



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0056099
(43) 공개일자 2018년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01) *B01D 17/02* (2006.01)

H01G 11/32 (2013.01) *B82Y 40/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/184 (2017.08)

B01D 17/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0153894

(22) 출원일자 2016년11월18일

심사청구일자 2016년11월18일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

장지현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

곽명준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

제일특허법인

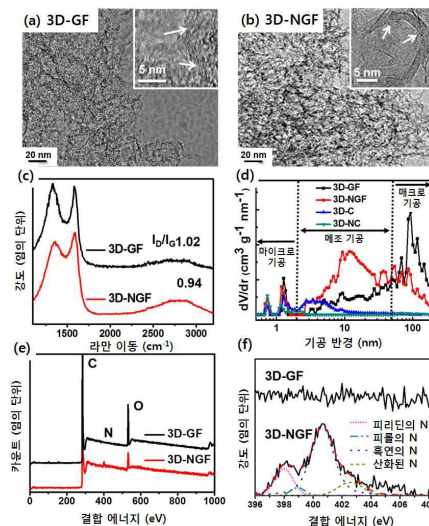
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 다용도 고성능의 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따르면, 단일 단계의 열분해에 의해 고성능의 나노다공성 그래핀 폼을 효과적으로 제조할 수 있으며, 특히 젖음성을 고려하여 선택된 고분자 전구체 및 금속 전구체를 이용하여 빠르고 간단한 용액 기반의 방식에 의해 고성능 나노다공성 그래핀 폼을 벌크 상으로 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/32 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415145586

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 3차원 그래핀/유연모재 일체형 고용량 캐패시터

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.03.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계;
- (2a) 상기 용액을 폼(foam) 제조용 형틀에 코팅하는 단계;
- (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및
- (4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계를 포함하는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 금속 전구체가 철 전구체인, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 폼 제조용 형틀이, 콜로이드 실리카(colloidal silica)의 분산 용액을 건조시켜 자가결집(self-assembly)에 의해 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성함으로써 제조되는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 나노다공성 그래핀 폼이 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 나노다공성 그래핀 폼이 3차원적으로 결집된 중공의 구상 그래핀 나노단위체들로 이루어진 나노폼(nano-foam) 구조를 갖고,
상기 중공의 구상 그래핀 나노단위체들은 겹질 표면에 미세 공극을 가지며, 상기 미세 공극에 의해 나노단위체들의 기공들 간에 서로 연결되는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 6

- (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계;
- (2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계;
- (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을

형성하는 단계;

(4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 얻는 단계; 및

(5a) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 수열 처리한 뒤 건조하는 단계를 포함하는, 오일 흡수제의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 수열 처리가,

상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 물에 가하여 분산액을 제조하는 단계; 및

상기 분산액을 120~180℃에서 가열하여 상기 그래핀 산화물의 환원과 함께 겔화시키는 단계를 포함하여 수행되는, 오일 흡수제의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 오일 흡수제가 물에 대해 130° 이상의 접촉각을 갖고, 오일에 대해 60배 이상의 흡수 효율을 가지며, 여기서 상기 흡수 효율은 오일 흡수제의 건조 중량에 대비한 흡수된 오일의 중량의 배율로 계산되는, 오일 흡수제의 제조방법.

청구항 9

(1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계;

(2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계;

(3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계;

(4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 얻는 단계;

(5a) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 수열 처리한 뒤 건조하여 다공성의 오일 흡수제를 얻는 단계; 및

(6a) 상기 오일 흡수제에 독성 용제를 흡수시키는 단계; 및

(7a) 상기 오일 흡수제를 발화하여 흡수된 독성 용제를 연소시키는 단계를 포함하는, 독성 용제의 제거방법.

청구항 10

(1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계;

(2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계;

(3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및

(4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계를 포함하는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 질소를 함유하는 고분자가 폴리비닐피롤리돈인, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 금속 전구체가 철 전구체이고;

상기 폼 제조용 형틀이, 콜로이드 실리카(colloidal silica)의 분산 용액을 건조시켜 자가결집(self-assembly)에 의해 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성함으로써 제조되는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법.

청구항 13

(1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계;

(2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계;

(3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계;

(4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 얻는 단계; 및

(5b) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 집전체 상에 코팅하는 단계를 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 14

(1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계;

(2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계;

(3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계;

(4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 얻는 단계;

(5b) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 집전체 상에 코팅하여 전극을 제조하는 단계; 및

(6b) 상기 전극을 전해질 및 분리막과 함께 조립하는 단계를 포함하는, 슈퍼캐패시터의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 슈퍼캐패시터가

1 A g⁻¹에서 250 F/g 이상의 비정전용량, 및

100,000 사이클 이후에 75% 이상의 정전용량 유지율을 갖는, 슈퍼캐패시터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 간단한 열분해에 의해 고성능의 나노다공성 그래핀 폼을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 금속 전구체 및 물성이 조절 가능한 고분자 전구체를 이용하여 젖음성(wettability)을 조절함으로써 고성능 나노다공성 그래핀 폼을 벌크 상으로 제조하는 효과적인 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3차원 나노 네트워크 구조의 다공성 카본계 재료는 에너지 저장 시스템, 태양 전지, 연료 전지 및 독성 유기 용제의 흡수제를 비롯한 다양한 분야에서의 잠재성으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 이들 다공성 카본계 재료는 다양한 치수로 가공되어 앞서 언급한 나노기술 분야에서 우수한 전기 전도도, 화학적 안정성, 높은 표면적 등의 성능을 발휘할 수 있다. 또한 다공성 카본계 재료는 다양한 기공 크기 분포와 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과 표면적을 가짐으로써 전기화학 소자 등의 다양한 분야에 유용하게 활용될 수 있다.

[0003] 이에 따라, 높은 다공성의 카본계 재료를 제조하기 위한 연구가 활발하며, 예를 들어 다공성 알루미늄과 같은 단단한 형틀을 이용하여 고분자를 직접 합성한 뒤 열분해함으로써, 높은 기공도 및 전도도의 카본계 재료를 제조하는 기술이 알려져 있다(Lu, A.-H.; Schuth, F., Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8 (3), 609-620).

[0004] 그러나 이와 같은 종래의 방식으로 제조된 카본계 재료에 생성된 기공의 크기는 일반적으로 형틀의 치수에 의해 정해진 범위로 한정되고, 이는 때때로 활성 사이트의 감소, 낮은 전해질 확산도, 및 불충분한 용제 흡수율을 초래한다. 이에 따라 복잡하고 긴 활성화 공정(예: KOH 또는 NH_3 을 이용한 공정)을 통해 표면적을 증가시키고 기공 크기를 조절하는 것이 추가적으로 필요하였다.

[0005] 그 결과 종래에는 다공성 카본에 다양한 기공 크기 분포와 적절한 화학적/물리적 특성을 부여하기 위해 복잡한 공정이 수행되어야 해서 다공성 카본계 재료를 대규모 및 저비용으로 제조하는 것이 요원하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) (비특허문헌 1) Lu, A.-H.; Schuth, F., Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids. *Comptes Rendus Chimie* 2005, 8 (3), 609-620.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 용액 기반의 방식에 의해 다양한 기공 크기 분포와 적절한 화학적/물리적 특성이 부여된 다공성 카본계 재료를 대규모 및 저비용으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 양태에 따라, (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 $700\sim 1,200^\circ\text{C}$ 에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계를 포함하는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법이 제공된다.

[0009] 본 발명의 다른 양태에 따라, (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 $700\sim 1,200^\circ\text{C}$ 에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계; 및 (5a) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 수열 처리한 뒤 건조하는 단계를 포함하는, 오일 흡수제의 제조방법이 제공된다.

[0010] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 $700\sim 1,200^\circ\text{C}$ 에서 가열함으로써 금속을 함

유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계; (5a) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 수열 처리한 뒤 건조하여 다공성의 오일 흡수제를 얻는 단계; (6a) 상기 오일 흡수제에 독성 용제를 흡수시키는 단계; 및 (7a) 상기 오일 흡수제를 발화하여 흡수된 독성 용제를 연소시키는 단계를 포함하는, 독성 용제의 제거방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, (1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계를 포함하는, 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법이 제공된다.

[0012] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, (1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 얻는 단계; 및 (5b) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 집전체 상에 코팅하는 단계를 포함하는, 전극의 제조방법이 제공된다.

[0013] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, (1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계; (5b) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 집전체 상에 코팅하여 전극을 제조하는 단계; 및 (6b) 상기 전극을 전해질 및 분리막과 함께 조립하는 단계를 포함하는, 슈퍼캐패시터의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 단일 단계의 열분해에 의해 고성능의 나노다공성 그래핀 폼을 효과적으로 제조할 수 있으며, 특히 젖음성을 고려하여 선택된 고분자 전구체 및 금속 전구체를 이용하여 빠르고 간단한 용액 기반의 방식에 의해 고성능 나노다공성 그래핀 폼을 벌크 상으로 제조할 수 있다.

[0015] 이때 상기 용액 기반의 방식은 용액 기반의 금속/고분자 전구체의 직접 열분해 이후 에칭 공정으로 이루어지며 다양한 규모로 수행될 수 있다.

[0016] 또한 상기 금속 전구체는 유기 성분들이 응집하는 것을 방지하는 단단한 프레임을 제공함과 동시에 유기 물질을 흑연질 구조로 변환하는 촉매로서 작용할 수 있다. 또한, 다양한 고분자 전구체들은 탄소원으로서 작용하여 고온 및 불활성 조건 하에서 물성이 조절된 다층 그래핀을 형성할 수 있다.

[0017] 이에 따라, 본 발명에 따른 나노다공성 그래핀 폼은 마이크로-, 메조- 및 매크로 크기의 다양한 기공들이 서로 긴밀하게 연결된 네트워크 구조를 가지며, $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가질 수 있다.

[0018] 특히, 녹말로부터 제조된 소수성의 나노다공성 그래핀 폼은 높은 접착각을 갖고, 자신 중량의 90배 이상에 달하는 독성 용제(클로로폼 등)를 흡수할 수 있으며, 재활용성도 매우 우수하다.

[0019] 또한, 폴리비닐피롤리돈으로부터 유래된 질소-도핑된 친수성의 나노다공성 그래핀 폼은 슈퍼캐패시터의 활성 물질로 사용되어 3전극계 및 대칭전지에서 높은 비정전용량을 각각 나타내고, 고에너지 밀도 및 고출력 밀도를 나타내며, 뛰어난 사이클 안정성을 나타낼 수 있다.

[0020] 이와 같이 본 발명의 방법에 따르면 높은 표면적을 갖고 젖음성이 조절된 나노다공성 그래핀 폼을 효과적으로 제조할 수 있으며, 그 결과 제조된 나노다공성 그래핀 폼을 오일 흡수제, 슈퍼캐패시터 전극 등 다양한 분야에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 도면의 간단한 설명에 기재된 약어들의 의미는 구체적인 실시예에서 정의한 바와 같다.

도 1: (a) 및 (b)는 각각 3D-GF 및 3D-NGF의 TEM 이미지, 삽입도는 수 개의 층으로 주름진 그래핀을 나타냄;

(c) 3D-GF 및 3D-NGF의 라만 스펙트럼(I_D/I_G = 각각 1.02 및 0.94); (d) 3D-C, 3D-NC, 3D-GF 및 3D-NGF의 기공 크기 분포 곡선; (e) 3D-GF 및 3D-NGF의 Suvey scan XPS 스펙트럼; (f) 3D-GF 및 3D-NGF의 N1s XPS 피크.

도 2: (a) 초경량의 3D-GF/rGO 폼이 민들레의 꽃씨 위에 올려진 사진, (b) 3D-GF/rGO 폼 상의 물 방울 사진; (c) 3D-GF/rGO 폼의 표면 상의 카놀라 오일 방울 사진; (d) 물 중에 확산된 핵산(Sudan Red 7B로 염색됨)이 3D-GF/rGO 폼에 의해 20초 만에 흡수되는 것을 나타낸 이미지; (e) 다양한 오일에 대한 rGO 및 3D-GF/rGO 폼의 흡수율 시험 그래프; (f) 3D-GF/rGO 폼의 재활용 특성을 나타낸 그래프; (g) 유기 용제(핵산)을 흡수한 3D-GF/rGO의 직화 연소 이미지.

도 3: 2원 전극계의 대칭전지 내의 3D-NGF의 전기화학적 성능을 6M KOH 수용액을 이용하여 평가한 결과 - (a) 다양한 주사율에서의 CV 곡선; (b) 다양한 전류 밀도에서의 GCD 곡선; (c) 4 A g⁻¹의 일정한 전류밀도에서 100,000 사이클 동안 3D-NGF 대칭형 슈퍼캐패시터의 사이클 안정성을 평가한 결과, 삽입도는 GCD 곡선; (d) 3D-NGF 대칭형 슈퍼캐패시터의 에너지 밀도 대 출력 밀도 그래프.

도 4. (a) 및 (c)는 높은 다공성 구조를 보여주는 3D-GF의 TEM 및 SEM 이미지, (b) 및 (d)는 3D-NGF의 TEM 및 SEM 이미지.

도 5. 3D-GF, 3D-NGF, 3D-C 및 3D-NC의 질소 흡탈착 등온 곡선.

도 6. 녹말 및 PVP로부터 제조된 다공성 카본계 재료의 SEM 이미지.

도 7. (a) 질소 가스 분위기에서 FeCl₃이 첨가되지 않은 2종의 카본 전구체의 TGA 곡선, 및 (b) FeCl₃이 첨가된 2종의 카본 전구체의 TGA 곡선.

도 8. (a) 내지 (d)는 각각 200℃, 400℃, 600℃ 및 800℃에서 열처리한 후의 녹말/FeCl₃의 SEM 이미지, (e) 내지 (h)는 각각 200℃, 400℃, 600℃ 및 800℃에서 열처리한 후의 PVP/FeCl₃의 SEM 이미지.

도 9. 1000℃에서 열분해된 PVP/FeCl₃의 TEM 이미지.

도 10. (a) 및 (b)는 각각 3D-GF 및 3D-NGF의 C1s 스펙트럼, (c) 및 (d)는 각각 3D-GF 및 3D-NGF의 O1s 스펙트럼.

도 11. (a) 및 (b)는 각각 3D-GF 및 3D-NGF의 전도도 테스트 결과.

도 12. (a) 내지 (c)는 각각 GO, 3D-GF/GO, 및 GO의 수열 환원 이후의 3D-GF/rGO의 수성 분산액의 사진.

도 13. (a) 및 (b)는 rGO 폼의 다공성 구조의 SEM 이미지, (c) 및 (d)는 3D-GF/rGO 폼의 다공성 구조의 SEM 이미지.

도 14. (a) 및 (b)는 각각 직접 연소 전/후의 3D-GF/rGO 폼의 SEM 이미지.

도 15. (a) 5~100 mV s⁻¹의 다양한 주사율에서의 3D-NGF의 CV 곡선, (b) 1~15 A g⁻¹의 다양한 전류 밀도에서 측정된 3D-NGF 전극의 GCD 곡선, (c) 3D-NGF 전극의 나이퀴스트(Nyquist) 곡선, (d) 사이클 반복 횟수에 따른 3D-NGF 전극의 사이클 안정성, 삽입도는 4 A g⁻¹ 전류 밀도에서의 GCD 곡선.

도 16. (a) 6M KOH 용액 중에서 10 mV s⁻¹의 주사율로 측정한 3D-GF 및 3D-NGF의 CV 곡선, (b) 주사율에 따른 비정전용량, (c) 1 A g⁻¹의 전류 밀도에서 3D-GF 및 3D-NGF 샘플들의 GCD 곡선, (d) 전류 밀도에 따른 3D-GF 및 3D-NGF 샘플들의 비정전용량 변화.

도 17. (a) 3D-NGF를 이용한 대칭형 슈퍼캐패시터의 주사율에 따른 비정전용량, (b) 대칭형 슈퍼캐패시터의 100,000 사이클 전/후의 나이퀴스트(Nyquist) 곡선.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에 따르면, 고분자 및 금속 전구체의 복합체에 대해 단일 단계 열분해를 수행하여, 고성능 및 높은 기공도를 갖는 나노다공성 그래핀 폼을 제조한다.

[0022]

- [0023] 이때, 물성 조절이 가능한 고분자와 혼합되어 균일하게 분산된 금속 전구체는 환원되어 단단한 프레임으로서 작용하고, 고분자의 응집을 방지하며, 프레임 내에 갇힌 카본 종들을 점진적으로 증발시킴으로써, 고온 어닐링 조건 하에서 많은 기공을 다양한 크기로 발생시킬 수 있다.
- [0024] 본 발명의 하나의 양태의 따르면, (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계를 포함하는, 나노다공성 그래핀 폼(소수성)의 제조방법이 제공된다.
- [0025] 또한 상기 단계 (4a) 이후에, 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 수열 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 이하 각 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [0027] 상기 단계 (1a)에서는, 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조한다.
- [0028] 상기 금속 전구체는 철 전구체, 니켈 전구체, 구리 전구체 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 구체적인 예로서는 염화제이철 옥수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 옥수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈 옥수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화니켈 옥수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화구리 옥수화물($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0029] 바람직하게는, 상기 금속 전구체로서 철 전구체, 예를 들어 철 염화물 등을 사용할 수 있다. 상기 금속 전구체로서 철 전구체를 사용하는 경우, 상기 녹말의 히드록시기와 상기 용액 중에 포함되어 있는 금속 이온 간의 정전기 상호작용에 의해 녹말과 금속 전구체가 보다 균일하게 분산될 수 있다.
- [0030] 상기 녹말 및 금속 전구체는 1:2 내지 1:4, 바람직하게는 1:3 내지 1:3.5의 중량비로 사용될 수 있다. 상기 중량비와 같이 녹말 및 금속 전구체를 포함함으로써 이후의 그래핀 성장 단계에서 고체 탄소 원료로 사용될 수 있는 비정질 탄소의 사용량을 최소화할 수 있다.
- [0031] 상기 녹말 및 금속 전구체가 함유되는 용액의 용매로는 증류수, 에탄올, 메탄올 등을 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 단계 (2a)에서는, 앞서 제조한 전구체 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅한다.
- [0033] 상기 폼 제조용 형틀은 높은 다공성의 폼을 제조하기 위한 형틀이라면 그 형태와 소재에 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 상기 폼 제조용 형틀은, 콜로이드 실리카(colloidal silica)의 분산 용액을 건조시켜 자가결집(self-assembly)에 의해 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [0034] 순수한 용매(예: 증류수 또는 에탄올)에 콜로이드 실리카를 균일한 상태로 분산시킨 분산 용액을 제조한 후 용매를 제거하게 되면, 콜로이드 실리카는 열역학적으로 가장 안정한 상태(가장 낮은 에너지 상태)를 유지하기 위해 육각형 모양으로 자가결집하게 된다. 즉, 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체는 면심 입방 구조(face-centered cubic, FCC)로, 인근의 단결정 오팔(single crystalline opal)과 콜빈의 법칙(colvin's method)에 의해 자가결집(self-assembly)되어 형성될 수 있다.
- [0035] 상기 콜로이드 실리카는 그 입경이 10 내지 300 nm, 20 내지 250 nm, 30 내지 220 nm일 수 있고, 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체는 0.1 내지 6 μm , 0.5 내지 5 μm , 1 내지 4 μm 의 두께의 박막 형태로 형성될 수 있다.
- [0036] 이후, 상기 폼 제조용 형틀(예: 3차원 콜로이드 실리카 구조체)에 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 코팅 등의 방식을 통해 채워 넣는다.
- [0037] 상기 형틀의 표면은, 상기 형틀에 채워 놓여지는 용액에 포함되어 있는 녹말 및 금속 전구체가 상기 형틀 내에서 균일하게 도포될 수 있도록 표면의 -OH기가 황산(H_2SO_4) 등의 무기산에 의해 활성화되어 있을 수 있다.
- [0038] 상기 코팅 방법의 예로는 스핀 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅, 마이크로 그라비아 코팅, 콤팩트 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 또는 스프레이 코팅 등을 들 수 있고, 바람직하게는 스핀 코팅 또는 스프레이 코팅 등을 사용할 수 있다.

- [0039] 상기 단계 (3a)에서는, 상기에서 얻은 용액이 채워진 형틀을 수소 기체 하에서 700 내지 1,200 °C로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노폼(nano-foam) 구조의 그래핀을 형성한다.
- [0040] 상기 가열에 따라 상기 용액으로부터 금속을 함유하는 나노폼 구조의 그래핀이 형성되는 것은 화학기상증착법(CVD)에 의한 것일 수 있다.
- [0041] 상기 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 수소 기체 하에서 700 내지 1,200 °C, 바람직하게는 800 내지 1,100 °C, 더욱 바람직하게는 950 내지 1,050 °C의 고온에서 가열(어닐링; annealing)하게 되면 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 포함되어 있는 녹말의 탄화가 유도되어 나노폼 구조의 형성이 이루어진다. 또한 상기 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 함께 포함되어 있는 금속이온을 환원시킬 수 있으며, 예컨대 니켈 이온(II)을 니켈(0)로, 구리 이온(II)을 구리(0)로, 철 이온(III)을 철(0)로 환원시킬 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 철 전구체의 존재 하에서 열분해 시에, 온도가 증가함에 따라 철 전구체는 단단한 철 프레임을 형성함과 동시에 CO, CO₂, 수소 및 메탄과 같은 휘발성들을 발생시킬 수 있다.
- [0043] [반응식 1]
- [0044]
$$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$$
- [0045]
$$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$$
- [0046]
$$2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$$
- [0047]
$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2 \text{ (CO, C)} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \text{ (CO}_2\text{, CO)} \uparrow$$
- [0048]
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO} \uparrow$$
- [0049] 그 결과 그래핀 성장용 고체 탄소원인 녹말과 금속 전구체의 혼합물의 탄화(carbonization) 공정 중에 유기물질이 손실되어 나노폼 구조의 나노 공극이 생성된다. 수소 기체 하에서 열분해에 의해 생성된 3차원 나노 프레임(frame) 내에서 감소된 금속과 탄화된 C(carbonized-C)는 각각 CVD 공정 중의 그래핀 성장을 위한 촉매 및 고체 탄소 원료로 사용된다.
- [0050] 상기 단계 (4a)에서는, 형틀 및 형성된 나노폼 구조의 그래핀 중의 금속을 제거한다.
- [0051] 이때 상기 형틀 및 금속은 식각액을 이용하여 제거(에칭; etching)될 수 있으며, 그 결과 형틀 및 금속이 식각액 중에 용해되어 제거되므로 3차원 나노폼 구조만이 남게 된다.
- [0052] 상기 식각액은 불산, 염산, 황산, 암모늄 퍼설페이트 용액 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0053] 상기와 같은 본 발명의 3차원 그래핀 나노-네트워크 제조방법은 값비싼 금속 촉매의 사전 증착(pre-deposition) 공정 대신 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액의 코팅만을 필요로 하며, 또한 높은 가연성 및 독성을 가지는 CH₄ 또는 C₂H₂ 가스 대신 일반적으로 사용되는 고분자를 이용한다는 장점을 가진다.
- [0054] 그 결과 제조된 소수성의 나노다공성 그래핀 폼은 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는다. 즉, 상기 나노다공성 그래핀 폼은 2차원 평면상의 그래핀들이 3차원 네트워크로 서로 연결된 구조를 갖고, 상기 3차원 그래핀 네트워크로 인해 형성된 기공을 가지며, 상기 기공들 간에 서로 연결되어 연속적인 채널을 이룬다.
- [0055] 구체적인 일례로서, 상기 나노다공성 그래핀 폼은 3차원적으로 결집된 중공(hollow)의 구상 그래핀 나노단위체들로 이루어진 나노폼(nano-foam) 구조를 가질 수 있다. 이때, 상기 각각의 중공의 구상 그래핀 나노단위체의 평균입경은 10~500 nm, 50~400 nm, 또는 100~300 nm의 범위일 수 있다. 또한, 상기 중공의 구상 그래핀 나노단위체의 껍질은 수 개의 그래핀층으로 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 그래핀으로 이루어진 껍질의 두께는 1.2~10 nm, 또는 5~10 nm의 범위일 수 있다.

- [0056] 또한, 상기 각각의 중공의 구상 그래핀 나노단위체들은 겹질 표면에 미세 공극을 가질 수 있고, 이에 따라 상기 미세 공극에 의해 나노단위체들의 기공들 간에 서로 연결될 수 있다. 즉 하나의 나노단위체의 기공은 이웃하는 나노단위체의 기공과 미세공극을 통해 연결되어 기공들 간에 3차원 네트워크로 서로 연결된 개방형 구조를 형성할 수 있다. 예를 들어 상기 겹질 표면에 미세공극은 10~100 nm의 범위, 20~80 nm의 범위, 또는 30~50 nm의 범위의 직경을 가질 수 있다.
- [0057] 상기 나노다공성 그래핀 폼은 높은 기공도를 갖는다. 상기 나노다공성 그래핀 폼은 $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, 나아가 $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상의 기공 부피를 가질 수 있고, 예를 들어 $2\sim 20 \text{ cm}^3/\text{g}$, $3\sim 10 \text{ cm}^3/\text{g}$, 또는 $4\sim 6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 기공 부피를 가질 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 나노다공성 그래핀 폼 내의 기공들은 0.1~100 nm, 2~100 nm, 또는 50~100 nm의 평균 직경을 가질 수 있다. 일례로서, 상기 나노다공성 그래핀 폼은 마이크로 기공(반경 0.1~2 nm), 메조 기공(반경 2~50 nm) 및 매크로 기공(반경 50 nm 이상) 중 적어도 2종의 기공을 가질 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 나노다공성 그래핀 폼은 $500\sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위, $1000\sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위, 또는 $1500\sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위의 BET 표면적을 가질 수 있다.
- [0060] 이에 따라, 상기 나노다공성 그래핀 폼은 그래핀 활성물질이 3차원적으로 연결되어 보다 강력한 전도성 통로를 제공하고, 3차원적으로 연결된 그래핀으로 인해 생성(정의)된 기공들이 3차원적으로 서로 연결된 개방형 구조를 가짐으로써 보다 빠른 전해질 확산을 도모할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 다른 양태에 따르면, (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 $700\sim 1,200^\circ\text{C}$ 에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 제조하는 단계; 및 (5a) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 수열 처리한 뒤 건조하는 단계를 포함하는, 오일 흡수제(oil absorbent)의 제조방법이 제공된다.
- [0062] 상기 방법에서, 단계 (1a) 내지 (4a)는 앞서 소수성 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법에서 설명한 것과 동일한 방식으로 수행할 수 있다. 즉, 단계 (1a) 내지 (4a)의 세부 제조 공정 조건은 앞서 소수성 나노다공성 그래핀 폼의 공정 조건을 그대로 채용할 수 있다.
- [0063] 상기 단계 (5a)에서, 상기 그래핀 산화물은 시트 형태 또는 폼의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 폼의 형태를 가질 수 있다.
- [0064] 상기 수열 처리는, 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 물에 가하여 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액을 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 에서 가열하여 상기 그래핀 산화물의 환원과 함께 겔화시키는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0065] 이때 상기 분산액 중의 상기 나노다공성 그래핀 폼과 그래핀 산화물 간의 중량비는 1 : 1~3의 범위 또는 1 : 1.5~2.5의 범위일 수 있다. 또한, 상기 분산액 중의 상기 그래핀 산화물의 농도는 0.1~10 mg/mL일 수 있고, 또는 1~5 mg/mL 범위일 수 있다.
- [0066] 앞서, 단계 (4a)에서는 대체로 분말 형태의 나노다공성 그래핀 폼이 얻어지기 때문에 취급하기 어려운 반면, 본 단계에서 환원된 그래핀 산화물은 나노다공성 그래핀 폼의 지지체로 작용하여 자립성(freestanding) 나노다공성 그래핀 폼으로 형성될 수 있다.
- [0067] 그 결과, 그래핀 산화물과 함께 수열 처리된 직후의 나노다공성 그래핀 폼은 하이드로겔과 같은 형태를 가질 수 있다. 이후 보관 또는 취급성을 위해 건조 공정을 더 거쳐서 스펀지 내지 폼 형태의 오일 흡수제를 얻을 수 있다.
- [0068] 상기 오일 흡수제는 높은 소수성을 가지며, 예를 들어 물에 대해 110° 이상, 130° 이상, 나아가 140° 이상의 접촉각을 가질 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 오일 흡수제는 오일에 대해 50배 이상, 60배 이상, 70배 이상, 80배 이상, 나아가 90배 이상의 흡수

효율을 가질 수 있다. 여기서 상기 흡수 효율은 오일 흡수제의 건조 중량에 대비한 흡수된 오일의 중량의 배율로 계산되고, 상기 오일은 클로로폼, 톨루엔, 석유류, 지방류 등이 가능하며 특별히 한정되지는 않는다.

[0070] 구체적일 일례로서, 상기 물에 대해 130° 이상의 접촉각을 갖고, 오일에 대해 60배 이상의 흡수 효율을 가지며, 여기서 상기 흡수 효율은 오일 흡수제의 건조 중량에 대비한 흡수된 오일의 중량의 배율로 계산될 수 있다.

[0071] 또한, 상기 오일 흡수제는 경량성이 매우 우수하며, 예를 들어, 1~15 mg/cm³의 범위, 1~10 mg/cm³의 범위, 나아가 1~5 mg/cm³의 범위의 밀도를 가질 수 있다.

[0072] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (1a) 녹말 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2a) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3a) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4a) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 얻는 단계; (5a) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그래핀 산화물과 함께 수열 처리한 뒤 건조하여 다공성의 오일 흡수제를 얻는 단계; 및 (6a) 상기 오일 흡수제에 독성 용제를 흡수시키는 단계; 및 (7a) 상기 오일 흡수제를 발화하여 흡수된 독성 용제를 연소시키는 단계를 포함하는, 독성 용제의 제거방법이 제공된다.

[0073] 상기 방법에서, 단계 (1a) 내지 (5a)는 앞서 오일 흡착제의 제조방법에서 설명한 것과 동일한 방식으로 수행할 수 있다. 즉, 단계 (1a) 내지 (5a)의 세부 공정 조건은 앞서 오일 흡착제의 제조 공정 조건을 그대로 채용할 수 있다.

[0074] 상기 단계 (6a)에서 오일 흡수제에 독성 용제를 흡수시키는 단계는, 단지 오일 흡수제에 독성 용제를 접촉시키는 것에 의해 간단히 수행될 수 있다.

[0075] 또한, 상기 단계 (7a)의 공정은, 독성 용제를 흡수한 오일 흡수제를 직화 연소시키는 것에 의해 간단히 수행될 수 있다.

[0076] 산업공정에 사용되는 유기염료 및 용매는 물을 오염시키는 주요 원인이다. 원유, 석유제품, 및 독성 유기용매에 의한 오염은 바다 및 연안수에 매년 확산되고 있다. 따라서, 물의 오염을 제거하는 고효율 저비용의 확실한 방법이 필요하다. 또한 오염물질을 효과적으로 흡수하는 것 외에도, 흡수체를 적절히 제거하거나 재활용하는 것은 오염도를 조절하고 환경을 보호하기 위해 반드시 고려되어야 한다.

[0077] 상기 방법에서 대상으로 하는 독성 용제는 클로로폼, 톨루엔, 석유류, 지방류 등이 가능하며 특별히 한정되지는 않는다.

[0078] 상기 방법에 따라 제조된 다공성의 오일 흡수제는 연소를 통해 용매를 신속히 제거하면서 불연성이 뛰어나다. 따라서, 이와 같은 직접 연소를 통해 구조적 변형 없이 흡수제 내의 용제가 신속히 제거되어 반복적으로 사용될 수 있다.

[0079] 예를 들어 상기 오일 흡수제는 10회의 재활용 후에도 흡수 효율이 초기 대비 95% 이상으로 유지될 수 있다.

[0080] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하는 단계를 포함하는, 나노다공성 그래핀 폼(친수성)의 제조방법이 제공된다.

[0081] 상기 친수성 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법은 앞서의 소수성 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법과 동일한 절차를 반복하되, 전구체 용액에 함유되는 고분자(그래핀 성장용 고체 탄소원)로서 질소(N)를 함유하는 고분자를 사용한다. 상기 질소를 함유하는 고분자는, 예를 들어 폴리비닐피롤리돈, 멜라민 등일 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈이다.

- [0082] 상기 단계 (1b) 내지 (4b)에서 고분자를 제외한 그 외 세부 공정 조건들은, 모두 앞서 설명한 소수성 나노다공성 그래핀 폼의 제조방법에서의 단계 (1a) 내지 (4b)의 공정 조건을 그대로 채용할 수 있다.
- [0083] 일례로서, 상기 고분자 및 금속 전구체는 1:2 내지 1:4, 바람직하게는 1:3 내지 1:3.5의 중량비로 사용될 수 있고; 상기 금속 전구체는 철 전구체, 보다 구체적으로 염화니켈 육수화물일 수 있으며; 상기 폼 제조용 형틀은 콜로이드 실리카(colloidal silica)의 분산 용액을 건조시켜 자가결집(self-assembly)에 의해 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [0084] 그 결과 제조된 친수성의 나노다공성 그래핀 폼은 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는다. 보다 구체적으로 상기 친수성의 나노다공성 그래핀 폼은, 앞서 설명한 소수성의 나노다공성 그래핀 폼과 동일한 기공 크기, 기공도 및 표면적을 가질 수 있다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 제조하는 단계; 및 (5b) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 집전체 상에 코팅하여 전극을 제조하는 단계를 포함하는, 전극의 제조방법이 제공된다.
- [0086] 상기 방법에서, 단계 (1b) 내지 (4b)는 앞서 친수성 나노다공성 그래핀 폼에서 설명한 것과 동일한 방식으로 수행할 수 있다. 즉, 단계 (1b) 내지 (4b)의 세부 공정 조건은 앞서 친수성 나노다공성 그래핀 폼의 공정 조건을 그대로 채용할 수 있다.
- [0087] 상기 단계 (5b)의 일례로서, 상기 나노다공성 그래핀 폼을 그 외 첨가제와 함께 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 집전체 상에 코팅 후 건조시켜 전극을 제조할 수 있다. 상기 집전체로는 금속 판 또는 금속 폼을 사용할 수 있으며, 예를 들어 니켈 폼을 사용할 수 있다.
- [0088] 그 결과 나노다공성 그래핀 폼을 전기활성 물질로 하는 전극이 제조될 수 있다. 이와 같은 전극은 다양한 전기 소자에 사용될 수 있으며, 특히 슈퍼캐패시터용 전극으로 사용될 수 있다.
- [0089] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (1b) 질소(N)를 함유하는 고분자 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 제조하는 단계; (2b) 상기 용액을 폼 제조용 형틀에 코팅하는 단계; (3b) 상기 용액이 코팅된 형틀을 700~1,200℃에서 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; (4b) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 형틀을 제거하여 나노다공성 그래핀 폼을 제조하는 단계; (5b) 상기 나노다공성 그래핀 폼을 집전체 상에 코팅하여 전극을 제조하는 단계; 및 (6b) 상기 전극을 전해질 및 분리막과 함께 조립하는 단계를 포함하는, 슈퍼캐패시터의 제조방법이 제공된다.
- [0090] 상기 방법에서, 단계 (1b) 내지 (5b)는 앞서 전극의 제조방법에서 설명한 것과 동일한 방식으로 수행할 수 있다. 즉, 단계 (1b) 내지 (5b)의 세부 공정 조건은 앞서 전극의 제조방법의 공정 조건을 그대로 채용할 수 있다.
- [0091] 이후, 단계 (6b)은, 본 발명에 따라 제조된 전극을 사용하는 것을 제외하고는, 통상적인 슈퍼캐패시터의 제조 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 슈퍼캐패시터는 전극을 2개 이상 포함할 수 있으며, 예를 들어 2개 또는 3개 포함할 수 있고, 이 중 하나 이상의 전극으로 본 발명의 전극을 사용할 수 있다. 상기 전해질 및 분리막은 슈퍼캐패시터에 통상적으로 사용되는 소재를 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 전해질은 액상 전해질일 수 있다.
- [0092] 상기 방법에 따라 제조된 슈퍼캐패시터는 전기화학적 성능이 매우 우수하다.
- [0093] 예를 들어, 상기 슈퍼캐패시터는 1 A g^{-1} 에서 150 F/g 이상, 200 F/g 이상, 나아가 250 F/g 이상의 비정전용량을 가질 수 있다. 또한, 상기 슈퍼캐패시터는 100,000 사이클 이후에 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 나아가 75% 이상의 정전용량 유지율을 가질 수 있다. 예를 들어 1 A g^{-1} 에서 250 F/g 이상의 비정전용량, 및 100,000

사이클 이후에 75% 이상의 정전용량 유지율을 가질 수 있다.

- [0094] 또한, 상기 슈퍼캐패시터는 3 Wh/kg 이상, 4 Wh/kg 이상, 나아가 5 Wh/kg 이상의 에너지 밀도를 가질 수 있고, 예를 들어, 3~10 Wh/kg, 4~8 Wh/kg, 또는 5~6 Wh/kg의 에너지 밀도를 가질 수 있다. 또한, 상기 슈퍼캐패시터는 5000 W/kg 이상, 6000 W/kg 이상, 나아가 7000 Wh/kg 이상의 출력 밀도를 가질 수 있고, 예를 들어, 6000~9000 W/kg, 또는 7000~8000 Wh/kg의 출력 밀도를 가질 수 있다.
- [0095] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만 이하의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 이하의 실시예 및 실험예에서 사용한 약어들의 정의는 아래와 같다:
- [0097] - 3D-그래핀: 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는 나노다공성 그래핀.
- [0098] - 3D-GF: 나노다공성의 3D-그래핀 폼.
- [0099] - 3D-NGF: 질소(N)가 도핑된 나노다공성의 3D-그래핀 폼.
- [0100] - 3D-C: 나노다공성의 카본 재료.
- [0101] - 3D-NC: 질소가 도핑된 나노다공성의 카본 재료.
- [0102] - GO: 그래핀 산화물.
- [0103] - rGO: 환원된 그래핀 산화물.
- [0104] - 3D-GF/rGO: 3D-GF와 rGO의 복합체.
- [0105] - CV: cyclic voltammetry, 순환전압전류.
- [0106] - GCD: galvanostatic charge-discharge, 정전류 충방전.
- [0107] - BET: Barrett-Emmett-Teller.
- [0108] - TEM: 투과전자현미경.
- [0109] - SEM: 주사전자현미경.
- [0110] - FESEM: 필드방사 주사전자현미경.
- [0111] - XPS: X-선 광전자 분광법.
- [0112] - CVD: 화학기상증착법.
- [0113] 이하의 실시예 및 실험예에서 사용한 시료 및 기기와 조건들은 아래와 같다:
- [0114] - 샘플들은 라만 분광기(alpha300R spectrometer, 532 nm에서 레이저 여기), FESEM(Hitachi S-4800), TEM(JEM-2100), 및 XPS(K-alpha XPS)를 이용하여 분석되었다.
- [0115] - 열중량분석(TGA)은 15°C/분의 질소 흐름 및 15°C/min 속도 조건 하에서 Q500 (TA instruments)를 이용하여 수행되었다.
- [0116] - 질소 흡탈착 등온곡선을 ASAP 2020(Micromeritics)를 사용하여 77K에서 얻었으며, BET(Barrett-Emmett-Teller) 계산법을 이용하여 표면적 및 기공 크기 분포 데이터를 얻었다.
- [0117] - 기공 크기 분포는 DFT(density functional theory) 모델에 기반하여 계산되었다.
- [0118] - VMP3 biological electrochemical potentiostat을 이용하여 전기화학적 측정을 수행하였다.

[0119] **실시예 1: 녹말을 이용한 3D-GF의 제조**

[0120] 단계 (1) 실리카 형틀의 제조

[0121] 먼저, 증류수에 콜로이드 실리카를 농도 10 중량%가 되도록 분산시켜 분산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 분산 용액을 120℃에서 건조하여 용매를 증발시키면서 실리카를 자가결집(self-assembly)시켰다. 그 결과 콜로이드 실리카가 적층된 3차원 콜로이드 실리카 형틀(template)이 형성되었다.

[0122] 단계 (2) 녹말을 이용한 3차원 그래핀 폼(3D-GF)의 합성

[0123] 가용성 녹말(Junsei Chemical)을 증류수에 녹이고, 여기에 녹말 1g 당 3.5 g의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 첨가하여 혼합하였다. 수득한 용액을 미리 제조된 실리카 형틀에 코팅하여 실리카/녹말/ FeCl_3 복합체를 제조하였다. 수득한 복합체를 진공 오븐에서 실온 건조하고, 수소/아르곤 분위기 하의 1000℃에서 30분간 열분해하였다. HF/HCl을 이용한 산 세정을 통해 실리카 형틀 및 철 프레임을 함께 제거하였다. 그 결과, 나노다공성의 3D-그래핀 폼(3D-GF)이 수득되었다.

[0124] **실시예 2: PVP를 이용한 3D-NGF의 합성**

[0125] 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw = 40,000, Sigma Aldrich)을 증류수에 녹이고, 여기에 PVP 1g 당 3.5 g의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 첨가하여 혼합하였다. 수득한 용액을 앞서 실시예 1의 단계 (1)과 동일한 방식으로 제조된 실리카 형틀에 코팅하여 실리카/PVP/ FeCl_3 복합체를 제조하였다. 수득한 복합체를 진공 오븐에서 실온 건조하고, 수소/아르곤 분위기 하의 1000℃에서 30분간 열분해하였다. HF/HCl을 이용한 산 세정을 통해 실리카 형틀 및 철 프레임을 함께 제거하였다. 그 결과, 질소가 도핑된 나노다공성의 3D-그래핀 폼(3D-NGF)이 수득되었다.

[0126] **실시예 3: 3D-GF/rGO 폼의 제조**

[0127] 앞서의 실시예 1의 단계 (1) 및 (2)와 동일한 절차를 반복하여 3D-GF를 제조하였다. 상기 3D-GF 30 mg와 그래핀 산화물(GO) 60 mg을, 증류수 30mL와 암모니아 10 μL 의 혼합액에 분산시키고 30분간 초음파 처리하였다. 수득한 검정색 콜로이드 분산액을 테플론-밀봉된 오토클레이브 반응기로 옮기고 180℃에서 24 시간 가열하였다. 반응기를 식힌 후, 제조된 3D-GF/rGO 젤을 꺼내고 증류수로 충분히 세척한 후 48 시간 동결 건조하여 3D-GF/rGO 폼을 얻었다.

[0128] **비교예 1: 3D-C의 제조**

[0129] 상기 실시예 1과 동일한 절차를 반복하되, 철 전구체($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 첨가하지 않고 열분해를 수행하여, 녹말로부터 카본계 재료를 수득하였다.

[0130] **비교예 2: 3D-NC의 제조**

[0131] 상기 실시예 2와 동일한 절차를 반복하되, 철 전구체($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 첨가하지 않고 열분해를 수행하여, PVP로부터 카본계 재료를 수득하였다.

[0132] **비교예 3: rGO 폼의 제조**

[0133] 상기 실시예 3과 동일한 절차를 반복하되, 3D-GF를 첨가하지 않고 GO를 환원시켜, rGO 폼을 제조하였다.

[0134] **실시예 4: 슈퍼캐패시터의 제조 (3전극계)**

[0135] 전기활성 물질(3D-GF 또는 3D-NGF), 아세틸렌블랙 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)을 8:1:1의 중량비로 N-메

틸피롤리돈(NMP) 중에서 혼합하여 잘 분산된 슬러리를 얻었다. 집전체로서 니켈 폼을 이용하여, 그 위에 수득한 슬러리를 코팅하고 켄백션 오븐에서 90℃의 온도로 24 시간 건조하여 용매를 증발시켜, 니켈 폼 상에 형성된 3D-GF 또는 3D-NGF 전극을 얻었다.

[0136] 이후 수은/산화수은 전극 및 백금 와이어를 참조 전극 및 상대 전극으로 각각 사용하고, 전해질로서 6M KOH 전해질을 이용하여, 통상적인 방식으로 3원 전극형의 슈퍼캐패시터를 제조하였다.

[0137] 실시예 5: 슈퍼캐패시터의 제조 (2전극계)

[0138] 상기 실시예 4와 동일한 방식으로, 니켈 폼 상에 2개의 동일한 3D-GF 또는 3D-NGF 전극을 형성하였다. 상기 제조된 2개의 전극을 각각 양극 및 음극 전극으로 하고, 분리막으로 여과지를 사용하고, 전해질로서 6M KOH 수용액을 사용하여, 통상적인 방식으로 대칭형 슈퍼캐패시터를 제조하였다.

[0139] 실험예 1: 제타전위 측정

[0140] 수성 전구체와 실리카 나노입자의 제타 전위 측정을 통해 표면 전하를 비교하여, 수성 전구체와 실리카 나노입자 간의 정전기적 상호작용을 알아보았다. 즉, 단일 단계의 열분해법을 통해 고분자 및 금속 전구체를 개질하여 나노다공성 그래핀 폼을 제조한 뒤, 이들의 제타전위를 측정하였다.

[0141] 먼저, 가용성 고분자(녹말 또는 PVP) 및 FeCl₃(상기 가용성 고분자의 중량 기준으로 350 wt%)을 함유하는 용액에 입경 약 5nm의 발연 실리카(fumed silica) 비드를 침지시켰다. 이후 실리카, 녹말/FeCl₃ 및 PVP/FeCl₃의 제타전위를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

샘플	실리카	녹말/FeCl ₃	PVP/FeCl ₃
제타 전위(mV)	-43	+13	+14.5

[0144] 상기 표 1에서 보듯이, 수성 전구체 용액들의 제타 전위는 양의 값(녹말/FeCl₃ 용액 13 mV 및 PVP/FeCl₃ 용액 14.5 mV)이었던 반면, 실리카의 표면 전하는 음의 값(-43 mV)이었다. 이를 볼 때, 우수한 정전기적 상호작용에 의해, 실리카 나노입자 상에 전구체 용액을 균일하게 코팅할 수 있음을 알 수 있다.

[0145] 실험예 2: 모폴로지 평가

[0146] 앞서 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 및 2에서 각각 제조된 3D-GF, 3D-NGF, 3D-C 및 3D-NC에 대해서 모폴로지를 관찰하여 도 1의 (a) 및 (b), 및 도 4에 나타내었다. 또한, 3D-GF 및 3D-NGF의 화학 조성 및 총 기공 부피를 표 2에 나타내었다.

표 2

샘플	C (at%)	O (at%)	N (at%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	총 기공 부피 (cm ³ g ⁻¹)
3D-GF	94.79	5.21	0	1661	4.85
3D-NGF	90.47	5.38	4.08	1509	4.05

* at% 는 샘플을 구성하는 총 원자의 갯수에 대한 특정 원자의 갯수의 백분율을 의미

[0149] 상기 표 2 및 도 1을 통해, 상호연결된 흑연질 네트워크 내에 충분한 메조/매크로 기공을 갖는 3D-GF 및 3D-NGF의 높은 다공성 특징을 확인할 수 있다. 이와 같은 다공성은 카본계 재료의 전기 전도도를 향상시키고 네트워크를 통한 빠른 전자/이온 이동경로와 함께 물리적/화학적 흡착에 필요한 충분한 공간을 확보할 수 있게 한다.

[0150] 또한, 3D-GF 및 3D-NGF의 라만 스펙트럼(도 1 (c))에서 1581 cm^{-1} 및 1341 cm^{-1} 에서 G-밴드 및 D-밴드가 각각 나타났으므로, 샘플이 흑연질 특성을 가졌음을 확인할 수 있다. 3D-GF의 I_D/I_G 비율(1.02)은 3D-NGF의 I_D/I_G 비율(0.94)보다 훨씬 컸으며, 이는 3D-GF의 결함 비율과 기공 부피가 더 크기 때문인 것으로 보인다(표 2 참조).

[0151] **실험예 3: 표면적 및 다공성 구조 관찰**

[0152] 도 5에 3D-GF, 3D-NGF, 3D-C 및 3D-NC의 질소 흡탈착 등은 곡선을 나타내었다. 상대 압력 0.2 미만의 첫번째 흡착 단계는 마이크로 기공에 기인한 것이고, 높은 상대 압력($P/P_0 = 0.80-0.99$)에서의 빠른 증가는 다량의 메조 기공에 기인한 것이다.

[0153] 3D-GF 및 3D-NGF의 BET 표면적은 각각 $1,661\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ and $1,509\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 이었고, 이는 기존에 보고된 다공성 카본계 재료의 표면적(약 $500-1,200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)과 비교하여 매우 높은 수치이다. 반면, 3D-C 및 3D-NC 샘플들의 BET 표면적은 각각 $841\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 및 $476\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 이었으며, 이는 철 전구체를 이용해 제조된 대응 샘플들, 즉 3D-GF 및 3D-NGF의 비표면적(즉 $1,661\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 및 $1,509\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 도 5 참조)에 비하여 훨씬 낮았다. 이로부터 철 전구체가 열분해된 흑연질 구조의 비표면적을 증가시키는데 있어 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

[0154] 도 1 (d)에 나타난 기공크기분포(PSD)로부터 모든 샘플들이 카본 성분의 증발로 발생한 유사한 크기($0.5-2\text{ nm}$)의 마이크로 기공을 가졌음을 알 수 있다. 특히, 3D-GF 및 3D-NGF는 $3-190\text{ nm}$ 범위의 메조 및 매크로 기공의 함유 비율이 큰 반면, 3D-C 및 3D-NC 샘플들에서는 이들 메조 및 매크로 기공이 거의 관찰되지 않았다.

[0155] 도 6의 SEM 이미지에서 보듯이, 철 전구체를 이용하지 않은 다공성 카본, 즉 3D-C 및 3D-NC는 표면에 기공이 거의 관찰되지 않는 시트상 구조로 응집되어 있는 반면, 철 전구체를 이용하여 제조된 3D-GF 및 3D-NGF는 3차원적으로 상호연결된 다공성 구조를 갖는 것이 확인되었다.

[0156] 이와 같은 명확한 구조의 차이로부터, 철 전구체는, 이미 많이 보고된 그래핀의 성장을 위한 촉매 역할 외에도, FeCl_3 전구체로부터 발생한 Fe계 화합물(즉, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 및 $\text{FeO}(\text{OH})$)들이 고분자/Fe 매트릭스 중에 잘 분포됨으로써 형틀을 단단히 하여 열분해 중에 고분자 전구체의 응집을 방지할 수 있음을 알 수 있다. 그에 따라, 온도 증가에 따른 카본(유기) 화학종 등의 점진적인 증발과 다양한 크기의 많은 기공들의 형성을 도모할 수 있다.

[0157] **실험예 4: 열분해 거동 및 기공 발달 관찰**

[0158] 앞서 제조된 샘플들에 대해 열분해 거동을 관찰하기 위해 TGA 측정 결과를 도 7에 나타내었다. 상기 TGA 곡선은 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도 조건 하에서 수행되었으며, FeCl_3 유무에 따라 분명히 다른 기공 발달 과정을 나타내었다.

[0159] 즉, 철 전구체를 사용하지 않은 녹말 또는 PVP의 간단한 열분해와 비교하여(도 7 (a) 참조), 철 전구체를 사용한 샘플들은 보다 복잡한 단계로 분해되었다(도 7 (b) 참조). 이는 다양한 철 복합체와의 반응을 통한 고분자의 다단계 분해 메커니즘 및 앞서의 반응식 1과 같이 N_2/Ar 조건 하에서 단단한 철 형틀로부터 다양한 휘발성 종들의 증발 때문인 것으로 보이며, 그에 따라 3D-GF 및 3D-NGF에 다양한 기공 크기 분포가 발생할 수 있다.

[0160] 도 7의 SEM 및 TGA 결과에 근거할 때, 철 전구체는 활성제로서 작용하여 다양한 크기의 기공 형성을 돕고, 카본 원료를 흑연질 카본으로 변형시키는 과정에서 흑연화제로서 작용하는 것으로 보인다.

[0161] 또한, FeCl_3 를 첨가하여 각 카본 전구체를 탄화시키는 과정에서의 온도에 따른 다공성 구조의 변화를 관찰하기 위해, 온도 변화에 따른 기공 발달의 SEM 이미지를 도 8에 나타내었다. 도 8에 나타난 기공 형성에 따른 모폴로지의 변화는 TGA 곡선(도 7 (b) 참조)과 잘 일치하였다.

[0162] 먼저, 도 4의 (a) 및 도 8의 (a)~(d)에서 보듯이, 녹말/ FeCl_3 복합체는 400°C 에서 물 분자를 잃고 분해되기 시작하여 철-산소 화학종들이 전구체 매트릭스 내에 균일하게 분포되었다. 녹말의 -OH 작용기 상에 흡수되기 쉬운 물 분자의 특성상, PVP/ FeCl_3 전구체와 비교하여 녹말/ FeCl_3 전구체의 중량 감소가 더 컸다. $400-600^\circ\text{C}$ 구간에서는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 또는 FeOOH 로부터 휘발성 유기 화합물 및 물 분자가 방출되어 약간의 중량 감소가 있었으며,

녹말/FeCl₃ 샘플의 표면은 미세한 크랙이 형성되어 더욱 주름이 발생하였다. 온도가 증가함에 따라 철 전구체는 전구체 매트릭스 전반에 걸쳐 단단한 철 프레임을 형성함과 동시에 CO, CO₂, 수소 및 메탄과 같은 휘발성들을 발생시킨다(앞서의 반응식 1 참조). 또한, 200~600℃ 구간에서는, 온도가 증가함에 따라 분해된 유기종들이 반응하여 단단한 철 프레임 내에 새로운 유기 화합물을 발생시킬 수 있다. 온도가 600℃를 넘게 되면, 이들 프레임 내부의 유기종들은 빠르게 증발되어 외부로 방출되므로 600~800℃ 구간에서는 중량 감소가 급격히 이루어지고, 그 결과 SEM 이미지에서 보듯이 카본 매트릭스에 다수의 공극을 발생시키게 된다.

[0163] 한편, PVP/FeCl₃ 복합체는 녹말/FeCl₃와 유사하면서도 약간 다른 분해 거동 및 철의 화학종 변화를 나타내었다. 먼저, 녹말/FeCl₃의 분해과정과 유사하게, PVP/FeCl₃ 전구체는 400℃ 초과와 열분해 온도에서 철-산소 종들을 형성 및 환원시켰고 H₂O, CO 또는 CO₂와 같은 휘발성들을 발생시켰다. 그러나 410℃ 즈음에서 급격한 중량 감소가 발생하였으며 이는 휘발성들의 증발에 기인한 것으로 보인다. 또한, 600~800℃에서는 급격한 중량 감소가 발생하였으며, 이는 유기 화합물들 및 휘발성 기체 화합물들이 증발하여(반응식 1 참조), 다수의 작은 기공들이 발생하였기 때문이다(도 8 (h) 참조).

[0164] 도 9는 1000℃에서 열분해된 PVP/FeCl₃의 TEM 이미지로서, 20~50 nm의 직경을 갖는 응집된 철 입자들(흑색 구)이 관찰되고 있다. 이와 같이 카본 구조 내에 내포된 응집된 철 입자를 제거 시에 약 30~50 nm 크기의 기공들이 생성될 수 있다. 3D-GF 및 3D-NGF의 총 기공 부피는 각각 4.85 cm³/g 및 4.05 cm³/g로 측정되었다.

[0165] 이와 같이 마이크로-, 메조- 및 매크로 기공들을 높은 기공도로 갖는 3D-GF 및 3D-NGF의 계층적 나노기공성 구조는, 유기/물 분자의 효과적이고 빠른 흡수에 적합할 뿐 아니라 에너지 저장 시스템에서 이온의 확산 속도를 증대시켜 율속 성능(rate capability)을 향상시킬 수 있다.

[0166] 3D-GF 및 3D-NGF 샘플들은 모두 이미 충분한 표면적 및 다양한 크기의 기공을 가지고 있기 때문에, KOH 및 K₂CO₃를 이용한 활성 사이트의 갯수를 증대시키는 추가적인 공정은 불필요하다(특히 이러한 추가 공정은 기공 구조를 붕괴시키거나 탄화된 재료의 전기적 특성을 감소시킬 수 있다).

[0167] 또한, 도 1 (d), 도 7 및 도 8 를 볼 때, 고분자/금속 전구체 복합체의 열분해 과정 중에 일어나는 분해 경향은, 고분자를 구성하고 있는 다양한 단위 분자들의 차이에 의해 달라지는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 고분자의 종류만 다르고 다른 과정이 모두 같은 3D-GF와 3D-NGF의 기공 크기 분포를 보면, 3D-GF의 경우 매크로 기공들이 우세하게 분포하지만, 3D-NGF는 주로 메조 기공들이 분포하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 열분해를 통해 고분자-금속 형틀 내에서 점진적으로 분해되어 유기물이 생성되고 온도가 올라감에 따라 점진적으로 휘발하며 기공을 생성하는 과정에 있어서, 이와 같은 역할을 하는 유기물이 고분자에 따라 달라지기 때문인 것으로 보여진다. 따라서, 고분자가 단순히 분해되어 탄소원으로서 사용되는 것이 아니라, 추가적인 기공을 발생시키는 역할을 하기 때문에, 고분자의 종류에 따라 최종 제조되는 나노다공성 그래핀 폼의 구성/물성이 달라질 수 있다.

[0168] 실험예 5: 질소 도핑 및 전도도 측정

[0169] 3D-GF의 X-선 광전자 분광법의 결과(도 1 (e) 및 표 2 참조)는, 3D-GF가 C(94.79 at%) 및 O(5.21 at%) 성분으로만 이루어져 있음을 보여주는 반면, 3D-NGF는 C(90.47 at%), O(5.38 at%) 및 N(4.08 at%) 성분들로 구성되어 있었고, 이로부터 카본 원료로서 PVP를 사용하여 흑연질 구조에 질소 원자가 성공적으로 도입되었음을 알 수 있다.

[0170] 또한 도 10에 나타난 3D-GN 및 3D-NGF 샘플들에 대한 C1s 및 O1s의 XPS 피크를 볼 때, SiO₂ 형틀 및 환원된 철 형틀이 완전히 제거되었음을 알 수 있다.

[0171] 3D-NGF의 N1s 피크(도 1 (f) 참조)는 398 eV, 399 eV, 400.7 eV, 및 402.6 eV에 위치한 4개의 피크들로 나타났고, 결합에너지에 근거할 때, 이들은 각각 피리딘의 N(17.75 at%), 피롤의 N(4.19 at%), 흑연의 N(66.07 at%), 및 산화된 N(11.98 at%)에 대응한다

[0172] 피리딘의 N 및 피롤의 N은 전해질에서 양전하를 끌어당기고 용량 성능 수준을 향상시키는 것으로 알려져 있고, 흑연질 N은 카본계 재료의 전기 전도도를 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[0173] 각 샘플의 전도도를 분말 전도도 측정 키트에 의해 측정하여 도 11 및 표 3에 나타내었다. 이때 각 샘플들의 전도도는 40 kg/cm^2 의 고정 압력에서 분말 전도도 측정키트(Keithley)에 의해 측정되었다.

표 3

샘플	저항(Ω)	저항률(ρ) (Ωm)	전도도(σ) (S/m)
3D-GF	1.04	0.16	6.25
3D-NGF	0.66	0.10	10

[0175]

[0176] 그 결과, 3D-GF 및 3D-NGF에 대해 각각 6.25 S/m 및 10 S/m으로 측정되었다.

[0177] 이러한 결과를 고려할 때, 3D-GF 및 3D-NGF의 높은 비표면적은 화학적 흡탈착 및 전하 흡탈착에 충분한 공간을 제공하는 한편, 3D-NGF에 함유된 질소는 수용액에서 전도도 및 젖음성을 더욱 향상시킴으로써, 슈퍼캐패시터의 성능이 극대화되는 것으로 보인다.

[0178] 실험예 6: 3D-GF 폼의 오일 흡수 특성

[0179] 도 2는 3D-GF 폼의 오일 흡수 특성을 나타낸 것으로서, 큰 기공 부피($4.85 \text{ cm}^3/\text{g}$)와 소수성의 표면을 갖는 높은 다공성 구조에 기인한 3D-GF의 흡수 특성을 확인할 수 있다.

[0180] 분말 형태의 흡수제는 사용하기 어렵게 때문에, 본 발명에서는 3D-GF 분말을 GO 에멀전(H_2O 중에 2 mg/mL)에 첨가하여 3D-GF/rGO(중량비 1/2) 폼으로 제조한 뒤, GO를 환원시켰다. 3D-GF는 큰 기공과 함께 높은 표면적을 가지기 때문에 3D-GF가 흡수된 GO 시트의 표면에 정전기 인력에 의해 rGO 시트가 다시 붙는 것을 방지할 수 있다. 또한 환원된 GO 폼은 3D-GF/rGO 폼의 제조 과정에서 3D-GF의 부착을 위한 골격으로 작용할 수 있다.

[0181] GO, 3D-GF/GO, 및 GO의 수열 환원 이후의 3D-GF/rGO의 수성 분산액의 사진을 도 12의 (a) 내지 (c)에 각각 나타내었다. 도 12에서 보듯이, 3D-GF 분말을 첨가한 후에 3D-GF/GO 용액을 잘 분산시키자 흑색으로 변화하였다. 이 균일한 분산액은 3D-GF와 GO 간의 정전기적 상호작용(π - π)에 기인한 것으로 보인다. 3D-GF/GO 용액은 수열 환원되어 3D-GF/rGO 하이드로젤로 형성되었다. 스펀지와 같은 형태의 하이드로젤은 이후 동결 건조되었다.

[0182] 이와 같이 제조된 3D-GF/rGO는, 도 2 (a)의 사진에서 보듯이, 민들레 씨앗 위에 사뿐히 놓여질 정도의 초경량성을 갖는다. 구체적으로 3D-GF/rGO 폼은 rGO 폼의 밀도인 16.5 mg cm^{-3} 보다 매우 낮은 2.9 mg cm^{-3} 의 초저밀도를 나타내었다.

[0183] 도 13의 SEM 이미지는 rGO 폼의 표면에서 3D-GF가 부착 이후에 다공성의 계층 구조가 보다 심화되는 모폴로지 변화를 보여준다.

[0184] 3D-GF/rGO 상의 물방울의 접촉각은 도 2 (b)에서 보듯이 143° 에 달하였고, 이는 3D-GF의 계층적 다공 특성과 결부된 흑연질 카본으로 인해 상기 폼이 초소수성에 가깝다는 것을 의미한다.

[0185] 이와 대조적으로, 3D-GF/rGO는 오일 방울에 대해서는 측정이 어려울 정도로 오일 방울을 빠르게 흡수하였다(도 2 (c) 참조). 도 2 (d)는 물 위에 뜬 핵산(Sudan Red 7B로 염색됨)을 3D-GF/rGO 폼으로 20초 만에 모두 흡수하는 연속 사진을 나타낸 것이다.

[0186] 유기용매(클로로폼 및 톨루엔), 석유제품(펌프오일 및 원유) 및 지방류(식물성 오일류)를 포함하는 다양한 액상 유기물에 대한 3D-GF/rGO 및 rGO 폼의 흡수 효율을 시험하여 도 2 (e)에 나타내었다. 오일 흡수 효율은 건조된 폼의 중량에 대비한 흡수된 오일의 중량의 배율로 계산될 수 있다. 3D-GF/rGO 폼은 rGO 폼과 비교하여 모든 종류의 불순물에 대해 훨씬 높은 흡수 효율을 나타내었고, 이는 높은 다공성의 3D-GF의 오일흡수 성능이 뛰어난 것을 의미한다. 예를 들어, 3D-GF/rGO 폼은 rGO 폼에 대비하여 유기용매인 클로로폼에 대해 97.35배, 톨루엔에 대해 63.4배, 석유계인 펌프 오일에 대해 74.7배 원유에 대해 77.7배, 지방류인 올리브유에 대해 89.5배 및 카놀라유에 대해 92.8배의 흡수 효율을 나타내었다. 이와 같이 상기 3D-GF/rGO 폼은 지금까지 보고된 소수성 고분자, 그래핀 스펀지, 그래핀 폼 기반의 흡수체 등에 비하여 뛰어난 흡수 성능을 나타내었다.

- [0187] 또한 도 2 (g)는 3D-GF/rGO가 연소를 통해 용매를 신속히 제거하면서 불연성이 뛰어난 것을 보여주고 있는데, 이와 같은 직접 연소를 통해 도 14에서 보듯이 구조적 변형 없이 3D-GF/rGO 폼 내의 유기용매가 신속히 제거되어 반복적으로 사용될 수 있다. 도 2 (f)에, 열처리에 의해 유기용매(톨루엔) 및 3D-GF/rGO 폼을 재사용한 결과를 나타내었다. 3D-GF/rGO 폼의 흡수 효율은 10회의 재활용 후에도 변하지 않았으며, 이는 3D-GF가 독성 용매를 제거하기 위한 재사용가능한 흡수체로서 매우 유용함을 의미한다.
- [0188] **실험예 7: 3D-NGF 전극의 전기화학적 특성 평가(3전극계)**
- [0189] 슈퍼캐패시터는 전해질 이온을 슈퍼캐패시터 전극 상으로 정전 흡탈착시킴으로써 전기에너지를 충전하고, 이에 따라 전극 물질의 표면적, 기공도, 기공 크기 분포, 및 전기 전도도에 의해 성능이 결정되는 전기 이중층 캐패시터(EDLC)로 작용한다.
- [0190] 이를 고려할 때, 넓은 표면적을 갖는 높은 전도도의 나노기공성 구조는, 확산 저항을 감소시켜 대량 수송 특성이 향상된 효율적인 활성 사이트 분포를 형성하고 확산 경로를 단축시켜 이온 수송 거동들을 용이하게 하기 때문에, 전극 물질의 용량을 향상시키는데 매우 중요한 특성이라 할 수 있다. 따라서 3D-NGF 전극에 대해 효과적인 EDLC의 활성물질로서의 전기화학적 성능을 테스트하였다.
- [0191] 먼저 6M KOH 전해액을 이용한 3원 전극 전지(즉 실시예 4의 슈퍼캐패시터)에 대해 순환전류법(CV), 정전류 충방전법(GCD) 및 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 통해 수행하였으며, 그 결과를 도 15에 나타내었다. 또한 3D-GF 및 3D-NGF 전극 간의 비교시험을 수행하여 도 16에 나타내었다.
- [0192] 3D-NGF계 EDLC는 1 A g^{-1} 에서 270 F g^{-1} 의 비정전용량을 나타내었으며, 이는 기존에 보고된 질소-도핑된 카본계 캐패시터에 비교하여도 손색이 없는 수치였다.
- [0193] 또한 도 12의 CV, GCD 및 EIS 측정 결과에서 보듯이, 3D-NGF는 장기간 사이클 안정성 면에서 이상적인 EDLC 캐패시터 거동에 부합하였다.
- [0194] **실험예 8: 3D-NGF 전극의 전기화학적 특성 평가(2전극계)**
- [0195] 3D-NGF의 에너지 저장 용량을 좀 더 알아보기 위해서, 3D-NGF를 양극과 음극으로 모두 이용하고 6M KOH 전해액을 이용한 대칭형 2원 전극 전지(즉 실시예 5의 슈퍼캐패시터)에 대해 전기화학적 특성을 평가하였다.
- [0196] 제조된 전지의 CV 그래프는 심지어 100 mV s^{-1} 의 높은 주사율에서도 직사각형을 나타내었으며, 이로부터 3D-NGF 전극이 우수한 율속 성능을 갖는 이상적인 EDLC 거동을 하였음을 알 수 있다(도 3 (a) 참조).
- [0197] 또한 CV 곡선으로부터 전지 및 전극의 용량을 계산하여 도 17에 도시하였다. 5 mV s^{-1} 에서의 대칭형 전지 및 전극의 용량은 각각 약 46 F g^{-1} 및 184 F g^{-1} 으로 계산되었다. 고주사율에서 이온의 확산이 제한되는 경향에도 불구하고, 100 mV s^{-1} 의 주사율에서도 76.7%의 비정전용량이 유지되었으며, 이는 3D-NGF 슈퍼캐패시터 전극의 율속 성능이 우수함을 의미한다.
- [0198] 도 3 (b)는 서로 다른 전류 밀도에서의 3D-NGF 대칭형 전지의 GCD 곡선을 나타낸다. 선형이면서 대칭형의 곡선 그래프 결과를 통해 3D-NGF의 가역성 및 EDLC 거동을 확인할 수 있다. 또한 GCD 곡선으로부터 대칭형 전지 및 전극의 비정전용량을 계산한 결과, 0.5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 각각 37 F g^{-1} 및 148 F g^{-1} 을 나타내었고, 이는 기존에 보고된 N-도핑된 그래핀 재료의 수치보다 높은 것이다.
- [0199] 대칭형 슈퍼캐패시터 전지의 사이클 안정성을 4 A g^{-1} 에서 100,000 사이클 동안 연속적으로 시험하였으며, 그 결과를 도 3 (c)에 나타내었다. 3D-NGF 대칭형 슈퍼캐패시터는 100,000회의 충방전 사이클 이후에도 77%의 비정전용량 유지율을 나타내어 장기간 안정성이 우수하였다. 또한, 도 3 (c)의 삽입도는 마지막 수 회의 충방전 사이클 결과로서, 연속적인 빠른 전극 충방전 과정에서도 우수한 가역성을 확인할 수 있었다. 또한 EIS 분석을 통해, 100,000회의 충방전 사이클 이후에도 이온/전자 수송 성능이 잘 유지되고 있음을 확인하였다(도 17 (b) 참조).
- [0200] 도 3 (d)에 다양한 전류 밀도에서 3D-NGF 대칭형 전지의 에너지 및 출력 밀도의 라곤(Ragone) 곡선을 나타내었

다. 수성 전해질을 이용한 3D-NGF 대칭형 전지의 최대 에너지 밀도(250 W kg^{-1} 에서 5.13 Wh kg^{-1}) 및 출력 밀도(3.43 Wh kg^{-1} 에서 7500 W kg^{-1})는 기존에 보고된 카본계 재료들의 성능, 즉 메조기공성 흑연질 카본섬유(282 W Kg^{-1} 에서 2.82 Wh Kg^{-1})(Ref 44), 부분환원된 그래핀 산화물(1 V 전지 전압에서 3.1 Wh Kg^{-1})(Ref 45), 질소-도핑된 그래핀(2.46 kW Kg^{-1} 에서 평균 4.55 Wh Kg^{-1})(Ref 46), 질소-도핑된 다공성 카본 나노섬유(0.25 A g^{-1} 에서 7.11 Wh Kg^{-1})(Ref 47) 등과 비교하여도 손색이 없는 수치이다.

[0201] 이상의 시험 결과를 고려할 때, 상기 3D-NGF 전극의 우수한 성능은 아래의 특성들에 기인한 것으로 판단된다:

[0202] (i) 3D-NGF의 높은 기공도로 인해 이온을 흡수할 수 있는 전기화학적 활성 사이트의 넓은 표면적이 확보됨(활물질의 극대화),

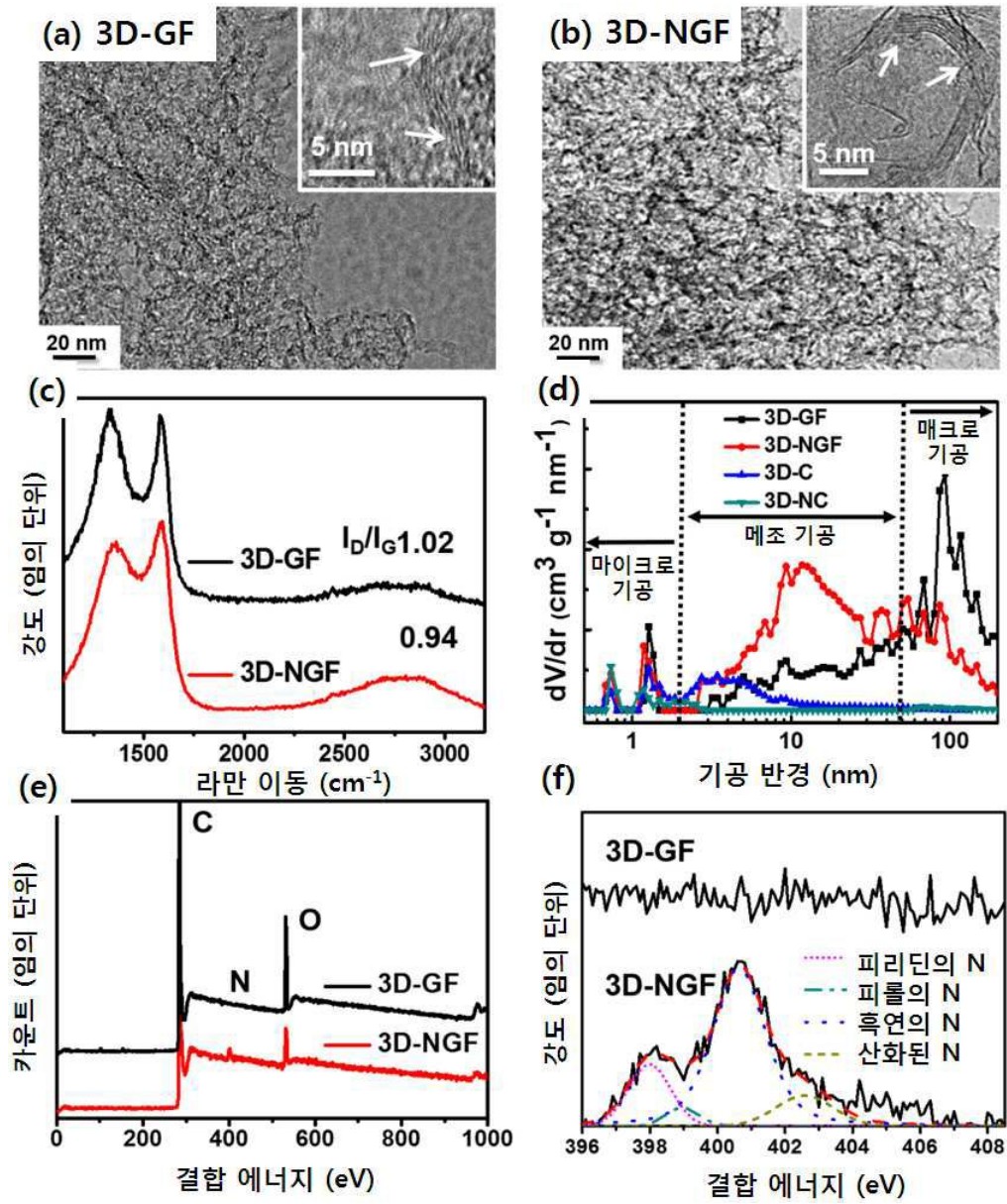
[0203] (ii) 3차원 그래핀의 다양한 기공 크기 분포는 유효 전하가 전기활성 사이트로 이동하기 쉽게 하여(확산 거리 단축), 빠른 충/방전 속도 및 높은 출력 밀도를 얻을 수 있음,

[0204] (iii) 질소 도핑은 나노다공성 그래핀 네트워크의 전기 전도도를 향상시키고 빠른 전자 이동을 가능하게 하여, 높은 전류 밀도에서 전기용량 성능을 향상시킴,

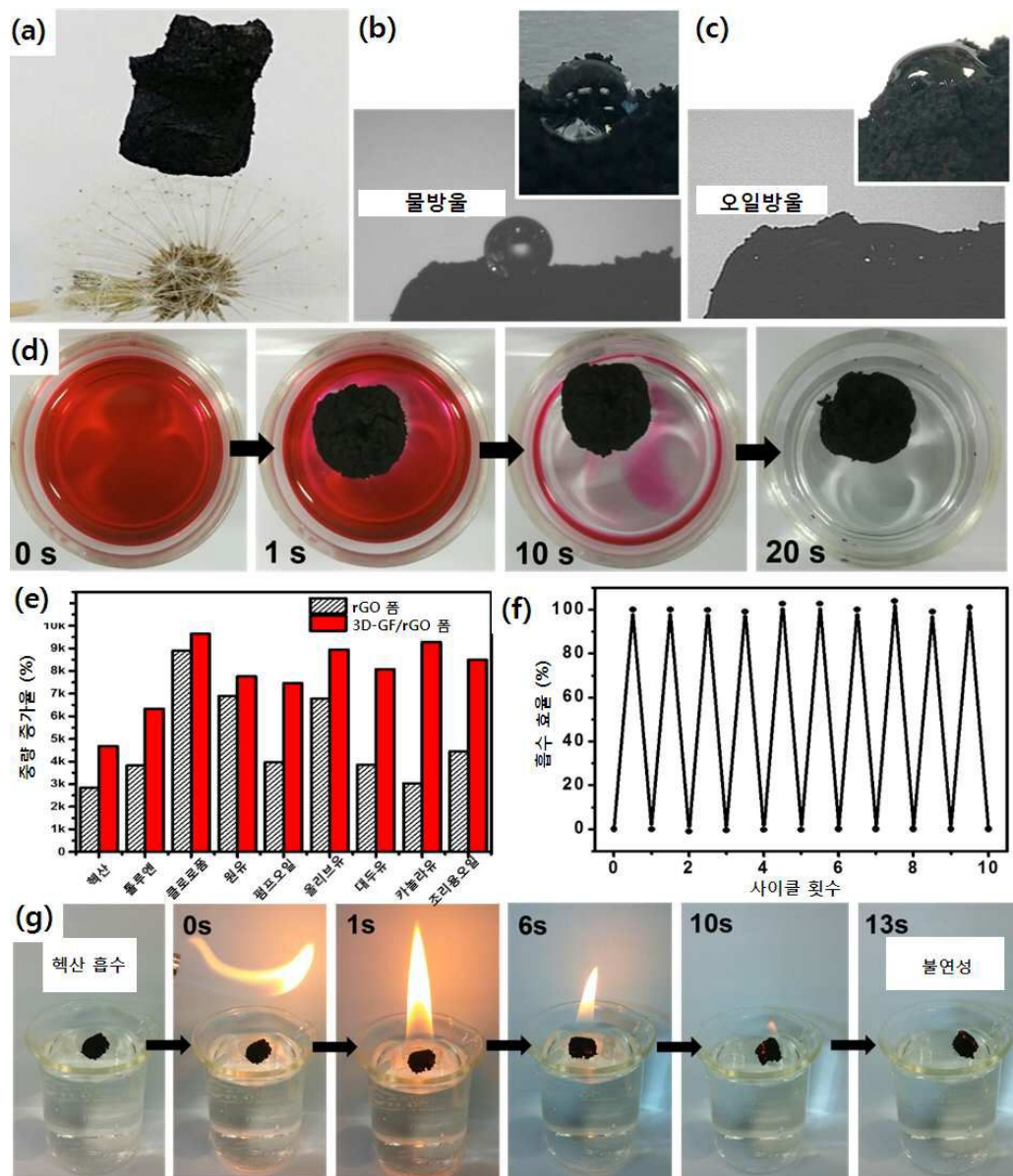
[0205] (iv) N 원자의 도입으로 인한 표면 결함 및 불규칙한 형상은 본래 소수성인 흑연질 폼의 수성 전해액에 대한 젖음성을 현저히 향상시킴으로써 전기화학적 성능 개선을 이룸.

도면

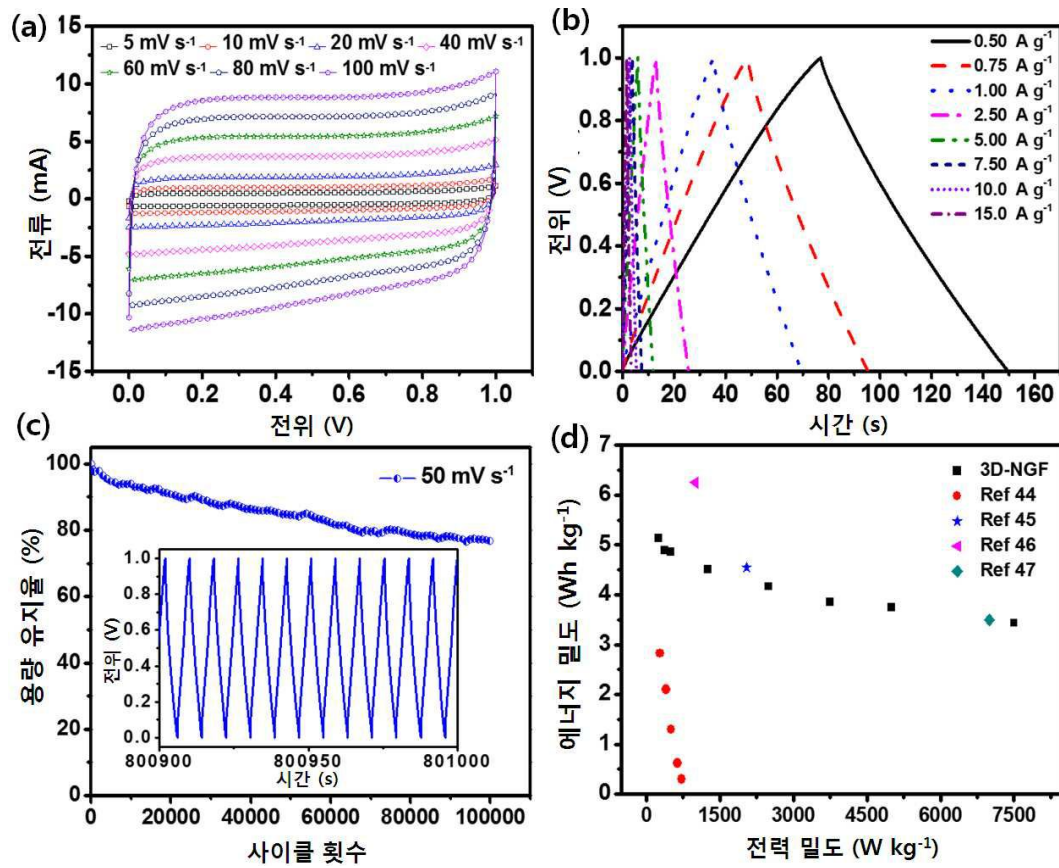
도면1



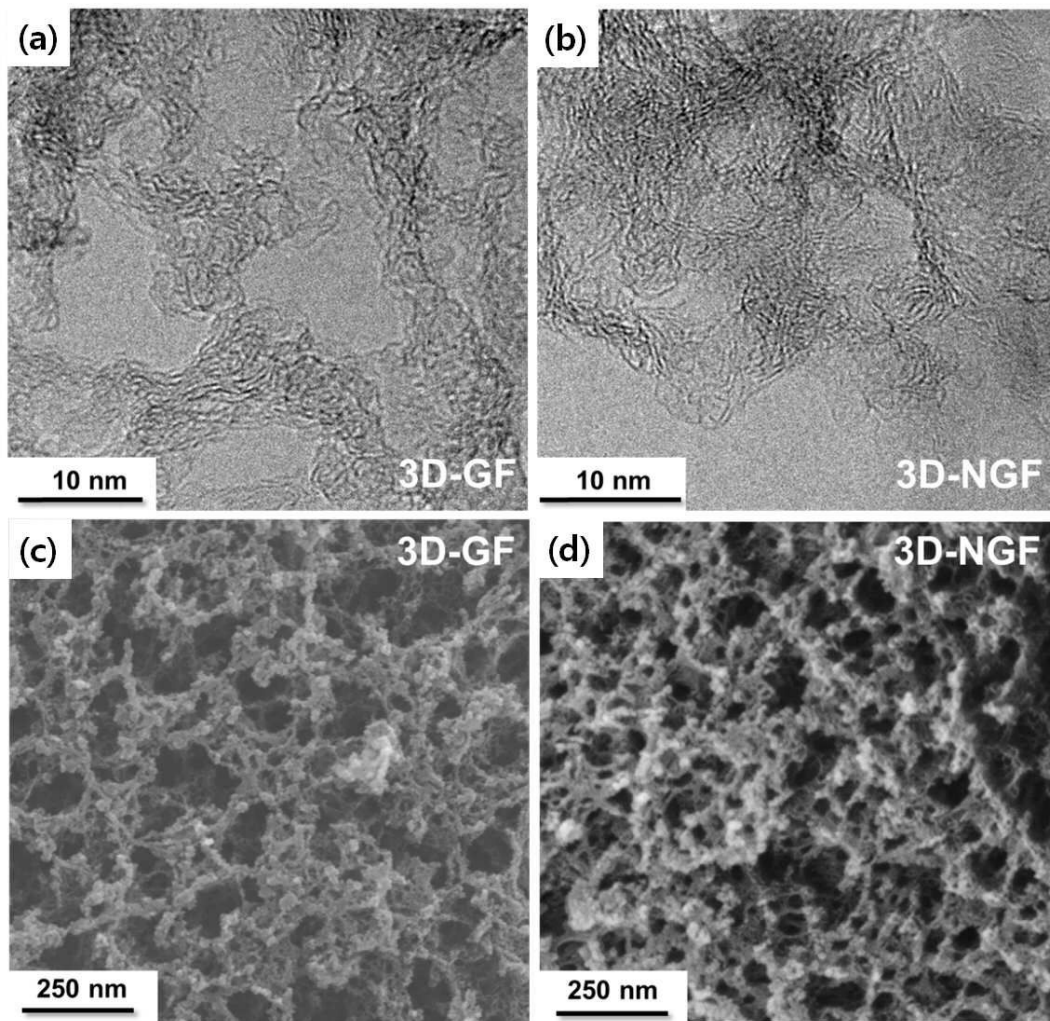
도면2



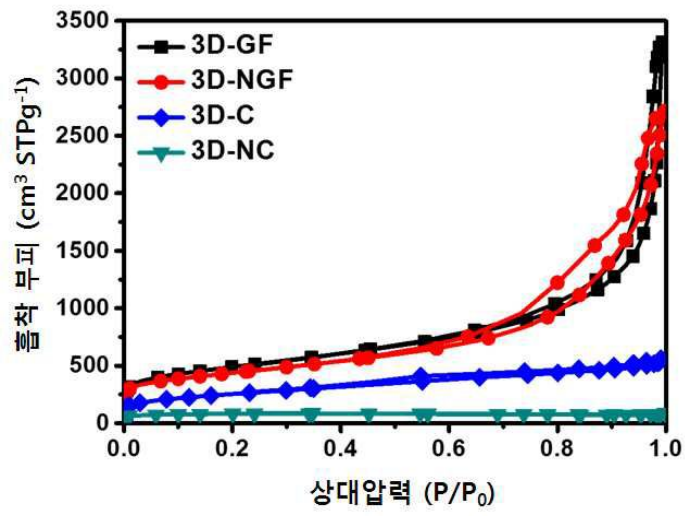
도면3



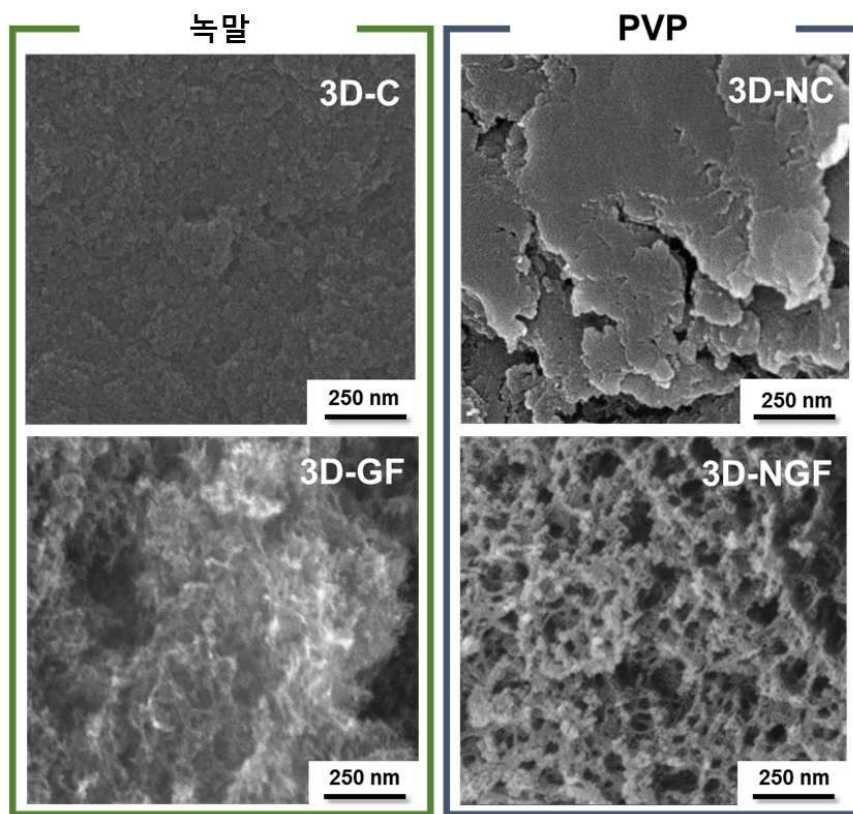
도면4



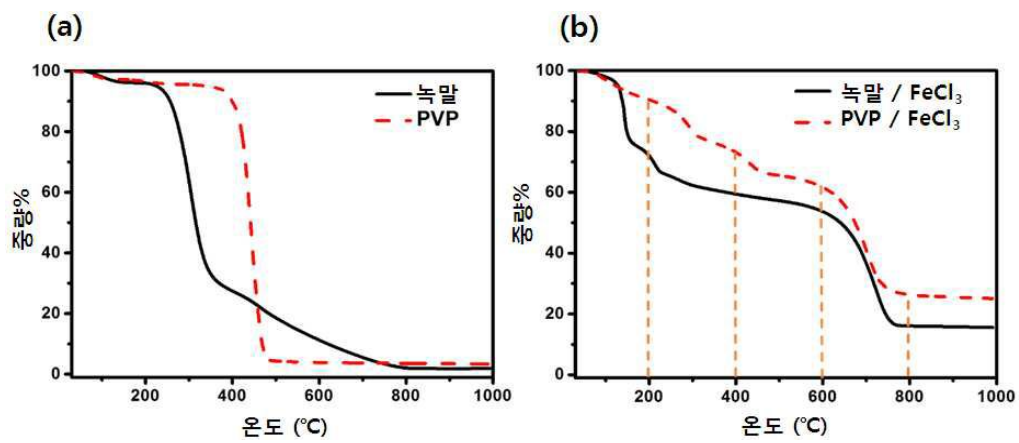
도면5



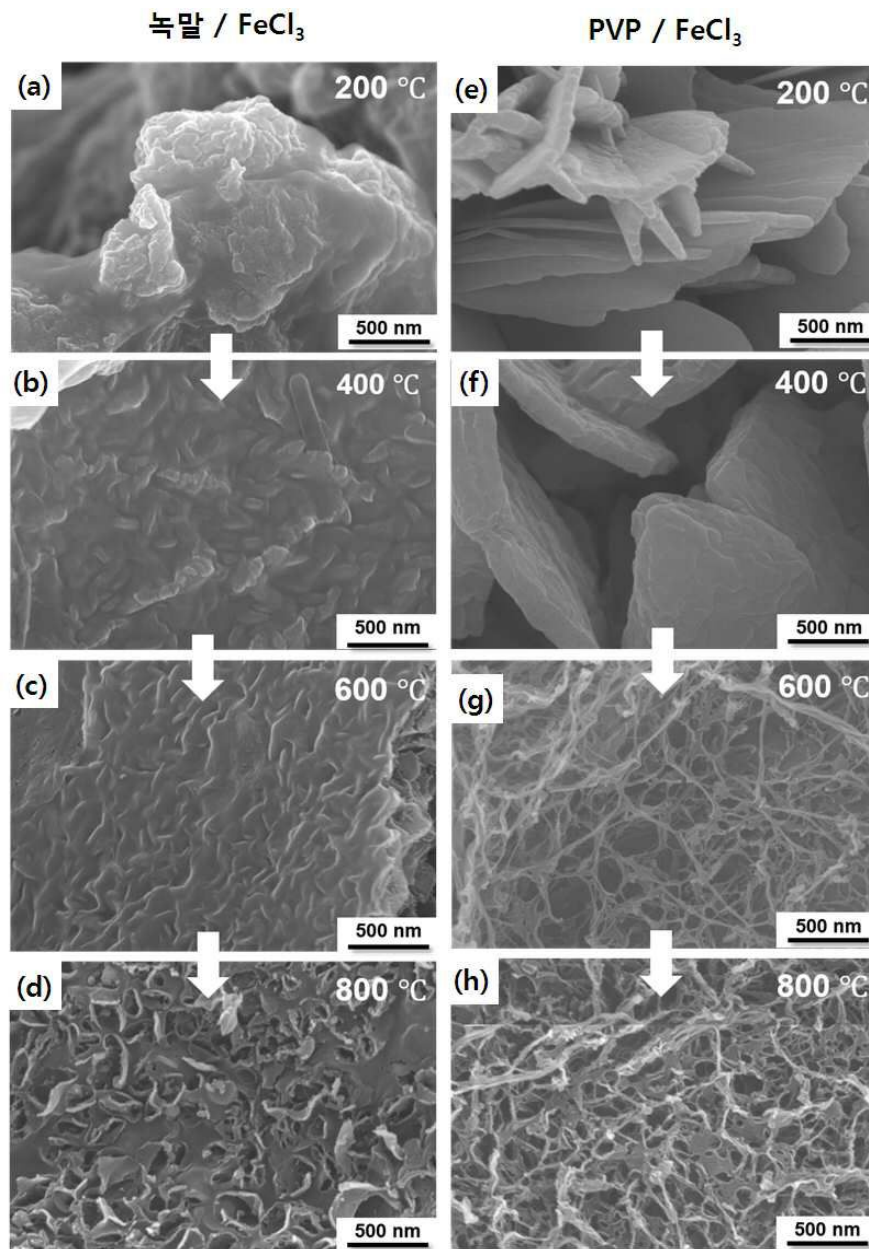
도면6



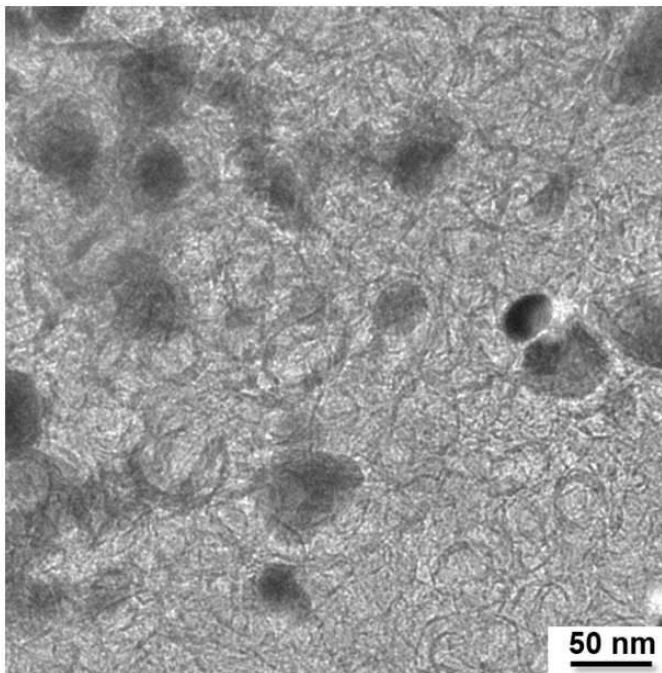
도면7



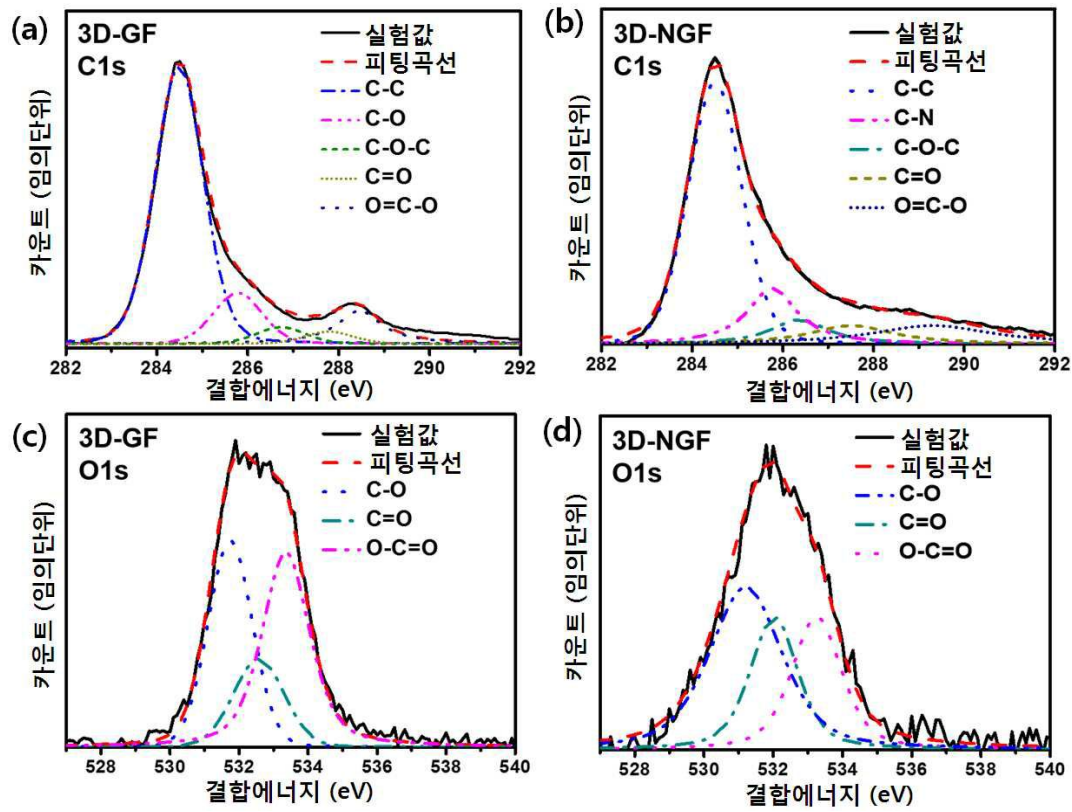
도면8



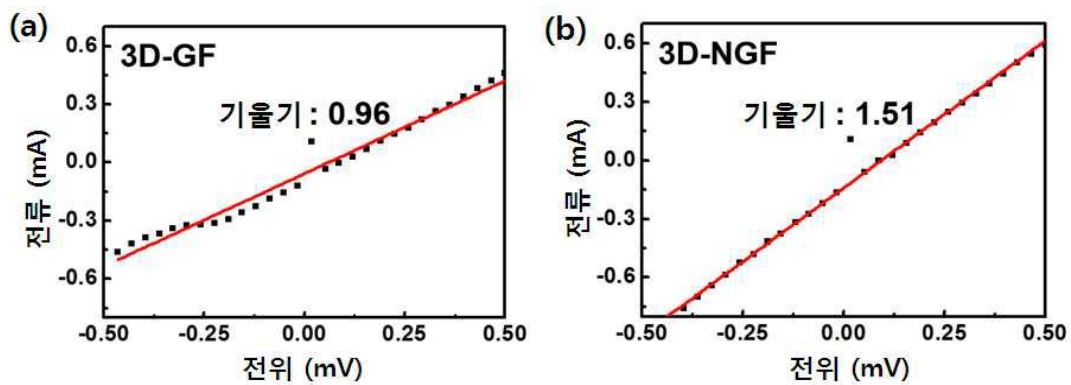
도면9



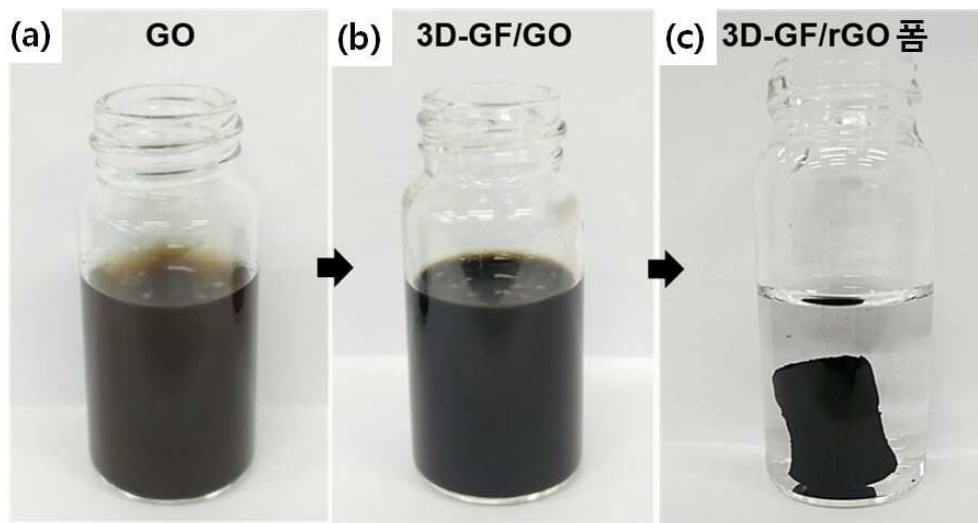
도면10



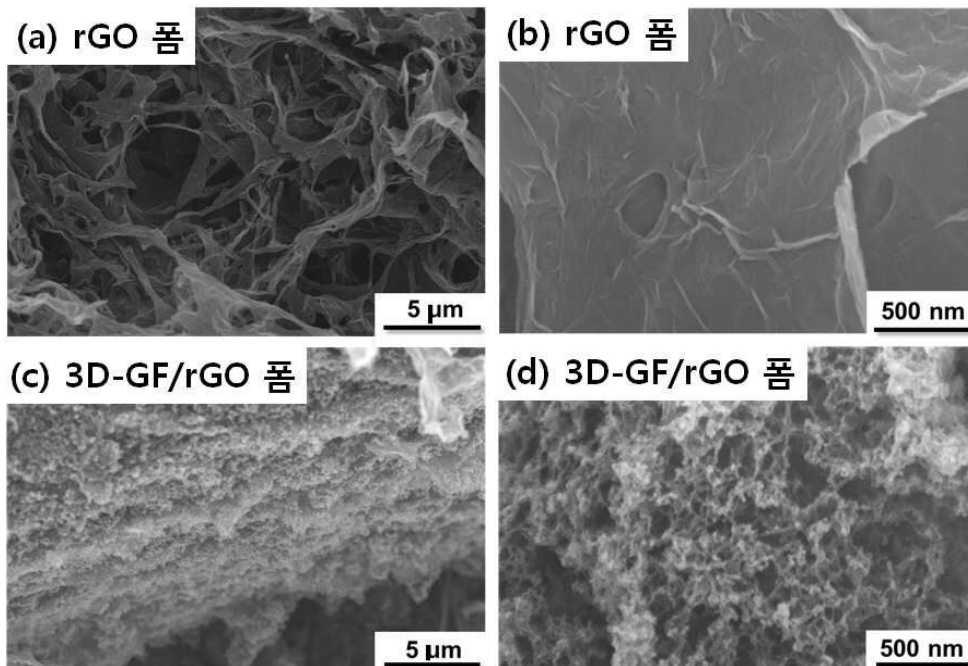
도면11



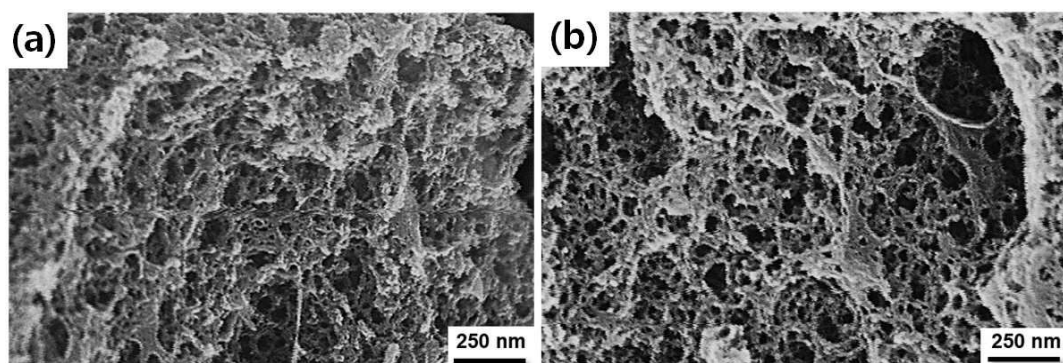
도면12



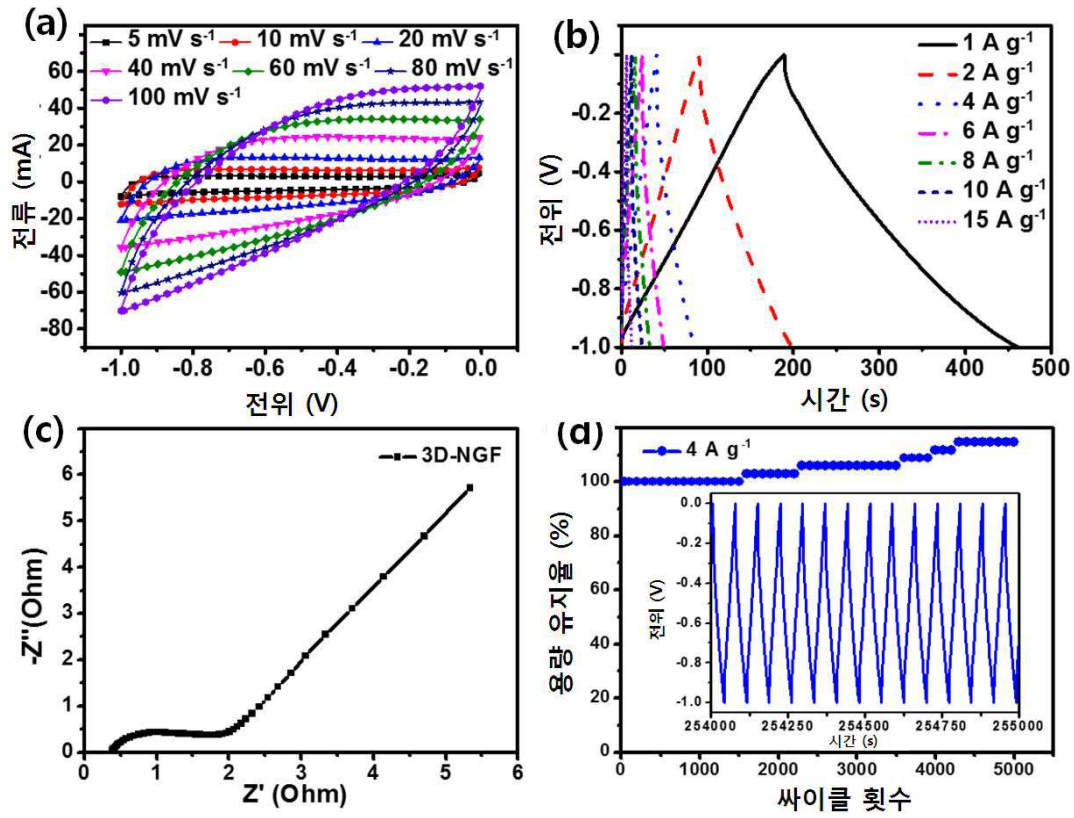
도면13



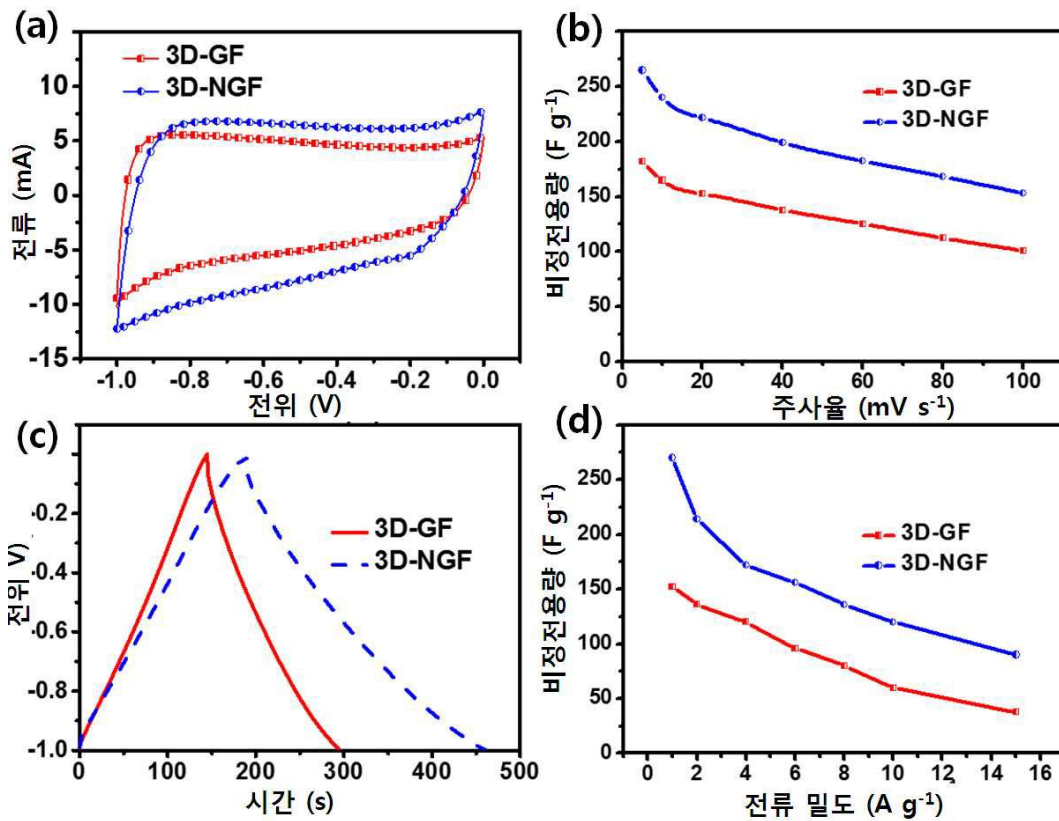
도면14



도면15



도면16



도면17

