



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0101070
(43) 공개일자 2019년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/14 (2006.01) C02F 1/04 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/14 (2013.01)
C02F 1/043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0021000
(22) 출원일자 2018년02월22일
심사청구일자 2018년02월22일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김광현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

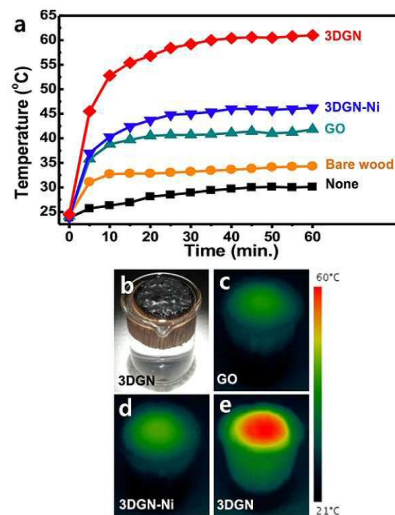
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 태양광 담수화 구조체

(57) 요약

본 발명은 태양광 해수담수화 구조체에 관한 것으로서, 상기 구조체는 90 % 이상의 우수한 광흡수율 및 넓은 표면적을 갖는 광흡수재를 포함하여, 향상된 태양광-증기 전환 효율을 가지며 탁월한 담수화 효율을 갖는다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

C02F 2103/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711052103

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 가시선 영역 물분해를 위한 헤마타이트 수소 생산 전극의 최적화

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

물-수송(water-transporting) 부재, 및
상기 물-수송 부재의 표면에 위치하는 광흡수재를 포함하는, 태양광 담수화 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 물-수송 부재가 0.02 W/mK 이하의 열전도도를 갖는, 태양광 담수화 구조체.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 물-수송 부재가 목재인, 태양광 담수화 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 광흡수재가 메조포러스 3차원 그래핀인, 태양광 담수화 구조체.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 메조포러스 3차원 그래핀이 500 내지 $1,500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 태양광 담수화 구조체.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 메조포러스 3차원 그래핀이 80 내지 99 %의 공극률을 갖는, 태양광 담수화 구조체.

청구항 7

제4항에 있어서,
상기 메조포러스 3차원 그래핀의 평균 기공 직경이 5 내지 150 nm 인, 태양광 담수화 구조체.

청구항 8

제4항에 있어서,
상기 메조포러스 3차원 그래핀은 300 내지 $2,500 \text{ nm}$ 의 파장에 대한 흡광도가 90 % 이상인, 태양광 담수화 구조

체.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 메조포러스 3차원 그래핀의 라만 스펙트럼이 2,600 내지 2,800 cm^{-1} 의 피크를 포함하는, 태양광 담수화 구조체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 광흡수재가 친수성인, 태양광 담수화 구조체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학식 1로 계산되는 온도 변화(ΔT)가 5 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 인, 태양광 담수화 구조체:

[수학식 1]

$$\text{온도 변화}(\Delta T) = T_2 - T_1$$

상기 수학식 1에서,

T_1 은 초기 온도($^{\circ}\text{C}$)이고,

T_2 는 상기 구조체를 1 kW/m^2 으로 1 시간 동안 가열한 후 측정된 온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학식 2로 계산되는 질량 변화(ΔW)가 0.5 내지 2.0 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 인, 태양광 담수화 구조체:

[수학식 2]

$$\text{질량 변화}(\Delta W) = W_1 - W_2$$

상기 수학식 2에서,

W_1 은 초기 물의 질량(kg)이고,

W_2 는 물에 구조체를 부유시킨 후 상기 구조체에 1 kW/m^2 으로 1 시간 동안 가열한 후 측정된 물의 질량(kg)이다.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학식 3으로 계산되는 태양광-증기 전환 효율이 90 % 이상인, 태양광 담수화 구조체:

[수학식 3]

$$\text{태양광-증기 전환 효율} = \frac{Q_e}{A \times C_{opt} \times Q_s}$$

상기 수학식 3에서,

A는 조명의 단면적(m^2)이고,

C_{opt} 는 광학 농도이며,

Q_s 는 광조사 강도($1 \text{ kW}/\text{m}^2$)이고,

Q_e 는 하기 수학식 4로 계산되며,

[수학식 4]

$$Q_e = m \times \lambda + m \times C \times \Delta T$$

상기 수학식 4에서,

m은 조사된 광에 의한 물의 질량 플럭스(flux)($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)이고,

λ 는 물이 증기로 상변화하는데 필요한 잠열(2255.2 J/g)이며,

C는 물의 열용량($4.2 \text{ J/g} \cdot \text{K}$)이고,

ΔT 는 광조사 1시간 후 물의 온도 변화($^{\circ}\text{C}$)이다.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 태양광 담수화 구조체를 포함하는 해수담수화 시설.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 태양광 담수화 구조체에 관한 것으로서, 상기 구조체는 90 % 이상의 우수한 광흡수율 및 넓은 표면적을 갖는 광흡수재를 포함하여, 향상된 태양광-증기 전환 효율을 가지며 탁월한 담수화 효율을 갖는다.

배경 기술

[0002] 태양광 담수화는 무한한 에너지 공급과 최소한의 환경 영향으로, 해수를 가열하여 증기를 생산하고, 이후 상기 증기를 포집하여 담수를 얻는 방법이다. 그러나, 상기 태양광 담수화는 광-열 전환 효율이 낮은 단점이 있다. 구체적으로, 종래 태양광 담수화에 사용되는 구조체는 생성된 증기 분자가 구조체를 탈출하기에 부적절한 구조를 가지며, 해수의 열손실에 의한 열 국부화가 이루어지지 않는 문제가 있었다.

[0003] 따라서, 최근 연구들은 해수 표면에 열 국부화를 이뤄, 인공광 집중이나 전력을 사용하지 않고 태양광 조사만으로 효율적인 증기발생을 촉진하는데 집중하고 있다. 구체적으로, 태양광 스펙트럼의 전체 범위(300 내지 2500 nm)에서의 활성 물질의 최대 흡수, 친수성 표면 특성, 해수로부터의 효과적인 단열 및 최소한의 열손실로 발생된 증기 기포의 효율적인 탈출을 통해 광-열 전환 효율의 향상을 꾀하고 있다.

[0004] 예를 들어, 최근에는 증기를 방출하기에 적합한 구조, 친수성 표면 및 우수한 광-열 전환 효율을 갖는 수직 정렬된 그래핀 시트막이 보고되었다(P. Zhang, J. Li, L. Lv, Y. Zhao and L. Qu, *ACS Nano* 2017, 11, 5087.).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제 2014-0092980 호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) P. Zhang, J. Li, L. Lv, Y. Zhao and L. Qu, ACS Nano 2017, 11, 5087.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 상기 논문의 그래핀 시트막과 같이 10 μm 이상의 거대 기공을 갖는 다공성 구조물은 증기발생을 위한 표면적이 적고, 이를 이용한 담수화 시스템은 매우 복잡한 제조 공정으로 인해 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 광흡수율 및 광-열 전환율이 우수하고, 해수로부터의 단열 효과가 우수하여 열 손실이 최소화되고, 생성된 증기의 방출이 용이하여 광-증기 전환율이 우수한 태양광 담수화 구조체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적에 따라, 본 발명은 물-수송(water-transporting) 부재, 및

[0010] 상기 물-수송 부재의 표면에 위치하는 광흡수재를 포함하는, 태양광 담수화 구조체를 제공한다.

[0011] 본 발명은 태양광 담수화 구조체를 포함하는 해수담수화 시설을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 태양광 담수화 구조체는 광흡수율 및 광-열 전환율이 우수하고, 해수로부터 단열 효과가 우수하여 열 손실이 적으며, 생성된 증기의 방출이 용이하여 90 % 이상의 높은 광-증기 전환율을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 물-수송(water-transporting) 부재인 목재의 디지털 카메라(a) 및 SEM 사진(b 내지 d)이다.

도 2는 생목재, 및 제조예 1(GO), 비교예 1(3DGN-Ni) 및 실시예 1(3DGN)의 구조체 사진이다.

도 3은 GO(a), 3DGN-Ni(b), 및 3DGN(c 및 d)의 TEM 이미지이다.

도 4는 제조예 1(GO), 제조예 2(3DGN) 및 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 표면적 및 기공 크기 분포 측정 결과이다.

도 5는 생목재, 및 제조예 1(GO), 제조예 2(3DGN) 및 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 라만 스펙트럼 측정 결과이다.

도 6의 (a)는 생목재, 및 제조예 1(GO), 제조예 2(3DGN) 및 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 광흡수율 그래프이고, (b)는 생목재, 및 제조예 1(GO), 제조예 2(3DGN) 및 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 반사율 그래프이고, (c)는 제조예 2(3DGN) 및 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 300 내지 2500 nm의 광에 대한 흡수율 그래프이다.

도 7은 제조예 2의 3DGN의 C1s X-선 광전자 분광 분석 결과이다.

도 8의 (a) 및 (b)는 제조예 1(GO), (c) 및 (d)는 제조예 2(3DGN), 및 (e) 및 (f)는 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 XPS 분석 결과이다.

도 9의 (a)는 1 kW/m²의 조명 조사시 해수(none), 생목재(bare wood), 및 제조예 1(GO), 제조예 2(3DGN) 및 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 온도 변화 그래프이고, (b)는 상기 조명 조사 1시간 후 해수에 부유된 구조체의 열화상 이미지이다.

도 10은 동일한 함량의 광흡수재를 포함하는 구조체를 이용하여 1 kW/m²의 조명 조사시 시간에 따른 해수의 질량 변화 그래프이다.

도 11은 1 kW/m²의 조명 조사시 광흡수재의 함량과 시간에 따른 해수의 질량 변화 그래프이다.

도 12는 순수한 물(none), 생목재(bare wood), 및 제조예 1(GO), 제조예 2(3DGN) 및 제조예 3(3DGN-Ni)의 구조체의 태양광-증기 전환 효율 그래프이다.

도 13은 담수화 전 및 후의 해수의 나트륨 및 염소 이온의 함량이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 물-수송(water-transporting) 부재, 및
- [0015] 상기 물-수송 부재의 표면에 위치하는 광흡수재를 포함하는, 태양광 담수화 구조체를 제공한다.
- [0016] 물-수송 부재
- [0017] 상기 물-수송 부재는 해수를 광흡수재로 이동시키는 통로 역할을 한다. 구체적으로, 상기 물-수송 부재는 수십 개의 미세관이 밀집되어 수직으로 해수가 관통할 수 있는 구조를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 물-수송 부재는 목재, 플라스틱 발포체 또는 셀룰로오스 및 스티로폼 복합체일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 물-수송 부재는 목재일 수 있다.
- [0018] 도 1을 참조하면, 물-수송 부재는 수십 개의 미세관이 나열되어 수직으로 해수가 관통할 수 있는 구조를 갖는 목재일 수 있다.
- [0019] 상기 물-수송 부재는 0.02 W/mK 이하의 열전도도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 물-수송 부재는 0 내지 0.02 W/mK, 또는 0 초과 0.02 W/mK 이하의 열전도도를 가질 수 있다. 상기 물-수송 부재의 열전도도가 상기 범위 내일 경우, 해수와 광흡수재 사이에 단열재로 작용하여 열 손실을 줄이는 효과가 있다. 구체적으로, 상기 물-수송 부재는 낮은 열전도도를 가져, 생성된 증기의 열이 해수로 손실되어 태양광이 증기로 전환되는 효율을 낮추는 문제 및 증기의 열이 해수로 손실되어 증기가 다시 물로 응축되는 문제를 방지할 수 있다.
- [0020] 상기 물-수송 부재는 비중이 물보다 작아 해수에 부유할 수 있다. 예를 들어, 상기 물-수송 부재는 비중이 0.7 내지 0.9 g/cm³일 수 있다. 상기 물-수송 부재가 해수에 부유할 경우, 물-수송 부재를 통해 광흡수재에 도달한 해수에 강한 열이 집중되어 열손실 없이 효과적으로 증기를 생산할 수 있다.
- [0021] 상기 물-수송 부재는 직경이 5 내지 1,000 mm이고, 높이가 5 내지 500 mm일 수 있다. 구체적으로, 상기 물-수송 부재는 직경이 5 내지 500 mm, 10 내지 100 mm, 10 내지 50 mm, 또는 10 내지 20 mm이고, 높이가 5 내지 100 mm, 5 내지 50 mm, 5 내지 25 mm, 또는 10 내지 20 mm일 수 있다.
- [0022] 상기 물-수송 부재는 원통형, 다각기둥 등 다양한 형태일 수 있다. 만약, 상기 물-수송 부재가 원통형일 경우, 상기 높이는 원통형의 높이를 의미한다. 또한, 상기 물-수송 부재가 다각기둥일 경우, 상기 직경은 밑면인 다각형의 내접원의 직경을 의미하며, 상기 높이는 상기 다각기둥의 높이를 의미한다.
- [0023] 광흡수재
- [0024] 상기 광흡수재는 태양광을 흡수하여 해수를 증발시키는 역할을 한다.
- [0025] 생성된 수증기 분자를 방출하는 것은 수증기 분자의 연속적이고 효율적인 생성에 매우 중요한데, 이는 광흡수재의 내부에 수증기 분자가 갇힐 경우, 상기 수증기 분자가 다시 액화되는 문제가 발생할 수 있기 때문이다. 구체적으로, 광흡수재의 내부 기공에 수분을 포함할 경우, 생성된 수증기가 상기 기공 내의 수분 주변을 통과하면서 수증기가 다시 액화되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 기화된 물방울이 공기로 방출되어 효율적으로 증기가 생성되기 위해서, 광흡수재는 미세 및 메조포어를 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 수개 층의 그래핀에 의해 나누어지는 메조포어는 증기의 생성을 위한 적절한 기공을 제공하고, 더 작은 물방울의 증발을 촉진할 뿐만 아니라 빛의 다중 산란으로 인해 광흡수 특성을 향상시켜, 메조포어를 포함하는 광흡수재는 높은 광-열 에너지 전환 효율을 갖는다.
- [0026] 또한, 증발률과 직접적인 관련이 있는 광흡수재의 효율적인 태양광-증기 전환을 위해서는, 광흡수재가 높은 광-열 에너지 전환, 넓은 표면적 및 높은 미세/메조포어 함량을 가져 증기 분자를 발생시키고 이를 용이하게 공기 중으로 방출시키는 것이 매우 중요하다. 이와 관련하여, 본 발명의 광흡수재는 넓은 표면적 및 미세/메조포어를 포함하며 태양광 흡수율이 높아 태양광-증기 전환 효율이 우수하다.
- [0027] 상기 광흡수재는 메조포러스 3차원 그래핀일 수 있다. 상기 광흡수재가 메조포러스 3차원 그래핀일 경우, 흡수

한 빛의 다중 산란으로 인해 광흡수율이 높고, 생성된 증기가 공기 중으로 용이하게 방출되는 효과가 있다.

- [0028] 상기 메조포러스 3차원 그래핀은 500 내지 1,500 cm^2/g 의 표면적을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 메조포러스 3차원 그래핀은 1,000 내지 1,500 cm^2/g , 1,000 내지 1,400 cm^2/g , 또는 1,100 내지 1,250 cm^2/g 의 표면적을 가질 수 있다. 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 표면적이 상기 범위 내일 때, 태양광 흡수율이 높고 생성된 증기의 방출이 용이한 효과가 있다.
- [0029] 상기 메조포러스 3차원 그래핀은 80 내지 99 %의 공극률을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 메조포러스 3차원 그래핀은 95 내지 99 %의 공극률을 가질 수 있다. 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 공극률이 상기 범위 내일 경우, 해수의 증발이 이루어지는 증발 지점의 면적이 넓어 해수의 담수화율이 향상된다.
- [0030] 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 평균 기공 직경은 5 내지 150 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 평균 기공 직경은 5 내지 50 nm, 5 내지 30 nm, 4 내지 6 nm, 10 내지 20 nm, 또는 15 내지 25 nm일 수 있다. 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 평균 기공 직경이 상기 범위 내일 경우, 생성된 증기의 방출이 용이하여 담수화 효율이 향상될 수 있다.
- [0031] 상기 메조포러스 3차원 그래핀은 300 내지 2,500 nm의 파장에 대한 흡광도가 90 % 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 메조포러스 3차원 그래핀은 300 내지 2,500 nm의 파장에 대한 흡광도가 95 % 이상, 96 % 이상, 또는 97 % 이상일 수 있다.
- [0032] 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 라만 스펙트럼이 2,600 내지 2,800 cm^{-1} 의 피크를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 라만 스펙트럼이 2,650 내지 2,750 cm^{-1} 의 피크를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 메조포러스 3차원 그래핀의 라만 스펙트럼이 2,650 내지 2,750 cm^{-1} 의 피크, 1,200 내지 1,400 cm^{-1} 의 피크, 및 1,500 내지 1,700 cm^{-1} 의 피크를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 광흡수재가 친수성일 수 있다. 상기 광흡수재가 친수성일 경우, 해수를 증기로 바꾸는데 보다 유리할 수 있다.
- [0034] 태양광 담수화 구조체
- [0035] 상기 태양광 담수화 구조체는 물-수송 부재와 상기 물-수송 부재의 표면에 위치하는 광흡수재를 포함한다. 구체적으로, 상기 태양광 담수화 구조체는 물-수송 부재와 상기 물-수송 부재의 표면에 위치하는 광흡수재로 이루어질 수 있다.
- [0036] 도 2를 참조하면, 상기 태양광 담수화 구조체는 물-수송 부재로 목재; 및 상기 목재 표면에 위치하는 광흡수재로 메조포러스 3차원 그래핀을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학적 식 1로 계산되는 온도 변화가 5 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 구체적으로, 상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학적 식 1로 계산되는 온도 변화가 10 내지 40 $^{\circ}\text{C}$, 10 내지 20 $^{\circ}\text{C}$, 15 내지 25 $^{\circ}\text{C}$, 또는 35 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.
- [0038] [수학적 식 1]
- [0039] 온도 변화(ΔT) = $T_2 - T_1$
- [0040] 상기 수학적 식 1에서,
- [0041] T_1 은 상기 구조체의 초기 온도($^{\circ}\text{C}$)이고,
- [0042] T_2 는 상기 구조체를 1 kW/m^2 으로 1 시간 동안 가열한 후 측정된 온도($^{\circ}\text{C}$)이다.
- [0043] 상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학적 식 2로 계산되는 질량 변화가 0.5 내지 2.0 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 일 수 있다. 구체적으로, 상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학적 식 2로 계산되는 질량 변화가 0.5 내지 0.8 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 1.0 내지 1.4 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 1.3 내지 1.6 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 1.5 내지 1.8 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 1.6 내지 1.68 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 1.4 내지 1.8 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, 또는 1.5 내지 2.0 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 일 수 있다.
- [0044] [수학적 식 2]
- [0045] 질량 변화(ΔW) = $W_1 - W_2$

- [0046] 상기 수학식 2에서,
- [0047] W1은 초기 물의 질량(kg)이고,
- [0048] W2는 물에 구조체를 부유시킨 후 상기 구조체에 1 kW/m²으로 1 시간 동안 가열한 후 측정된 물의 질량(kg)이다.
- [0049] 상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학식 3으로 계산되는 태양광-증기 전환 효율이 90 % 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 태양광 담수화 구조체는 하기 수학식 3으로 계산되는 태양광-증기 전환 효율이 90 내지 95 %, 90 내지 93 %, 91 내지 93 %, 또는 91 내지 92 %일 수 있다.
- [0050] [수학식 3]
- $$\text{태양광 - 증기 전환 효율} = \frac{Q_e}{A \times C_{opt} \times Q_s}$$
- [0051]
- [0052] 상기 수학식 3에서,
- [0053] A는 조명의 단면적(m²)이고,
- [0054] C_{opt}는 광학 농도이며,
- [0055] Q_s는 광조사 강도(1 kW/m²)이고,
- [0056] Q_e는 하기 수학식 4로 계산되며,
- [0057] [수학식 4]
- $$Q_e = m \times \lambda + m \times C \times \Delta T$$
- [0058]
- [0059] 상기 수학식 4에서,
- [0060] m은 조사된 광에 의한 물의 질량 플럭스(flux)(kg/m² · hr)이고,
- [0061] λ는 물이 증기로 상변화하는데 필요한 잠열(2255.2 J/g)이며,
- [0062] C는 물의 열용량(4.2 J/g · K)이고,
- [0063] ΔT는 광조사 1시간 후 물의 온도 변화(℃)이다.
- [0064] **해수담수화 시설**
- [0065] 또한, 본 발명은 상기 태양광 담수화 구조체를 포함하는 해수담수화 시설을 제공한다.
- [0066] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 이하의 실시예에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다:
- [0068] - 3DGN: 메조포러스를 갖는 3차원 그래핀 네트워크
- [0069] - 3DGN-Ni: 표면에 니켈(Ni)이 코팅되어 있는 3DGN
- [0070] - GO: 그래핀 산화물(graphene oxide)
- [0071] 이하의 실시예에서 사용한 재료 및 기기는 다음과 같다:
- [0072] - 전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM): Hitach High-Technologies, S-4800
- [0073] - 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM): JEOL, JEM-2100
- [0074] - 라만 분광법(raman spectroscopy): WITec, alpha300R
- [0075] - X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS): X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)기로 Rigaku사의 D/MAX 2500V/PC를 이용하였다.
- [0076] - 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy): Agilent, Cary 5000

- [0077] - 이온 크로마토그래피: 양이온은 Thermo Fisher Scientific사의 ICP 1600, 음이온은 Thermo Fisher Scientific사의 ICP 2100를 이용하여 분석하였다.
- [0078] - 열전도율: 열 상수 분석기(Hot Disk, TPS 2500S)를 이용하여 분석하였다.
- [0079] **제조예 1. 그래핀 산화물을 포함하는 구조체의 제조**
- [0080] 흑연 분말(Bay Carbon Inc.사 제품)을 이용하여 허머(Hummer)의 방법으로 그래핀 산화물(GO)을 제조하였다.
- [0081] 구체적으로, 흑연 분말 0.5 g, 질산나트륨 0.5 g 및 23 ml의 황산을 혼합한 후 과망간산칼륨 3 g을 천천히 첨가하고 2시간 동안 35 °C에서 교반했다. 이후, 40 ml의 물을 천천히 첨가하고 95 °C로 가열한 후 1시간 동안 교반한 후 100 ml의 물을 첨가하고 상온에서 30분 동안 교반했다.
- [0082] 이후, 정제를 위해, GO를 1 중량% HCl 수용액으로 세척한 후 물로 충분히 세척하였다. 이후, GO를 물에 넣고, 용액의 산도가 중성이 될 때까지 물로 수회 세척 및 원심분리하여 정제된 GO를 얻었다. 이후, 상기 GO 20 mg을 물에 분산시킨 후 드롭 캐스팅 방법을 통해 목재 조각(두께: 1.5 cm, 직경: 2 cm의 원통형) 상을 상기 분산액에 침전시켜 GO가 적층된 목재(구조체)를 얻었다(도 2 참조).
- [0083] **제조예 2. 3DGN의 제조**
- [0084] 폴리비닐알콜(PVA, 중량평균분자량: 31,000 내지 50,000 g/mol)을 90°C의 물에 10 중량%의 농도로 용해시킨 후, NiCl₂ 수용액(NiCl₂ · 6H₂O)과 2:7의 중량비로 혼합하여 콜로이드 용액을 얻었다. 이후, 상기 콜로이드 용액(콜로이드 실리카 입자, colloidal silica nanoparticles)을 상온의 진공 오븐에서 하루 동안 건조하여 자기 조립에 의해 PVA/NiCl₂ 필름을 제조하였다. 건조된 필름은 4 torr의 아르곤(Ar) 하에서 100 cm³/분(sccm)의 수소 가스(H₂)를 주입하면서 20°C/분으로 승온하여 1,000°C에서 30 분 동안 어닐링하였다. 어닐링 후, 필름을 실온으로 냉각시킨 다음, 불화수소(HF) 및 염화수소(HCl)가 1:1 부피비로 혼합된 에칭 용액에 48 시간 동안 침지시켜, 콜로이드 실리카 주형 및 니켈을 동시에 제거하여 3DGN을 제조하였다.
- [0085] **제조예 3. 3DGN-Ni의 제조**
- [0086] 에칭 용액으로 3 M의 NaOH 수용액을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 3DGN-Ni를 제조하였다.
- [0087] **실시예 1. 3DGN을 포함하는 구조체의 제조**
- [0088] 제조예 2의 3DGN 20 mg을 1 ml의 물에 분산시킨 후 드롭 캐스팅 방법을 통해 목재(두께: 1.5 cm, 직경: 2 cm의 원통형) 상에 균일하게 3DGN을 500 μm 두께로 증착시켜 구조체를 제조하였다(도 2 참조).
- [0089] 구체적으로, 물에 20 g/L의 농도로 3DGN을 분산시켜 분산액을 제조하고, 목재 상단부에 상기 분산액을 고르게 떨어뜨려 건조시켰다.
- [0090] **비교예 1. 3DGN-Ni를 포함하는 구조체의 제조**
- [0091] 3DGN 대신 제조예 3의 3DGN-Ni를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 구조체를 제조하였다(도 2 참조).
- [0092] **시험예 1. 광-열 에너지 전환 성능 측정**
- [0093] 1-1: 열전도율
- [0094] 제조예 1의 GO, 실시예 1의 3DGN 및 비교예 1의 3DGN-Ni를 대상으로 열 상수 분석기로 열전도율을 측정하였다.
- [0095] 측정 결과, 비교예 1의 3DGN-Ni의 열전도율은 0.1855 W/mK이고, 실시예 1의 3DGN의 열전도율은 0.073 W/mK이었다.
- [0096] 1-2: 기공 분석
- [0097] 제조예 1의 GO, 실시예 1의 3DGN 및 비교예 1의 3DGN-Ni의 표면을 TEM으로 관찰하였으며, 관찰 결과는 도 3에 나타났다.
- [0098] 도 3에서 보는 바와 같이, 비교예 1의 3DGN-Ni 및 실시예 1의 3DGN는 기공의 많은 부위가 템플릿을 에칭한 후에 관찰되는 반면, 제조예 1의 GO는 기공이 많지 않은 시트와 같은 구조를 포함한다. 이는 GO는 생성된 증기가 용

이하에 공기로 방출될 수 없다는 것을 의미한다(도 3의 a 참조).

- [0099] 또한, 실시예 1의 3DGN(도 3의 c 참조)과 비교예 1의 3DGN-Ni는 고온 어닐링 공정에서 형성된 니켈 입자가 표면에 응집되어 기공수가 적었다(도 3의 b 참조). 한편, 실시예 1의 3DGN는 3~7 층의 그래핀으로 둘러싸인 다수의 기공을 확인할 수 있었다(도 3의 d 참조). 따라서, 실시예 1의 3DGN는 비교예 1의 3DGN-Ni보다 수증기의 방출이 보다 용이하여 광-열 에너지 전환 효율이 보다 우수함을 알 수 있었다.
- [0100] 나아가, 제조예 1의 GO, 실시예 1의 3DGN 및 비교예 1의 3DGN-Ni의 표면적 및 기공 크기 분포는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법에 따른 측정기기(Belsorp max, Bel Japan) 및 BJH(Barrett-Joyner-Hallender) 방법을 통해 분석하였다. 측정 결과를 도 4에 나타냈으며, r_p 는 평균 기공 반지름을 의미하며, dV_p/dr_p 는 기공 크기 분포를 의미한다.
- [0101] 도 4에서 보는 바와 같이, GO, 3DGN-Ni 및 3DGN는 각각 $5 \text{ cm}^2/\text{g}$, $306 \text{ cm}^2/\text{g}$ 및 $1,203 \text{ cm}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가졌다. 또한, GO, 3DGN-Ni 및 3DGN는 표면적이 증가하면서, 미세 및 메조포어의 비율이 급격하게 증가함을 알 수 있었다.
- [0102] **시험예 2. 특성 분석**
- [0103] 2-1: 표면 관찰
- [0104] 제조예 1, 실시예 1 및 비교예 1의 구조체의 표면을 디지털 카메라로 촬영하였으며, 그 사진은 도 2에 나타냈다.
- [0105] 도 2에서 보는 바와 같이, 동일한 양의 광흡수재를 담지하였을 때, 제조예 1의 구조체의 GO는 진한 회색인 반면, 비교예 1 및 실시예 1의 3DGN-Ni와 3DGN은 진한 검정색인데, 이는 GO보다 3DGN 기반 재료의 광흡수율이 더 큼을 나타낸다.
- [0106] 2-2: 라만 스펙트럼 분석
- [0107] 제조예 1의 GO, 실시예 1의 3DGN 및 비교예 1의 3DGN-Ni를 라만 스펙트럼으로 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타냈다.
- [0108] 도 5에서 보는 바와 같이, 제조예 1의 GO, 실시예 1의 3DGN 및 비교예 1의 3DGN-Ni는 D-band($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)와 G-band($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)가 관찰되는 반면, 2D-band(2700 cm^{-1})는 3DGN-Ni 및 3DGN에서만 나타났는데, 이는 GO보다 3DGN-Ni 및 3DGN은 그래파이트 영역이 더 많음을 의미한다.
- [0109] 2-3: 자외선-가시광선 분광법 분석
- [0110] 제조예 1의 GO, 실시예 1의 3DGN 및 비교예 1의 3DGN-Ni를 UV-Vis NIR 분광법을 통해 300 내지 2,500 nm 파장 범위의 광대역 태양광 스펙트럼에서 흡수 스펙트럼 및 반사 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타냈다.
- [0111] 도 6에서 보는 바와 같이, 제조예 1의 GO가 약 90%의 흡광도를 보인 반면, 비교예 1의 3DGN-Ni 및 실시예 1의 3DGN은 97%를 초과하는 높은 흡광도를 보였다. 또한, 3DGN은 빛의 산란을 유발하는 메조포어의 함량이 높기 때문에 3DGN-Ni보다 약간 높은 흡광도를 보였다. 반면, 목재의 평균 흡광도는 자외선 및 가시 영역에서 약 50%, 근적외선 영역에서 약 40%에 불과했다.
- [0112] 2-4: X-선 광전자 분석법(XPS)
- [0113] 제조예 1의 GO, 실시예 1의 3DGN 및 비교예 1의 3DGN-Ni의 X-선 광전자 분석법은 X-선 회절분석기를 이용하여 5° ~ 80° 의 2θ 범위에서 $1^\circ/\text{s}$ 주사율로 수행되었으며, 그 결과를 도 7 및 8에 나타냈다. 구체적으로, 도 8의 (a)는 제조예 1(GO)의 광흡수재의 XPS 분석 결과이고, (b)는 제조예 1(GO)의 광흡수재의 C1s 스펙트럼 분석 결과이며, (c)는 제조예 2(3DGN)의 광흡수재의 XPS 분석 결과이고, (d)는 제조예 2(3DGN)의 광흡수재의 C1s 스펙트럼 분석 결과이며, (e)는 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 XPS 분석 결과이고, (f)는 제조예 3(3DGN-Ni)의 광흡수재의 C1s 스펙트럼 분석 결과이다.
- [0114] 도 7에서 보는 바와 같이, 제조예 2의 3DGN의 C1s 피크는 약 284.2eV에서 C-C(방향족), 약 285.7eV에서 C-O(히드록실 및 에폭시), 약 287.2eV에서 C=O(카보닐) 및 약 288.5eV에서 O-C=O(카복실)의 네 가지 유형의 탄소 피크로 나타나는데, 이는 상기 광흡수재가 친수성 작용기를 다량 포함함을 나타낸다.

- [0115] 또한, 3DGN의 표면에 물방울을 떨어뜨렸을 때, 떨어진 물방울이 수초 내에 3DGN로 흡수되어, 3DGN는 메조포어의 친수성 표면 특성을 확인할 수 있다.
- [0116] **시험예 3. 온도 변화**
- [0117] 제조예 1, 실시예 1 및 비교예 1의 구조체를 24℃ 및 20% 습도 환경에서 모의 해수로서 3.5 중량%의 NaCl 수용액(이하, "해수"로 기재)이 들어있는 10 ml 유리 비커(직경: 2.2 cm, 높이: 4.5 cm)에 넣었다. 이후, 해수에 부유된 상기 구조체에 태양광 조명(Sol12A 클래스 ABA 94062A, 1000W 크세논 램프, Newport)을 위치시켰다. 이후 1시간 동안 조명을 1 kW/m²의 출력으로 조사하면서 구조체의 상단 표면의 온도를 측정하였다. 구체적으로, 상기 구조체의 상단 표면은 디지털 카메라로 촬영하였고, 상단 표면의 온도는 열화상 카메라로 촬영하였으며, 그 결과를 도 9에 나타냈다.
- [0118] 도 9의 a에서 보는 바와 같이, 제조예 1, 실시예 1 및 비교예 1의 구조체는 조명 조사 후 각각 41.8℃, 46.2℃ 및 61.0℃로 상승하였다. 또한, 생목재와 해수의 표면 온도는 각각 34.3℃와 30.1℃였는데, 이는 광-열 전환 메커니즘이 작동하지 않기 때문이다. 구체적으로, 3DGN을 포함하는 실시예 1의 구조체는 가장 큰 온도 증가를 보였으며, 이는 3DGN이 광-열 전환 효율이 가장 높음을 나타낸다. 이는, 3DGN의 탁월한 태양광 흡수, 친수성 표면 특성 및 메조포어를 포함하는 구조의 시너지 효과에 기인한 결과로 판단된다.
- [0119] 또한, 3DGN 또는 3DGN-Ni를 포함하는 구조체에 비해, GO를 포함하는 구조체의 조명 조사 전후의 온도차가 작은 것은 GO의 낮은 광흡수 특성 및 다공성에 기인한 결과로 판단된다. 나아가, 3DGN와 3DGN-Ni는 흡수성과 습윤성이 유사하지만, 열전도도가 더 낮은 3DGN를 포함하는 구조체의 태양광-열 에너지 전환이 훨씬 더 높은 것은, 3DGN이 공기로의 열손실 없이 물방울의 증발 효율이 현저히 큰 다량의 미세/메조포어를 포함하는 3DGN의 구조에 기인한 결과로 판단된다.
- [0120] 도 9의 b 내지 d에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 구조체의 디지털 카메라 이미지와 제조예 1, 비교예 1 및 실시예 1의 구조체의 열화상 이미지는 태양광 조명 후 구조체의 상단과 해수 간의 온도 변화를 나타낸다. 구조체의 상단과 해수 간의 큰 온도 차이는, 목재가 물 운송 매체로 작용할 뿐만 아니라 광흡수재의 표면에서 효과적으로 열을 국부화시켜 물로의 열손실을 최소화함을 입증한 결과이다. 결과적으로, 1 kW/m²으로 1시간 동안 조명을 조사한 후, 3DGN를 포함하는 실시예 1의 구조체의 온도차는 약 36.5℃이었고, GO 또는 3DGN-Ni를 포함하는 구조체는 각각 17.7℃ 및 22.3℃이었다.
- [0121] **시험예 4. 담수화능 평가**
- [0122] 4-1: 동일한 광흡수재를 포함하는 구조체를 이용한 담수화능 평가
- [0123] 시험예 3과 동일한 방법으로 구조체를 부유시키고 조명을 조사하기 전 및 후의 해수의 질량을 0.1 mg의 오차를 갖는 전자 미세 저울을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 10 및 표 1에 나타냈다.
- [0124] 도 10 및 표 1에서 보는 바와 같이, 3DGN을 포함하는 실시예 1의 구조체를 포함하는 해수의 질량 변화율은 약 1.64 kg/m² · hr로 가장 높았는데, 이는 해수 단독(none)의 경우(약 0.34 kg/m² · hr)에 비해 약 4.82배 높은 수치이다.
- [0125] 한편, 생목재를 포함하는 해수의 질량 변화율은 0.72 kg/m² · hr에 불과하여, 광흡수재에 의한 광흡수율의 증가가 해수의 담수화에 중요한 역할을 함을 확인할 수 있었다. 또한, GO 또는 3DGN-Ni를 포함하는 제조예 1 및 비교예 1의 구조체를 포함하는 해수의 질량 변화율은 각각 1.42 kg/m² · hr 및 1.49 kg/m² · hr로 나타났으며, 이는 광흡수재의 낮은 표면적에 따른 낮은 흡광도(도 4의 b 및 도 6 참조)와 낮은 기공 함유량이 빠른 증기발생을 저해하기 때문이다.
- [0126] 4-2: 광흡수재의 함량에 따른 담수화능 변화
- [0127] 광흡수재로 제조예 2의 3DGN을 1mg, 5mg, 10mg 또는 20mg을 포함하는 구조체를 사용한 것을 제외하고는, 시험예 4-1과 동일한 방법으로 해수의 질량을 측정하였으며, 그 결과를 도 11에 나타냈다.
- [0128] 도 11에서 보는 바와 같이, 광흡수재의 함량이 증가할수록 해수의 질량 변화도 커져 담수화능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 해수의 질량 변화는 20mg의 3DGN를 포함하는 구조체에서 포화도를 나타내는데, 이는 20 mg을 초과하는 3DGN를 포함하는 구조체는 하단의 두꺼운 3DGN 층이 태양광을 흡수하여 효과적으로 해수의 온도를 증가시키고 증기를 생성하지 못하기 때문이다.

[0129] **시험예 5. 태양광-증기 전환 효율 평가**

[0130] **5-1: 태양광-증기 전환 효율 계산**

[0131] 태양광-증기 전환 효율을 하기 수학적식 3으로 계산하였으며, 그 결과를 도 12 및 표 1에 나타냈다.

[0132] [수학적식 3]

[0133]
$$\text{태양광 - 증기 전환 효율} = \frac{Q_e}{A \times C_{\text{opt}} \times Q_s}$$

[0134] 상기 수학적식 3에서,

[0135] A는 조명의 단면적(m^2)이고,

[0136] C_{opt} 는 광학 농도이며,

[0137] Q_s 는 광조사 강도($1 \text{ kW}/\text{m}^2$)이고,

[0138] Q_e 는 하기 수학적식 4로 계산되며,

[0139] [수학적식 4]

[0140]
$$Q_e = m \times \lambda + m \times C \times \Delta T$$

[0141] 상기 수학적식 4에서,

[0142] m은 조사된 광에 의한 물의 질량 플럭스(flux)($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)이고,

[0143] λ 는 물이 증기로 상변화하는데 필요한 잠열(2255.2 J/g)이며,

[0144] C는 물의 열용량($4.2 \text{ J/g} \cdot \text{K}$)이고,

[0145] ΔT 는 광조사 1시간 후 물의 온도 변화($^{\circ}\text{C}$)이다.

표 1

[0146]

태양광 담수화 구조체	질량 변화 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)	태양광-증기 전환 효율(%)	참고
3DGN / wood	1.64	91.8	실시예 1의 구조체
h-G foam	1.4	91.4	H. Ren, et al., <i>Adv. Mater.</i> 2017, 29, 1702590
GDY/CuO CF	1.55	91	X. Gao, et al., <i>Chem. Mater.</i> , 2017, 29, 5777
VA-GSM	1.62	86.5	P. Zhang, et al., <i>ACS Nano</i> , 2017, 11, 5087
3D-CG/GN	1.25	85.6	Y. Li, et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2017, 29, 1700981
Porous N-doped graphene	1.50	80	Y. Ito, et al., <i>Adv. Mater.</i> 2015, 27, 4302
GO / 2D water path	1.45	80	X. Li, et al., <i>PNAS</i> , 2016, 113, 13953
Carbonized mushroom	1.475	78	N. Xu, et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2017, 29, 1606762
F-wood	1.05	72	G. Xue, et al., <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2017, 9, 15052
Al NPs / AAM	1	58	L. Zhou, et al., <i>Nat. Photonics</i> , 2016, 10, 393

[0147] 도 12에서 보는 바와 같이, 태양광 담수화 구조체가 없는 해수(none)는 $1 \text{ kW}/\text{m}^2$ 의 조명하에서 14.7%의 태양광-증기 전환 효율을 가졌다. 특히, 20mg의 3DGN을 포함하는 구조체는 91.8 %의 높은 태양광-증기 전환 효율을 가졌다.

[0148] 또한, 표 1에서 보는 바와 같이, 20 mg의 3DGN을 포함하는 구조체는 해수의 질량 변화가 $1.64 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 이고

91.8%의 태양광-증기 전환 효율을 가졌다. 이는 이전에 보고된 문헌들의 태양광-증기 전환 효율의 최고치보다 우수한 수치이다.

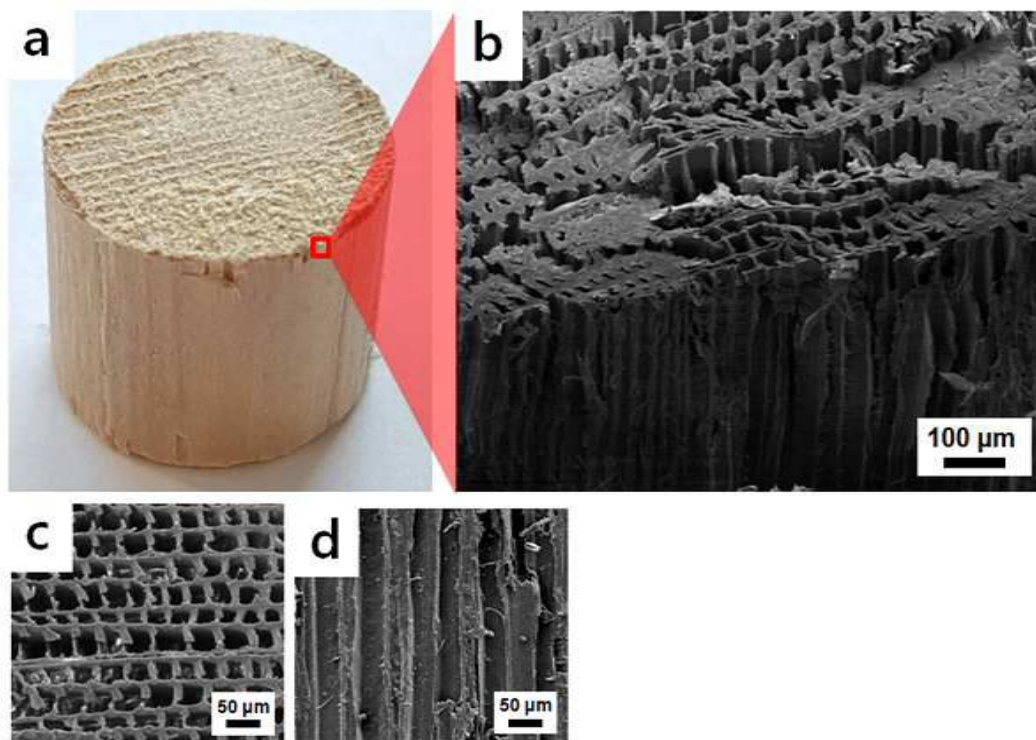
[0149] 5-2: 해수와 수집된 증기의 염도 차이

[0150] 유도 결합 플라즈마 질량 분광법(inductively coupled plasma mass-spectroscopy, ICP-MS)을 사용하여, 해수와 수집된 증기의 염도 차이를 측정하였으며, 그 결과를 도 13에 나타냈다.

[0151] 도 13에서 보는 바와 같이, 담수화 전 해수의 이온 농도와 비교하여 수집된 증기 중의 나트륨 및 염소 이온의 농도는, 태양광 담수화 구조체에 의한 대폭 감소하였다. 또한, 담수화 공정을 통해 수집된 증기의 염분은 세계 보건기구(WHO)와 미국 환경 보호국(EPA) 표준에 의해 정의된 안전한 식수의 염분 수준보다 훨씬 낮아 본 발명의 구조체의 담수화 효율이 우수함을 확인할 수 있었다.

도면

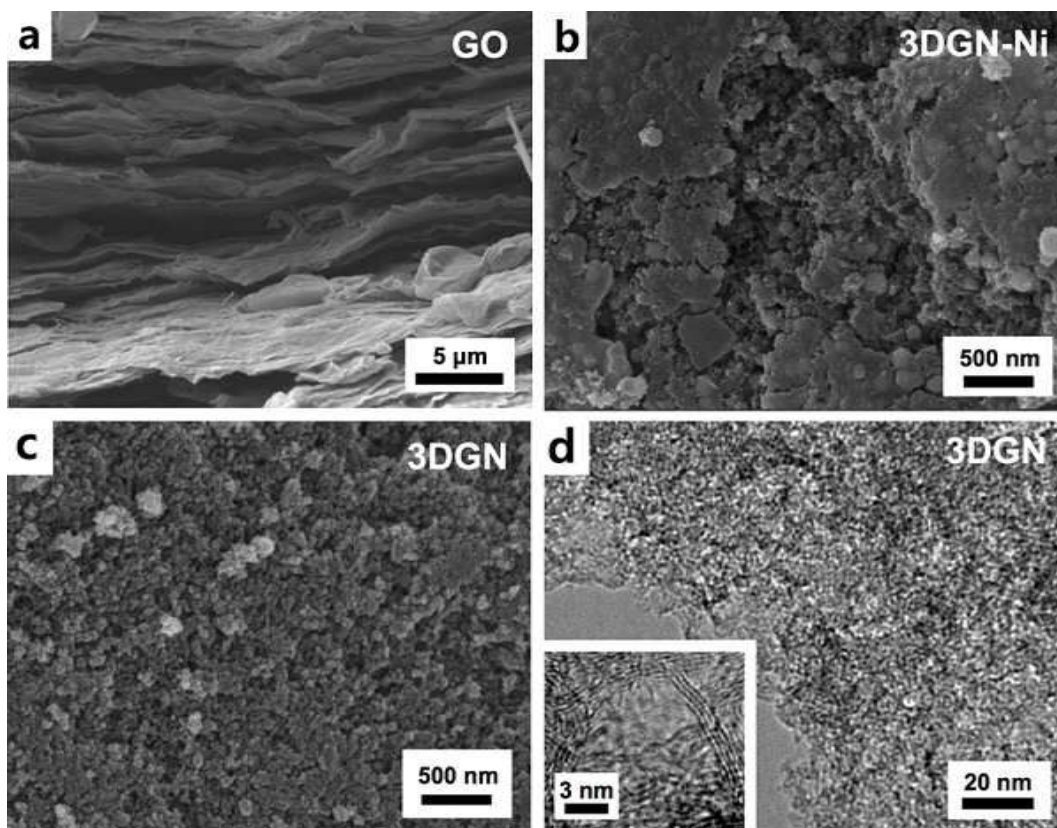
도면1



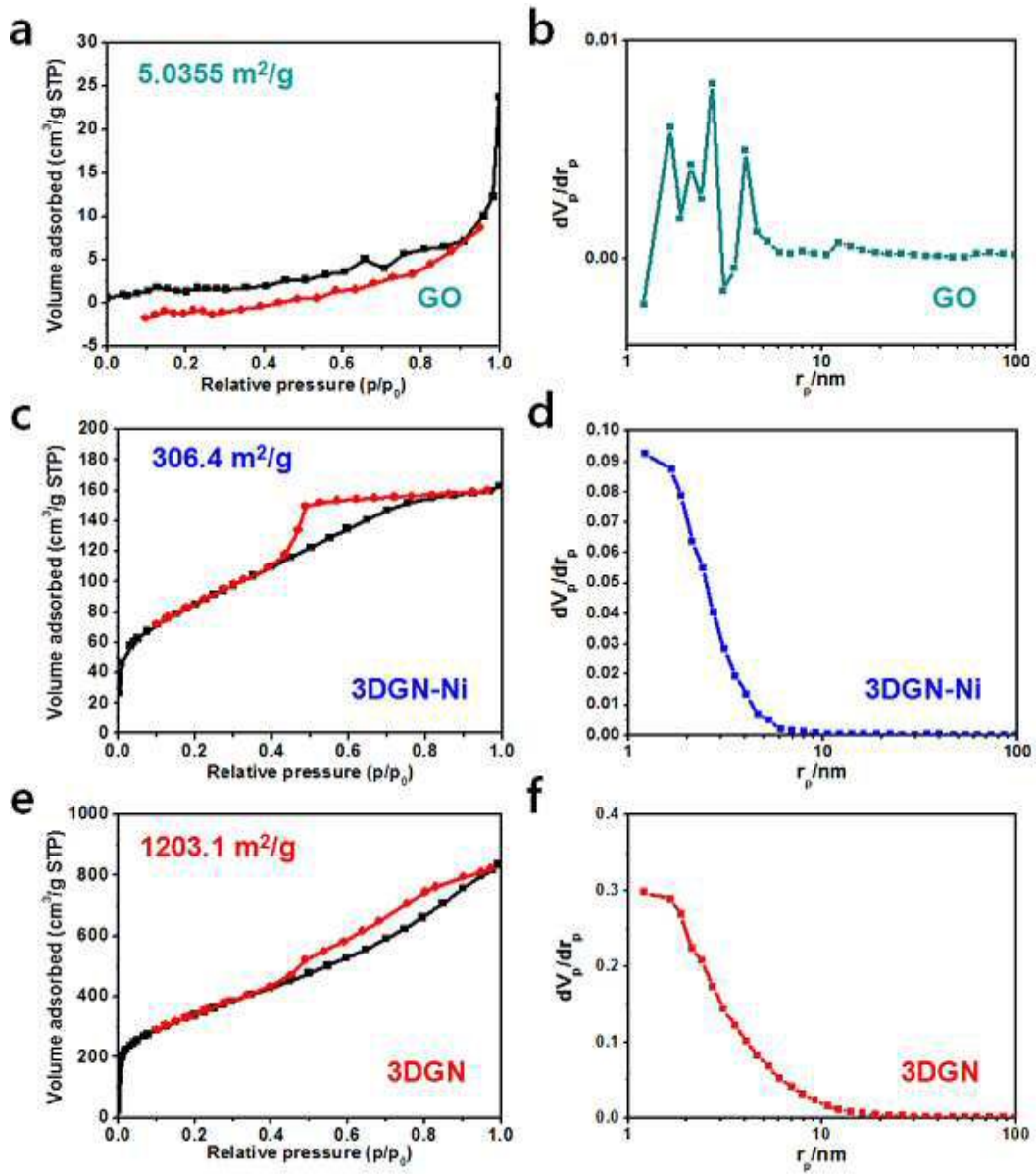
도면2



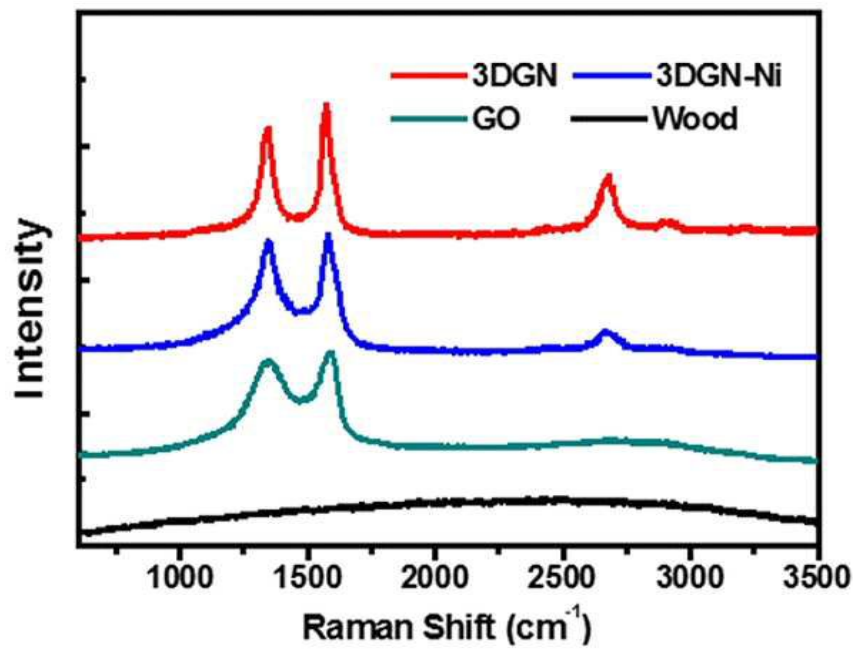
도면3



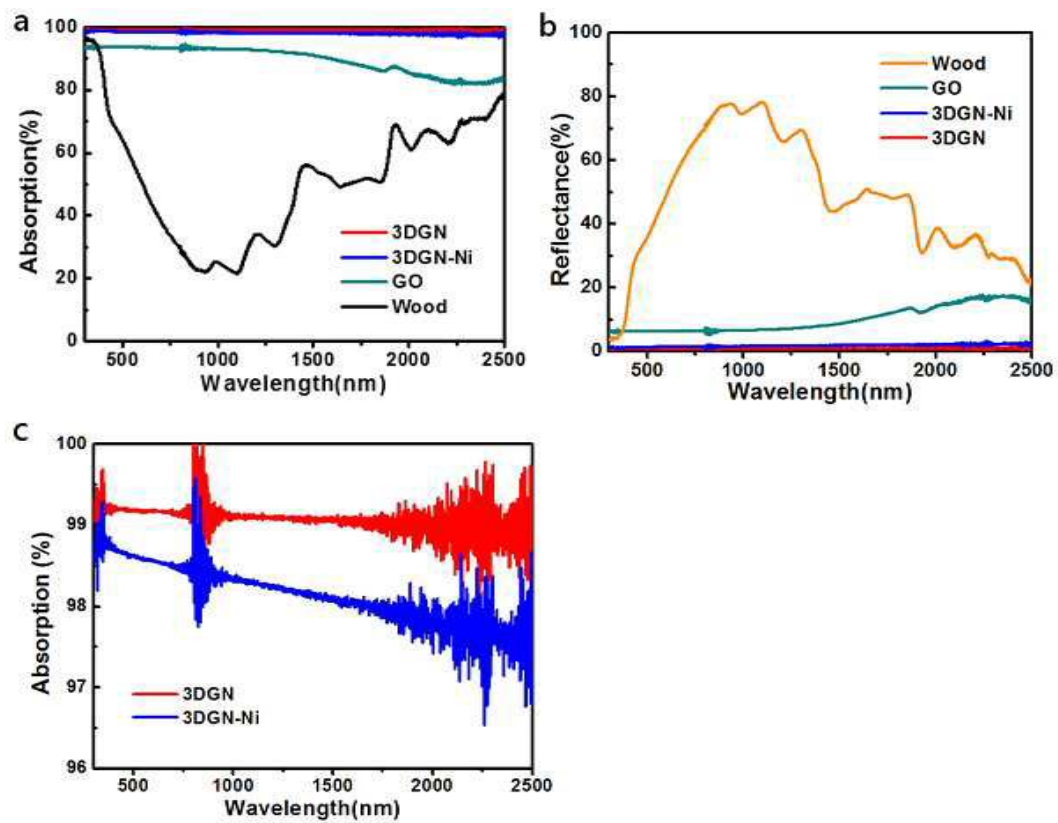
도면4



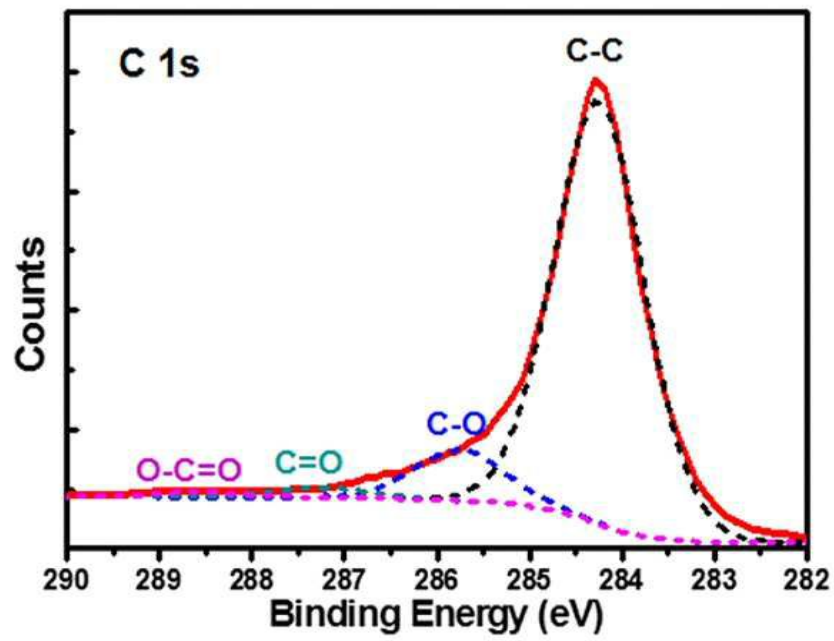
도면5



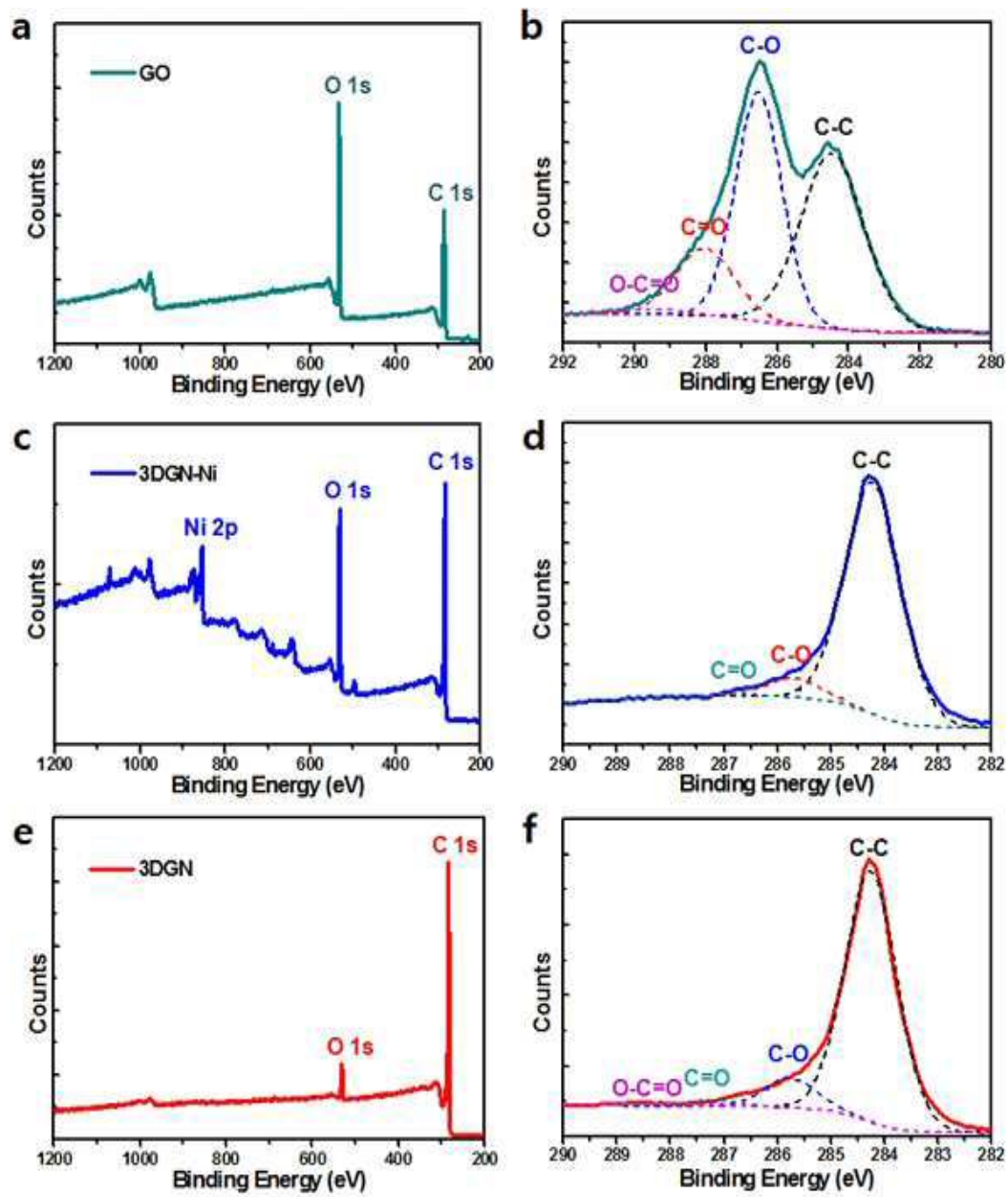
도면6



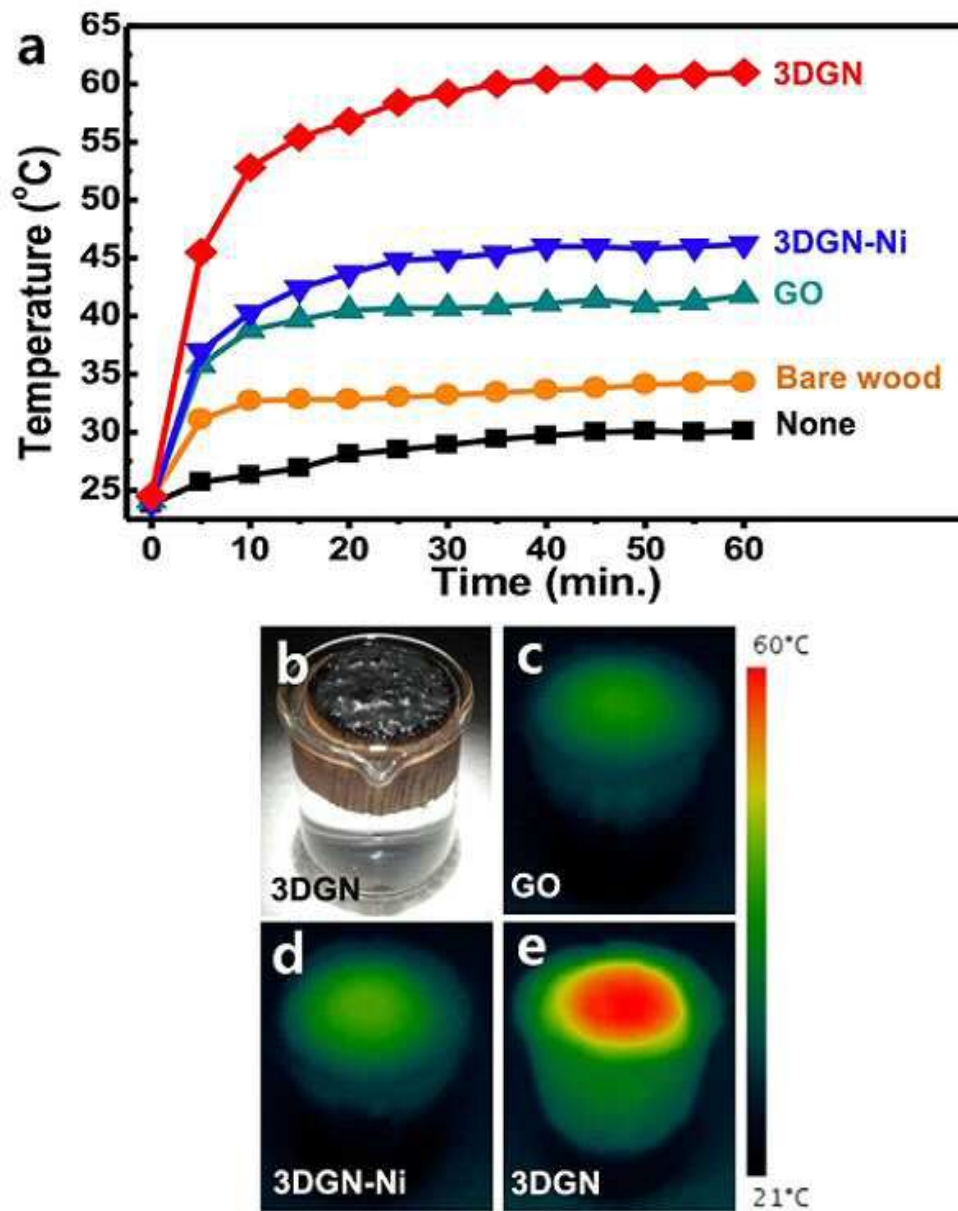
도면7



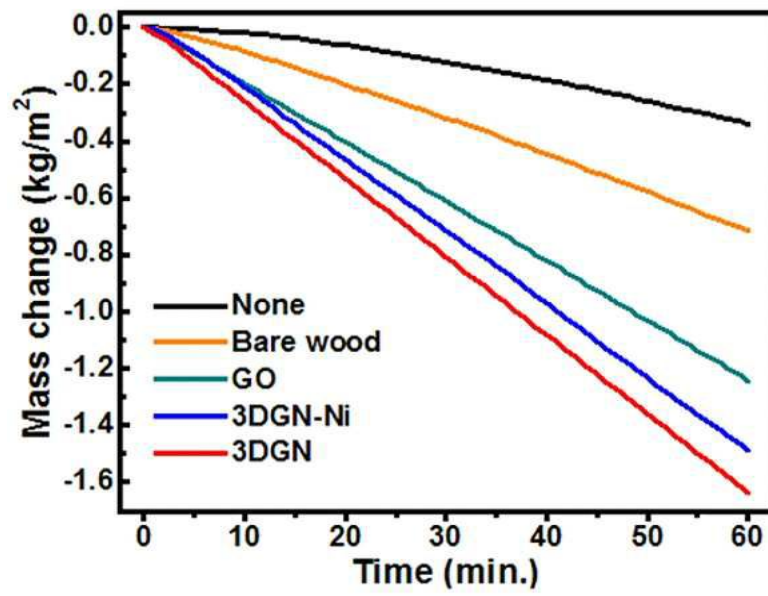
도면8



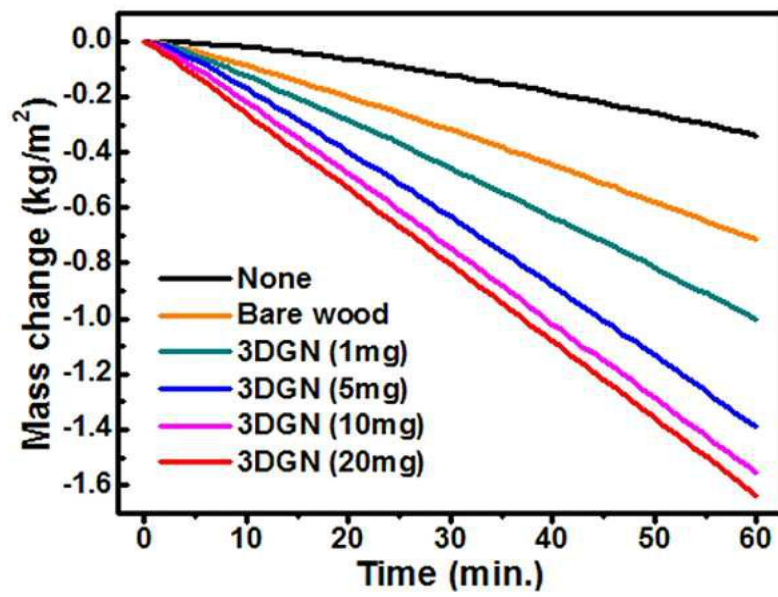
도면9



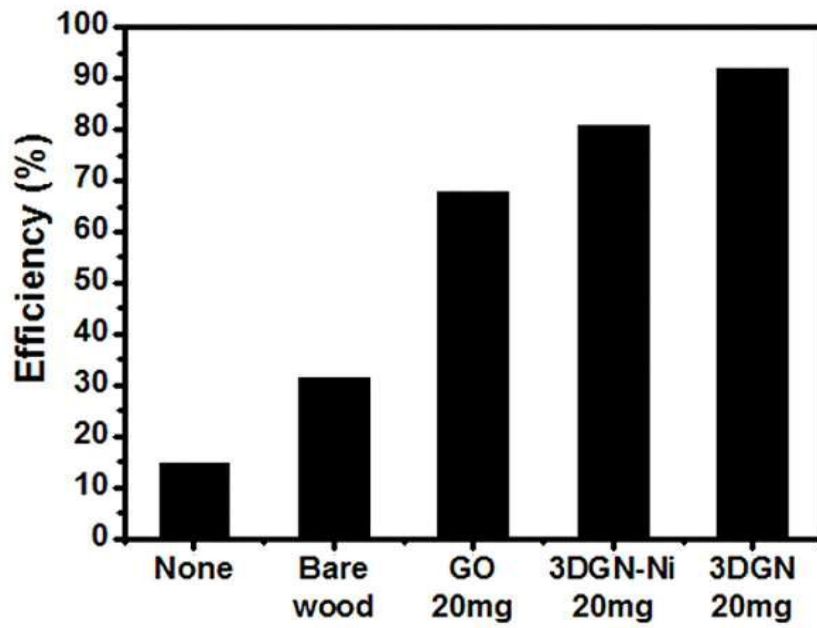
도면10



도면11



도면12



도면13

