



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월01일
(11) 등록번호 10-1573241
(24) 등록일자 2015년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0054793

(22) 출원일자 2014년05월08일

심사청구일자 2014년05월08일

(65) 공개번호 10-2015-0128056

(43) 공개일자 2015년11월18일

(56) 선행기술조사문헌

Y.-S. Kim et al. Nanotechnology. 2012, Vol. 23, Article No. 015301 (2011.12.08.)

C.N. He et al. Carbon. 2006, Vol. 44, pp. 2330-2356*

KR1020130040541 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

정선호

대전광역시 유성구 가정로 65 (신성동) 103-1206

최성호

대전광역시 유성구 송림로 13 103동 602호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 9 항

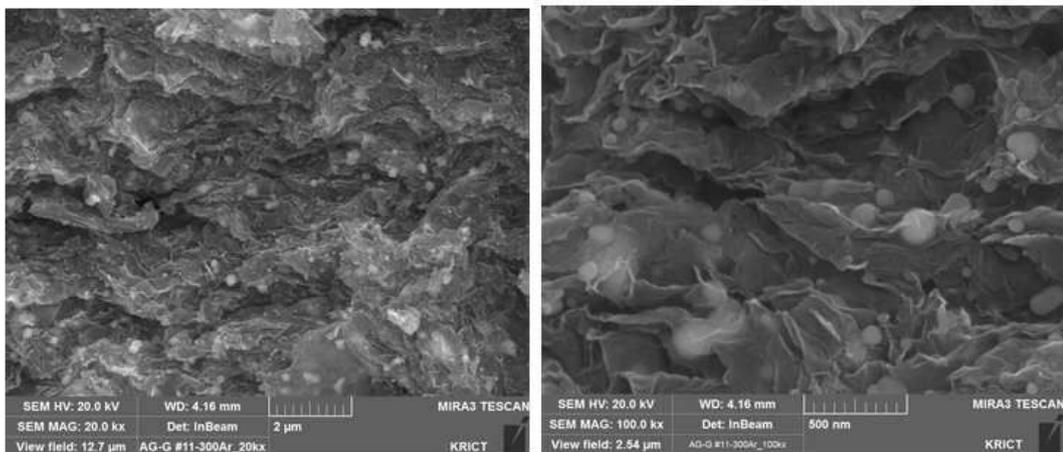
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 3차원 그래핀 구조체 및 이를 이용한 전극 제조방법

(57) 요약

본 발명은 3차원 그래핀 구조체 및 이의 제조방법, 이를 이용한 리튬이차전지용 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 소재와 나노금속 소재를 복합화하여 복합나노소재 제조하고, 추가적으로 복합나노소재의 표면에 그래핀을 형성시켜 3차원 그래핀 구조체를 제조함으로써, 그래핀 간의 네트워크를 형성시켜 전기 전도성이 향상된 3차원 그래핀 구조체 및 이의 제조방법, 이를 이용한 전극 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이선숙

대전광역시 중구 태평로 35 (태평동, 동양버드네 아파트) 206-2002

최영민

대전시 서구 청사로 254 (동지A.107-1204)

안기석

대전시 유성구 배울2로 19 909동 902호

김수진

대전광역시 서구 동서대로 994 (내동, 서우아파트) 301-606

채창주

경남 김해시 삼정동 활천로24번길 16, 402호

김기웅

대전광역시 유성구 신성로68번길 23 101호 (신성동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1407-B2
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 이중복합계 3차원 나노 구조체 기반 고용량 전극 소재 개발
기여율 40/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1402-C0
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 3D 프린팅 기반 유연/연신/전기화학 소자용 플랫폼 소재기술 개발
기여율 30/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1402-E0
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 산업기술연구회
연구사업명 기관고유사업
연구과제명 다기능 그래핀 소재 및 소자화 기술 개발
기여율 30/100
주관기관 한국화학연구원
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 그래핀 소재와 구형 또는 1차원 형태의 나노금속소재를 복합화하여 복합나노소재를 제조하는 단계 및
- b) 상기 복합나노소재의 표면에 그래핀을 형성시킬 때, 상기 나노금속소재가 그래핀 소재와 화학적 기상증착법으로 합성될 그래핀을 물리적으로 접합하여 네트워크를 형성하는 3차원 그래핀 구조체를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 나노금속 소재는 구리(Cu), 니켈(Ni), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 철(Fe) 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 중에서 1종 또는 2종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a) 복합나노소재를 제조하는 단계에서,

상기 복합화는 상기 그래핀 소재 및 나노금속 소재를 혼합 및 열처리하여 수행하는 것으로,

상기 혼합은 초음파, 이온빔 밀링, 볼 밀링, 위성밀링, 제트밀링, 스팀밀링, 2롤 밀링, 3롤 밀링, 바스켓 밀링, 그레벨 밀링, 어트리션 밀링, 스크루 혼합밀링 및 샌드밀링 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며,

상기 열처리는 일반대기, 수소 및 카르복실산이 포함된 기체 또는 불활성 기체 중에서 선택되는 기체분위기에서 100 내지 700°C 온도에서 수행하는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 그래핀 소재는 산화 그래핀 또는 박리 그래핀 중에서 1종 또는 2종 이상 선택되는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 b) 3차원 그래핀 구조체를 형성하는 단계에서,

상기 그래핀 형성은 열화학 기상증착법, 마이크로웨이브 기상증착법, RF 플라즈마 기상증착법 또는 DC 플라즈마 기상증착법에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화학적 기상증착법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 나노금속소재는 평균입경이 5 내지 200nm인 것을 특징으로 하는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 a) 복합나노소재를 제조하는 단계에서, 상기 그래핀 소재와 나노금속소재의 중량비가 30 : 70 내지 85 : 15인 3차원 그래핀 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 화학적 기상증착법은 800 내지 1000℃ 온도에서 수행되며,

탄소공급원을 10 내지 100cm³/min으로 공급하는 것을 특징으로 하는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 3차원 그래핀 구조체를 포함하는 전극.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 3차원 그래핀 구조체는 전기 저항 측정값이 $3.5 \times 10^4 \Omega$ 미만인 것을 특징으로 하는 3차원 그래핀 구조체를 포함하는 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 3차원 그래핀 구조체 및 이의 제조방법, 이를 이용한 전극 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 소재와 나노금속 소재를 복합화하여 복합나노소재를 제조하고, 추가적으로 복합나노소재의 표면에 그래핀을 형성시켜 3차원 그래핀 구조체를 제조함으로써, 그래핀 간의 네트워크를 형성시켜 전기 전도성이 향상된 3차원 그래핀 구조체 및 이의 제조방법, 이를 이용한 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

그래핀은 (graphene) sp² 탄소원자들이 6각형의 벌집 (honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2차원 나노시트 (2-D nanosheet) 단일층의 탄소 구조체를 의미하며, 2004년에 영국 Geim 연구진의 기계적 박리법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀에 관한 보고들이 지속되고 있다. 그래핀은 체적 대비 매우 큰 비표면적 (이론치 2600m²/g)과 우수한 전자전도 특성 및 (양자역학적 관점에서의 전형치 $8 \times 10^5 \text{S/cm}$) 물리적, 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다. 하지만, 그래핀의 경우 표면에서의 sp² 탄소 결합에 의한 그래핀 층간의 반데르 발스(van der Waals) 작용 때문에 용액상에서 쉽게 박리되지 못하고 단일층 그래핀(single layer graphene)이 아니라 대부분 두꺼운 복층 그래핀(multilayer graphene)으로 존재하며, 설사 박리되었다 하더라도 다시 재적층되는(restacking) 성질을 가지고 있다.

[0003]

이에 반해 그래핀 옥사이드는 그라파이트를 강한 산화 처리를 통해 그라파이트 층상구조를 이루고 있는 그래핀 층의 표면에 다양한 산소 작용기가 도입된 물질로서 화학적 환원법 혹은 열적 박리법을 통해 그래핀을 대량으로 합성할 때 전구체로 사용되는 물질이다. 그래핀 옥사이드의 경우 그래핀과는 달리 표면에 존재하는 다양한 산소 작용기 때문에 수계를 포함한 다른 용액에 도포 후 초음파 처리를 할 경우 쉽게 분산이 되는 성질을 갖고 있다.

[0004]

하지만, 용액상의 그래핀 옥사이드를 기체에 코팅하고 환원 열처리 후 전극으로 사용시, 환원 그래핀 산화물 간의 전자 전도가 원활치 못해 전기적 특성이 저하되는 문제점이 있다.

[0005] 대한민국 공개특허 제2014-0000478호(특허문헌 1)에는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법에 관하여 개시하고 있다. 그래핀 옥사이드 분산용액에 암모니아 보레인을 첨가하여 환원시켜 제조한 그래핀 옥사이드를 투명전극, 축전지 및 리튬이차전지 등의 전극으로 사용할 수 있으나, 환원된 그래핀 옥사이드 간 전자 전도가 급격히 저하되어, 이로 인해 전기적 특성 및 기계적 특성이 저하되는 한계점이 여전히 남아 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2014-0000478호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 그래핀 소재와 나노금속 소재의 단순 혼합을 통하여 용이하고 효과적으로 복합나노소재를 제조하고, 상기 복합나노소재의 표면에 추가적으로 그래핀을 형성시킴으로써, 그래핀 간의 네트워크를 형성하여 3차원 그래핀 구조체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 상술한 방법으로 제조된 3차원 그래핀 구조체를 전극 활물질로 사용하여 물성이 향상된 전극의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 a) 그래핀 소재와 나노금속 소재를 복합화하여 복합나노소재를 제조하는 단계; 및 b) 상기 복합나노소재의 표면에 그래핀을 형성시켜 3차원 그래핀 구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 a) 복합나노소재를 제조하는 단계에서, 상기 복합화는 상기 그래핀 소재 및 나노금속 소재를 혼합 및 열처리하여 수행하는 것으로, 상기 혼합은 초음파, 이온빔 밀링, 볼 밀링, 위성밀링, 제트밀링, 스타트밀링, 2롤 밀링, 3롤 밀링, 바스켓 밀링, 그래벌 밀링, 어트리션 밀링, 스크루 혼합밀링 및 샌드 밀링 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, 상기 열처리는 일반대기, 수소 및 카르복실산이 포함된 기체 또는 불활성 기체 중에서 선택되는 기체분위기에서 100 내지 700℃ 온도에서 수행할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 소재는 산화 그래핀 또는 박리 그래핀 중에서 1종 또는 2종 이상 선택되며, 상기 나노금속 소재는 구리(Cu), 니켈(Ni), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 철(Fe) 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 중에서 1종 또는 2종 이상 선택될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 b) 3차원 그래핀 구조체를 형성하는 단계에서, 상기 그래핀 형성은 열화학 기상증착법, 마이크로웨이브 기상증착법, RF 플라즈마 기상증착법 또는 DC 플라즈마 기상증착법에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화학적 기상증착법으로 형성될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 따른 나노금속 소재는 평균입径이 5 내지 200nm인 구형 또는 1차원 형태일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 a) 복합나노소재를 제조하는 단계에서, 상기 그래핀 소재와 나노금속소재의 중량비가 5 : 95 내지 95 : 5일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화학적 기상증착법은 800 내지 1000℃ 온도에서 수행되며, 탄소공급원을 10 내지 100cm³/min으로 공급할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 3차원 그래핀 구조체 및 이의 제조방법, 이를 이용한 전극 제조방법에 따르면, 그래핀과 나노금속 소재를 간단한 방법으로 혼성화하여 복합나노소재를 제조할 수 있으며, 복합나노소재 표면에 그래핀을 형성시킴으로써 3차원 적으로 네트워크된 그래핀을 제조할 수 있으며, 3차원 그래핀 구조체의 전기적 특성이 현저히 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 비교 제조예 1에 따른 복합나노소재의 미세구조를 나타낸 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 제조예 1에 따른 복합나노소재의 미세구조를 나타낸 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 비교 제조예 1에 따른 3차원 그래핀 구조체의 라만 스펙트럼 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 제조예 1에 따른 3차원 그래핀 구조체의 라만 스펙트럼 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 제조예 1에 따른 3차원 그래핀 구조체의 투사전자현미경(TEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명의 3차원 그래핀 구조체 및 이의 제조방법, 이를 이용한 리튬이차전지용 전극에 대하여 바람직한 실시형태 및 물성측정 방법을 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0019] 본 발명은 그래핀 소재와 나노금속 소재를 혼성화한 복합나노소재의 표면에 그래핀을 추가로 형성시킴으로써, 그래핀 간에 네트워킹을 형성하여 전기적 특성이 현저히 향상된 3차원 그래핀 구조체를 제조할 수 있으며, 이를 사용하여 전도성이 우수한 전극을 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0020] 이하, 본 발명의 일실시예에 관하여 보다 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명은
- [0022] a) 그래핀 소재와 나노금속 소재를 복합화하여 복합나노소재를 제조하는 단계; 및
- [0023] b) 상기 복합나노소재의 표면에 그래핀을 형성시켜 3차원 그래핀 구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 3차원 그래핀 구조체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀 소재는 제한되지 않으나, 용액형으로 산화되어 형성된 그래핀 또는 박리된 그래핀 중에서 1종 또는 2종 이상 선택될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일실시예에 따른 나노금속 소재는 그래핀 소재와 복합화가 용이하고, 추후 그래핀의 합성을 용이하게 하며, 전기전도성을 가지는 소재이면 제한되지 않는다.
- [0026] 예를 들면, 나노금속 소재로써, 구형 또는 1차원 형태의 구리(Cu), 니켈(Ni), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 철(Fe) 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 중에서 1종 또는 2종 이상 선택될 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 따른 구형 또는 1차원 형태의 나노금속 소재는 그래핀과 화학적 기상증착법으로 합성될 그래핀을 물리적으로 접합하는 역할을 함으로써, 고성능 전도성 네트워킹을 형성할 수 있다.
- [0028] 상기 나노금속 소재는 평균 직경이 5 내지 200nm인 것이 용융온도(Tm) 이하의 낮은 온도에서 용융되어 용액형 그래핀과 합성 그래핀 간의 전도성 접합을 가능하게함으로써 효과적이다.
- [0029] 본 발명의 일실시예에 따르는 a)복합나노소재를 제조하는 단계에서, 상기 복합화는 그래핀 소재와 나노금속소재를 혼합 및 열처리하여 수행할 수 있다.
- [0030] 상기 복합화를 위한 혼합에 있어서, 당해 기술분야에서 자명하게 공지된 기계적 혼합 방법이면 제한되지 않고 적용될 수 있다. 예를 들면 초음파, 이온빔 밀링, 볼 밀링, 위성밀링, 제트밀링, 스팀밀링, 2롤 밀링, 3롤 밀링, 바스켓 밀링, 그레벨 밀링, 어트리션 밀링, 스크루 혼합밀링 및 샌드밀링 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [0031] 이러한 단순한 기계적 혼합만으로 그래핀 소재와 나노금속 소재를 효과적으로 복합화 할 수 있으며, 이는 상호 연결성이 우수한 리튬 이차전지용 전극 활물질을 제조할 수 있는 장점이 있다.

- [0032] 특히, 초음파를 이용하는 것이 소재 간의 복합화 시간을 단축시킬 수 있으므로 효과적이다.
- [0033] 상기 초음파 혼합에 있어서, 초음파의 주파수는 15k 내지 20k Hz이며, 초음파의 세기는 670 내지 2000 W이고, 초음파 처리 온도는 20 내지 30℃이며, 초음파 처리 시간은 1 내지 10분인 것이 바람직하나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 또한, 복합화를 위한 열처리는 당해 기술분야에 자명하게 공지된 열처리 조건이면 제한되지 않으나, 예를 들면, 100 내지 700℃ 온도에서 수행하는 것이 효과적이다. 또한, 열처리 분위기로는 일반대기, 비활성 가스, 수소 및 카르복실산이 포함된 가스분위기에서 수행할 수 있다. 이러한 열처리는 RTA(Rapid thermal annealing), UV 열처리, 오존 열처리 및 플라즈마 열처리를 포함할 수 있으며, 이로 제한되는 것은 아니다. 또한, 열처리 시간은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 보다 바람직하게 0.1 내지 24시간 동안 수행하는 것이 효과적이다.
- [0035] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 그래핀 소재와 나노금속 소재의 중량비가 5 : 95 내지 95 : 5 중량비일 수 있으며, 보다 바람직하게 30 : 70 내지 85 : 15 중량비일 수 있다.
- [0036] 그래핀 소재가 30 중량비 미만이고, 나노금속 소재가 70 중량비 초과일 경우에는 그래핀 특유의 전기적, 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 그래핀 소재가 85중량비 초과이고, 나노금속 소재가 15중량비 미만일 경우에는 3차원 구조의 네트워크가 원활히 생성되지 못해 전기적 물성이 크게 향상되지 못하는 문제가 발생할 수 있으므로, 상술한 범위로 혼합되는 것이 효과적이다.
- [0037] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 복합나노소재의 표면에 그래핀을 형성시켜 3차원 그래핀 구조체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0038] 복합나노소재의 표면에 그래핀을 형성시키는 방법으로 당해 기술분야에 자명하게 공지된 화학적 기상증착법을 사용하여 형성시킬 수 있다. 예를 들면, 열화학 기상증착법, 마이크로웨이브 기상증착법, RF 플라즈마 기상증착법 또는 DC 플라즈마 기상증착법에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 선택될 수 있다.
- [0039] 이러한 화학적 기상증착법은 상기 나노금속 소재가 촉매로 작용하여 탄소를 잘 흡착할 수 있도록 함으로써, 균일하고 고품질의 그래핀을 합성할 수 있는 장점이 있다.
- [0040] 본 발명의 일실시예에 따른 화학적 기상증착법은 800 내지 1000℃ 온도에서 수행되며, 탄소공급원을 10 내지 100cm³/min으로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0041] 보다 구체적으로, 열화학 기상증착법의 경우, Ar 및 H₂ 혼합가스를 주입하고 소정의 압력에서 600 내지 900℃ 온도에서 탄소공급원인 C₂H₂를 적당량 공급하여 그래핀을 합성할 수 있다.
- [0042] 또한, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법의 경우, 200 내지 500℃ 온도에서 H₂ 가스를 주입하고, 일정 파장의 마이크로웨이브를 조사하여 600 내지 900W의 플라즈마를 발생시킨다. 탄소공급원인 C₂H₂와 H₂ 혼합가스를 주입하여 그래핀을 합성할 수 있다.
- [0043] 그래핀 합성이 끝난 후 H₂ 가스 또는 Ar 및 H₂ 혼합가스를 주입하여 상온으로 냉각시켜 그래핀을 안정화 시킬 수 있다.
- [0044] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 3차원 그래핀 구조체를 제공할 수 있다. 또한, 상기 3차원 그래핀 구조체를 포함하는 전극을 제공할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일실시예에 따른 전극은 당해 기술분야에 자명하게 공지된 통상의 바인더, 용매, 탄소계 소재 등을 포함하는 페이스트를 제조한 다음, 상기 페이스트를 기판 상에 도포하고 경화하여 전극을 제조할 수 있다.
- [0046] 도포방법은 당해 기술분야에 자명하게 공지된 방법이면 제한되지 않으며, 예를 들면, 스핀 코팅, 바 코팅, 블레이드 코팅, 딥 코팅, 슬롯다이 코팅, 드랍 캐스팅, 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 미세 접촉 프린팅(micro-contact printing), 임프린팅(imprinting), 그라비아 프린팅(gravure printing), 그라비아-오프셋 프린팅(gravure-offset printing), 플렉소 프린팅(Flexography printing) 및 스크린 프린팅(screen printing) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

- [0047] 상술한 제조방법에 따라 제조된 3차원 그래핀 구조체는 그래핀과 나노금속 소재가 복합화된 복합나노소재의 표면에 그래핀이 균일하게 형성됨에 따라 3차원 전도성 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 3차원 그래핀 구조체는 전기 저항 측정값이 $3.5 \times 10^4 \Omega$ 미만으로 전도성이 현저히 향상되며, 배선 전극 및 투명전극 등으로 활용할 수 있다.
- [0048] 이하, 본 발명의 3차원 그래핀 구조체의 제조방법 및 이로 제조된 3차원 그래핀 구조체에 대하여 바람직한 실시 형태 및 물성 측정 방법에 관하여 상세히 설명한다.
- [0049] **물성측정**
- [0050] **1. 주사전자현미경(SEM) 측정**
- [0051] 본 발명에 따라 제조된 3차원 그래핀 구조체의 미세구조를 확인하기 위하여, 주사전자현미경(SEM, Philips, XL-30S FEG Scanning Electron Microscope, 가속전압 10kV, Coater는 Quorum Q150T ES / 10 mA, 120 s Pt coating)을 이용하여 관찰하였다.
- [0052] 2. 전기저항 측정
- [0053] 본 발명에 따라 제조된 전도성 페이스트를 이용하여 제작된 배선의 전기저항을 (Ohm-Meter, Resistomat 2316, Burster)를 이용하여 측정하였다.
- [0054]
- [0055] [제조예 1]
- [0056] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 그래핀 산화물 및 Ni 나노입자(평균직경 40nm)를 각각 50:50의 중량비가 되도록 DCB/NMP의 혼합용매 내에서 초음파 혼합기(Sonic Dismembrator 550, Fisher scientific)를 사용하여 초음파 주파수 20 kHz, 초음파 세기 500 W, 혼합 온도 15℃, 혼합 시간 30 분의 조건으로 균질 혼합하였다. 용매를 건조시킨 다음, 이를 아르곤 분위기에서 400℃에서 1시간동안 열처리를 통해 환원 그래핀 산화물-Ni 나노입자 간의 복합나노소재를 형성하였다. 그래핀 산화물-Ni 복합나노소재를 열화학 기상증착기 내부에 위치시킨 후 Ar (800 sccm)과 H₂ (100 sccm)을 주입하며 ~5 Torr의 압력에서 온도를 800℃로 10 분간 증가시킨다. 온도가 800℃에서 안정화되면, 탄소공급원인 C₂H₂ (25 sccm)을 30분간 주입하며 그래핀 합성을 수행하였다. 합성이 끝난 후, Ar/H₂ 가스를 주입하며 상온으로 냉각하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0057] [제조예 2]
- [0058] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 그래핀 산화물 및 Ni 나노입자(평균직경 40 nm)를 각각 50:50의 중량비가 되도록 DCB/NMP의 혼합용매 내에서 초음파 혼합기(Sonic Dismembrator 550, Fisher scientific)를 사용하여 초음파 주파수 20 kHz, 초음파 세기 500 W, 혼합 온도 15℃, 혼합 시간 30 분의 조건으로 균질 혼합하였다. 용매를 건조시킨 다음, 이를 아르곤 분위기에서 400℃에서 1시간동안 열처리를 통해 환원 그래핀 산화물-Ni 나노입자간의 복합나노소재를 형성하였다. 상기 복합나노소재를 마이크로 웨이브 플라즈마 화학기상 증착기 내부에 위치시킨 후 H₂ (100 sccm)를 주입하면서 기판의 온도를 300℃로 증가시킨다. 온도가 안정화되면, 2.45 GHz의 마이크로웨이브를 조사하여 플라즈마를 발생시킨다 (plasma power: 800 W) 약 1 분간 CH₄을 H₂와 함께 주입하며 그래핀을 합성한다. 합성이 끝난 후, H₂ 가스를 흘려주며 상온으로 냉각하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0059] [제조예 3]
- [0060] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 그래핀 산화물 및 Co 나노입자(평균직경 60 nm)를 각각 50:50의 중량비가 되도록 혼합한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 합성하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0061] [제조예 4]

- [0062] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 그래핀 산화물 및 Co 나노입자(평균직경 60 nm)를 각각 50:50의 중량비가 되도록 혼합한 것을 제외하고, 제조예 2와 동일하게 합성하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0063] [제조예 5]
- [0064] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 그래핀 산화물 및 Cu 나노입자 (평균직경 70 nm)를 각각 50:50의 중량비가 되도록 혼합한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 합성하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0065] [제조예 6]
- [0066] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 그래핀 산화물 및 Cu 나노입자 (평균직경 70 nm)를 각각 50:50의 중량비가 되도록 혼합한 것을 제외하고, 제조예 2와 동일하게 합성하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0067] [비교 제조예 1]
- [0068] 그래핀 산화물 및 Ag 나노입자(평균직경 20nm)를 각각 50:50의 중량비가 되도록 DCB/NMP의 혼합 용매 내에서 초음파 혼합기(Sonic Dismembrator 550, Fisher scientific)를 사용하여 초음파 주파수 20 kHz, 초음파 세기 500 W, 혼합 온도 15 °C, 혼합 시간 30 분의 조건으로 균질 혼합하였다. 용매를 건조시킨 다음, 이를 아르곤 분위기에서 300°C에서 1시간동안 열처리를 통해 환원 그래핀 산화물-Ag 나노입자 간의 복합나노소재를 형성하였다. 그래핀 산화물-Ag 복합나노소재를 열화학기상증착기 내부에 위치시킨 후 Ar (800 sccm)과 H₂ (100 sccm)을 주입하며 ~5 Torr의 압력에서 온도를 800°C로 10 분간 증가시켰다. 온도가 800°C에서 안정화되면, 탄소공급원인 C₂H₂ (25 sccm)을 30분간 주입하며 그래핀 합성을 수행했다. 합성이 끝난 후, Ar/H₂ 가스를 주입하며 상온으로 냉각하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0069] [비교 제조예 2]
- [0070] 그래핀 산화물을 열화학 기상증착기 내부에 위치시킨 후 Ar (800 sccm)과 H₂ (100 sccm)을 주입하며 ~5 Torr의 압력에서 온도를 800°C로 10 분간 증가시켰다. 온도가 800°C에서 안정화되면, 탄소공급원인 C₂H₂ (25 sccm)을 30분간 주입하며 그래핀 합성을 수행했다. 합성이 끝난 후, Ar/H₂ 가스를 주입하며 상온으로 냉각하여 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0071] [비교 제조예 3]
- [0072] 그래핀 산화물 및 Ni 나노입자(직경 40nm)를 각각 2:98의 중량비가 되도록 혼합한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 3차원 그래핀 구조체를 제조하였다.
- [0073] [실시예 1]
- [0074] 제조예 1에서 제조된 3차원 그래핀 구조체 기반 페이스트를 제조하기 위하여 용매 NMP, 바인더 PVDF 및 탄소계 소재로 Super P(Timcal Graphite&Carbon, BET 20m²/g, 평균입경 40nm)를 혼합하였다. 3차원 그래핀 구조체:바인더:탄소계소재의 중량비는 8:1:1이다. 제조된 페이스트를 이용하여 폴리머 기판 상에 바코팅 방법을 이용하여 도포하였으며, 80°C에서 진공건조를 진행하였다. 길이(2cm), 높이 (70μm), 넓이 (0.19mm²)의 전극구조에 대해서 전기저항을 측정하였다.
- [0075] [실시예 2]

- [0076] 제조예 2에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0077] [실시예 3]
- [0078] 제조예 3에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0079] [실시예 4]
- [0080] 제조예 4에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0081] [실시예 5]
- [0082] 제조예 5에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0083] [실시예 6]
- [0084] 제조예 6에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0085] [비교예 1]
- [0086] 비교제조예 1에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0087] [비교예 2]
- [0088] 비교제조예 2에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0089] [비교예 3]
- [0090] 비교제조예 3에서 제조된 3차원 그래핀 구조체를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0091] [표 1]

	복합나노소재	중량비*	그래핀 합성
제조예 1	GO-Ni	50 : 50	열화학
제조예 2	GO-Ni	50 : 50	마이크로웨이브 플라스마
제조예 3	GO-Co	50 : 50	열화학
제조예 4	GO-Co	50 : 50	마이크로웨이브 플라스마
제조예 5	GO-Cu	50 : 50	열화학
제조예 6	GO-Cu	50 : 50	마이크로웨이브 플라스마
비교제조예 1	GO-Ag	50 : 50	열화학
비교제조예 2	GO	-	열화학
비교제조예 3	GO-Ni	2 : 98	열화학

[0092]

[0093] *중량비 : (그래핀 소재 : 나노금속 소재)

[0094] [표 2]

	3차원 그래핀 구조체	전기저항 (Ω)
실시예 1	제조예 1	1.90×10^4
실시예 2	제조예 2	3.10×10^4
실시예 3	제조예 3	2.10×10^4
실시예 4	제조예 4	2.10×10^4
실시예 5	제조예 5	1.10×10^4
실시예 6	제조예 6	2.10×10^4
비교예 1	비교제조예 1	1.95×10^b
비교예 2	비교제조예 2	3.2×10^b
비교예 3	비교제조예 3	측정불가

[0095]

[0096]

도 1 및 도 2는 본 발명의 비교 제조예 1 및 제조예 1에 따라 제조된 복합나노소재의 미세구조를 나타낸 SEM사진이며, 도 3 및 4는 비교 제조예 1 및 제조예 1에 따라 제조된 3차원 그래핀 구조체의 라만스펙트럼 그래프이다.

[0097]

도 1 및 도 3에 나타난 바와 같이, 3차원 구조체를 형성할 수 없는 Ag 나노입자는 복합나노소재 표면에서 추가적인 그래핀 합성이 용이하지 않고, 이로 인해 라만 스펙트럼에서도 추가적인 2D peak가 관찰되지 않았으며, 상기 표 2에 나타난 바와 같이 높은 저항을 가지는 전극 배선이 형성되는 것을 알 수 있었다.

[0098]

반면, 실시예 1 내지 실시예 6은 열화학 기상증착법 또는 마이크로웨이브 플라즈마 기상증착법에 관계없이 복합나노소재의 표면에서 그래핀 성장이 용이하였으며, 그래핀 추가합성 후 라만 스펙트럼에서 2D peak가 관찰되는 것을 알 수 있었다.

[0099]

또한, 도 5는 본 발명의 제조예 1에 따른 3차원 그래핀 구조체의 투사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 도 5에 나타난 바와 같이 투사전자현미경 사진 상에도 복합나노소재 표면에 그래핀이 합성된 것을 확인 할 수 있었으며, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 전극 배선의 저항이 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

[0100]

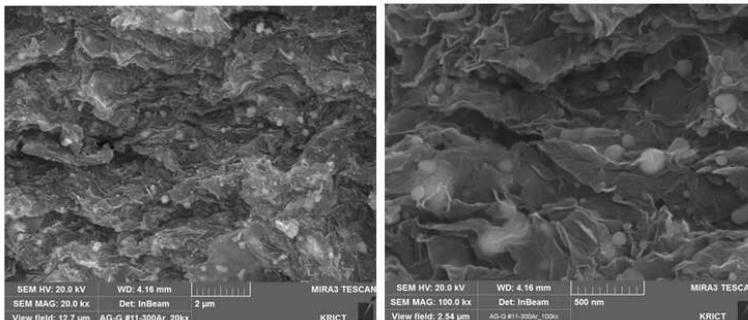
비교예 1 및 2에서 관찰되는 높은 저항 값은 3차원 네트워크의 형성 부재로 인한 결과이며, 비교예 3은 그래핀 특유의 유성성 및 필름 성막 특성이 유지되지 못해 전극으로 활용 가능한 박막이 형성되지 못하는 문제가 발생하였다.

[0101]

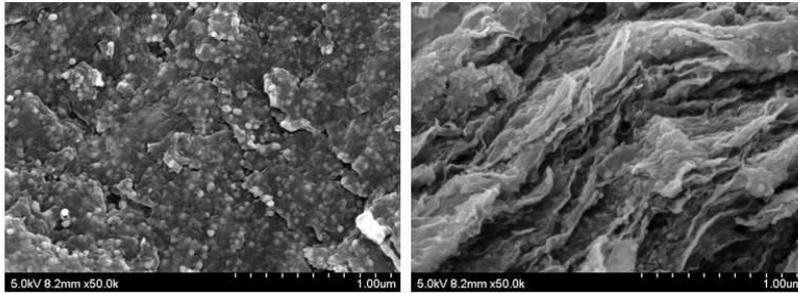
이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서, 상기 기재 내용은 하기의 특허청구 범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

도면

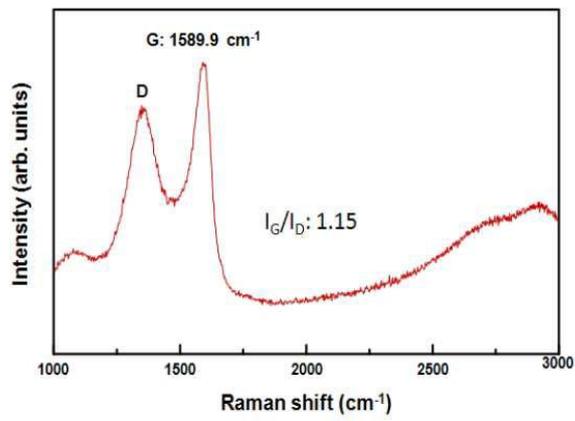
도면1



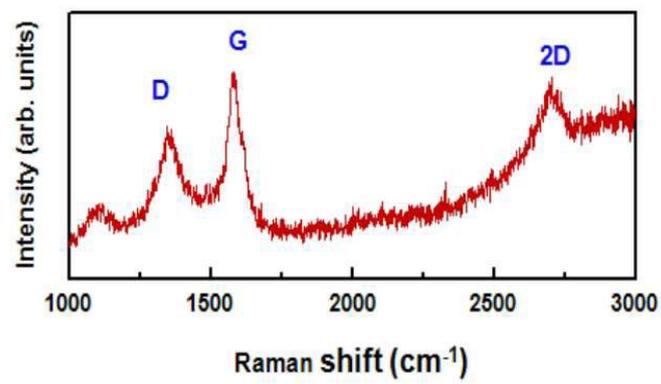
도면2



도면3



도면4



도면5

