형성되었다는 것을 나타낸다. 샘플의 FWHM은 결정도 수치이다. 본 실시예 샘플의 FWHM은 1.4eV로 나타났는데, 이는 샘플이 자연상에서 결정형이라는 것을 의미하고, XRD 및 TEM 결과와도 일치한다.

[0042] 도 6의 d는 531.84($\pm 0.3\text{eV}$)의 결합에너지와 2.1eV의 FWHM을 포함하는 O 1s 피크의 프로파일을 나타낸다. 이 피크는 Lee et al.(2005)이 보고한 리튬 산화물의 존재와 일치한다. 낮은 강도의 리튬 산화물 값이 XRD에서 관찰되었는데, 이것은 실험과정에서 해리된 리튬 이온이 아세테이트 그룹에 존재하는 산소 이온과 반응하여 리튬 산화물이 형성되었다는 것을 의미한다. 55.73eV의 Li 1s 피크 또한 알칼리 산화물의 존재와 관련이 있다. HRTEM을 통해 확인된 모서리의 표면 변형 가능성은 아마도 리튬 산화물과 탄소 때문인 것으로 생각된다. 리튬 인터칼레이션으로 인한 적층부족 현상은 전자회절 패턴과 HRTEM에서 명확하게 나타난다. 또한 이러한 결과는 Lee et al.(2005)과 Dahm et al.(1995)이 보고한 것과 유사하다. 모서리에 LiO_x 인터칼레이션이 발생하는 것은 활성화 반응성 모서리 부위/평면의 패시베이션을 통해 전기분해 과정에서 물질의 화학적 구조적 안정성을 유지하는데

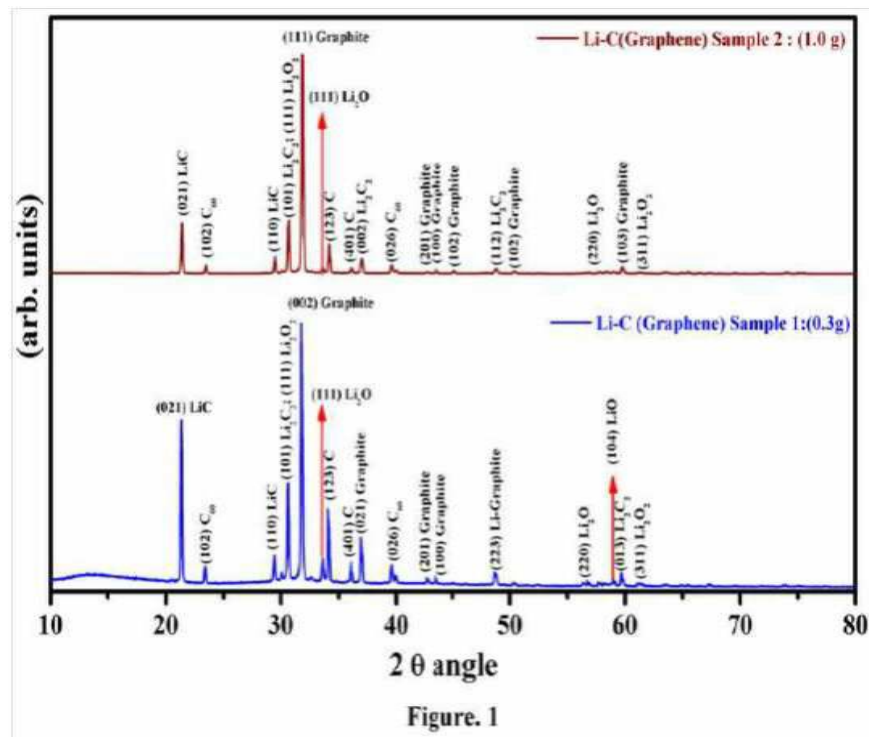
도움이 될 것이라 생각된다.

[0043]

도핑된 탄소나노물질은 다양한 분야에서 사용될 수 있다. 최근 그래핀을 양극물질로 사용하는 것이 리튬이온배터리 분야에서 전 세계적으로 관심을 유발하고 있다. 그래핀의 우수한 표면적과 전기적인 특성은 배터리 매트릭스에서 리튬 이온의 안정한 순환을 도우며, 그래핀은 활성 전극물질 및 우수한 전류 집전체로써 매우 유용하다. 인터칼란트로 존재하는 리튬이온은 다른 리튬이온에 관여하여 충전과정에서 시너지 효과를 나타낼 것이며, 유통기한, 성능 및 재활용성을 개선하는데 도움이 될 것이다. 이러한 특성의 관점에서, 만약 그래파이트가 알칼리 금속으로 성공적으로 인터칼레이트될 수 있고, 에너지 분야에서 이러한 물질을 사용한다면 경제성과 장치의 에너지 효율성을 제공할 수 있을 것이다. 본 발명은 그래핀을 직접적으로 인터칼레이트하기 위한 방법을 제시하고 있다.

도면

도면1



도면2

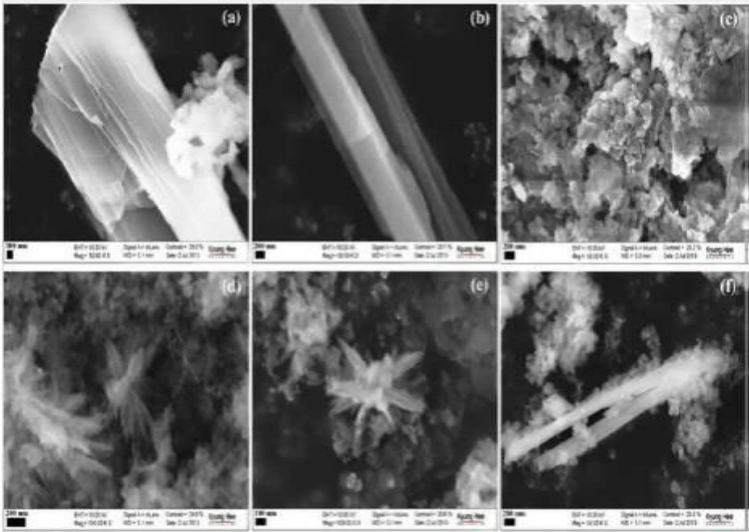


Figure.2

도면3

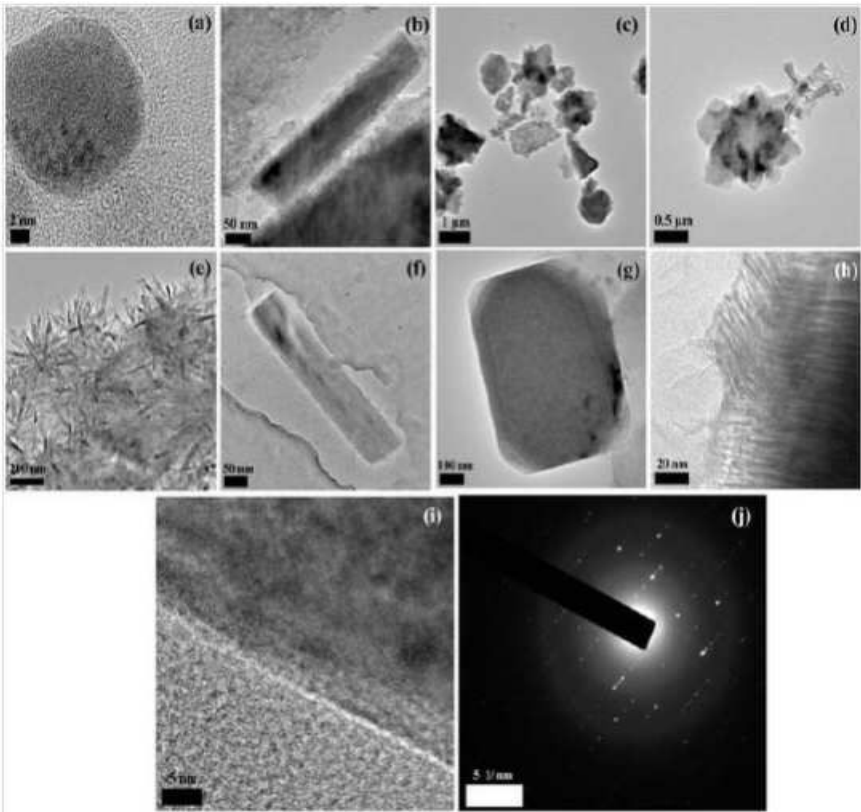
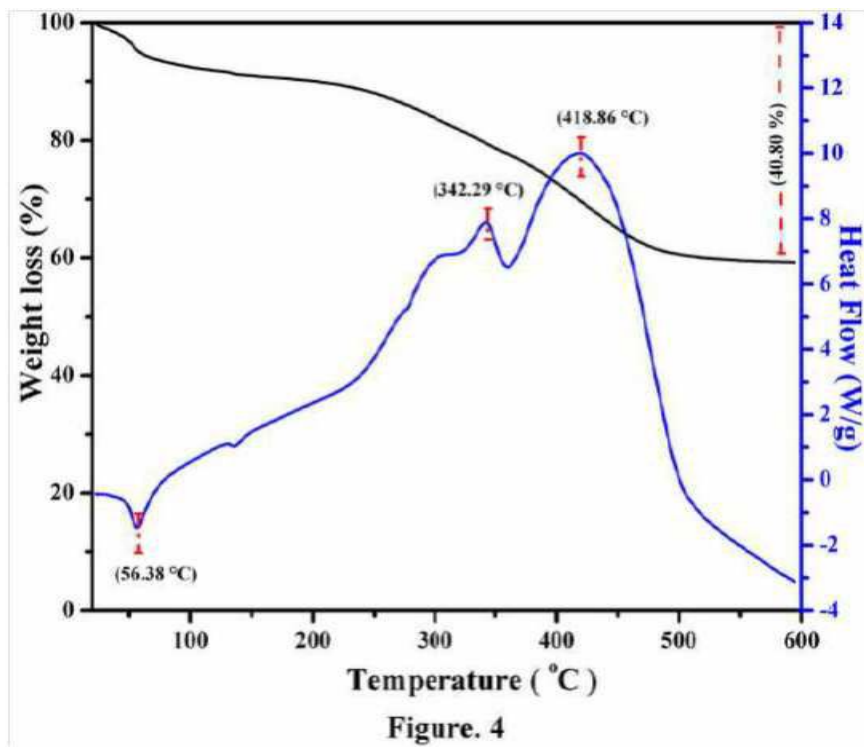
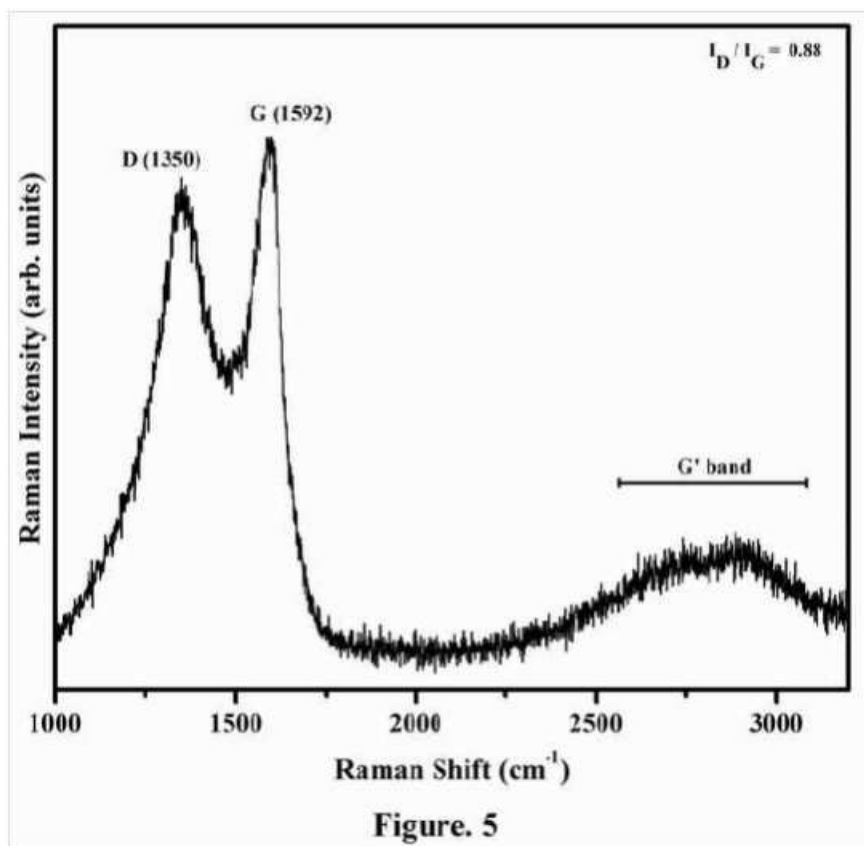


Figure.3

도면4



도면5



도면6

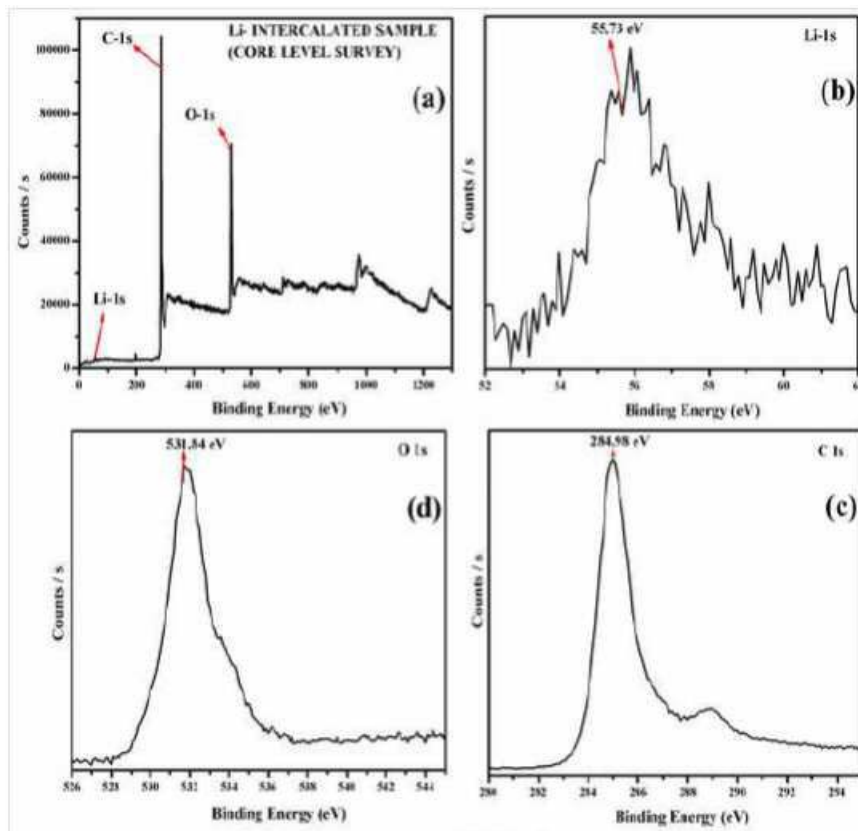
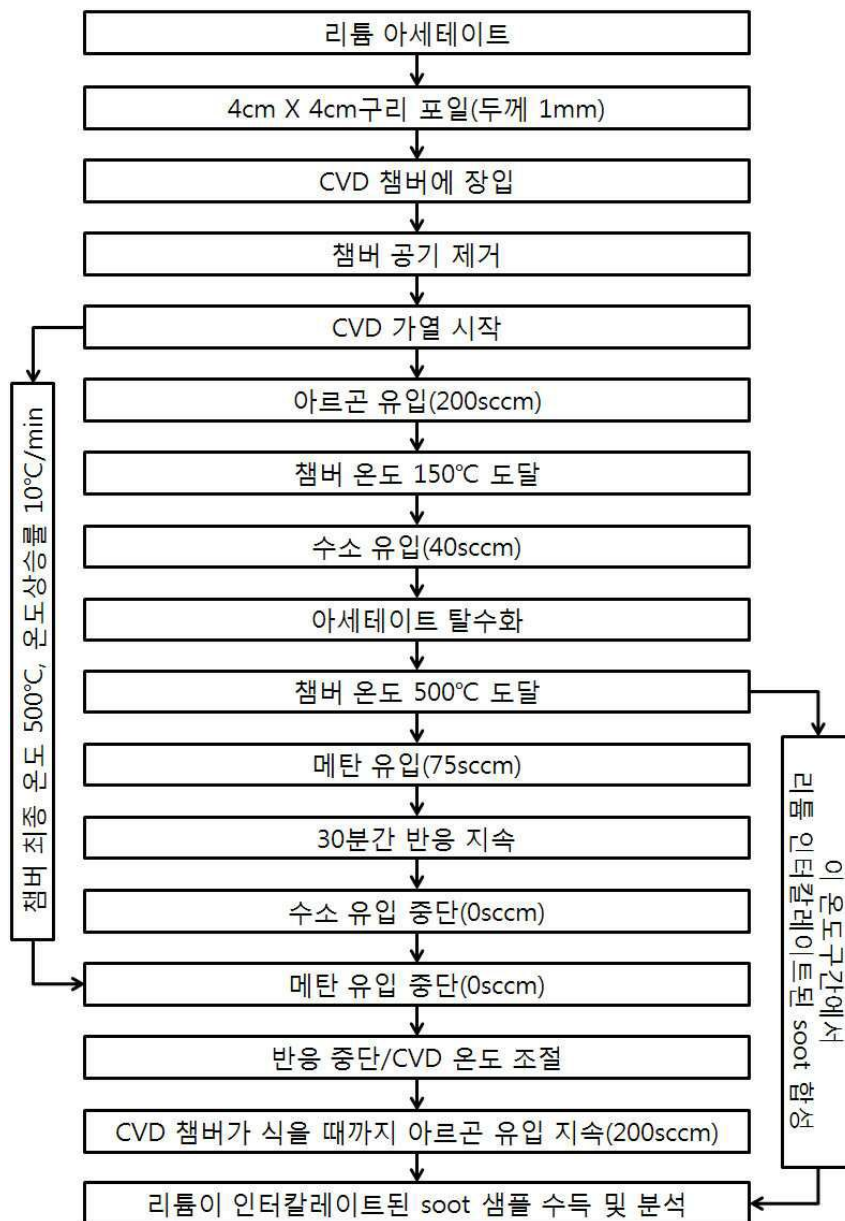


Figure. 6

도면7



도면8

