



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0105668  
 (43) 공개일자 2014년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01G 11/36* (2013.01) *B82B 1/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0019375  
 (22) 출원일자 2013년02월22일  
 심사청구일자 없음

(71) 출원인  
**삼성전자주식회사**  
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)  
**코닝정밀소재 주식회사**  
 충청남도 아산시 탕정면 만전당길 30  
 (72) 발명자  
**유정준**  
 서울 성동구 동호로 84, 101동 2101호 (금호동4가, 롯데아파트)  
**정내영**  
 경상북도 포항시 남구 이동 경성3차아파트 101-904  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**리엔목특허법인**

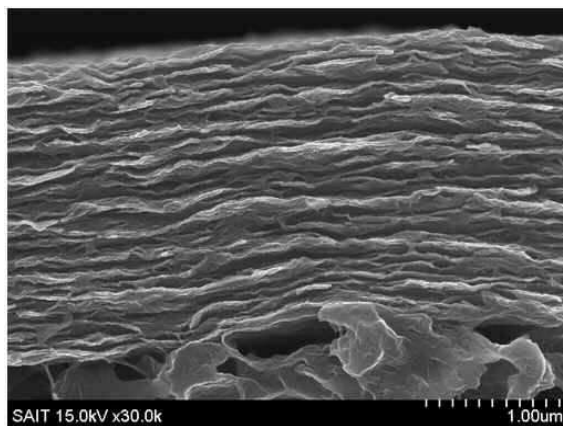
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀-나노소재 복합체, 이를 채용한 전극 및 전기소자, 및 상기 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법**

**(57) 요약**

적층된 그래핀 필름 사이에 나노소재가 삽입된 그래핀-나노소재 복합체, 이를 채용한 전극 및 전기소자, 및 상기 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법이 개시된다. 개시된 그래핀-나노소재 복합체는 상기 나노소재가 화학 결합에 의해 상기 그래핀 필름과 결합하고 있다. 상기 그래핀-나노소재 복합체는 그래핀 필름의 접촉면 사이에 전해질 이온의 확산을 용이하게 하는 공간을 확보하면서 높은 전극 밀도를 나타낼 수 있다.

**대표도** - 도4



(72) 발명자

**권순근**

충남 아산시 탕정면 탕정로 212,

**최재영**

경기 수원시 영통구 매영로310번길 27, 645동 150  
1호 (영통동, 신나무실6단지아파트)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

복수의 그래핀 필름이 적층된 그래핀 적층물; 및

상기 적층된 그래핀 필름 사이에 배치되고, 화학 결합에 의해 적어도 하나의 상기 그래핀 필름과 결합하고 있는 나노소재;

를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학 결합이 공유결합 또는 이온결합인 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 공유결합은 에스테르기, 에테르기, 카르보닐기, 아미드기, 카보네이트 무수물기 및 산무수물기 중 적어도 하나를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 이온결합은 카르복시산 이온, 암모늄 이온, 및 아실 양이온기 중 적어도 하나를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 평균 두께가 100nm 이하인 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 그래핀 필름은 다공성인 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노소재는 입자, 튜브, 와이어, 로드, 파이버, 임의의 덩어리 형태, 또는 이들의 조합된 형태인 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노소재는 평균 직경이 1nm 내지 200nm인 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노소재는 탄소계, 금속계, 금속 화합물계, 고분자계 또는 이들의 조합인 그래핀-나노소재 복합체.

### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탄소계 나노소재는 탄소 나노튜브, 풀러렌, 탄소 나노와이어, 탄소 나노섬유, 활성탄, 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 및 소성된 코크스 중 적어도 하나를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 이리듐, 니켈, 망간, 바나듐, 티타늄, 크롬, 은, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 철, 납, 주석, 동, 스트론튬, 지르코늄, 마그네슘, 바륨, 이들의 합금, 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 금속 화합물은 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 및 금속 할라이드 중 적어도 하나를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 고분자계 나노소재는 폴리스티렌, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체.

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 나노소재는, 상기 나노소재 및 그래핀 필름의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%인 그래핀-나노소재 복합체.

**청구항 15**

제1항에 있어서,

상기 그래핀-나노소재 복합체의 두께가 10nm 내지 1000 μm인 그래핀-나노소재 복합체.

**청구항 16**

제1항에 있어서,

상기 그래핀-나노소재 복합체의 밀도가 0.1 내지 10.0 g/cc인 그래핀-나노소재 복합체.

**청구항 17**

집전체; 및

상기 집전체 상에 배치된, 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 그래핀-나노소재 복합체;를 포함하는 전극.

**청구항 18**

제17항에 따른 전극을 포함하는 전기소자.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 전기소자는 슈퍼커패시터, 이차 전지, 연료전지, 또는 태양전지인 전기소자.

**청구항 20**

그래핀 필름 또는 그 전구체에 제1 작용기를 도입하는 단계;

상기 제1 작용기와 화학결합을 할 수 있는 제2 작용기를 함유한 나노소재와 상기 그래핀 필름 또는 그 전구체 사이에 화학 반응을 일으켜서 그래핀-나노소재 복합체 단위를 형성하는 단계; 및

상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 적층시키는 단계;

를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서,

상기 적층 단계 이전 또는 이후에 상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 환원시키는 단계를 더 포함하는 그래핀-나노소재 복합체 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 그래핀-나노소재 복합체, 이를 채용한 전극 및 전기소자, 및 상기 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 전기소자 중, 전기화학적 원리를 이용한 에너지 저장 장치로서는 이차전지와 전기화학적 커패시터(electrochemical capacitor, EC)가 대표적이다. 그 중에서, 전기화학적 커패시터는 전극과 전해질 계면 사이의 단순한 이온의 이동이나 표면화학반응에 의한 충전현상을 이용한다. 금속성의 전극 사이에 전해질 용액이 존재할 때, 전압 인가 시 전해질 이온이 전극 표면에 흡착하여 전하를 충전한다. 이에 따라 금속 충전이 가능하고 높은 충전 효율 및 반영구적인 사이클 수명 특성으로 보조배터리나 배터리 대체용으로 사용될 수 있는 차세대 에너지저장장치로 각광받고 있다.

[0003] 슈퍼커패시터(super capacitor)는 이러한 전기화학적 커패시터의 일종으로, 전극표면의 물리적 흡·탈착에 의하여 전하의 충·방전이 일어나는 전기 이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)와 금속 산화물의 빠르고 가역적인 산화-환원 반응을 이용하는 의사커패시터(Pseudo Capacitor)로 분류된다.

[0004] 슈퍼커패시터의 전극소재 중 소자의 용량 성능을 좌우하는 핵심 물질은 전극 활물질이다. 기존에는 전극 재료로서, 일반적으로 다공성 및 높은 비표면적의 탄소계 소재를 사용하고 있으며, 현재는 높은 비표면적 1500~2,000m<sup>2</sup>/g 특성을 가지는 활성탄(Activated Carbon)이 상용적으로 활용되고 있다. 그러나, 이러한 탄소계 소재는 기공의 분포가 일정하지 않고, 높은 비표면적으로 인해 낮은 전극 밀도를 나타내며, 또한 전극 형성을 위하여 폴리머 등의 바인더 물질을 섞어야 하기 때문에 전도도가 감소하는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 전극 밀도를 향상시키고, 전해질 이온의 확산이 용이한 기공 분포 및 전극 구조를 갖는 전극 개발이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 일 측면에서는 그래핀이 층상으로 적층되어 부피당 전극 용량을 극대화할 수 있는 그래핀-나노소재 복합체를 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 측면에서는 상기 그래핀-나노소재 복합체를 포함하는 전극을 제공한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 측면에서는 상기 그래핀-나노소재 복합체를 채용한 전기소자를 제공한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 측면에서는 상기 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [0011] 복수의 그래핀 필름이 적층된 그래핀 적층물; 및
- [0012] 상기 적층된 그래핀 필름 사이에 배치되고, 화학 결합에 의해 상기 그래핀 필름과 결합하고 있는 나노소재;
- [0013] 를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체가 제공된다.
- [0014] 상기 화학 결합은 공유결합 또는 이온결합일 수 있다.
- [0015] 여기서, 상기 공유결합은 에스테르기, 에테르기, 카르보닐기, 아미드기, 카보네이트 무수물기 및 산무수물기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 이온결합은 카르복시산 이온, 암모늄 이온, 및 아실 양이온기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 그래핀 필름은 평균 두께가 100nm 이하, 예를 들어 10nm 이하일 수 있다.
- [0018] 상기 그래핀 필름은 다공성일 수 있다.
- [0019] 상기 나노소재는 입자, 튜브, 와이어, 로드, 파이버, 임의의 덩어리 형태, 또는 이들의 조합된 형태일 수 있다.
- [0020] 상기 나노소재는 평균 직경이 1nm 내지 200nm일 수 있다.
- [0021] 상기 나노소재는 탄소계, 금속계, 금속 화합물계, 고분자계 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0022] 상기 탄소계 나노소재는 탄소 나노튜브, 풀러렌, 탄소 나노와이어, 탄소 나노섬유, 활성탄, 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 및 소성된 코크스 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 이리듐, 니켈, 망간, 바나듐, 티타늄, 크롬, 은, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 철, 납, 주석, 동, 스트론튬, 지르코늄, 마그네슘, 바륨, 이들의 합금, 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 금속 화합물은 상기 금속의 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 및 금속 할라이드 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 고분자계 나노소재는 폴리스티렌, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 나노소재는, 상기 나노소재 및 그래핀 필름의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%일 수 있다.
- [0027] 상기 그래핀-나노소재 복합체의 두께가 10nm 내지 1000 μm일 수 있다.
- [0028] 상기 그래핀-나노소재 복합체의 밀도가 0.1 내지 10.0 g/cc일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 측면에 따르면,
- [0030] 집전체; 및 상기 집전체 상에 배치된, 상술한 그래핀-나노소재 복합체;를 포함하는 전극이 제공된다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 전극을 포함하는 전기소자가 제공된다. 상기 전기소자는 슈퍼커패시터, 이차 전지, 연료전지, 태양전지와 같은 에너지 저장 장치일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면,
- [0033] 그래핀 필름 또는 그 전구체에 제1 작용기를 도입하는 단계;
- [0034] 상기 제1 작용기와 화학결합을 할 수 있는 제2 작용기를 함유한 나노소재와 상기 그래핀 필름 또는 그 전구체 사이에 화학 반응을 일으켜서 그래핀-나노소재 복합체 단위를 형성하는 단계; 및
- [0035] 상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 적층시키는 단계;
- [0036] 를 포함하는 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법이 제공된다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 상기 적층 단계 이전 또는 이후에 상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

[0038] 상기 그래핀-나노소재 복합체는 그래핀 필름 사이에 나노 소자가 화학적으로 결합되어 삽입된 적층 구조를 가지므로써, 그래핀 필름 사이에 전해질 이온이 이동할 수 있는 일정 공간을 안정적으로 확보할 수 있으며 그래핀 필름이 다시 스택되는 것을 방지하면서 높은 전극 밀도를 나타낼 수 있다. 상기 그래핀-나노소재 복합체는 전기소자, 예컨대 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장 장치에 적용되어 높은 출력 및 에너지 밀도를 나타낼 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0039] 도 1은 일 실시예에 따른 그래핀-나노소재 복합체를 나타낸다.  
 도 2는 일 구현예에 따른 슈퍼커패시터용 전극의 개략도이다.  
 도 3은 실시예 1에서 제조한 그래핀-CNT 복합체의 FTIR 스펙트럼을 나타낸다.  
 도 4는 실시예 1에서 제조한 그래핀-CNT 복합체의 SEM 사진이다.  
 도 5는 비교예 1에서 제조한 그래핀-CNT 적층체의 SEM 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0040] 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0041] 본 명세서에서 "그래핀 필름" 용어는 복수개의 탄소원자들이 서로 공유결합으로 연결되어 일 평면 상으로 배열되어 있는 폴리시클릭 방향족 분자를 형성하는 그래핀이 대면적을 이루는 단일 원자층의 시트 구조를 형성하거나, 작은 필름 조각인 플레이크 형태의 그래핀이 복수개 상호 연결되어 일 평면 상으로 배열된 네트워크 구조를 형성한 것으로서, 이들의 조합 형태도 가능하다. 상기 공유결합으로 연결된 탄소원자들은 기본 반복단위로서 6 원환을 형성하나, 5원환 및/또는 7원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 상기 그래핀 필름은 상기 시트 구조 및/또는 상기 네트워크 구조가 여러 개 서로 적층된 복수층으로 이루어질 수 있으며, 약 100nm 이하, 예를 들어 약 10nm 이하의 평균 두께를 가질 수 있다.

[0042] 또한, 본 명세서에서 "그래핀 필름의 전구체"라 함은 건조나 열처리, 화학적 처리, 및/또는 추가적인 박리를 거쳐 그래핀 필름으로 전환될 수 있는 물질인 그래핀 전구체를 포괄하는 의미로 사용될 수 있다. 그래핀 전구체로는 예를 들어, 환원된 그래핀(Reduced Graphene), 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide), 층상의 흑연 물질의 층간에 산을 산입시킨 산-흑연 복합체와 같은 화학적 처리된 그래핀(Chemically treated Graphene), 팽창 흑연, 또는 팽창된 흑연을 초음파 처리 등을 통해 그래핀 각 층별로 완전히 떨어져 있지 않은 그래파이트 웜(graphite worm), 폴리머의 탄화과정에 의한 그래피틱 코팅 등이 있을 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상기 그래핀 전구체는 카본이 결정성을 가지는 그래피틱한 부분과 비정질성(amorphous)을 가지는 부분이 어느 정도 섞여 있는 층상 구조체일 수 있으며, 상기 그래핀 전구체에서 그래피틱한 카본 부분은 50 중량% 이상을 차지할 수 있다.

[0044] 일 구현예에 따른 그래핀-나노소재 복합체는, 복수의 그래핀 필름이 적층된 그래핀 적층물; 및 상기 적층된 그래핀 필름 사이에 배치되고, 화학 결합에 의해 상기 그래핀 필름과 결합하고 있는 나노소재;를 포함한다.

[0045] 상기 그래핀 필름은 다공성일 수 있다. 다공성의 그래핀 필름은 이것이 복수개 적층되어 그래핀 적층물을 형성할 때, 그래핀 필름의 사이로 전해질 이온이 통과될 수 있는 기공을 제공할 수 있으므로, 그래핀 적층물 내부로의 전해질 이온의 확산을 보다 촉진시킬 수 있다.

[0046] 이러한 그래핀 필름은 복수개 적층되어 그래핀 적층물을 형성하며, 상기 적층된 그래핀 필름 사이에는 화학 결합에 의해 상기 그래핀 필름과 결합하고 있는 나노소재가 배치된다.

[0047] 상기 나노소재는 입자 형태; 튜브, 와이어, 로드, 파이버 등과 같이 가늘고 긴 형태; 또는 임의의 덩어리 형태일 수 있으며, 이들 중 2 이상 조합된 형태도 가능하다.

[0048] 상기 나노소재로는 다양한 화합물이 사용될 수 있으며, 특별히 한정되는 것은 아니나, 전기 화학적으로 안정하

고 전기전도성을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 나노소재로는 탄소계, 금속계, 금속 화합물계, 고분자계 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 상기 탄소계 나노소재로는, 예를 들어 탄소 나노튜브, 탄소 나노입자, 탄소 나노와이어, 탄소 나노섬유, 풀러렌, 흑연, 활성탄, 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 피치 탄화물, 메조페이스 피치 탄화물, 및 소성된 코크스로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 금속계 나노소재로는, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 이리듐, 니켈, 망간, 바나듐, 티타늄, 크롬, 은, 몰리브덴, 텅스텐, 금, 철, 납, 주석, 동, 스트론튬, 지르코늄, 마그네슘, 바륨, 및 이들의 합금, 이들의 혼합물 등일 수 있으며, 상기 금속 화합물계 나노소재는 이러한 금속들의 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 할라이드, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 고분자계 나노소재는 예를 들어 폴리스티렌, 폴리이미드, 폴리아마이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 폴리프로필렌 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0049] 이들 나노소재는 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 사용하는 것도 가능하다.
- [0050] 상기 나노소재는 그래핀 필름 사이를 일정 간격으로 떨어뜨려 다시 스택(re-stacking)되는 것을 방지하면서, 그래핀 필름 사이로 전해질 이온이 이동할 수 있는 공간이 확보될 수 있도록 한다.
- [0051] 이러한 측면에서, 상기 나노소재의 평균 직경 (또는 평균 크기)은, 그래핀 필름의 접촉면 사이에 전해질 이온의 확산을 용이하게 하는 적절한 공간이 확보되고, 높은 전극 밀도를 가지면서도 비표면적이 높은 그래핀-나노소재 복합체를 구현할 수 있도록, 1nm 내지 200nm일 수 있다. 구체적으로 상기 나노소재의 평균 직경 (또는 평균 크기)는 2nm 내지 100nm 일 수 있고, 보다 구체적으로는 3nm 내지 50nm 일 수 있다.
- [0052] 상기 나노소재는 화학 결합을 통하여 그래핀 필름과 결합되어 있으며, 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀과 나노소재는 공유결합 또는 이온결합을 통하여 화학적으로 결합될 수 있다.
- [0053] 상기 나노소재와 그래핀 필름에 전처리 과정으로 도입된 작용기 종류에 따라, 상기 공유결합은 예를 들어 에스테르기, 에테르기, 카르보닐기, 아미드기, 카보네이트 무수물기 및 산무수물기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 이온결합은 예를 들어 카르복시산 이온, 암모늄 이온, 아실 양이온기 등을 포함하는 이온 결합일 수 있다. 여기서, 상기 암모늄 이온은  $RNH^{3+}$  (R은 수소 또는 C1-C20의 알킬, 알케닐 및 알키닐기 중 어느 하나를 포함함)를 나타낸다.
- [0055] 이와 같은 화학적 결합을 형성하기 위하여, 하기와 같은 방법을 이용할 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 상기 그래핀 필름(또는 그 전구체) 및/또는 상기 나노소재는 화학적 결합을 유도하는 작용기를 도입하기 위하여 액상 중에서 강산, 초음파, 열 등을 이용한 습식 처리 또는 플라즈마 진공 자외선 조사 같은 건식 처리 등을 통해 그 표면에 예컨대 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH), 에테르기(-O-), 에폭시(COC), 카르보닐기(-CO-), 아민기(-NH<sub>2</sub>), 또는 아실클로라이드기(COCl)와 같은 작용기를 도입하는 전처리 과정을 수행할 수 있다. 화학적 결합을 유도하는 작용기는 그래핀 필름과 나노소재 각각에 대하여 도입할 수도 있고, 이들 중 어느 하나에만 도입하고 추후 혼합 또는 접촉 과정에서 화학결합을 유도하는 처리 과정을 별도로 수행하는 것도 가능하다.
- [0057] 작용기가 도입된 그래핀 필름 및/또는 나노소재는 서로 혼합 또는 접촉시켜 화학 반응시킴으로써 화학적 결합을 유도한다. 나노소재의 종류에 따라서는 화학적 결합을 용이하게 유도하기 위하여 산처리 등을 통해 작용기가 도입된 그래핀 필름을 다시 추가적인 처리 과정을 통해 그래핀 필름의 표면을 개조시킨 다음 나노소재와의 화학 결합을 형성할 수도 있다.
- [0058] 그래핀 필름의 적층 구조 사이에 균일하게 공간을 확보하기 위하여, 상기 그래핀 필름 표면에 상기 나노소재를 서로 응집함이 없이 균일하게 분산시켜 화학 결합을 형성시키는 것이 바람직하다. 작용기가 도입된 그래핀 필름 및/또는 나노소재를 서로 접촉시켜 화학 결합을 유도함에 있어서, 액상 침지법, 2-영역 기상 수송법, 전기화학법 및 공삼입법 등의 방법이 사용될 수 있다.
- [0059] - 액상 침지법: 나노소재 및 그래핀 필름은 수용액 기반의 액상으로 혼합하여 나노소재를 분산시키는 방법이다. 예를 들어 나노소재 또는 그 전구체를 용매 내에 용해 또는 분산시킨 액상 매질 내에 그래핀 필름 또는 그 전구체를 침지시키고, 원심분리법 또는 감압여과 방식 등을 통해 그래핀 필름 또는 그 전구체를 적층시킬 수 있으며, 용매를 제거시킨 다음, 선택적으로 건조, 열처리, 환원 및/또는 추가적인 박리 등의 후속 공정을 거쳐



적층된 그래핀 필름 사이에 나노소재가 삽입된 그래핀 적층물을 얻을 수 있다. 산화된 형태의 그래핀 필름 전구체 또는 나노 입자를 이용하는 경우, 액상 수열 환원 또는 마이크로웨이브 수열 환원 등의 환원 공정 후에 적층 공정을 실시하는 것도 가능하다.

- [0060] 액상 침지법에 사용되는 용매로는 흑연 또는 그래핀이 젖을 수 있는 것이면 어느 것이라도 가능하며, 에탄올, 메탄올 등의 알코올, 아세톤, 도데칸(dodecane), 테트라하이드로퓨란(THF), 증류수 등이 있을 수 있으며, 2종 이상을 혼합한 용매를 이용하는 것이 가능하나, 이들 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] - 2-영역 기상 수송법: 통로를 통해 연결된 제1 챔버 및 제2 챔버에 각각 그 그래핀 필름과 나노소재를 위치시키고, 상기 제1 챔버 및 제2 챔버를 소정의 독립된 온도로 가열하여 상기 나노소재를 기상으로 변환시킨 후 확산 공정에 의해 이를 그래핀 필름 상에 분산시키게 된다. 이와 같은 공정에서는 나노소재의 종류, 챔버 내의 온도와 증기압으로서 이들 파라미터에 의해 상기 나노소재의 함량 및 배열 방법이 달라질 수 있다. 상기 나노소재의 경우, 분자 크기가 작을수록 삽입 공정이 빠르게 진행되어 잘 정렬된 층간 화합물의 삽입층을 얻을 수 있다. 또한 증기압이 증가할수록 층간 화합물의 삽입 함량이 증가하게 된다.
- [0062] - 전기화학법: 전해질 내에서 전극으로서 그래핀 필름을 사용하고, 대극으로서 나노소재를 사용하여 전기분해에 의해 그래핀 필름에 나노소재를 분산시키는 방법이다.
- [0063] - 공삽입법: 공삽입법은 2종 이상의 나노소재를 동시에 그래핀 필름 또는 그 전구체에 삽입하는 것을 의미하며, 이와 같은 공삽입법은 나노소재의 전구체로서 다양한 금속, 금속 화합물 또는 복합물의 삽입시 유용하다. 상기 공삽입법은 나노소재가 화학적으로 상이한 2종 이상의 물질을 대상으로 하는 것만 구별될 뿐, 구체적인 공정으로서 상술한 바와 같은 기상 수송법 또는 액상 침지법을 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 분산 방법들을 2종 이상의 나노소재를 분산시킬 경우 공삽입법과 마찬가지로 기상 수송법 또는 액상 침지법 등을 순차적으로 적용시키는 것도 가능하다. 순차적으로 나노소재를 분산시킬 경우, 분산되는 나노소재의 범위를 확대시키는 것이 가능하다.
- [0065] 상기 방법들 이외에도 화학기상증착 (CVD), 물리기상증착 (PVD), PECVD (plasma-enhanced CVD), 스퍼터링, 아크증착, 플라즈마 아크증착, 스프레이 가수분해 등과 같이 당해 기술분야에서 공지된 다양한 방법들이 사용될 수 있다.
- [0066] 그래핀-나노소재 복합체에서 상기 나노소재의 비율은 특별히 한정되는 것은 아니며, 나노소재의 종류나 형태, 그래핀 필름 상에서의 분포 면적 등을 고려하여 적절하게 결정될 수 있다. 예를 들어, 상기 나노소재는, 상기 나노소재 및 그래핀 필름의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%, 구체적으로는 2 내지 45 중량%, 보다 구체적으로는 3 내지 30 중량%의 함량 범위로 사용될 수 있다.
- [0067] 상기 그래핀-나노소재 복합체의 두께 및 면적 등은 특별히 한정되지 않는다. 상기 그래핀-나노소재 복합체는 적용되는 전기소자, 예컨대 전기화학적 커패시터 또는 이차전지의 전극 구성에 적절하도록 그 크기를 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀-나노소재 복합체의 두께는 10nm 내지 1000 μm일 수 있으며, 구체적으로는 30nm 내지 800 μm, 보다 구체적으로는 50nm 내지 500 μm일 수 있다. 한편, 상기 그래핀-나노소재 복합체의 면적은 특별히 한정되지 않는다.
- [0068] 상기 그래핀-나노소재 복합체는 그래핀 필름 사이에 존재하는 나노소재로 인하여 1nm 내지 200nm의 공간이 확보될 수 있다. 또한, 상기 그래핀-나노소재 복합체는 그래핀 필름이 랜덤하게 분포하는 것이 아니라, 그래핀 필름 사이에 화학적으로 결합된 나노소재에 의하여 그래핀 필름 간에 재응집이 일어나지 않고 균일하게 적층될 수 있기 때문에 높은 전극 밀도를 가질 수 있다. 예를 들어 상기 그래핀-나노소재 복합체는 0.1 내지 10.0 g/cc, 구체적으로는 0.5 내지 8.0 g/cc, 보다 구체적으로는 1 내지 5 g/cc 정도의 전극 밀도를 가질 수 있다.
- [0069] 도 1은 일 실시예에 따른 그래핀-나노소재 복합체를 나타내었다. 도 1에서 보는 바와 같이, 일 실시예에 따른 그래핀-나노소재 복합체(10)는 그래핀 필름(11)이 균일하게 적층된 구조를 가지며, 적층된 그래핀 필름(11) 사이에 나노소재(12)가 삽입되어 그래핀 필름(11)이 서로 달라붙지 않고 그래핀 필름(11) 사이에 전해질 이온이 확산될 수 있는 일정 공간이 확보될 수 있다. 상기 나노소재(12)는 상기 그래핀 필름(11)과 화학 결합을 형성하여 그래핀 필름(11)이 안정적으로 형태를 유지할 수 있도록 도와준다.
- [0070] 본 발명의 다른 측면에 따른 전극은, 집전체; 및 상기 집전체 상에 배치된 상술한 그래핀-나노소재 복합체;를 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 집전체는 전극반응에 참여하지 않고 전기 화학적으로 안정하며 전자 전도도가 우수한 Au, Pt, Ti, Cu, Ni

또는 Al과 같은 금속재로 이루어진 금속 포일(foil)이나 금속 폼(foam), 흑연판, 탄소폼(carbon foam), 금속 물질이 코팅된 고분자 필름이나 특정 물질이 코팅된 유리 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 알루미늄 포일, 구리 포일, 티타늄 포일, 니켈 포일과 같은 금속 포일(foil)을 사용하는 경우 그 두께는 약 20~30 $\mu$ m로 설정될 수 있다. 또한, 상기 집전체는 그래핀-나노소재 복합체와의 효율적인 접촉 상태를 형성할 수 있도록 표면에 미세한 요철 형상을 갖는 것일 수 있다.

[0072] 상기 그래핀-나노소재 복합체는 그래핀 필름이 상기 집전체에 접하도록 배치될 수 있으며, 나노소재에 의해 안정적인 그래핀 적층물 구조를 유지할 수 있으므로, 상기 그래핀 필름을 상기 집전체에 수직으로 배향되도록 배치될 수도 있다.

[0073] 상기 전극은 상기 그래핀-나노소재 복합체를 활성 전극층으로서 적용함에 있어서 바인더를 사용하지 않아도 되며, 사용하더라도 바인더의 사용량을 최소화할 수 있다. 탄소 분말 등의 종래의 전극 소재의 경우 전극 형성시 밀도 및 접착력을 증대시키기 위하여 폴리머 등의 바인더를 사용하고 있는데, 이러한 바인더의 사용은 전극 재료의 전기전도도를 감소시킬 수 있어 전기 소자의 성능 저하에 한 요인으로 작용할 수 있다. 이에 반해, 상기 전극은 바인더를 사용하지 않거나 집전체와 그래핀-나노소재 복합체를 접합시키기 위한 최소한의 바인더를 사용할 수 있으므로, 바인더 사용으로 인한 전기전도도 감소를 최소화할 수 있고, 이에 의해 전기소자의 성능을 향상시킬 수가 있다.

[0074] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 전기소자는 상기 그래핀-나노소재 복합체를 채용한 상기 전극을 포함한다. 상기 전기소자의 비제한적인 예로서, FED, LCD, OLED 등의 다양한 표시소자; 이차전지, 전기화학적 커패시터, 연료전지 또는 태양전지와 같은 다양한 에너지 저장 장치; FET, 메모리 소자 등의 다양한 나노소자; 기타 수소 저장체, 광섬유, 센서 등과 같은 다양한 전기소자가 있을 수 있다.

[0075] 상기 그래핀-나노소재 복합체를 채용한 전기화학적 커패시터의 일 예로서 슈퍼커패시터가 있다. 도 2는 일 구현예에 따른 슈퍼커패시터를 개략적으로 도시한 것이다.

[0076] 도 2를 참조하면, 슈퍼커패시터(100)는 제1 집전체(10a) 및 제1 활성층(20a)으로 구성된 제1 전극(110a); 세퍼레이터(30); 제2 집전체(10b) 및 제2 활성층(20b)으로 구성된 제2 전극(110b); 및 제1 및 제2 활성층(20a, 20b)에 채워진 전해질(미도시)을 포함할 수 있다. 제1 전극(110a) 및 제2 전극(110b)은 세퍼레이터 (30)를 중심으로 대칭되며, 그 구조 및 특성이 서로 같을 수 있다. 따라서, 제1 전극(110a)에 대해서 자세히 설명하고, 제2 전극(110b)에 대한 설명은 제1 전극(110a)에 대한 설명으로서 같음한다.

[0077] 제1 전극(이하, 슈퍼커패시터용 전극 또는 전극이라고 함)(110a)은 제1 집전체(이하, 집전체라고 함)(10a) 및 제1 활성층(이하, 활성층이라고 함)(20a)을 포함할 수 있다. 집전체(10a)는 활성층(20a)으로부터 전자를 모으거나, 활성층(20a)에 전자를 공급할 수 있다. 집전체(10a)는 상술한 바와 같이, 전극반응에 참여하지 않고 전기 화학적으로 안정하며 전자 전도도가 우수한 Au, Pt, Ti, Cu, Ni 또는 Al과 같은 금속재로 이루어진 금속 포일(foil)이나 금속 폼(foam), 흑연판, 탄소폼(carbon foam), 금속 물질이 코팅된 고분자 필름이나 특정 물질이 코팅된 유리 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 활성층(20a)은 집전체(10a) 상에 마련될 수 있다. 활성층(20a)은 적어도 일면에 나노소재가 분산된 그래핀 필름을 물 형태로 감겨 있는 상기 그래핀-나노소재 복합체를 포함하며, 물 형태가 보이는 단면이 집전체(10a)에 접하도록 상기 그래핀-나노소재 복합체가 배치됨으로써, 상기 그래핀 필름이 상기 집전체와 수직으로 배향될 수 있다. 상기 그래핀-나노소재 복합체 및 그래핀 필름의 수직 배향에 대해서는 상술한 바와 같다.

[0079] 상기 슈퍼커패시터(100)는 제1 전극(110a) 및 제2 전극(110b) 사이에 세퍼레이터(30)를 포함할 수 있다. 세퍼레이터(30)는 제1 전극(110a) 및 제2전극(110b) 사이의 전자의 이동을 막아, 두 전극 사이의 전기적 단락(short)을 방지할 수 있다. 여기에서, 세퍼레이터(30)는 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 테프론(teflon) 등으로 형성될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 일 구현예에 따른 상기 슈퍼커패시터는 전해질 이온의 확산을 증가시킬 수 있도록 기공 조절이 가능하고, 높은 밀도를 갖는 동시에 집전체와 수직 구조의 그래핀 필름을 안정적으로 유지할 수 있는 그래핀-나노소재 복합체를 채용함으로써 출력-에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0081] 이하에서는 상기 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

[0082] 일 실시예에 따른 그래핀-나노소재 복합체의 제조방법은,

- [0083] 그래핀 필름 또는 그 전구체에 제1 작용기를 도입하는 단계;
- [0084] 상기 제1 작용기와 화학결합을 할 수 있는 제2 작용기를 함유한 나노소재와 상기 그래핀 필름 또는 그 전구체 사이에 화학 반응을 일으켜서 그래핀-나노소재 복합체 단위를 형성하는 단계; 및
- [0085] 상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 적층시키는 단계;
- [0086] 를 포함할 수 있다.
- [0087] 상기 그래핀 필름의 전구체로서 그래핀 옥사이드 필름을 사용할 수 있으며, 그래핀 옥사이드 필름은 상업적으로 입수 가능한 것을 사용하여도 무방하고, 직접 제조하여 사용할 수도 있다. 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 경우, 예를 들어 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0088] 먼저, 층상의 흑연 물질을 산용액에 함침시켜 흑연의 층간에 산을 삽입시켜 산-흑연 복합체를 제조하고, 이를 열처리하여 팽창시켜 그라파이트 옥사이드 또는 팽창된 흑연을 합성한다. 이는 낱장의 그래핀 옥사이드 필름이 아닌 그라파이트 상태에서 층간 거리만 증가된 상태이며, 이로부터 추가적인 박리 과정을 통하여 그래핀 옥사이드 필름을 얻을 수 있다. 물리적인 힘을 가함에 있어서, 그라파이트 옥사이드 또는 팽창된 흑연을 용매에 함침시키고, 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 필름으로 박리시킬 수 있으며, 원심분리 또는 감압여과 방식 등으로 그래핀 옥사이드 필름은 수거할 수 있다. 또는, 그래핀 옥사이드 필름이 분산된 용액을 코팅하여 필름을 얻을 수도 있다. 코팅방법은 스프레이, 바코팅, 스크린프린팅 등이 사용될 수 있다. 한편, 상기 그래핀 옥사이드 필름이 분산된 용액 상태 그대로 후속되는 나노소재의 분산 공정에 투입하는 것도 가능하다.
- [0089] 이와 같이 흑연 물질을 산처리하여 액상 초음파 처리를 거친 전구체 물질은 표면에 친수성의 제1 작용기가 도입될 수 있다. 상기 제1 작용기는 나노소재에 함유된 또는 도입된 제2 작용기와 반응을 통하여 화학 결합을 형성할 수 있는 작용기로서, 예를 들어, 히드록시기(hydroxyl group), 카르복시기(carboxyl group), 아민기(amine group), 에폭사이드(epoxide group) 등을 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 나노소재는 상기 그래핀 필름 또는 그 전구체에 도입된 제1 작용기와 선택적으로 반응하여 화학적 결합을 형성할 수 있는 제2 작용기를 가지고 있으며, 상기 제2 작용기로는 예를 들어 히드록시기(hydroxyl group), 카르복시기(carboxyl group), 아민기(amine group), 에폭사이드(epoxide group) 등이 있을 수 있다. 제2 작용기는 나노소재 자체에 함유된 것이거나, 나노소재 표면에 별도 공정을 통하여 도입될 수도 있다. 제2 작용기의 도입은 상기 그래핀 필름 또는 그 전구체에 제1 작용기를 도입하는 단계와 비슷한 공정을 통하여 수행할 수 있다.
- [0091] 각각 작용기가 도입된 상기 그래핀 필름 또는 그 전구체와 나노소재 사이에 화학 반응이 일어날 수 있도록 서로 균일하게 혼합 또는 분산시키고, 그 사이에 화학 결합을 형성시킨다. 상기 그래핀 필름 또는 그 전구체 표면에 나노소재를 분산시키는 방법은 상술한 바와 같이 액상 침지법, 2-영역 기상 수송법, 전기화학법 및 공삼입법 등의 방법이 있을 수 있으며, 이 중에서 액상 침지법을 이용한 액상 혼합이 유용할 수 있다. 액상 혼합시 그래핀 필름 또는 그 전구체와 나노소재 사이에 화학 반응이 일어날 수 있도록 충분히 교반될 수 있다.
- [0092] 이러한 균일한 혼합 또는 분산 과정을 통하여 그래핀 필름 또는 그 전구체와 나노소재 사이에 화학 결합이 형성된 그래핀-나노소재 복합체 단위가 얻어지며, 상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 서로 층상으로 적층시켜 그래핀-나노소재 복합체를 얻을 수 있다. 적층 공정은 예를 들어 Vacuum Filtration 방식을 이용할 수 있다.
- [0093] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 적층시키는 단계 이전 또는 이후에 상기 그래핀-나노소재 복합체 단위를 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 그래핀 필름의 전구체로서 그래핀 옥사이드 필름을 사용한 경우, 또는 나노소재가 산화된 상태인 경우에는 환원 과정이 더 수행될 수 있으며, 환원 공정은 적층 단계 이전 또는 이후에 이루어질 수 있다.
- [0095] 환원과정은 예를 들어 화학적, 열적 또는 열적-화학적 환원 공정, Microwave 수열 환원법 등을 사용할 수 있다. 화학적 환원 공정의 경우 환원제에 따라 fuming, dipping, in-situ 등 여러 방법이 있을 수 있다. 환원제로는 히드라진 (N2H4), HI 산, 아스코르브산, NaBH4 등을 예로 들 수 있다. 히드라진의 경우 히드라진 증기를 이용해 그래핀 옥사이드 필름을 환원시키는 방법 또는 그래핀 옥사이드 용액을 환원된 그래핀 옥사이드 (reduced grapheme oxide: rGO) 용액으로 제조하는 인-시투 환원 방법이 있을 수 있다.
- [0096] 열적 환원 공정은 예를 들어 300℃ 이상에서 열처리하여 그래핀 옥사이드 필름을 환원시킬 수 있다. 열적 환원 공정은 Ar, H2, N2 등의 환원 분위기에서 수행될 수 있으며, 공기가 들어갈 수 없도록 상압보다 약간 높은 압력

에서 환원 반응을 진행할 수 있다. 온도는 예를 들어 300℃ 내지 900℃에서 그래핀 위에 붙어있는 기능기를 제거하는 정도에서 환원시킨다.

- [0097] 열적-화학적 환원은 상술한 화학적 환원과 열적 환원을 조합하여 사용하는 방식이다.
- [0098] Microwave 수열 환원법에서는 물의 끓는점 보다 높은, 100℃ 이상의 온도에서 환원제를 첨가 또는 첨가하지 않은 상태에서 일반적인 화학적 환원 방식보다 훨씬 빠르게 환원을 시킬 수 있다.
- [0099] 산화된 상태의 그래핀 전구체 및 나노소재의 적층 공정 및 환원 공정은 서로 순서를 바꿔서 수행되는 것이 가능하다.
- [0100] 이와 같이 환원되어 얻어지는 그래핀-나노소재 복합체는 검은 색을 띄게 되고 전도성을 갖게 된다.
- [0101] 이하에서, 본 발명을 하기 실시예를 들어 예시하기로 하되, 본 발명의 보호범위가 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

[0102] **실시예 1**

[0103] 먼저, Hummer's method를 이용하여 산화 흑연을 제조하였다. 이때, 증류수를 용매로 하여, 약 0.1g/L ~ 1g/L의 농도 범위에서 흑연을 액상 초음파 처리하여 층을 분리하고 산화 그래핀 (Graphene Oxide, 이하 GO)를 제조하였다.

[0104] 한편, 탄소계 나노소재로서 단일벽 탄소나노튜브(Single Walled Carbon NanoTube, 이하 SWCNT)를 이용하였으며, 정제 과정을 통하여 금속 촉매가 제거된 상태로 사용하였다. SWCNT는 다음과 같은 조건으로 산처리하였다. 60mg의 SWCNT를 50mL의 3:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 혼합액에 분산시킨 후, Bath Sonicator를 이용하여 48시간 반응시켰다. 반응시킨 분산액을 DI water를 이용하여 충분히 세정한 뒤 건조시켜 산화 SWCNT를 준비하였다. 10ml의 Ethylenediamine에 1mg의 HATU (2-(1H-7-Azabenzotriazol-1-yl)--1,1,3,3-tetramethyluronium hexafluorophosphate Methanaminium)를 첨가한 후 20mg의 산화 SWCNT를 넣고 4시간 동안 Sonication을 하여 NH<sub>2</sub>로 표면 개질된 SWCNT인 SWCNT-NH<sub>2</sub>를 합성하였다. 위 용액을 메탄올로 세정한 후 20ml의 물에 4mg의 SWCNT-NH<sub>2</sub>를 분산시킨 수용액을 준비하였다.

[0105] 이어서, 10mg의 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide)와 8mg의 NHS(N-hydroxysuccinimide)를 20mg의 GO가 분산된 60ml의 물에 첨가하여 30분간 교반하였다. 이와 같이 준비된 GO-NHS 용액을 위에서 준비한 4mg/20ml의 SWCNT-NH<sub>2</sub> 분산 수용액과 교반한 후 NH<sub>3</sub>를 이용하여 pH 7을 맞추고 물 증탕으로 80℃에서 1시간 동안 교반하여 아마이드 결합을 형성시켰다.

[0106] 환원 과정으로서, 상기 결과의 용액에 NH<sub>3</sub>를 첨가하여 pH 10으로 맞춘 후에 Hydrazine(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)를 10ul 혼합하고 Microwave 장비를 통해 160℃에서 10분간 Hydrothermal reaction을 수행하였다. 환원된 상기 용액을 Vacuum Filtration 방식을 통해 나일론 위에 적층시켜 그래핀-CNT 복합체를 제조하였다.

[0107] 이와 같이 제조된 그래핀-CNT 복합 구조체의 FTIR 분석 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이, 그래핀과 CNT 사이에 아마이드 결합이 형성되었음을 알 수 있다.

[0108] **비교예 1**

[0109] 상기 실시예 1에서 제조한 산화 그래핀(GO)과 산화 SWCNT를 이용하여 화학적 결합없이 아래와 같이 분산시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 그래핀-CNT 적층체를 제조하였다.

[0110] 즉, 60ml의 물에 20mg의 GO를 분산시킨 수용액과 20ml의 물에 4mg의 산화SWCNT를 분산시킨 수용액을 서로 혼합하고, 초음파 처리를 통해 분산시켰으며, 상기 실시예 1과 동일한 혼합 및 적층 과정을 거쳤다.

[0111] **평가예 1: SEM 사진 관찰**

[0112] 도 4는 상기 실시예 1에서 제조한 그래핀-CNT 복합체의 SEM 사진이며, 도 5는 상기 비교예 1에서 제조한 그래핀-CNT 적층체의 SEM 사진이다.

[0113] 도 4 및 도 5에서 보는 것처럼, 실시예 1에서 제조한 그래핀-CNT 복합체의 경우, 그래핀과 CNT 사이에 화학적 결합으로 인하여 CNT가 모두 Basal Plane 방향으로만 위치하고 있는 반면, 화학적 결합을 사용하지 않은 비교예

1의 그래핀-CNT 적층체의 경우, 그래핀과 CNT가 결합하지 않고 물리적인 접촉만을 하기 때문에 CNT가 적층물 바깥으로 빠져나온 모습을 볼 수 있다.

[0114] **평가예 2: 용량 측정**

[0115] 실시예 1에서 제조한 그래핀-CNT 복합체의 용량 평가를 위하여, 다음과 같이 코인셀을 제조하고 Galvanostatic Charge / Discharge를 측정하였다. 상기 코인셀은 2032 CoinCell을 사용하였으며, 전극으로는 실시예 1의 그래핀-CNT 복합체와 비교예 1의 그래핀-CNT 적층체를 각각 Nylon 위에 적층시키고 이를 직경 12mm로 잘라 사용하였으며, 전해액은 TEABF4(Tetraethylammonium Tetrafluoroborate)를 1M 함유한 Polycarbonate 유기 용매를 사용하였다. 0에서 3V까지 충/방전은 1A/g으로 수행하였으며, 3번의 충방전을 실시하였다.

[0116] 각 코인셀에 대하여 하기 수학적 식 1을 이용하여 전극 용량을 계산하고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0117] <화학식 1>

[0118]  $C=It/mdV$

[0119] (C: 전극용량, I: 전류밀도, t: Discharge Time, m: 전극무게, dV: 전압차)

**표 1**

|        |      |         |         |
|--------|------|---------|---------|
| [0120] |      | 실시예 1   | 비교예 1   |
|        | 전극용량 | 338 F/g | 190 F/g |

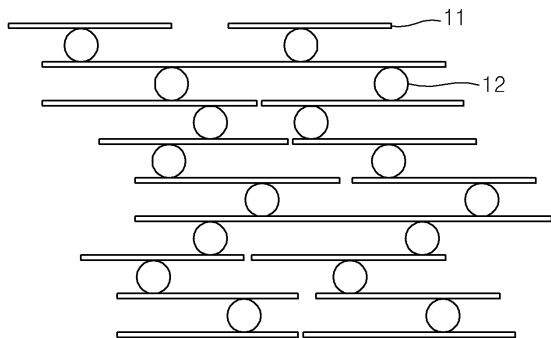
[0121] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1과 같이 그래핀과 CNT 사이에 화학적 결합이 형성된 그래핀-CNT 복합 구조체는 물리적 결합에 의해 단순히 적층된 비교예 1의 그래핀-CNT 적층 구조체에 비하여, 전극용량이 약 70% 이상 높게 나타난 것을 알 수 있다.

[0122] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

**도면**

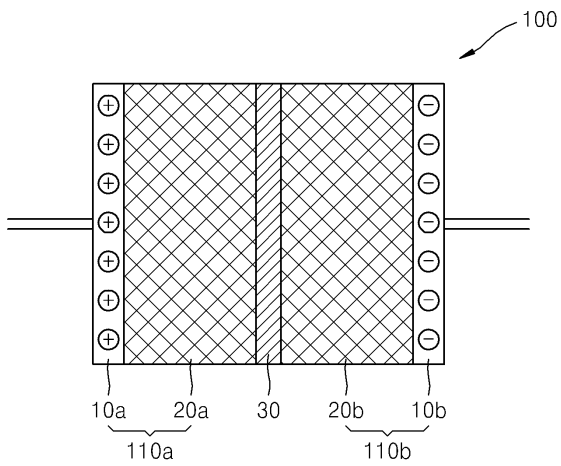
**도면1**

10

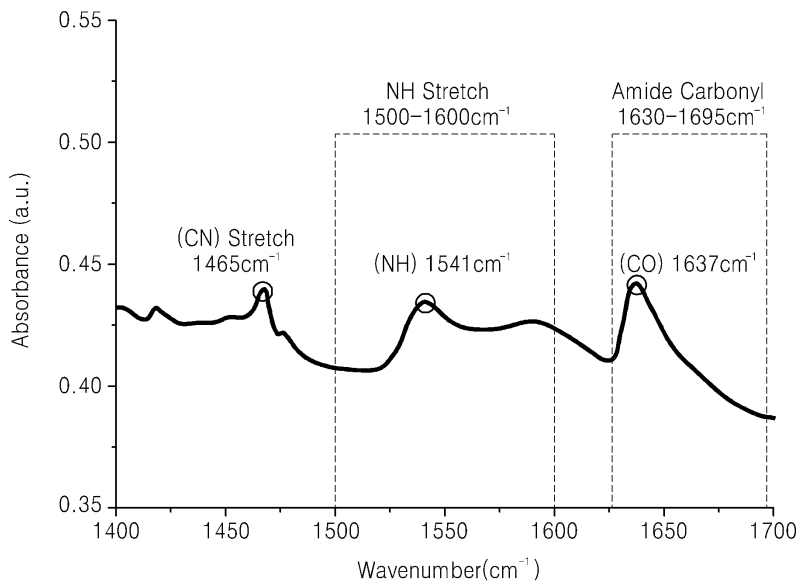




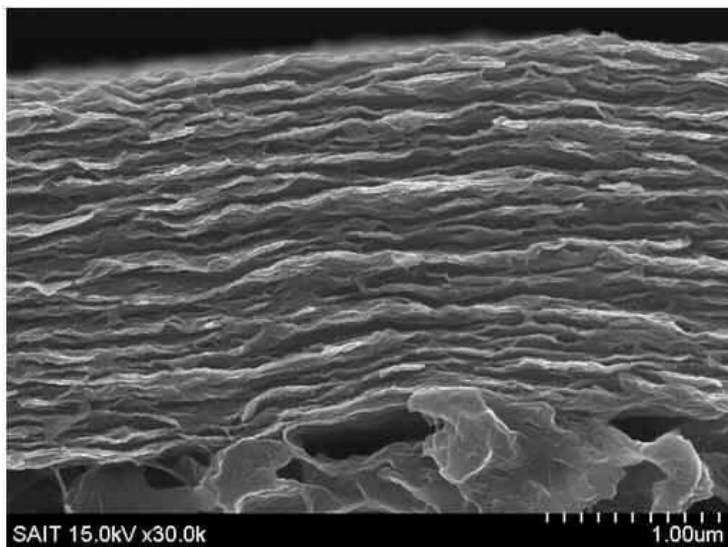
도면2



도면3



도면4



도면5

