(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0137345
(43) 공개일자 2015년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/00 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01) *H01G 11/32* (2013.01)
H01L 31/042 (2014.01)
(21) 출원번호 10-2014-0065042
(22) 출원일자 2014년05월29일
심사청구일자 2014년05월29일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
엄문광
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료 연구소
이원오
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료 연구소
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유철현

전체 청구항 수 : 총 19 항

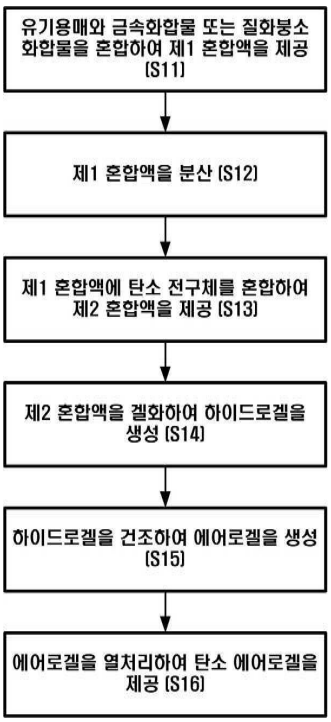
(54) 발명의 명칭 **탄소 에어로겔, 그 제조방법, 이를 이용한 전극, 전자소자 및 이를 이용한 장치**

(57) 요 약

탄소 에어로겔의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 금속화합물 중 적어도 하나 이상 및/또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계와, 상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계와, 상기 제1 혼합액에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



을 제공하는 단계와, 상기 제2 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성하는 단계와, 상기 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계와, 상기 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함한다.

(화학식 1)

M_aX_b

상기 화학식 1에서, M은 Mo, W, Bi, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb 또는 Po이고, X는 S, Se 또는 Te이고, a와 b는 1 내지 3의 정수이다.

(72) 발명자

성동기
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료 연구소

이제욱
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료 연구소

정병문
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료 연구소

오영석
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료 연구소

이강은
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료 연구소

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3772
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	주요사업
연구과제명	텍스타일기반 복합감지 소재기술 개발(1/5)
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 금속화합물 또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계;

(화학식 1)

M_aX_b

상기 화학식 1에서, M은 Mo, W, Bi, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb 또는 Po이고, X는 S, Se 또는 Te이고, a와 b는 1 내지 3의 정수,

상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계;

상기 제1 혼합액에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공하는 단계;

상기 제2 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성하는 단계;

상기 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계;

상기 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 2

유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 금속화합물 또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계;

(화학식 1)

M_aX_b

상기 화학식 1에서, M은 Mo, W, Bi, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb 또는 Po이고, X는 S, Se 또는 Te이고, a와 b는 1 내지 3의 정수,

상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계;

상기 제1 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성하는 단계;

상기 하이드로겔에 탄소 전구체를 코팅하여 탄소전구체 코팅 하이드로겔을 제공하는 단계;

상기 탄소전구체 코팅 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계;

상기 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탄소 전구체는,

레조르시놀($C_6H_6O_2$), 카테콜(catechol), 카테콜아민(catecholamine){도파민(dopamine), 노르에피네프린(norepinephrine) 또는 에피네프린(epinephrine)}, 글루코스(Glucose), 수크로스(Sucrose), 셀룰로스(Cellulose) 및 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile) 중 하나를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 혼합액은, 계면활성제 용액을 더 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 계면활성제 용액은,

1 wt%의 SDS(Sodium dodecyl sulfate), SDBS(Sodium dodecylbenzenesulfonate), Triton X-100, CHAPS, X-114, NP-40, DOC 또는 이들과 유사한 구조를 가지는 용액을 하나 이상 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 하이드로겔을 생성하는 단계는,

상기 하이드로겔을 미온수 또는 온수로 세척하여 상기 계면활성제를 워싱하는 단계를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기용매는,

테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 케톤, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시화물 (dimethylsulfoxide), 아세토니트릴 (acetonitrile), 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), n-뷰탄올(n-butanol), tert-뷰틸알코올알코올(tert-butylalchole), 아이소프로필알코올알코올(isopropyl alchol), n-프로판올(n-propanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 및 1-부틸-3-메틸이미다조늄 염화물 이온화 용액(bmimCl) 중 하나를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 분산시키는 단계는,

초음파를 이용하여 상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계 또는

상기 제1 혼합액을 원심분리하여, 상기 제1 혼합액 중 상등액을 분리하는 단계를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 하이드로겔을 생성하는 단계는,

50℃ 내지 100℃로 2시간 내지 84시간 동안 가열하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 에어로겔을 생성하는 단계는,

초임계 건조법 (Supercritical point drying or critical point drying method) 또는 동결건조 (Freeze drying) 방법을 수행하여 상기 하이드로겔을 건조하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탄소 에어로겔을 제공하는 단계는,

상기 에어로겔을 진공, 질소 또는 불활성 기체 분위기에서 500℃ 내지 3000℃로 열처리하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제2 혼합액 또는 상기 상기 탄소전구체 코팅 하이드로겔은 포름알데히드(HCHO)를 더 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 13

유기용매 및 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides)을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계;

상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계;

상기 제1 혼합액 중 상등액을 분리하는 단계;

상기 상등액을 건조하여 제1 하이드로겔을 생성하는 단계;

상기 제1 하이드로겔에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공하는 단계;

상기 제2 혼합액을 가열하여 제2 하이드로겔을 생성하는 단계;

상기 제2 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계;

상기 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 14

전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides)이 포함된 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함하는, 탄소 에어로겔의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항의 방법에 의해 제조된, 탄소 에어로겔.

청구항 16

제1항 내지 제14항의 방법에 의해 제조된 탄소 에어로겔로 구성된 전극을 포함하는, 전자소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전극은 애노드 전극 또는 캐소드 전극이고,

상기 전자소자는 광전자 소자인, 전자소자.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 전극은 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극 중 하나이고,

상기 전자소자는 트랜지스터 소자인, 전자소자.

청구항 19

제16항 내지 제18항의 전자소자를 포함하는 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소 에어로겔, 그 제조방법, 이를 이용한 전자소자 및 이를 이용한 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다양한 형태로 응용이 가능한 탄소 에어로겔, 그 제조방법, 이를 이용한 전자소자 및 이를 이용한 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 물질들(활성화된 탄소, 카본 블랙, 카본 에어로겔, 탄소 나노튜브와 탄소 클로스, 그래핀)은 슈퍼커패시티의 전극물질들에서 광범위하게 사용되고 있다. 이들 중에서, 탄화(탄소) 에어로겔은 높은 공극율(90~98%), 낮은 전기적 저항성, 조정가능한 공극형태, 높은 표면적(최대 2700m2/g), 현저한 전기전도도(25~100 SCm-1), 열적 및 기계적 성질과 같은 매력적인 특징들 때문에 슈퍼커패시티 전극 물질에 활용될 수 있는 주목받는 후보이다.

[0003] 탄소 에어로겔은 주로 메조기공을 갖는 다공성 물질로서, 슈퍼커패시터용 전극 또는 축전식탈염기술(CDI)용 수처리 전극 등으로 사용되는 물질이다. 이러한 탄소 에어로겔을 제조하기 위해서는 먼저 유기 전구체를 사용하여 유기에어로겔을 제조한 후, 유기 에어로겔을 열처리(탄화)하여 탄소 에어로겔을 합성하는 것이 일반적이다. 유기 에어로겔의 대표적인 전구체로서는 레조시놀-포름알데히드(RF), 페놀(phenol)-퍼푸랄(furfural)(PF), 멜라민(melamine)-포름알데히드(MF), 크레졸 포름알데히드, 폴리아크릴아미드, 폴리이미드 등이 알려져 있다. 유기 에어로겔은 종래의 실리카 에어로겔, 산화물 에어로겔에 비해 기계적으로 유연하고, 외부 가해진 힘에 대하여 비탄성(Viscoelasticity) 특성을 가지기 때문에 제품 취급이 용이하다는 큰 이점이 있다. 유기 에어로겔로부터 합성된 탄소 에어로겔은 유기 에어로겔의 기계적 물성의 이점과 더불어 탄소 물질에서 나오는 독특한 특성, 우수한 전기 전도도와 높은 비표면적을 가지는 기공 구조의 발달로 인하여 전극으로 응용될 수 있다.

[0004] 특히, 탄소 에어로겔 전극은 내부에 발달된 기공이 메조크기 영역(2~50 ㎚)으로 전해용액 내 이온 등과 같은 물질의 접근성(accessibility)을 용이하게 하여 전극 성능이 활성탄에 비해 작은 비표면적에도 불구하고 높은 출력 밀도 및 에너지 밀도를 가지는 에너지 저장 매체로서의 이용이 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-1381169호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 전이금속 칼코겐화합물은 어느 것이나 모두 공통된 결정구조로 이루어짐과 동시에 전기적, 자기적 및 광학적으로 큰 이방성을 갖고 각종의 특이한 물성을 나타내는 것으로 종래부터 그 물성의 해명과 응용에 대한 관심이 있어 왔다.

[0007] 즉, 개별적으로 분산된 전이금속 칼코겐화합물이 우수한 전기적, 화학적 및 기계적 특성을 나타내고 다양한 분야에 활용이 가능함이 밝혀졌다. 또한 개개의 뛰어난 특성을 유지한 채 가볍고 표면적이 넓은 3차원 구조체를 형성할 경우 더욱 활용 범위를 넓힐 수 있다.

[0008] 그러나 현재까지 3차원 구조체의 재료가 되는 2차원적 물질의 개별 분리 및 분산 기술이 충분히 확립되어 있지 않으며, 3차원 구조체를 제작하였더라도 다른 시스템과 통합 시키기 위해 구조체에 대한 전기적, 기계적 및 열적 특성 조절에 많은 한계점을 보이고 있다.

[0009] 위와 같은 문제점에 기초하여 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 기존의 다공체의 특성을 유지하면서 동시에 물성 및 전기적 특성을 개선할 수 있는 3차원 다공성 탄소 전이금속 칼코겐화합물 하이브리드 에어로겔의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 전기 소자 등 다양한 용도로 활용될 수 있는 3차원 다공성 탄소 전이금속 칼코겐화합물 하이브리드 에어로겔을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 해결하려는 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 금속화합물 중 적어도 하나 이상 및/또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계와, 상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계와, 상기 제1 혼합액에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공하는 단계와, 상기 제2 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성하는 단계와, 상기 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계와, 상기 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함한다.

[0013] (화학식 1)

[0014] M_aX_b

[0015] 상기 화학식 1에서, M은 Mo, W, Bi, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb 또는 Po이고, X는 S, Se 또는 Te이고, a와 b는 1 내지 3의 정수이다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 금속화합물 중 적어도 하나 이상 및/또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계와, 상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계와, 상기 제1 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성하는 단계와, 상기 하이드로겔에 탄소 전구체를 코팅하여 탄소전구체 코팅 하이드로겔을 제공하는 단계와, 상기 탄소전구체 코팅 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계와, 상기 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함한다.

[0017] (화학식 1)

[0018] M_aX_b

[0019] 상기 화학식 1에서, M은 Mo, W, Bi, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb 또는 Po이고, X는 S, Se 또는 Te이고, a와 b는 1 내지 3의 정수이다.

[0020] 상기 제1 혼합액은, h-BN을 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 탄소 전구체는, 레조르시놀(C6H6O2), 카테콜(catechol), 카테콜아민(catecholamine){도파민(dopamine), 노르에피네프린(norepinephrine) 또는 에피네프린(epinephrine)}, 글루코스(Glucose), 수크로스(Sucrose), 셀룰로스(Cellulose) 및 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile) 중 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 제1 혼합액은, 계면활성제 용액을 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 계면활성제 용액은, 1 wt%의 SDS(Sodium dodecyl sulfate), SDBS(Sodium dodecylbenzenesulfonate), Triton X-100, CHAPS, X-114, NP-40, DOC 또는 이들과 유사한 구조를 가질 수 있다.

[0024] 상기 하이드로겔을 생성하는 단계는, 상기 하이드로겔을 미온수 또는 온수로 세척하여 상기 계면활성제를 워싱하는 단계를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 유기용매는, 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 케톤, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시화물 (dimethylsulfoxide), 아세토니트릴 (acetonitrile), 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), n-뷰탄올(n-butanol), tert-뷰틸알코올알코올(tert-butylalchole), 아이소프로필알코올알코올(isopropyl alchol), n-프로판올(n-propanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 및 1-부틸-3-메틸이미다조늄 염화물 이온화 용액(bmimCl) 중 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 분산시키는 단계는, 초음파를 이용하여 상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계 또는 상기 제1 혼합액을 원심분리하여, 상기 제1 혼합액 중 상등액을 분리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 제2 혼합액을 제공하는 단계는, 촉매를 더 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 촉매는, 탄산나트륨(sodium carbonate catalyst)을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 하이드로겔을 생성하는 단계는, 50℃ 내지 100℃로 2시간 내지 84시간 동안 가열할 수 있다.

[0030] 상기 에어로겔을 생성하는 단계는, 초임계 건조법 (Supercritical point drying or critical point drying method) 또는 동결건조 (Freeze drying) 방법을 수행하여 상기 하이드로겔을 건조할 수 있다.

[0031] 상기 탄소 에어로겔을 제공하는 단계는, 상기 에어로겔을 진공, 질소 또는 불활성 기체 분위기에서 500℃ 내지 3000℃로 열처리할 수 있다.

[0032] 상기 제2 혼합액 또는 상기 상기 탄소전구체 코팅 하이드로겔은 포름알데히드(HCHO)를 더 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 유기용매 및 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides)을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계와, 상기 제1 혼합액을 분산시키는 단계와, 상기 제1 혼합액 중 상등액을 분리하는 단계와, 상기 상등액을 건조하여 제1 하이드로겔을 생성하는 단계와, 상기 제1 하이드로겔에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공하는 단계와, 상기 제2 혼합액을 가열하여 제2 하이드로겔을 생성하는 단계와, 상기 제2 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계와, 상기 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함한다.

[0034] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides)이 포함된 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 실시예들에 따르면, 초경량, 높은 표면적, 낮은 열전도와 같은 기존 다공체의 특성뿐만 아니라 신축성 및 유연성과 같은 기계적 특성과 일정 수준의 전기적 특성을 나타내는 3차원 다공성 탄소 에어로겔의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0036] 또한, h-BN 및 MoS2, WS2와 같은 모든 TMD(Transition Metal Dichalcogenides)에 적용되어 용이하게 3차원 다공체 제작이 가능한 3차원 다공성 탄소 에어로겔의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0037] 뿐만 아니라, 슈퍼캐패시터의 전극, 광촉매 수소생산, 열전소자, 광감지소자 등 다양한 용도로 활용될 수 있는 3차원 다공성 탄소 에어로겔을 제공할 수 있다.

[0038] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며 이외의 발명의 효과도 청구범위의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0041] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 또한, 및/또는은 언급된 요소의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0042] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술

분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0043] 이하, 도 1 내지 도 4를 참조하여 본 발명의 실시예들에 따른 탄소 에어로겔, 그 제조방법 및 이를 이용한 전자소자에 대해 설명한다.

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0045] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 금속화합물 중 적어도 하나 이상 및/또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공하는 단계(S11), 제1 혼합액을 분산시키는 단계(S12), 제1 혼합액에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공하는 단계(S13), 제2 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성하는 단계(S14), 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계(S15), 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계(S16)를 포함한다.

[0046] (화학식 1)

[0047] M_aX_b

[0048] 상기 화학식 1에서, M은 Mo, W, Bi, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb 또는 Po이고, X는 S, Se 또는 Te이고, a와 b는 1 내지 3의 정수이다.

[0049] 먼저, 유기용매와 상기한 화학식 1의 금속화합물 또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공한다(S11). 예를 들어, 제1 혼합액은 유기용매와 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides; TMD)이 혼합된 형태일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 화학식 1에 기재된 다양한 조합에 의한 금속화합물이 포함될 수 있으며, 질화붕소 화합물이 추가적으로 포함되거나 금속화합물을 대체하여 제1 혼합액을 구성할 수 있다.

[0050] 전이금속 칼코겐화합물(TMD)은, h-BN, MoS2, MoSe2, WSe2, MoTe2, Bi2Te3 및 SnSe2 중 적어도 어느 하나의 화합물일 수 있으며, 단층 구조 또는 다층 구조를 모두 포함하는 개념일 수 있으며, 2차원적인 구조를 가질 수 있다.

[0051] 2차원 물질은 일차원 물질과 비교했을 때 복잡한 구조를 제조하기가 상대적으로 용이하기 때문에, 차세대 나노 전자소자의 물질로 이용하기에 적합하므로, h-BN, MoS2, MoSe2, WSe2, MoTe2, Bi2Te3 또는 SnSe2의 화합물로 이루어지는 모든 다층 전이금속 칼코겐화합물(Layered Transition Metal Dichalcogenides; LTMD)으로부터 박리된 단층 전이금속 칼코겐화합물(mono-layered TMD sheet)을 2차원 전이금속 칼코겐화합물(2D Transition Metal Dichalcogenides)으로 구성할 수 있으며, 이를 이용하여 3차원 다공성 에어로겔 구조를 얻을 수 있다.

[0052] 전이금속 칼코겐화합물(TMD)은 다층 전이금속 칼코겐화합물(LTMD)로부터 얻어질 수 있으며, 산처리 등의 화학반응 및/또는 물리적인 자극 예를 들어 마이크로파 등을 이용하여 대면적 단층 전이금속 칼코겐화합물(TMD mono-layer)를 얻을 수 있다.

[0053] 또한, 전이금속 칼코겐화합물(TMD)은 다층 전이금속 칼코겐화합물(LTMD)로부터 얻어질 때, 열처리 온도와 시간의 제어를 통해 단층 전이금속 칼코겐화합물(mono-layered TMD sheet)의 반도체-도체 특성이 제어될 수 있다.

[0054] 예를 들어, 전이금속 칼코겐화합물(TMD)은 파우더 형태로 유기용매에 용해되어 제1 혼합액을 구성할 수 있다. 유기용매는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 케톤, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시화물 (dimethylsulfoxide), 아세토니트릴(acetonitrile), 에틸렌글리콜(ethyleneglycol), n-뷰탄올(n-butanol), tert-뷰틸알코올알코올(tert-butylalchole), 아이소프로필알코올알코올(isopropyl alchol), n-프로판올(n-propanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 및 1-부틸-3-메틸이미다조늄 염화물 이온화 용액(bmimCl) 중 하나를 포함할 수 있다.

[0055] 이어서, 제공된 제1 혼합액을 분산시킨다(S12). 분산시키는 단계는, 초음파를 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 별도의 분산제를 추가하거나 교반 등의 물리적인 방법을 이용하여 제1 혼합액을 분산시킬 수도 있다.

[0056] 이어서, 제1 혼합액에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공한다(S13). 탄소 전구체는, 레조르시놀

(C6H6O2), 카테콜(catechol), 카테콜아민(catecholamine){도파민(dopamine), 노르에피네프린(norepinephrine) 또는 에피네프린(epinephrine)}, 글루코스(Glucose), 수크로스(Sucrose), 셀룰로스(Cellulose) 및 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile) 중 하나를 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 몇몇 다른 실시예에서, 제1 혼합액에 포름알데히드(HCHO)를 더 혼합하여 제2 혼합액을 제공할 수 있다.

[0058] 또한, 몇몇 다른 실시예에서, 제2 혼합액을 제공하는 단계는, 탄소 전구체의 종류에 따라 다른 첨가제가 더 포함될 수 있으며, 예를 들어 레조시놀-포름알데히드(RF)로 유기 에어로겔 전구체를 사용할 경우, 탄산나트륨(sodium carbonate catalyst)를 더 혼합할 수 있다. 유기 에어로겔 전구체는 예를 들어, 페놀(phenol)-퍼푸랄(furfural)(PF), 멜라민(melamine)-포름알데히드(MF), 크레졸 포름알데히드, 폴리아크릴아미드, 폴리이미드 등으로 구성될 수도 있다.

[0059] 제2 혼합액은 가열을 위해 유리몰드 등으로 옮겨질 수 있으며, 외기와의 차단을 위해 밀봉 처리될 수도 있다.

[0060] 이어서, 제2 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성한다(S14). 하이드로겔을 생성하는 단계는, 제2 혼합액을 50℃ 내지 100℃로 2시간 내지 84시간 동안 가열하여 겔화(gelation) 공정을 진행할 수 있다. 가열 공정은 오븐에서 수행될 수 있으며, 가열 공정 과정에서 제2 혼합액의 점성이 점진적으로 증가되면서 하이드로겔을 형성할 수 있다.

[0061] 다음으로, 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성한다(S15). 에어로겔을 생성하는 단계는, 초임계 건조법(Supercritical point drying or critical point drying method) 또는 동결건조 (Freeze drying) 방법을 수행하여 하이드로겔을 건조할 수 있다. 이외에도, 건조방법은 대류, 적외 방사선, 마이크로파 건조에 의해, 또는 상기 언급된 건조 공정들의 조합으로써, 수행될 수 있다. 예를 들어, 대류 건조에서의 건조 온도는 10℃ 내지 300℃, 바람직하게는 50℃ 내지 200℃ 일 수 있으며, 동결건조에서의 건조 온도는 -50℃ 내지 0℃, 바람직하게는 -20℃ 내지 0℃ 일 수 있다.

[0062] 몇몇 다른 실시예에서, 대류 건조는 분무-건조로써 수행될 수 있다. 분무-건조의 경우, 80℃ 내지 300℃, 바람직하게는 80℃ 내지 250℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0063] 이산화탄소를 이용한 초임계 조건에서의 건조는 먼저 이산화탄소에 의해 하이드로겔의 공극에 존재하는 용매를 교환하고, 제2 단계에서 오토클레이브를 약 1070 psig를 초과하는 압력 및 31.06 ℃인 이산화탄소의 임계 온도 위로 가열하는 것으로 구성된다. 다른 방법으로, 에어로겔의 건조는 예를 들어 오토클레이브와 같은 가열장치를 통해 이산화탄소의 임계 온도보다 높게 가열하여 직접 수행될 수 있다. 시스템을 이 조건에서 0.5 시간동안 유지하여 모든 이산화탄소가 그의 초임계 조건이 되도록 할 수 있다. 그 후, 가열장치 내의 압력을 대기압으로 서서히 해제할 수 있다.

[0064] 이어서, 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공한다(S16). 탄소 에어로겔을 제공하는 단계는, 에어로겔을 진공, 질소 또는 아르곤 분위기에서 400℃ 내지 3000℃로 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공할 수 있다.

[0065] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법을 나타내는 순서도가 도시된다. 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 이전 실시예와 제1 혼합액에 포함되는 첨가제의 종류, 제1 혼합액의 분산방법, 하이드로겔 건조시의 전처리 과정에서 상이하다.

[0066] 먼저, 제1 혼합액을 제공할 때, 유기용매와 금속화합물 예를 들어 전이금속 칼코겐화합물(TMD) 또는 질화붕소 화합물 이외에 계면활성제를 추가한다(S21). 즉, 제1 혼합액은, 계면활성제 용액을 더 포함할 수 있으며, 계면활성제 용액은 1 wt%의 SDS(Sodium dodecyl sulfate), SDBS(Sodium dodecylbenzenesulfonate), Triton X-100, CHAPS, X-114, NP-40, DOC 또는 이들과 유사한 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있다.

[0067] 이어서, 제1 혼합액을 초음파로 분산하고(S22), 분산된 제1 혼합액을 원심분리한다(S23). 원심분리한 후 제1 혼합액 중 상등액만을 별도로 분리하여(S24), 제1 혼합액에서 분산되지 않은 입자를 걸러낼 수 있다.

[0068] 이와 같이 정제한 제1 혼합액에 탄소 전구체 및/또는 포름알데히드(HCHO)를 혼합하여 제2 혼합액을 제공하고(S25), 제2 혼합액을 가열하여 하이드로겔을 생성한다(S26).

[0069] 하이드로겔을 미온수 또는 온수 예를 들어 30℃ 내지 100℃ 범위의 물로 세척하여 제1 혼합액에서 첨가되었던 계면활성제를 워싱할 수 있다(S27). 이후, 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성하고(S28), 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공할 수 있다(S29).

[0070] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal

Dichalcogenides)이 포함된 에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공하는 단계를 포함할 수 있다.

[0071] 전이금속 칼코겐화합물은, h-BN, MoS2, MoSe2, WSe2, MoTe2, Bi2Te3 및 SnSe2 중 적어도 어느 하나의 화합물일 수 있으며, 에어로겔은 탄소 전구체 및 포름알데히드(HCHO)를 더 포함하고, 탄소 전구체는 레조르시놀(C6H6O2), 카테콜(catechol), 카테콜아민(catecholamine){도파민(dopamine), 노르에피네프린(norepinephrine) 또는 에피네프린(epinephrine)}, 글루코스(Glucose), 수크로스(Sucrose), 셀룰로스(Cellulose) 및 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile) 중 하나를 포함할 수 있다. 탄소 에어로겔을 제공하는 단계는, 에어로겔을 진공, 질소 또는 아르곤 분위기에서 400℃ 내지 3000℃로 열처리할 수 있다.

[0072] 도 3을 참조하면, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides)이 포함된 제1 혼합액을 원심분리한 후(S33), 제1 혼합액 중 상등액을 분리하고, 분리된 상등액을 건조하여 제1 하이드로겔을 생성하는 단계(S35)가 추가될 수 있다.

[0073] 이어서, 분리된 상등액이 건조된 제1 하이드로겔에 탄소 전구체를 혼합한 후 분산시켜서 제2 혼합액을 제공할 수 있다(S36). 이렇게 제공된 제2 혼합액을 다시 가열하여 제2 하이드로겔을 생성할 수 있다(S37).

[0074] 이후, 과정은 제2 하이드로겔을 이용하여 이전 실시예에서와 동일하게 진행될 수 있다.

[0075] 도 4를 참조하면, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄소 에어로겔의 제조방법은, 전이금속 칼코겐화합물(Transition Metal Dichalcogenides)이 포함된 제1 혼합액을 원심분리한 후(S43), 제1 혼합액 중 상등액을 분리하고, 분리된 상등액을 건조하여 제1 하이드로겔을 생성하는 단계(S45)가 추가될 수 있다.

[0076] 이어서, 분리된 상등액이 건조된 제1 하이드로겔에 탄소 전구체를 혼합한 후 분산시켜서 제2 혼합액을 제공할 수 있다(S46). 이렇게 제공된 제2 혼합액에 열수처리를 하여 제2 하이드로겔을 생성할 수 있다(S47).

[0077] 이후, 과정은 제2 하이드로겔을 이용하여 이전 실시예에서와 동일하게 진행될 수 있다.

[0078] 위와 같은 다양한 방법에 의해서 탄소 에어로겔을 제조할 수 있다.

[0079] 또한, 이와 같은 3차원 다공성 탄소 에어로겔을 이용하여, 전자소자 예를 들어 트랜지스터나 광감지소자, 슈퍼캐패시터 등에 포함되는 전극이나 감지물질 등을 구성할 수 있다.

[0080] 전극은 애노드 전극 또는 캐소드 전극이고, 전자소자는 광전자 소자일 수 있다.

[0081] 또한, 전극은 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극 중 하나이고, 전자소자는 트랜지스터 소자일 수 있다.

[0082] **실험예 1**

[0083] 전이금속 칼코겐화합물이 포함된 용액과 유기 전구체인 레조시놀-포름알데히드(RF) 전구체 용액을 각각 제조하였다.

[0084] 전이금속 칼코겐화합물이 포함된 용액은 전이금속 칼코겐화합물 파우더(TMD powder) 6.67 g을 에탄올 10 ml에 용해시켜 40 중량% 농도로 제조하였다.

[0085] RF 전구체 용액은 레조시놀과 포름알데히드를 1:10의 몰 비가 되도록 고체 형태의 레조시놀 11g과 포름알데히드 용액 30g을 사용하여 제조하였다. 모든 출발 물질은 구입한 상태 그대로 사용하였고, 별도의 정제과정을 처리하지 않았다. 물 61.5g을 넣어 전체 용액에서 RF 농도를 40 중량%로 맞추고, 촉매로서 탄산나트륨을 레조시놀과의 상대비율 1,000으로 하여 0.011g을 첨가하였다. 레조시놀, 촉매, 물을 먼저 혼합하고 포름알데히드를 최종 첨가한 후, 1시간 동안 교반시켜 RF 전구체 용액을 제조하였다.

[0086] 제조한 전이금속 칼코겐화합물이 포함된 용액 전부와 RF 전구체 용액 6.67 g을 30분 이내에 혼합하여 방사 용액을 제조하였다. 이때, RF 전구체 용액의 첨가량은 전이금속 칼코겐화합물의 양과 동일하였다.

[0087] 위의 방사 용액을 85℃의 온도의 전기오븐에서 72시간 동안 유지하였다. 이후, 초임계 건조법을 이용하여 1070 psig를 초과하는 압력 및 31.06 ℃인 CO2의 임계 온도 위로 가열하여 하이드로겔을 건조함으로써, 에어로겔 구조를 얻었다.

[0088] 이후, 준비된 에어로겔에 대해 질소 또는 아르곤 분위기에서 1050℃의 열처리를 통해 레조시놀-포름알데히드 탄화공정을 수행함으로써 최종적으로 탄화된 전이금속 칼코겐화합물(carbon/TMD) 에어로겔을 완성하였다.

[0089] **비교예 1**

[0090] 종래 기술에 따라 96시간 동안 겔화 반응을 시킨 후 7일 동안 용매를 치환하는 과정을 거치는 방식으로 RF 전구체 용액을 제조한다. 이와 같이 제조된 RF 전구체 용액에 실시예 1에서 제조한 것과 동일한 전이금속 칼코겐화합물이 포함된 용액을 혼합하였다. 이후, 동일한 과정에 의해 탄화된 전이금속 칼코겐화합물(carbon/TMD) 에어로겔을 제조하였다.

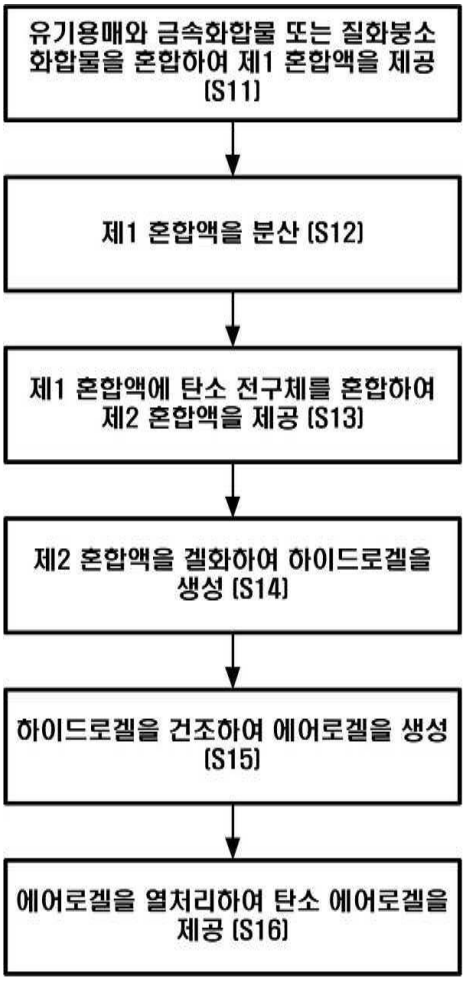
[0091] **비교결과**

[0092] 실험예 1에 따른 탄화된 전이금속 칼코겐화합물(carbon/TMD) 에어로겔은 균일한 전기방사특성 및 다공체의 특성이 유지되는 반면, 비교예 1의 RF 전구체 용액은 레조시놀과 포름알데히드가 매우 느린 반응 속도로 서로 반응해 서로 연결된 그물구조를 형성하는 졸겔 반응을 진행하므로, 긴 사슬구조의 고분자가 형성된 그물구조에 첨가되므로, 두 물질이 균일하게 혼합되지 못하고 이미 형성되어 있는 그물구조로 인해 전기방사특성이 악화된다.

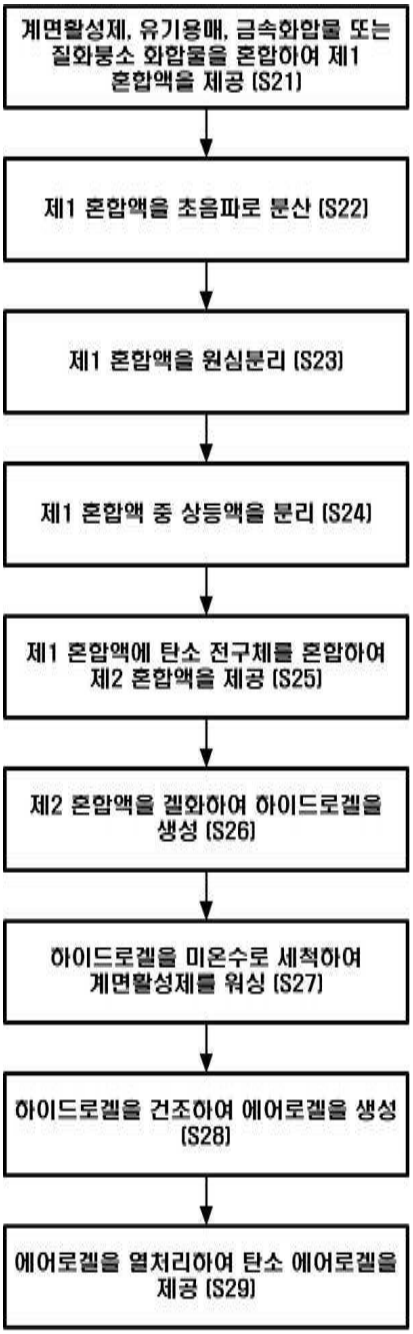
[0093] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

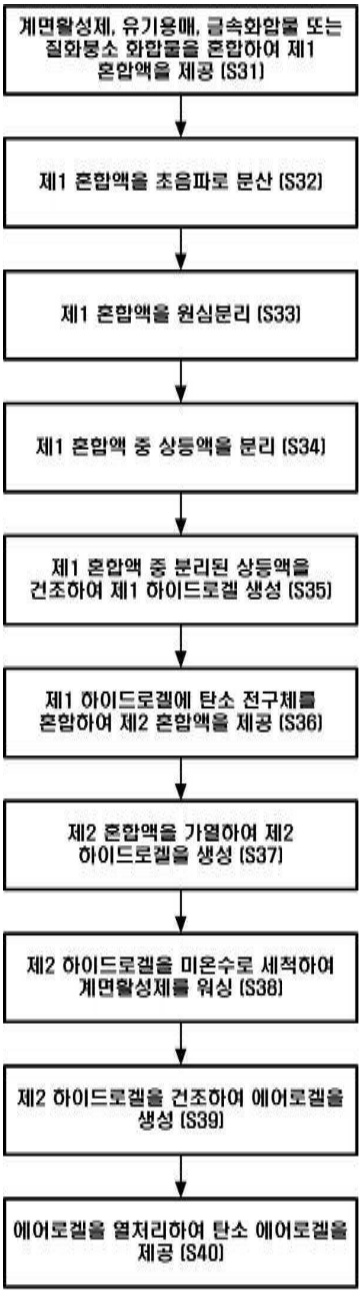
도면1



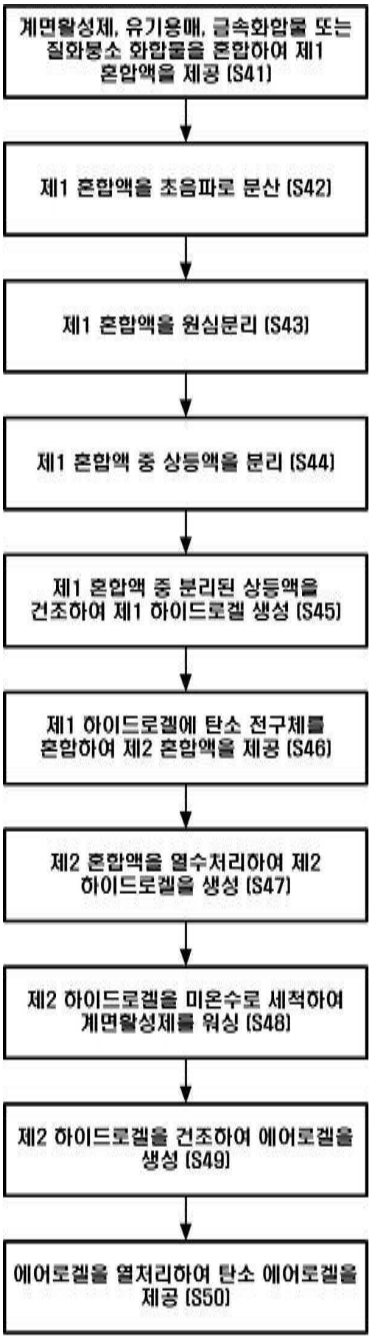
도면2


계면활성제, 유기용매, 금속화합물 또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공 (S21)
제1 혼합액을 초음파로 분산 (S22)
제1 혼합액을 원심분리 (S23)
제1 혼합액 중 상등액을 분리 (S24)
제1 혼합액에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공 (S25)
제2 혼합액을 겔화하여 하이드로겔을 생성 (S26)
하이드로겔을 미온수로 세척하여 계면활성제를 워싱 (S27)
하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성 (S28)
에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공 (S29)

도면3


계면활성제, 유기용매, 금속화합물 또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공 (S31)
제1 혼합액을 초음파로 분산 (S32)
제1 혼합액을 원심분리 (S33)
제1 혼합액 중 상등액을 분리 (S34)
제1 혼합액 중 분리된 상등액을 건조하여 제1 하이드로겔 생성 (S35)
제1 하이드로겔에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공 (S36)
제2 혼합액을 가열하여 제2 하이드로겔을 생성 (S37)
제2 하이드로겔을 미온수로 세척하여 계면활성제를 워싱 (S38)
제2 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성 (S39)
에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공 (S40)

도면4


계면활성제, 유기용매, 금속화합물 또는 질화붕소 화합물을 혼합하여 제1 혼합액을 제공 (S41)
제1 혼합액을 초음파로 분산 (S42)
제1 혼합액을 원심분리 (S43)
제1 혼합액 중 상등액을 분리 (S44)
제1 혼합액 중 분리된 상등액을 건조하여 제1 하이드로겔 생성 (S45)
제1 하이드로겔에 탄소 전구체를 혼합하여 제2 혼합액을 제공 (S46)
제2 혼합액을 열수처리하여 제2 하이드로겔을 생성 (S47)
제2 하이드로겔을 미온수로 세척하여 계면활성제를 워싱 (S48)
제2 하이드로겔을 건조하여 에어로겔을 생성 (S49)
에어로겔을 열처리하여 탄소 에어로겔을 제공 (S50)