



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월14일
(11) 등록번호 10-1706130
(24) 등록일자 2017년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) **C01B 31/02** (2006.01)
H01G 11/30 (2013.01) **H01M 4/96** (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01) **B82Y 40/00** (2017.01)

(52) CPC특허분류
C01B 31/0438 (2013.01)
C01B 31/022 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7001500
(22) 출원일자(국제) 2013년09월04일
심사청구일자 2015년01월20일
(85) 번역문제출일자 2015년01월20일
(65) 공개번호 10-2015-0042776
(43) 공개일자 2015년04월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/073841
(87) 국제공개번호 WO 2014/038600
국제공개일자 2014년03월13일

(30) 우선권주장
JP-P-2012-194792 2012년09월05일 일본(JP)
JP-P-2012-194833 2012년09월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
Y. Li et al. Appl. Phys. A. 2012, Vol. 108,
pp. 701-707 (2012.05.10.)*
G. Srinivas et al. J. Mater. Chem. 2011, Vol.
21, pp. 11323-11329 (2011.06.23.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**코쿠리츠켄큐카이하츠호징 붓시즈 자이료 켄큐키
코**
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1

(72) 발명자
탕 제
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1 도쿠리츠고
세이호징 붓시즈 자이료 켄큐키코 나이
장 페이페이
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1 도쿠리츠고
세이호징 붓시즈 자이료 켄큐키코 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 30 항

심사관 : 최문정

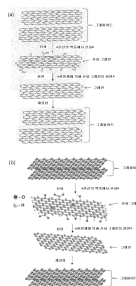
(54) 발명의 명칭 **부분 환원 그래핀 계층체-연결체, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 필름, 그래핀 전극 필름, 그래핀 전극 필름의 제조방법, 및 그래핀 커패시터**

(57) 요약

본 발명은 그래핀 표면이 우수한 전기적 특성을 활용할 수 있는 환원 그래핀 계층체-연결체, 그 제조방법, 그 함유 분말 및 함유 필름을 제공하는 것을 과제로 한다. 2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)가 연결되어서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로서, 부분 환원 그래핀 계층체(21)는 2매 이상의 부분 환원 그래핀

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(31)과, 부분 환원 그래핀(31) 사이에 협지된 나노물질(32)을 갖고 있고, 부분 환원 그래핀(31)은 카르보닐기를 갖지 않고 카르복실기(31a) 및 수산기(31b)를 갖고 있고, 다른 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)는 서로 에스테르 결합(34)에 의해 연결되어 있는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)를 사용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/30 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

(72) 발명자

신야 노리오

일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1 도쿠리츠교

세이호징 붓시쯔 자이료 겐큐키코 나이

청 첸

일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1 도쿠리츠교

세이호징 붓시쯔 자이료 겐큐키코 나이

친 루창

일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1 도쿠리츠교

세이호징 붓시쯔 자이료 겐큐키코 나이

명세서

청구범위

청구항 1

2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체가 연결되어서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로서,
 상기 부분 환원 그래핀 계층체는 2매 이상의 부분 환원 그래핀과 상기 부분 환원 그래핀 간에 협지된 나노물질
 을 갖고 있고,
 상기 부분 환원 그래핀은 카르보닐기를 갖지 않고, 카르복실기 및 수산기를 갖고 있고,
 다른 부분 환원 그래핀 계층체는 서로 에스테르 결합에 의해 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래
 핀 계층체-연결체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 나노물질은 도전성 재료로 이루어지고, 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인
 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 지름은 1~10nm인 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.

청구항 4

제 2 항에 있어서,
 상기 나노물질은 카본 나노튜브인 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
 복수의 부분 환원 그래핀 계층체가 부분 환원 그래핀의 시트면에 평행한 방향 및 수직한 방향 중 어느 한쪽 또
 는 양쪽으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
 복수의 부분 환원 그래핀 계층체가 3차원적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연
 결체.

청구항 7

카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖는 산화 그래핀을, 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm
 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께, 용매에 분산해서 분산 용액을 조정하는
 공정과,
 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하여, 상기 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르
 복실기 및 수산기를 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환함과 아울러, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와
 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써 복수의 부분 환원 그래
 핀을 연결하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀
 계층체-연결체의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 용매에 계면활성제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,
환원제가 히드라진 수화물인 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,
분산 용액을 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도에서 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,
그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합하고 나서, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 분산해서 그래파이트로부터 그래핀을 산화 그래핀으로 해서 박리한 후, 그것을 여과해서 산화 그래핀을 작성하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말.

청구항 14

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 필름.

청구항 15

2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체를 에스테르 결합에 의해 연결시킨 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로 이루어지는 전극 필름으로서,
상기 부분 환원 그래핀 계층체는 2매 이상의 부분 환원 그래핀이 적층되고, 그 층간에 나노물질이 협지된 계층체이고,
상기 부분 환원 그래핀은 엷지부에 카르보닐기를 갖지 않고 카르복실기 및 수산기를 갖는 그래핀인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
상기 나노물질은 도전성 재료로 이루어지고, 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 지름은 1~10nm인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 나노물질은 카본 나노튜브인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 카본 나노튜브의 길이는 2~5 μ m인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 부분 환원 그래핀 계층체는 3차원적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

막두께가 0.1mm 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.

청구항 22

산화 그래핀으로 이루어지는 분말을, 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께 용매에 분산하여 분산 용액을 조정하는 공정과,

불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 갖는 환원 용액을 작성하는 공정과,

습식 성막법 또는 여과법에 의해 상기 환원 용액으로부터 그래핀 전극 필름을 제작하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

나노물질이 카본 나노튜브인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 24

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서,

상기 용매에 계면활성제를 더 첨가하여 분산 용액을 조정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 계면활성제로서 도데실벤젠술포산 나트륨을 사용하고, 0.5~1.5중량% 첨가하여 분산 용액을 조정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 26

제 22 항에 있어서,

상기 환원제는 히드라진 수화물인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 27

제 22 항에 있어서,

상기 분산 용액을 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도 범위로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도 범위에서 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 29

제 22 항에 있어서,

그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합하고 나서, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 분산해서, 그래파이트로부터 그래핀을 산화 그래핀으로 해서 박리한 후, 그것을 여과해서 산화 그래핀을 작성하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.

청구항 30

밀봉가능한 용기와, 상기 용기 내에 배치되고 2매의 전극 필름의 사이에 전해액 함침층이 형성된 커패시터 본체부로 이루어지는 커패시터로서,

상기 전극 필름은 모두 제 15 항 내지 제 17 항, 제 20 항 및 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 그래핀 전극 필름인 것을 특징으로 하는 그래핀 커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부분 환원 그래핀 계층체-연결체, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 필름, 그래핀 전극 필름, 그래핀 전극 필름의 제조방법, 및 그래핀 커패시터에 관한 것이다.

[0002] 특히, 나노물질을 스페이서 또한 접합제로 해서 부분 환원 그래핀을 다층화해서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체를 그래핀 외연부의 화학기능화 분자를 서로 에스테르 결합시켜서 3차원적으로 연결한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체, 그 제조방법, 그 함유 분말 및 필름에 관한 것이다. 또한, 단층 카본 나노튜브를 스페이서 및 연결제로 해서 그래핀을 적층화하고, 또한 이 적층화한 그래핀을 그래핀 엷지부의 화학기능화 분자에 의해 화학적으로 결합시켜 그래핀과 카본 나노튜브의 특성을 활용하여 고성능으로 한 그래핀 전극 필름, 그 제조방법 및 그래핀 커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래핀(graphene)은 1원자 두께의 sp결합 탄소원자의 시트로서, 벤젠환을 2차원 평면으로 한 6원환 시트이고, 탄소원자와 그 결합으로 이루어진 벌집과 같은 평면시 육각형 격자 구조를 취하고, 거대한 비표면적을 갖는다. 또한, 그래핀은 고강도, 고도전성, 고투명성, 고열전도성 등이 우수한 특성을 갖는다.

[0004] 또한, 그래파이트(Graphite)는 그래핀(시트)이 서로 접면하도록 다수 적층되어 구성되어 있고, 이들 그래핀은 반데르발스력으로 강하게 결합되어 있다. 그래파이트는 복수의 그래핀이 적층된 구조체이지만, 적층된 그래핀의 대부분의 표면은 서로 접면되고, 고도전성 표면의 특성이 활용되어 있지 않아서 그래핀의 우수한 특성이 소실되어 있다.

[0005] 통상, 그래핀은 그래파이트로부터 산화 그래핀을 작성하고, 화학적으로 박리하고 나서, 산화 그래핀을 그래핀으로 환원해서 작성한다. 이것은 저비용으로 양산가능한 작성 방법이다. 그러나, 그래핀은 탄소원자 1개의 두께

때문에 불안정하고, 작성한 그래핀끼리가 접촉하면 용이하게 반데르발스력에 의해 재결합하여 그래파이트를 재생성한다. 그래핀의 작성 공정에 있어서 이것이 문제로 되고 있다.

- [0006] 도 1은 그래파이트로부터 그래핀을 작성하는 공정에서, 작성한 그래핀이 재결합해서 그래파이트를 재생성하는 것을 설명하는 공정도이다. 도 1(a)은 구조도이고, 도 1(b)은 볼스틱 모델이다. 우선, 그래파이트를 혼산의 액 중에서 산화시켜서 산화 그래핀을 작성한다. 산화에 따른 팽창에 의해 산화 그래핀은 1매마다 각각 박리된다. 산화 그래핀은 표면에 카르보닐기, 수산기 및 카르복실기를 갖는다. 이들 화학기능화 분자는 물 등의 용매와 친화성이 높으므로, 박리된 산화 그래핀은 물 등의 용매 중에 균일하게 분산된다.
- [0007] 다음에, 환원제를 이용하여 박리된 산화 그래핀을 환원한다. 이것에 의해 그래핀이 생성된다.
- [0008] 그러나, 그래핀은 이들 화학기능화 분자를 갖지 않기 때문에, 물 등의 용매와의 친화성이 낮고, 즉 소수성이어서 물 등의 용매 중에 균일하게 분산시킬 수 없고, 응집한다. 그래핀은 탄소원자 1개의 두께이기 때문에 불안정하고, 작성한 그래핀은 응집하면 용이하게 반데르발스력에 의해 재결합하여 그래파이트를 재생성한다.
- [0009] 특허문헌 1, 2에서는 환원에 의해 얻어진 그래핀이 재결합하지 않도록 그래핀의 표면에 범프(bumps)나 작은 혹(nodules)을 스페이서로 하여 접합시키고 있다. 그러나, 이 구성에서는 그래핀 표면의 고도전성의 유지가 충분하게 확보되지 않는다.
- [0010] 또한 특허문헌 3에는 카본 나노튜브 연결의 그래핀 시트 필름이 개시되어 있고, 그래핀 시트 커패시터에 응용할 수 있는 것이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 3에서는 그래핀과 카본 나노튜브를 직접 혼합시키고 있으므로, 일부밖에 셀퍼어셈블링하지 않는다. 또한, 카본 나노튜브를 통해서 π - π 결합에 의해 접합시키고 있는 구성이므로, 전기적·기계적으로 일체가 되는 직접 결합이 아니어서 표면의 고도전성의 유지가 충분하게 확보되지 않는다.
- [0011] 또한, 비특허문헌 1~3에서는 산화 그래핀의 환원에 대해서 개시되어 있다.
- [0012] 비특허문헌 1에서는 오토클레이브 중에서 180℃의 열수에서 환원하고 있다. 비특허문헌 2에서는 히드라진을 사용하고 있고, 150℃ 가열에 의해 환원하고 있다. 비특허문헌 3에서는 히드라진과 에틸렌글리콜의 2단계로 환원하고 있다. 이들의 강한 환원 조건에서는 산화 그래핀의 외연부의 카르복실기나 수산기가 모두 제거되어서 그래핀이 생성된다. 앞서 기재한 바와 같이, 그래핀은 탄소원자 1개의 두께 때문에 불안정해서 그래파이트를 재생성한다.
- [0013] 이와 같이, 그래핀 표면의 고도전성을 유지한 그래핀 적층 구조체가 얻어지지 않는 것이 실정이고, 그래핀 표면의 고도전성의 특성을 활용한 신규의 구조체와 그 제조방법의 확립이 요구되고 있다.
- [0014] 그런데, 에너지를 효율적으로 이용하기 위해서 고성능의 축전 디바이스가 요구되고도 있다.
- [0015] 각종 축전 디바이스 중, 커패시터, 특히 전기 2중층 커패시터는 출력 밀도가 크고 고속의 충방전이 가능하다. 그러나, 에너지 밀도가 작기 때문에 전기 자동차용 등의 대용량의 니즈에는 따를 수 없다고 지금까지는 생각되어 왔다.
- [0016] 그러나, 그래핀의 출현에 의해 상황은 크게 바뀌고 있다.
- [0017] 탄소원자 1개 두께의 그래핀은 현재 커패시터 전극에 사용되고 있는 활성탄소 분말보다 비표면적 및 도전성이 훨씬 커서 커패시터 성능을 비약적으로 향상시킬 수 있다. 그래핀은 비표면적 및 도전성이 물질 중에서 제일 커서 커패시터 전극 재료로서 매우 우수하다.
- [0018] 상술했지만, 도 1에 나타나 있는 바와 같이 그래핀은 통상 그래파이트로부터 제작된다. 저비용으로 양산할 수 있는 허머스(Hummers)법을 베이스로 한 화학처리에 의한 방법이다. 이 방법에 있어서, 그래핀의 특성을 활용한 커패시터의 작성을 위해서, 산화 그래핀을 환원해서 그래핀으로 하면 그래핀은 소수성이기 때문에 수용액 중에서 균일하게 분산되지 않고, 도 2에 나타낸 바와 같이 1매씩 박리된 그래핀이 재응집하고 서로 재결합하여 본래의 그래파이트로 복귀된다고 하는 문제가 있었다.
- [0019] 그래핀이 재결합하여 본래의 그래파이트를 재생성하는 것을 방지하기 위해서, 그래핀 간에 나노 입자로 이루어지는 스페이서를 개재시키는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1, 2, 4). 그러나, 나노 입자를 스페이서로 하는 개념이 제안되어 있는 것에 지나지 않고, 구체적으로 나노 입자를 어떻게 복합화할지 또한 어떻게 스페이서로서 이용할지에 관해서는 개시되어 있지 않다.

- [0020] 나노 입자로서 카본 나노튜브를 사용하고, 이것을 그래핀과 복합화한 그래핀 커패시터 전극이 제안되어 있다(특허문헌 3, 비특허문헌 1~4).
- [0021] 여기에서, 카본 나노튜브는 그래핀이 재결합하여 본래의 그래파이트를 재생성하는 것을 방지하는 스페이서로서의 역할을 갖는다. 또한, π - π 결합에 의해 그래핀 간을 연결하는 연결체로서의 역할을 갖는다. 카본 나노튜브와 그래핀은 복합화되어 그래핀 적층 구조체를 형성한다. 또한, 비특허문헌 1, 3에는 계층 구조 등의 용어가 사용되고는 있지만, 구체적인 계층 구조에 대해서는 전혀 기술되어 있지 않다.
- [0022] 도 3은 카본 나노튜브(CNT)를 스페이서로 한 그래핀 적층 구조체의 일례를 나타내는 사시도이다.
- [0023] 카본 나노튜브는 고도전성을 갖기 때문에 카본 나노튜브를 그래핀 간에 갖는 그래핀 적층 구조체도 고도전성이 된다. 이것에 의해 그래핀의 큰 비표면적과 도전성을 활용한 그래핀 계층 구조가 된다. 그러나, 그래핀 시트의 사이에 분자력이 있기 때문에, 직접 결합하기 쉬워서 층간이 좁아지고 전기 분해액의 흡착량이 낮아진다. 커패시터 전극으로서 실용화하기 위해서 충분한 성능을 발휘시킬 수 없다. 카본 나노튜브의 첨가에 의해, 전도성도 향상되고 점착제의 역할도 한다.
- [0024] 지금까지, 커패시터 전극으로서 실용화하기 위해서 충분한 성능을 발휘시킬 수 있는 정도로 막두께가 두껍고 그래핀의 도전성을 활용한 그래핀 계층 구조를 갖는 필름이고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 전극 필름에 관한 보고는 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0025] (특허문헌 0001) 미국 특허출원 공개 제2011/0157772호 명세서
- (특허문헌 0002) 미국 특허출원 공개 제2011/0165321호 명세서
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2012/073998호
- (특허문헌 0004) 미국 특허 제7623340호 명세서

비특허문헌

- [0026] (비특허문헌 0001) J. Phys. Chem., 2011, 115, 23192-23197, Y. Wang, Y. Wu, Y. Huang, F. Zhang, X. Yang, Y. Ma and Y. Chen(제23192-23193쪽, 도 3)
- (비특허문헌 0002) Electrochimica Acta, 2011, 56, 1629-1635, K-S. Kim and S-J. Park(제1631쪽)
- (비특허문헌 0003) J. Mater. Chem., 2011, 21, 2374-2380, S-Y. Yang, K-H. Chang, H.-W. Tien, Y.-F. Lee, S-M. Li, Y.-S. Wang, J.-Y. Wang, C.-C. M. Ma and C.-C. Hu(제2375쪽, 도 1)
- (비특허문헌 0004) J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 467-470, D. Yu and L. Dai (모두)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0027] 본 발명은 표면이 고도전성인 그래핀의 특성을 유지한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체, 그 제조방법, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말 및 필름을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0028] 특허, 그래핀의 특성을 유지시킨 채 포개고, 그림에도 실용 규모의 크기로 하는 과제가 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름, 그 제조방법 및 그래핀 커패시터를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0030] 본 발명자는 시행 착오하여 표면이 고도전성인 그래핀의 특성을 유지한 그래핀 계층체-연결체의 작성을 시험해 보았다. 그 결과, (1) 친수성 산화 그래핀과 소수성 그래핀의 특성을 유발하는 화학기능화 분자의 제어에 관한 지견, (2) 카르복실기와 수산기의 탈수 축합반응에 의한 에스테르 결합에 의한 그래핀의 3차원 계층 구조에 관한 지견, (3) 그래핀의 특성을 그대로 유지한 그래핀 계층 구조를 갖는 분말 및 필름에 관한 지견을 얻을 수 있었다. 이것에 의해, 부분 환원 그래핀을 경유시킴으로써 수용액 중의 분산성을 열화시키지 않고, 또한 그래핀 외연부의 화학기능화 분자인 카르복실기(COOH)와 수산기(OH)를 서로 에스테르 결합시켜서 수용액 중에서 균일하게 분산시킨 부분 환원 그래핀 계층체끼리를 3차원적으로 연결시킬 수 있고, 표면이 고도전성인 그래핀의 특성을 유지한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성할 수 있는 것을 발견하고, 본 연구를 완성했다.
- [0031] 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0032] (1) 2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체가 연결되어서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로서, 상기 부분 환원 그래핀 계층체는 2매 이상의 부분 환원 그래핀과 상기 부분 환원 그래핀 간에 협지된 나노물질을 갖고 있고, 상기 부분 환원 그래핀은 카르보닐기를 갖지 않고, 카르복실기 및 수산기를 갖고 있고, 다른 부분 환원 그래핀 계층체는 서로 에스테르 결합에 의해 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.
- [0033] (2) (1)에 있어서, 나노물질은 도전성 재료로 이루어지고, 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.
- [0034] (3) (2)에 있어서, 상기 지름은 1~10nm인 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.
- [0035] (4) (2)에 있어서, 상기 나노물질은 카본 나노튜브인 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.
- [0036] (5) (1)~(4) 중 어느 하나에 있어서, 복수의 부분 환원 그래핀 계층체는 환원 그래핀의 시트면에 평행한 방향 및 수직인 방향 중 어느 한쪽 또는 양쪽으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.
- [0037] (6) (5)에 있어서, 복수의 부분 환원 그래핀 계층체는 3차원적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체.
- [0038] (7) 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖는 산화 그래핀을, 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께 용매에 분산해서 분산 용액을 조정하는 공정과, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하여 상기 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르복실기 및 수산기를 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환함과 아울러, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써 복수의 부분 환원 그래핀을 연결하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.
- [0039] (8) (7)에 있어서, 상기 용매에 계면활성제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.
- [0040] (9) (7) 또는 (8)에 있어서, 환원제가 히드라진 수화물인 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.
- [0041] (10) (7)에 있어서, 분산 용액을 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.
- [0042] (11) (10)에 있어서, 환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도에서 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.
- [0043] (12) (7)에 있어서, 그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합하고 나서, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 분산시키고, 그래파이트로부터 그래핀을 산화 그래핀으로 해서 박리한 후, 그것을 여과해서 산화 그래핀을 작성하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법.
- [0044] (13) (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 것을 특징으로 하는 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말.

- [0045] (14) (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 것을 특징으로 하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 필름.
- [0046] 본 발명자는 그래파이트로부터 산화 그래핀을 경유해서 그래핀을 제작하는 프로세스에 있어서, 부분 환원 그래핀을 생성함으로써 계층 구조화 과정을 포함시켜 1회의 일관된 프로세스에 의해 그래핀과 카본 나노튜브의 계층 구조를 제작할 수 있는 것을 발견하고, 또한 카본 나노튜브를 최적의 형상(길이)으로 하고, 계면활성제를 사용함으로써 분산성을 높이고 고밀도로 할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성했다.
- [0047] 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0048] (15) 2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체를 에스테르 결합에 의해 연결시킨 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로 이루어지는 전극 필름으로서, 상기 부분 환원 그래핀 계층체는 2매 이상의 부분 환원 그래핀이 적층되고, 그 층간에 나노물질이 협지된 계층체이고, 상기 부분 환원 그래핀은 엷지부에 카르보닐기를 갖지 않고 카르복실기 및 수산기를 갖는 그래핀인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.
- [0049] (16) (15)에 있어서, 상기 나노물질은 도전성 재료로 이루어지고, 지름 0.3nm 이상 100nm 이하의 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.
- [0050] (17) (16)에 있어서, 상기 지름은 1~10nm인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.
- [0051] (18) (16) 또는 (17)에 있어서, 상기 나노물질은 카본 나노튜브인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.
- [0052] (19) (18)에 있어서, 상기 카본 나노튜브의 길이는 2~5 μ m인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.
- [0053] (20) (15)에 있어서, 상기 부분 환원 그래핀 계층체는 3차원적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.
- [0054] (21) (15)에 있어서, 막두께가 0.1mm 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름.
- [0055] (22) 산화 그래핀으로 이루어지는 분말을, 도전성 재료로 이루어지고 지름 0.3nm 이상 100nm 이하의 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께 용매에 분산해서 분산 용액을 조정하는 공정과, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 갖는 환원 용액을 작성하는 공정과, 습식 성막법 또는 여과법에 의해 상기 환원 용액으로 그래핀 전극 필름을 제작하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0056] (23) (22)에 있어서, 나노물질이 카본 나노튜브인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0057] (24) (22) 또는 (23)에 있어서, 상기 용매에 계면활성제를 더 첨가하여 분산 용액을 조정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0058] (25) (24)에 있어서, 상기 계면활성제로서 도데실벤젠술포산 나트륨을 사용하여 0.5~1.5중량% 첨가하여 분산 용액을 조정하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0059] (26) (22)에 있어서, 상기 환원제는 히드라진 수화물인 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0060] (27) (22)에 있어서, 상기 분산 용액을 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도 범위로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0061] (28) (27)에 있어서, 상기 환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도 범위로 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0062] (29) (22)에 있어서, 그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합하고 나서, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 분산시키고, 그래파이트로부터 그래핀을 산화 그래핀으로 해서 박리한 후, 그것을 여과해서 산화 그래핀을 작성하는 것을 특징으로 하는 그래핀 전극 필름의 제조방법.
- [0063] (30) 밀봉가능한 용기와, 상기 용기 내에 배치되고 2매의 전극 필름 사이에 전해액 함침층이 형성된 커패시터 본체부로 이루어지는 커패시터로서, 상기 전극 필름은 모두 (15)~(23) 중 어느 하나에 기재된 그래핀 전극 필름인 것을 특징으로 하는 그래핀 커패시터.

발명의 효과

- [0064] 본 발명의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체는 2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체가 연결되어서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로서, 상기 부분 환원 그래핀 계층체는 2매 이상의 부분 환원 그래핀과 상기 부분 환원 그래핀 간에 협지된 나노물질을 갖고 있고, 상기 부분 환원 그래핀은 카르보닐기를 갖지 않고 카르복실기 및 수산기를 갖고 있고, 다른 부분 환원 그래핀 계층체는 서로 에스테르 결합에 의해 연결되어 있는 구성이므로, 표면이 고도전성인 그래핀의 특성을 유지한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성할 수 있다. 탄소원자 1개의 두께이고, 면적이 통상 5~20 μm 에 지나지 않는 그래핀이어도 그래핀의 표면이 고도전성을 조금도 손상하지 않고, 고강도, 고도전성의 재료로서 이용할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법은 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖는 산화 그래핀을, 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께 용매에 분산해서 분산 용액을 조정하는 공정과, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하여 상기 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르복실기 및 수산기를 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환함과 아울러, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써 복수의 부분 환원 그래핀을 연결하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성하는 공정을 갖는 구성이므로, 부분 환원 그래핀을 경유시킴으로써 수용액 중의 분산성을 열화시키지 않고, 또한 그래핀 외연부의 화학기능화 분자를 서로 에스테르 결합시켜서 수용액 중에서 균일하게 분산시킨 부분 환원 그래핀 계층체기리를 3차원적으로 연결시킬 수 있고, 표면이 고도전성인 부분 환원 그래핀의 특성을 유지한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성할 수 있다. 이 방법은 2개의 용액을 단지 혼합하는 것뿐이므로, 용이하고, 제조 비용을 낮게 할 수 있다. 또한 수율도 높일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말은 앞서 기재한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 구성이므로, 표면의 고도전성을 유지한 채 그래핀을 계층 구조화하여 그래핀의 특성이나 기능을 활용한 페이퍼나 부재로 할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 필름은 앞서 기재한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 구성이므로, 표면의 고도전성을 유지한 채 그래핀을 계층 구조화하여 그래핀의 특성이나 기능을 활용한 페이퍼나 부재로 할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 그래핀 전극 필름은 2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체를 에스테르 결합에 의해 연결시킨 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로 이루어지는 전극 필름으로서, 상기 부분 환원 그래핀 계층체는 2매 이상의 부분 환원 그래핀이 적층되고 그 층간에 나노물질이 협지된 계층체이고, 상기 부분 환원 그래핀은 엷지부에 카르복실기 및 수산기를 갖는 그래핀인 구성이므로, 부분 환원 그래핀 간에 도전성 스페이서로서 나노물질을 개재시켜서 비표면적이 물질 중 최대인 그래핀의 고도전성 특성을 활용할 수 있다.
- [0069] 또한, 다층의 부분 환원 그래핀을 고도전성의 나노물질에 의해 연결한 부분 환원 그래핀 계층체 간을 화학적 결합(에스테르 결합)에 의해 간극없이 전기적, 기계적으로 3차원적으로 연결시킨 계층 구조로 할 수 있어서 전기적, 기계적으로 안정하고, 막두께가 두껍고, 고수명의 전극 필름을 제공할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 전극 필름을 제공할 수 있고, 커패시터 전극에 적용할 수 있어서 커패시터 성능을 비약적으로 증대시킬 수 있다. 또한, 카본 나노튜브를 그래핀 간의 스페이서로 해서 탄소원자 1개의 두께의 불안정한 시트를 안정화시키고, 그것을 셀프어셈블링에 의해 그래핀 적층으로 하고, 또한 이 적층을 3차원적 계층 구조로 할 수 있어서, 그래핀의 고도전성 특성을 유지한 채 실용가능한 두께로 증대시키는 것을 용이하게 할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 그래핀 전극 필름은 상기 나노물질이 카본 나노튜브인 구성이므로, 예를 들면 고도전성이고, 튜브 직경이 작은 단층 카본 나노튜브를 이용하여 그래핀 간격이 좁고 고밀도인 부분 환원 그래핀 계층체를 제작할 수 있고, 그래핀과 카본 나노튜브 모두가 고도전성이라고 하는 특성을 활용하여, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로 이루어지는 전극 필름의 에너지 밀도 및 출력 밀도를 크게 할 수 있다.
- [0071] 또한, 소정의 길이로 커팅한 단층 카본 나노튜브를 사용함으로써, 부분 환원 그래핀 계층체의 사이로부터 밀려 나오는 단층 카본 나노튜브를 없앴으로써 여분의 간극을 없애서 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 보다 고밀도로 할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 그래핀 전극 필름의 제조방법은 산화 그래핀으로 이루어지는 분말을, 도전성 재료로 이루어지고 지름 0.3nm 이상 100nm 이하의 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께 용매에 분산해서 분산 용액을 조정하는 공정과, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가해서 부분 환원 그래핀 계층체-연결

체를 갖는 환원 용액을 작성하는 공정과, 습식 성막법 또는 여과법에 의해 상기 환원 용액으로 그래핀 전극 필름을 제작하는 공정을 갖는 구성이므로, 우선 분산 용액 조정 공정에서 산화 그래핀과 카본 나노튜브가 균일하게 분산되어 있는 수용액을 혼합하여, 산화 그래핀과 카본 나노튜브 간의 π - π 결합에 의해 카본 나노튜브가 스페이서가 되는 산화 그래핀 적층을 형성할 수 있다.

[0073] 또한, 환원 용액 작성 공정에서, 환원 프로세스를 컨트롤하면서 히드라진을 첨가함으로써 산화 그래핀 표면의 카르보닐기를 제거하지만, 그래핀 엷지부의 카르복실기와 수산기를 잔존시켜서 이루어지는 부분 환원 그래핀을 제작하고, 이것을 2매 이상 나노물질에 의해 연결하여 부분 환원 그래핀 계층체를 제작하는 동시에, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성해서 복수의 부분 환원 그래핀 계층체가 에스테르 결합에 의해 견고하게 연결되어, 고밀도이고 배열성이 좋은 3차원의 계층 구조를 갖는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 갖는 환원 용액을 제작할 수 있다.

[0074] 또한, 그래핀 전극 필름을 제작하는 공정에서, 습식 성막법 또는 여과법을 이용하여 상기 환원 용액으로부터 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제작할 수 있다.

[0075] 또한, 특별한 프로세스를 필요로 하지 않고, 그래파이트의 산화 처리로부터 그래핀을 화학적으로 제작하는 프로세스를 그대로 이용하고, 그 프로세스 중에 그래핀을 적층화하는 방법 및 계층화하는 방법을 일괄해서 포함시킬 수 있어서 저비용이고, 또한 간편한 방법으로 할 수 있다. 또한, 양산도 용이하게 할 수 있다.

[0076] 또한, 단층 카본 나노튜브의 약 1/200의 가격인 엷가의 그래파이트를 사용할 수 있어서 극히 저비용으로 할 수 있다.

[0077] 본 발명의 그래핀 전극 필름의 제조방법은 상기 용매에 계면활성제를 더 첨가하여 분산 용액을 조정하는 구성이므로, 수용액 중에 균일하게 분산시키는 것이 곤란한 나노물질, 예를 들면 카본 나노튜브도 계면활성제 이온을 부착시켜서 이온화함으로써 쿨롬력에 의해 나노물질(카본 나노튜브)끼리를 서로 반발시켜서 수용액 중에 잘 분산시킬 수 있어서, 나노물질(카본 나노튜브)이 균일하게 분산된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성할 수 있다.

[0078] 본 발명의 그래핀 커패시터는 밀봉가능한 용기와, 상기 용기 내에 배치되고 2매의 전극 필름 사이에 전해액 함침층이 형성된 커패시터 본체부로 이루어지는 커패시터로서, 상기 전극 필름은 모두 앞서 기재한 그래핀 전극 필름인 구성이므로, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 계층 구조를 전기 이중층 커패시터에 적용하여 출력 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능하고, 에너지 밀도가 큰 그래핀 커패시터를 제공할 수 있다.

[0079] 제작한 그래핀 커패시터의 성능은 지금까지의 활성탄소 분말 커패시터 전극성능(에너지 밀도 10Wh/kg, 출력 밀도 5kW/kg)을 10배 이상도 상회하는 성능을 달성할 수 있었다. 이제부터, 풍력 발전 등의 자연 에너지의 축전, 전기 자동차용 커패시터 등의 응용을 검토하면, 종래의 커패시터를 모두 대체할 수 있다. 이 결과, 종래에 없는 고성능의 그래핀 커패시터로 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1은 그래파이트로부터 산화 그래핀을 경유해서 그래핀을 작성하는 공정에서, 작성한 그래핀이 재결합해서 그래파이트를 재생성하는 것을 설명하는 공정도이다.

도 2는 1매씩 박리된 그래핀의 일례를 나타내는 사시도이다.

도 3은 카본 나노튜브를 스페이서로 한 그래핀 적층 구조체의 일례를 나타내는 사시도이다.

도 4는 본 발명의 환원 그래핀 계층체-연결체의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 5는 환원 그래핀의 일례를 나타내는 화학 구조도이다.

도 6은 에스테르 결합의 예를 나타내는 도면이다.

도 7은 에스테르 결합을 생성하는 화학반응식이다.

도 8은 본 발명의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.

도 9는 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 일례를 도시하는 도면으로서, 산화 그래핀이 부분 환원 그래핀으로 변환되는 반응을 도시하는 도면이다.

도 10은 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 다른 일례를 도시하는 도면으로서, 부분 환원 그래핀끼리가 에스테

르 결합에 의해 연결되는 반응을 도시하는 도면이다.

도 11은 본 발명의 그래핀 커패시터 전극의 일례를 도시하는 도면으로서, 도 11(a)은 평면도이고, 도 11(b)은 도 11(a)의 A-A' 선에 있어서의 단면도이다.

도 12는 도 11의 B부 확대도이다.

도 13은 본 발명의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.

도 14는 나노물질로서 단층 카본 나노튜브를 사용하고, 계면활성제로서 도데실벤젠술포산 나트륨을 사용했을 경우, 부분 환원 그래핀 사이에 협지된 나노물질과 계면활성제의 상태의 일례를 설명하는 사시도이다. 계면활성제를 포함하는 용액 중의 카본 나노튜브를 나타낸다. 계면활성제의 구성 분자가 카본 나노튜브 표면에 결합하여 이온화시키고 있다.

도 15는 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 일례를 도시하는 도면으로서, 산화 그래핀이 부분 환원 그래핀으로 변환되는 반응을 도시하는 도면이다.

도 16은 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 다른 일례를 도시하는 도면으로서, 부분 환원 그래핀끼리가 에스테르 결합에 의해 연결되는 반응을 도시하는 도면이다.

도 17은 산화 그래핀의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.

도 18은 얻어진 산화 그래핀의 시트의 사진으로서, 도 18(a)은 저배율의 산화 그래핀의 사진이고, 도 18(b)은 도 18(a)의 마크부(□부) 부근을 고배율로 한 산화 그래핀의 사진이다.

도 19는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.

도 20은 실시예 1의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 주사형 전자 현미경 사진(SEM 사진)이고, 도 20(a)은 50000배 사진이고, 도 20(b)은 도 20(a)의 A부 확대도이다.

도 21은 실시예 1의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 투과형 전자현미경 사진(TEM 사진)이다.

도 22는 A부의 모식도이다. 도 22(a)는 평면도이고, 도 22(b)는 도 22(a)의 B-B' 선에 있어서의 단면도이다.

도 23은 A부의 모식 도면에 근거하는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 일례를 도시하는 도면이다.

도 24는 코인셀형 실험용 커패시터의 분해도이다.

도 25는 실시예 5 재료의 전자현미경 사진이고, (a)은 TEM 사진이고, (b)는 SEM 사진이다. 계면활성제를 첨가한 것이다.

도 26은 실시예 6 재료의 전자현미경 사진이고, (a)은 TEM 사진이고, (b)는 SEM 사진이다. 계면활성제를 첨가하지 않은 것이다.

도 27은 실시예 5 재료, 실시예 7 재료, 및 비교예 1 재료의 X선 회절 패턴을 측정된 결과이다.

도 28 코인셀형 실험용 커패시터로 측정한 전기화학적 특성의 측정 결과의 일례를 나타낸 것이고, 충방전 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서, 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체, 그 제조방법, 그 함유 분말 및 함유 필름에 대해서 설명한다.

[0082] <부분 환원 그래핀 계층체-연결체>

[0083] 우선, 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체에 관하여 설명한다.

[0084] 도 4는 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 일례를 나타내는 모식도이다. 도 4에 나타나 있는 바와 같이, 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는 4개의 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)가 서로 에스테르 결합(34)에 의해 연결되어 개략 구성되어 있다. 또한, 연결되는 부분 환원 그래핀 계층체의 수는 2개 이상이면 좋고, 4개에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)끼리는 부분 환원 그래핀의 시트면에 평행한 방향(x 방향) 및 수직인 방향(z

방향)으로 연결되어서 3차원적으로 연결되어 이루어진다.

- [0086] 그러나, 이것에 한정되는 것은 아니고, 평행한 방향으로만 연결된 것이어도 좋고, 수직한 방향으로만 연결된 것이어도 좋다.
- [0087] 부분 환원 그래핀 계층체(21)는, 예를 들면 크기 5~20 μm 이다.
- [0088] 부분 환원 그래핀 계층체(21)는 3매의 부분 환원 그래핀(31)과 부분 환원 그래핀(31) 사이에 헝지된 나노물질(32)을 갖는다.
- [0089] 또한, 부분 환원 그래핀의 매수는 2매 이상이면 좋고, 3매에 한정되는 것은 아니다. 통상, 부분 환원 그래핀(31)은 10~20매 정도의 미소한 것에 지나지 않는다.
- [0090] 또한 나노물질의 수도 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 도 5는 부분 환원 그래핀의 일례를 나타내는 화학 구조도이다.
- [0092] 도 5에 나타나 있는 바와 같이, 부분 환원 그래핀(31)은 부분 환원 그래핀 본체부(31c)와, 카르복실기(31a) 및 수산기(31b)를 갖는다. 카르복실기(31a) 및 수산기(31b)는 부분 환원 그래핀 본체부(31c)의 외연부에 존재한다. 부분 환원 그래핀(31)은 카르보닐기를 갖고 있지 않다.
- [0093] 도 6은 에스테르 결합의 예를 나타내는 도면이다.
- [0094] 도 6(a)은 부분 환원 그래핀 계층체를 부분 환원 그래핀의 시트면에 평행한 방향(x 방향)으로 연결한 예를 나타내는 도면이고, 도 6(b)은 부분 환원 그래핀 계층체를 부분 환원 그래핀의 시트면에 수직한 방향(z방향)으로 연결한 예를 나타내는 도면이다.
- [0095] 2개의 부분 환원 그래핀 본체부(31c)가 각각 에스테르 결합(34)에 의해 연결되어 있다. 즉, 복수의 부분 환원 그래핀 계층체가 환원 그래핀의 시트면에 평행한 방향의 에스테르 결합(34x) 및 수직한 방향의 에스테르 결합(34z)의 양쪽으로 연결되어 있어, 복수의 부분 환원 그래핀 계층체는 3차원적으로 연결되어 있다.
- [0096] 그러나, 이 구성에 한정되는 것은 아니고, 복수의 부분 환원 그래핀 계층체가 부분 환원 그래핀의 시트면에 평행한 방향 및 수직한 방향 중 어느 한쪽으로 연결되어 있어도 좋다.
- [0097] 도 7은 에스테르 결합을 생성하는 화학반응식이다. G_1 , G_2 는 각각 부분 환원 그래핀 본체부이다.
- [0098] 도 7에 나타나 있는 바와 같이, 에스테르 결합은 카르복실기와 수산기의 탈수 축합 반응에 의해 형성된다. 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기가 탈수 축합 반응하여 에스테르 결합을 형성함으로써 부분 환원 그래핀 계층체는 연결된다.
- [0099] 나노물질은 도전성 재료로 이루어지고, 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 것이 바람직하다. 도전성 재료를 사용함으로써 그래핀 표면의 고도전성의 특성을 열화시키지 않도록 할 수 있다.
- [0100] 또한, 표면에 수산기를 갖는 재료를 사용함으로써, 나노물질을 부분 환원 그래핀의 시트면과 강하게 접합시킬 수 있어서, 나노물질을 통해서 2개의 부분 환원 그래핀의 시트면을 강하게 접합하여 부분 환원 그래핀 계층체를 형성할 수 있다.
- [0101] 상기 지름이 1~10nm인 것이 보다 바람직하다. 이것에 의해, 그래핀 면간격을 보다 좁혀서 고밀도로 한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 제작할 수 있다.
- [0102] 나노물질을 스페이서로서 도입함으로써, 그래핀의 비표면적이 감소하여 표면 특성이 열화한다고 하는 문제가 발생한다. 그러나, 스페이서로서 도전성 재료를 사용함으로써 부분 환원 그래핀을 전기적으로 결합시킬 수 있어서, 도전성의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 부분 환원 그래핀을 기계적으로 결합시킬 수 있어서 강도의 저하를 억제할 수 있다.
- [0103] 상기 나노물질은 카본 나노튜브(CNT)인 것이 바람직하다. CNT로서는 SWCNT(단층형: Single wall), DWCNT(2층형: Double wall) 등을 들 수 있다. 카본나노혼(CNH)을 사용해도 좋다. 또한, CNT 등으로 이루어지는 도전성 파이버 또는 이들이 번들된 도전성 파이버로 해도 좋다.
- [0104] 상기 나노물질은 그래핀 간에 스페이서 및 그래핀 간의 접합제로서 개재되어 그래핀의 재결합을 방지하여, 부분 환원 그래핀 계층체를 작성할 수 있다. 그래핀의 특성이나 기능을 그대로 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 나노물

질의 특성이나 기능도 부가시킬 수도 있다.

- [0105] <부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법>
- [0106] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법은 분산 용액 조정 공정 S1과 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 작성 공정 S2를 갖는다.
- [0107] 도 8은 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.
- [0108] 또한, 산화 그래핀 작성 공정은 하기 공정이 저비용·양산가능한 프로세스인 점에서 바람직하다.
- [0109] [산화 그래핀 작성 공정]
- [0110] 우선, 그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합한다.
- [0111] 다음에, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 각각 소정량 첨가하고 분산시킨다. 이것에 의해, 균일하게 분산시킬 수 있다. 또한, 이 순서로 첨가하고, 첨가할 때마다 교반하는 것이 바람직하다.
- [0112] 다음에, 이들을 잘 분산시킴으로써 그래파이트를 구성하는 그래핀을 산화시킬 수 있다. 산화 그래핀은 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖고 팽창하므로, 1매씩 용이하게 박리할 수 있다.
- [0113] 다음에, 그래파이트로부터 그래핀을 산화 그래핀으로 해서 박리한 후, 산화 그래핀을 포함하는 용액을 여과한다. 이것에 의해, 산화 그래핀으로 이루어지는 분말이 얻어진다. 분말은 물 등으로 잘 세정하는 것이 바람직하다.
- [0114] 이 공정은 허머스법을 베이스로 해서 개량한 것이다. 산화 그래핀을 저비용으로 양산할 수 있다.
- [0115] [분산 용액 조정 공정 S1]
- [0116] 다음에, 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖는 산화 그래핀을, 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체의 나노물질과 함께 용매에 분산해서 분산 용액을 조정한다.
- [0117] 친수성 그래핀 산화물과 나노물질이 균일하게 분산된 용액을 혼합함으로써, 분산 용액 중에 나노물질을 스페이서 또한 접합체로 해서 산화 그래핀을 적층한 산화 그래핀 계층체를 셀프어셈블링에 의해 자율적으로 작성할 수 있다.
- [0118] 용매에 계면활성제를 첨가해도 좋다.
- [0119] 예를 들면, 나노물질로서 카본 나노튜브를 사용했을 경우에는 계면활성제로서 도데실벤젠술포산 나트륨을 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 나노물질을 보다 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0120] 용매로의 분산에는 초음파에 의한 균질화를 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 산화 그래핀과 나노물질을 각각 하나의 용액 중에 균일하게 분산시켜 효율적으로 셀프어셈블링시킬 수 있다.
- [0121] 우선, 산화 그래핀을 1매씩 분리한 상태로 해서 산화 그래핀이 균일하게 분산되어 있는 용액을 준비한 다음, 나노물질이 균일하게 분산된 용액과 혼합하여 산화 그래핀과 나노물질을 각각 하나의 용액 중에 균일하게 분산시킴으로써 자율적으로 집적시키는 것, 즉 셀프어셈블링시킬 수 있고, 산화 그래핀 표면에 나노물질을 접합하고, 그것을 다량으로 포개어 산화 그래핀 계층체를 작성할 수 있다.
- [0122] 셀프어셈블링은 하나의 그래핀 표면에 부착된 나노물질에 다른 그래핀 표면이 부착되는 것이 반복됨으로써, 나노물질을 스페이서로서 사이에 끼운 그래핀 적층이 자율적으로 형성되는 것이다.
- [0123] 산화 그래핀 계층체는 나노물질을 스페이서로서 개재시킨 구조이고, 그래핀 표면의 고도전성, 고강도 등의 다른 것에는 없는 우수한 특성을 활용하고 있다.
- [0124] [환원 그래핀 계층체-연결체 작성 공정 S2]
- [0125] 다음에, 불활성 가스 분위기하, 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하고, 상기 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르복실기 및 수산기를 그래핀 외연부에 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환함과 아울러, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써, 복수의 부분 환원 그래핀을 기계적, 전기적으로 연결하여 자율적으로 3차원의 부분 환원 그래핀 계층체

-연결체를 작성한다.

- [0126] 도 9, 10은 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 일례를 도시하는 도면이다.
- [0127] 도 9는 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 일례를 도시하는 도면으로서, 산화 그래핀이 부분 환원 그래핀으로 변환되는 반응을 도시하는 도면이다. 이렇게, 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르복실기 및 수산기를 그래핀 외연부에 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환한다.
- [0128] 도 10은 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 다른 일례를 도시하는 도면으로서, 부분 환원 그래핀끼리가 에스테르 결합에 의해 연결되는 반응을 도시하는 도면이다. 2개소에서 에스테르 결합을 형성한 예를 나타냈지만, 1개소에서 연결되는 경우도, 3개소 이상에서 연결되는 경우도 있을 수 있다. 또한, z방향으로 연결한 예를 도시했지만, x방향으로 연결되는 경우도, 양방향으로 연결되는 경우도 있을 수 있다.
- [0129] 이상의 공정에 의해, 산화 그래핀 계층체는 환원되고, 또한 부분 환원 그래핀 계층체는 연결되어 부분 환원 그래핀 계층체-연결체가 작성된다.
- [0130] 또한, 부분 환원 그래핀은 표면에 수산기를 갖고, CNT 등의 나노물질도 표면에 수산기를 가지므로, 환원 공정의 단계에서도 산화 그래핀 계층체와 셀프어셈블링되지 않았던 나노물질이 부분 환원 그래핀 표면에 부착되어 환원 그래핀과 셀프어셈블링되는 경우가 있다.
- [0131] 상기 환원제는 히드라진 수화물인 것이 바람직하다.
- [0132] 또한, 분산 용액을 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0133] 또한, 환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도에서 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 가열은 오일배스를 사용하고, 환원시의 오일배스의 온도는 물의 비점 이하인 98℃로 한다.
- [0134] 이들 마일드한 환원 조건으로 함으로써, 산화 그래핀을 그 카르보닐기만을 환원하고 외연부의 카르복실기와 수산기는 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환할 수 있고, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써, 복수의 부분 환원 그래핀을 연결하여 복수의 부분 환원 그래핀 계층체를 연결할 수 있다.
- [0135] 이렇게, 외연부의 카르복실기와 수산기를 잔존시키는 환원 방법으로 하는 것이 바람직하다. 강한 환원이면 외연부의 카르복실기나 수산기도 제거되어버려 바람직하지 않다.
- [0136] 이 방법에 의하면, 그래핀을 2매 이상 수십매 이하로 적층한 부분 환원 그래핀 계층체를 타일이나 벽돌을 포개듯이 고밀도로 결정상으로 배열시킬 수 있다. 기계적으로도, 전기적으로도 3차원적으로 결합시킨 계층 구조로 함으로써, 그래핀 십수매 정도의 그래핀 적층체나, 다량의 그래핀 적층체를 혼합한 것만의 재료에 의해서는 달성할 수 없는 특성을 갖는 재료로 할 수 있다. 그리고, 표면의 고도전성을 유지한 채, 수십매 적층한 부분 환원 그래핀 계층체를 수십개 연결하여 현저하게 높은 도전성을 갖는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성할 수 있어서, 실용 규모의 페이퍼나 부재에 응용할 수 있다.
- [0137] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말은 앞서 기재한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유한다. 부분 환원 그래핀 계층체-연결체만으로 이루어지는 분말이어도 좋고, 다른 재료를 첨가한 분말이어도 좋다.
- [0138] 또한, 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 필름은 앞서 기재한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유한다. 부분 환원 그래핀 계층체-연결체만으로 이루어지는 필름이어도 좋고, 다른 재료를 첨가한 필름이어도 좋다.
- [0139] 이들을 이용하여 그래핀 페이퍼나 각종 형상의 그래핀 부재에 용이하게 가공할 수 있다. 부분 환원 그래핀 계층체-연결체만으로 이루어지는 필름은, 예를 들면 여과 공정에서 여과지 상에 재료를 응집시켜서 형성할 수 있다. 가교제에 의해 가교함으로써 가교 특성을 부가한 필름으로 할 수 있다.
- [0140] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는 2개 이상의 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)가 연결되어서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로서, 부분 환원 그래핀 계층체(21)는 2매 이상의 부분 환원 그래핀(31)과 부분 환원 그래핀(31) 사이에 협지된 나노물질(32)을 갖고 있고, 부분 환원 그래핀(31)은 카

르보닐기를 갖지 않고 카르복실기(31a) 및 수산기(31b)를 갖고 있고, 다른 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)는 서로 에스테르 결합(34)에 의해 연결되어 있는 구성이므로, 표면이 고도전성인 그래핀의 특성을 유지할 수 있다. 탄소원자 1개의 두께이고, 면적이 통상 5~20 μm 에 지나지 않는 그래핀이어도, 그래핀의 표면은 고도전성을 조금도 손상시키지 않고, 고강도, 고도전성의 재료로서 이용할 수 있다.

- [0141] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는, 나노물질(32)이 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 구성이므로, 그래핀을 기계적 및 전기적으로 강하고 긴밀하게 결합시킬 수 있다.
- [0142] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는 상기 지름이 1~10nm인 구성이므로, 층간이 좁은 구조로 할 수 있다.
- [0143] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는 나노물질(32)이 CNT인 구성이므로, 견고하게 그래핀을 접합할 수 있음과 아울러, 그래핀의 표면이 고도전성을 유지할 수 있다.
- [0144] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는 복수의 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)가 부분 환원 그래핀의 시트면에 평행한 방향(x) 및 수직인 방향(z) 중 어느 한쪽 또는 양쪽으로 연결되어 있는 구성이므로, 복수의 부분 환원 그래핀 계층체를 평행한 방향 및 수직인 방향 중 어느 한쪽 또는 양쪽에서 긴밀하게 결합시킨 구조로 할 수 있다.
- [0145] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는 복수의 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)가 3차원적으로 연결되어 있는 구성이므로, 부분 환원 그래핀 계층체가 2매 이상 수십매 이하의 층 구조이더라도, 복수의 부분 환원 그래핀 계층체를 3차원적으로 적층하여 보다 높은 차원의 계층 구조, 수천층 이상의 층 구조로 할 수 있다. 또한, 부분 환원 그래핀 계층체를 다결정 금속의 결정립 1개, 타일이나 벽돌 구조의 타일이나 벽돌 1개에 해당하도록 조합하여 각종 공업 응용이 가능해진다.
- [0146] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)의 제조방법은 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖는 산화 그래핀을, 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 입자, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께 용매에 분산해서 분산 용액을 조정하는 공정 S1과, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하여 상기 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르복실기 및 수산기를 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환함과 아울러, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써 복수의 부분 환원 그래핀을 연결하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성하는 공정 S2를 갖는 구성이므로, 부분 환원 그래핀을 경유시킴으로써 수용액 중의 분산성을 열화시키지 않고, 또한 그래핀 외연부의 화학기능화 분자를 서로 에스테르 결합시켜서 수용액 중에서 균일하게 분산시킨 부분 환원 그래핀 계층체끼리를 3차원적으로 연결시킬 수 있어서, 표면이 고도전성인 그래핀의 특성을 유지한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성할 수 있다.
- [0147] 산화 그래핀 용액과 나노물질 용액을 혼합시키는 것만으로 산화 그래핀 계층체를 작성한다. 표면이 고도전성인 그래핀의 특성을 유지하는 스페이서로서의 역할을 갖는 나노물질에 의해 산화 그래핀끼리를 접합한 산화 그래핀 계층체를 작성한다. 이 공정에 의해, 산화 그래핀과 나노물질을 용매 중에서 균일하게 분산시킬 수 있고, 산화 그래핀을 나노물질과 효율적으로 셀프어셈블링시킬 수 있어서, 단시간에 산화 그래핀 계층체를 형성할 수 있다.
- [0148] 또한, 외연부에 수식된 카르복실기와 수산기를 잔존시켜서 부분 환원 그래핀 계층체를 작성한다. 산화 그래핀 계층체, 부분 환원 그래핀 계층체는 그래핀을 사용한 재료를 작성하는 기본적인 엘리먼트가 된다. 즉, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가함으로써, 그래핀 계층체를 균일하게 분산시킨 상태에서 산화 그래핀을 환원하고, 카르보닐기만을 환원하고, 카르복실기 및 수산기를 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환함과 아울러, 하나의 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써 복수의 부분 환원 그래핀을 연결해서, 탄소원자 1개의 두께이고 면적은 통상 5~20 μm 에 지나지 않는 나노물질의 그래핀을 그 표면의 고도전성을 조금도 손상시키지 않고 공업 제품으로서 응용가능한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 용이하게 작성할 수 있다.
- [0149] 또한, 그래핀을 재결합해서 그래파이트를 재생성하는 그래핀의 제조방법을 포함하는 그래핀의 집적체의 제조방법보다 수율을 높일 수 있다. 또한, 개개에서 사용한 화학적 방법은 저비용이고, 또한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 양산가능한 방법이다.
- [0150] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)의 제조방법은 상기 용매에 계면활성제를 첨가하는 구성이므로, 나노물질을 보다 균일하게 분산시킬 수 있어서 산화 그래핀 계층체를 보다 단시간에 생성할 수 있다.

다.

- [0151] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)의 제조방법은 환원제가 히드라진 수화물인 구성이므로, 나노물질된 CNT를 보다 균일하게 분산시킬 수 있어서 산화 그래핀 계층체를 보다 단시간에 생성할 수 있다.
- [0152] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)의 제조방법은 분산 용액을 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 구성이므로, 산화 그래핀을 환원하고, 카르보닐기만을 환원하고, 카르복실기 및 수산기를 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환할 수 있다. 또한, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써, 복수의 부분 환원 그래핀을 연결할 수 있다.
- [0153] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)의 제조방법은 환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도에서 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 구성이므로, 산화 그래핀을 환원하고, 카르보닐기만을 환원하고, 카르복실기 및 수산기를 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환할 수 있다. 또한, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써 복수의 부분 환원 그래핀을 연결할 수 있다.
- [0154] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)의 제조방법은 그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합하고 나서, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 분산시키고, 그래파이트로부터 그래핀을 산화 그래핀으로 해서 박리한 후, 그것을 여과해서 산화 그래핀을 작성하는 구성이므로, 산화 그래핀을 용이하게 저비용으로 작성할 수 있다.
- [0155] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 분말은 앞서 기재한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 구성이므로, 표면의 고도전성, 고강도 등의 특성을 유지하여 그래핀을 적층한 부분 환원 그래핀 계층체를 3차원적으로 연결해서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하여, 고강도·대면적의 그래핀 페이퍼, 각종 그래핀 부재, 강한 니즈가 있는 커패시터 전극 등에 응용가능하다. 공업적 이용 규모의 사이즈로 용이하게 가공할 수 있다. 고강도, 고도전성 등의 그래핀이 가지는 특성을 활용할 수 있고, 또한 나노물질의 특성이나 기능을 부가할 수도 있다.
- [0156] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 함유 필름은 앞서 기재한 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 구성이므로, 표면의 고도전성, 고강도 등의 특성을 유지하여 그래핀을 적층한 부분 환원 그래핀 계층체를 3차원적으로 연결해서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유해서, 고강도·대면적의 그래핀 페이퍼, 각종 그래핀 부재, 강한 니즈가 있는 커패시터 전극 등에 응용가능하다. 공업적 이용 규모의 사이즈로 용이하게 가공할 수 있다. 고강도, 고도전성 등의 그래핀이 가지는 특성을 활용할 수 있고, 또한 나노물질의 특성이나 기능을 부가할 수도 있다. 프리프레그(탄소섬유에 수지를 함침시킨 시트 상의 것)를 적층·와인딩 등을 한 것을 가열 경화해서 복합재료와 같이 환원 그래핀 계층체-연결체와 수지를 혼합해서 필름 및 그것을 적층·와인딩 등을 한 것을 가열 경화한 복합재료로서 이용할 수 있다. 고강도·대면적의 그래핀 페이퍼나 필름을 사용한 바닥이나 지붕, 대면적 투명 도전성 플랫 패널이나 태양 전지 전극 등에 이용할 수 있고, 경량화, 저비용화할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 실시형태인 부분 환원 그래핀 계층체-연결체, 그 제조방법, 그 함유 분말 및 함유 필름은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 각종으로 변경해서 실시할 수 있다.
- [0158] 본 실시예의 구체예를 이하의 실시예에서 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0159] 다음에, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름, 그 제조방법 및 그래핀 커패시터에 관하여 설명한다.
- [0160] <그래핀 커패시터>
- [0161] 우선, 본 발명의 실시형태인 그래핀 커패시터에 관하여 설명한다.
- [0162] 도 11은 본 발명의 실시형태인 그래핀 커패시터의 일례를 도시하는 도면이고, 도 11(a)은 평면도이고, 도 11(b)은 도 11(a)의 A-A'선에 있어서의 단면도이다.
- [0163] 도 11(a)에 나타나 있는 바와 같이, 그래핀 커패시터(41)는 평면시 원형상이고, 접시형상의 코인셀 케이스 본체(51)와, 개스킷(58)과, 코인셀 캡(52)으로 이루어진다.
- [0164] 코인셀 케이스 본체(51)의 내주에 개스킷(58)을 배치하고, 코인셀 캡(52)을 배치하고, 주연을 단단하게 밀착시

켜서 코인셀형 용기(50)로 한다.

- [0165] 코인셀형의 용기(50) 내부는 밀봉 가능하게 되어 있고, 내부가 커패시터 본체부가 된다.
- [0166] 커패시터 본체부는 그래핀 전극 필름(63), 기관(53), 전해액 함침층(55), 전해액 함침층(56), 기관(54), 그래핀 전극 필름(64), 스틸 스페이서(60), 스프링(57)이 이 순서로 적층되어 구성되어 있다.
- [0167] 기관(53, 54)은 여과지, 테플론(등록 상표)막, 다공 기관 등이고, 예를 들면 PTFE 멤브레인이다. 전해액 함침층(55, 56)은, 예를 들면 글래스 화이버막에 전해액으로서 이온성 액체를 함침시킨 것을 사용한다. 이들은 세퍼레이터(59)를 겸한다.
- [0168] 본 구성으로 함으로써, 그래핀 전극 필름(63, 64)을 전극으로 하여 고성능의 전기 이중층 커패시터로 할 수 있다.
- [0169] <그래핀 전극 필름>
- [0170] 그래핀 전극 필름(63, 64)은 모두 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)로 이루어진다.
- [0171] 도 12는 도 11의 B부 확대도이다.
- [0172] 기관(53)과 코인셀 케이스 본체(51) 사이에 그래핀 전극 필름(63)이 배치되어서 이루어진다. 그래핀 전극 필름(63)은 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)로 이루어진다.
- [0173] 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)는 4개의 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)가 에스테르 결합(34)에 의해 연결되어 이루어진다. xy면(도시 생략) 내에서 연결된 그래핀이 xz면 내에서 포개져서 3차원적인 계층 구조를 형성하고 있다.
- [0174] 또한, 도면에서는 생략하고 있지만, 기관(53) 상에서는 4 이상의 수의 부분 환원 그래핀 계층체가 연결되어 있다.
- [0175] 부분 환원 그래핀 계층체(21)는 3매의 부분 환원 그래핀(31)과 그 사이에 협지된 나노물질(32)로 이루어지게 개략 구성되어 있다.
- [0176] 부분 환원 그래핀 계층체의 구성은 이것에 한정되는 것은 아니고, 2매 이상의 부분 환원 그래핀과 상기 부분 환원 그래핀 간에 협지된 나노물질을 갖고 있으면 좋다.
- [0177] 나노물질(32)은 도전성 재료로 이루어지고, 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체이다. 이러한 물질을 사용함으로써, 그래핀 표면의 고도전성을 저하시키지 않는 스페이서로서의 역할과, 그래핀끼리를 결합시키는 연결체로서의 역할을 발휘할 수 있는 것으로 할 수 있다.
- [0178] 상기 지름이 1~10nm인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 그래핀면 간격을 보다 좁혀서 고밀도의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)를 제작할 수 있다.
- [0179] 상기 나노물질은 카본 나노튜브(CNT)인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 스페이서 및 연결체의 역할을 높일 수 있다.
- [0180] 카본 나노튜브의 길이가 2~5 μ m인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 수용액 중에서의 CNT의 분산성을 높이고, CNT를 균일하게 분산시킨 부분 환원 그래핀 계층체(21)를 제작할 수 있다. 또한, 고밀도의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)를 제작할 수 있다.
- [0181] 부분 환원 그래핀(31)은 상술했지만, 도 5에 나타나 있는 바와 같이 6원환이 연결되고 sp² 결합한 탄소원자의 단층 시트로 이루어지는 그래핀 본체부(31c)와, 이 그래핀 본체부의 외연부, 즉 그래핀 엣지부에 카르복실기(31a) 및 수산기(31b)를 갖고 있다. x축 상에 카르복실기(31a) 및 수산기(31b)를 갖고 있다. 그 외, 1개의 카르복실기와 6개의 수산기를 갖고 있다. 카르보닐기는 갖고 있지 않다.
- [0182] 그래핀 본체부(31c)는 도 6에 나타나 있는 바와 같이 에스테르 결합(-COO-) (34x, 34z)에 의해 연결되어 있다. 에스테르 결합(34x, 34z)에 의해 복수의 그래핀 계층체가 3차원적으로 연결되어 있는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구조의 강도를 높일 수 있어서 커패시터로서의 제품 수명을 연장시킬 수 있다.
- [0183] 에스테르 결합은 도 7에 나타나 있는 바와 같이 2개의 부분 환원 그래핀의 탈수 축합 반응에 의해 형성된다.
- [0184] <그래핀 전극 필름의 제조방법>

- [0185] 도 13은 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.
- [0186] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름의 제조방법은 분산 용액 조정 공정 S1과, 환원 용액 작성 공정 S2과, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체막 형성 공정 S3을 갖는다.
- [0187] 산화 그래핀은 하기에 나타낸 바와 같이 작성하는 것이 바람직하다. 하기 공정은 허머스법을 베이스로 해서 개량한 것이고, 산화 그래핀을 저비용으로 양산할 수 있다. 또한, 이 공정으로부터 전극 필름 제작까지의 공정을 일관한 공정으로 할 수 있다.
- [0188] 우선, 그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합한다.
- [0189] 다음에, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 각각 소정량 첨가하고, 균일하게 분산시킨다. 또한, 이 순서로 첨가하고, 첨가마다 교반하는 것이 바람직하다.
- [0190] 다음에, 이들을 잘 분산시킴으로써 그래파이트를 구성하는 그래핀을 산화시킨다. 산화 그래핀은 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖고, 팽창하여 그래파이트로부터 1매씩 용이하게 박리할 수 있다.
- [0191] 다음에, 산화 그래핀을 포함하는 용액을 여과한다. 이것에 의해 산화 그래핀으로 이루어지는 분말이 얻어진다. 분말은 물 등으로 잘 세정하는 것이 바람직하다.
- [0192] [분산 용액 조정 공정 S1]
- [0193] 다음에, 카르복실기, 수산기 및 카르보닐기를 갖는 산화 그래핀을, 도전성 재료로 이루어지고, 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체의 나노물질과 함께 용매에 분산해서 분산 용액을 조정한다.
- [0194] 분산 용액 중에서는 산화 그래핀을 1매씩 분리한 상태가 된다. 이것을 나노물질이 균일하게 분산된 용액과 혼합해서 산화 그래핀과 나노물질을 각각 하나의 용액 중에 균일하게 분산시킨다. 이것에 의해, 산화 그래핀 표면에 나노물질이 π - π 결합에 의해 결합된다. 산화 그래핀 표면의 나노물질은 다른 부유하여 있는 산화 그래핀 표면에도 결합하여 샌드위치상이 된다. 이것을 반복하여 나노물질이 스페이서가 되는 산화 그래핀 계층체를 형성한다. 이렇게, 하나의 산화 그래핀 표면에 부착된 나노물질에, 다른 산화 그래핀 표면이 부착되는 것이 반복됨으로써, 나노물질을 스페이서로서 사이에 끼운 그래핀 적층이 자율적으로 형성되고(이하, 셀프어셈블링이라고도 칭함), 분산 용액 중에 나노물질을 스페이서 또한 접합체로 해서 산화 그래핀을 적층한 산화 그래핀 계층체가 형성된다. 산화 그래핀 계층체는 나노물질을 스페이서로서 개재시킨 구조이고, 그래핀 표면의 고도전성, 고강도 등의 다른 것에는 없는 우수한 특성을 활용한 구조가 된다.
- [0195] 용매에 계면활성제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0196] 예를 들면, 나노물질로서 단층 카본 나노튜브를 사용했을 경우에는 계면활성제로서 도데실벤젠술포산 나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0197] 나노물질로서 단층 카본 나노튜브를 사용했을 경우에는 단층 카본 나노튜브는 소수성이기 때문에 수용액 중에 균일 분산시키는 것은 곤란하다. 그 때문에, 친수성 그래핀 산화물과 나노물질이 균일 분산된 용액을 형성하는 것이 곤란해지고, 단층 카본 나노튜브를 스페이서로서 적층시키는 그래핀 간에 개재시켜서 산화 그래핀 계층체를 자율적으로 작성하는 것이 곤란해진다.
- [0198] 그러나, 카본 나노튜브 용액에 계면활성제인 도데실벤젠술포산 나트륨을 첨가함으로써, 도 14에 나타나 있는 바와 같이 단층 카본 나노튜브의 표면에 계면활성제 이온인 도데실벤젠술포산 이온을 흡착시켜서 단층 카본 나노튜브를 이온화시킬 수 있다. 이것에 의해, 단층 카본 나노튜브를 서로 쿨롬 반발시켜서 수용액 중에 용이하게 균일 분산시킬 수 있다.
- [0199] 단층 카본 나노튜브(32)의 길이(L)는 2~5 μ m인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 수용액 중에서의 분산성을 높일 수 있다. 또한, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 고밀도로 할 수 있다. 공지의 방법에 의해 이 길이로 커팅한다.
- [0200] 용매에의 분산에는 초음파를 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 산화 그래핀과 나노물질을 각각 하나의 용액 중에서 균일하게 분산시킬 수 있고, 이것에 의해 이들을 효율적으로 셀프어셈블링시킬 수 있다.
- [0201] [환원 용액 작성 공정 S2]

- [0202] 다음에, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하고, 상기 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르복실기 및 수산기를 그래핀 엷지부에 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환함과 아울러, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써 복수의 부분 환원 그래핀을 기계적, 전기적으로 연결해서 자율적으로 3차원의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 갖는 환원 용액을 작성한다.
- [0203] 도 15, 16은 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 일례를 도시하는 도면이다.
- [0204] 도 15는 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 일례를 도시하는 도면으로서, 산화 그래핀이 부분 환원 그래핀으로 변환되는 반응을 도시하는 도면이다. 이렇게, 산화 그래핀을 카르보닐기만을 환원하고 카르복실기 및 수산기를 그래핀 엷지부에 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환한다.
- [0205] 도 16은 산화 그래핀 계층체의 환원 반응의 다른 일례를 도시하는 도면으로서, 부분 환원 그래핀끼리가 에스테르 결합에 의해 연결되는 반응을 도시하는 도면이다. 1개소에서 에스테르 결합을 형성한 예를 도시했지만, 2개소 이상에서 연결될 경우도 있을 수 있다. 또한 z방향으로 연결한 예를 제시했지만, x방향으로 연결하는 경우도, 양방향으로 연결하는 경우도 있을 수 있다.
- [0206] 이상의 공정에 의해, 산화 그래핀 계층체는 환원되고, 또한 부분 환원 그래핀 계층체는 연결되어 부분 환원 그래핀 계층체-연결체가 작성된다.
- [0207] 또한, 부분 환원 그래핀은 표면에 수산기를 갖고, 카본 나노튜브 등의 나노물질도 표면에 수산기를 가지므로, 환원 공정의 단계에서도 산화 그래핀 계층체와 셀프어셈블링되지 않았던 나노물질이 부분 환원 그래핀 표면에 부착되어 부분 환원 그래핀과 셀프어셈블링되는 경우가 있다.
- [0208] 상기 환원제가 히드라진 수화물인 것이 바람직하다.
- [0209] 또한, 분산 용액을 「물의 비점(100℃)」-10℃ 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0210] 더욱이, 환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도에서 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 것이 바람직하다.
- [0211] 예를 들면, 가열은 오일배스를 사용하고, 환원시의 오일배스의 온도는 98℃로 한다.
- [0212] 이들 마일드한 환원 조건(약한 환원 조건)으로 함으로써, 산화 그래핀을 그 카르보닐기만을 환원하고, 엷지부의 카르복실기(COOH)와 수산기(OH)는 잔존시킨 부분 환원 그래핀으로 변환할 수 있고, 하나의 부분 환원 그래핀의 카르복실기(COOH)와 다른 부분 환원 그래핀의 수산기(OH)를 탈수 축합 반응시켜서 에스테르 결합을 형성함으로써, 복수의 부분 환원 그래핀을 연결하여 복수의 부분 환원 그래핀 계층체를 연결할 수 있다.
- [0213] 이렇게, 엷지부의 카르복실기(COOH)와 수산기(OH)를 잔존시키는 환원 방법으로 하는 것이 바람직하다. 강한 환원이면, 엷지부의 카르복실기(COOH)나 수산기(OH)도 제거되어버려 바람직하지 않다.
- [0214] 이 방법에 의하면, 두께가 나노 사이즈, 크기가 마이크로 사이즈인 부분 환원 그래핀을 그 특성을 손상시키지 않고, 극히 다량으로 셀프어셈블링시켜서 부분 환원 그래핀 계층체, 더욱이 부분 환원 그래핀 계층체-연결체로 할 수 있다.
- [0215] 또한, 이 에스테르 결합은 부분 환원 그래핀의 엷지부에서 발생하므로, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체는 시멘트에 의해 접합한 타일이나 벽돌과 같이 3차원적으로 정연하게 배열된 계층 구조로 할 수 있다.
- [0216] [부분 환원 그래핀 계층체-연결체막 형성 공정 S3]
- [0217] 다음에, 습식 성막법 또는 여과법에 의해 성막한다.
- [0218] 습식 성막법은 스핀 코팅법, 딥핑법, 캐스팅법 등을 들 수 있다. 또한, 여과법에서는, 예를 들면 여지, 멤브레인, 다공 기판 등에 의해 환원 용액을 여과하는 방법을 들 수 있다. 진공 여과가 바람직하다.
- [0219] 이들 방법에 의해, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)로 이루어지는 그래핀 전극 필름을 용이하게 제작할 수 있다.
- [0220] 성막 후, 세정·건조를 수회 반복하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 불순물 농도를 저하시킬 수 있다.
- [0221] 이상의 방법에 의하면, 그래핀을 2매 이상 수십매 이하로 적층한 부분 환원 그래핀 계층체를 타일이나 벽돌을

포개듯이 고밀도로 결정상으로 배열시킬 수 있다. 기계적으로도, 전기적으로도 3차원적으로 결합시킨 계층 구조로 함으로써, 그래핀 십수배 정도의 그래핀 적층체나, 다량의 그래핀 적층체를 혼합한 것만의 재료에서는 달성할 수 없는 특성을 갖는 재료로 할 수 있다. 그리고, 표면의 고도전성을 유지한 채, 수십배 적층한 부분 환원 그래핀 계층체를 수십개 연결하여, 현저하게 높은 도전성을 갖는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 작성할 수 있고, 실용 규모의 페이퍼나 부재에 응용할 수 있다.

- [0222] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)은 2 이상의 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)를 에스테르 결합(34)에 의해 연결시킨 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(11)로 이루어지는 전극 필름으로서, 상기 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)는 2배 이상의 부분 환원 그래핀(31)이 적층되고, 그 층간에 나노물질(32)이 협지된 계층체이고, 상기 부분 환원 그래핀(31)은 엷지부에 카르복실기(31a) 및 수산기(31b)를 갖는 그래핀인 구성이므로, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 전극 필름을 제공할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0223] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)은 나노물질(32)이 도전성 재료로 이루어지고, 지름 0.3nm 이상 100nm 이하의 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 구성이므로, 나노물질이 그래핀 표면의 고도전성을 저하시키지 않는 스페이서로서의 역할과, 그래핀끼리를 결합하는 연결체로서의 역할을 발휘하고, 또한 그래핀 면간격을 좁혀서 그래핀을 고밀도로 하고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 전극 필름을 제공할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0224] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)은 상기 지름이 1~10nm인 구성이므로, 그래핀 간격을 좁혀서 보다 고밀도로 패킹할 수 있다. 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 전극 필름을 제공할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0225] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)은 나노물질(32)이 카본 나노튜브인 구성이므로, 부분 환원 그래핀의 도전성을 저하시키지 않고 연결되어 부분 환원 그래핀 계층체를 작성할 수 있어서, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고 고속의 충방전이 가능한 전극 필름을 제공할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0226] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)은 상기 카본 나노튜브의 길이가 2~5 μ m인 구성이므로, 균일하게 분산시킨 분산 용액을 작성할 수 있고, 카본 나노튜브를 균일하게 분산시켜서, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고 고속의 충방전이 가능한 전극 필름을 제공할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0227] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)은 부분 환원 그래핀 계층체(21~24)가 3차원적으로 연결되어 있는 구성이므로, 고강도이고 막두께가 두껍고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 제공할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0228] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)은 막두께가 0.1mm 이상인 구성이므로, 고강도이고 막두께가 두껍고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 제공할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0229] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 산화 그래핀으로 이루어지는 분말을, 도전성 재료로 이루어지고 지름이 0.3nm 이상 100nm 이하인 분립체, 봉상체, 통상체 또는 섬유상체인 나노물질과 함께 용매에 분산하여 분산 용액을 조정하는 공정 S1과, 불활성 가스 분위기하 상기 분산 용액에 환원제를 첨가하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 갖는 환원 용액을 작성하는 공정 S2와, 습식 성막법 또는 여과법에 의해 상기 환원 용액으로부터 그래핀 전극 필름을 제작하는 공정 S3을 갖는 구성이므로, 효율적으로 셀프어셈블링시켜서 단시간에 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 제작할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제조할 수 있고, 그것을 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0230] 환원 용액 작성 공정 S2에서, 산화 그래핀 표면의 화학기능화 분자인 카르보닐기만을 제거하고, 엷지부에 카르복실기와 수산기가 잔존하도록 부분 환원함과 아울러, 엷지부의 카르복실기와 수산기를 탈수 축합 반응시켜서 부분 환원 그래핀끼리를 에스테르 결합시켜서 그래핀을 연결하여, 용이하게 부분 환원 그래핀 계층체를 3차원 변환시킨 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 형성할 수 있고, 실용 레벨 크기의 응집체로 할 수 있다.
- [0231] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 나노물질이 카본 나노튜브인 구성이므로, 부분 환원 그래핀을 견고하게 연결하고, 또한 그래핀면의 도전성 특성을 열화시키지 않는 부분 환원 그래핀 계층체를 형성할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제조

할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.

- [0232] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 상기 용매에 계면활성제를 더 첨가하여 분산 용액을 조정하는 구성이므로, 부분 환원 그래핀과 나노물질의 균일성을 높여서 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 제작할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제조할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0233] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 상기 계면활성제로서 도데실벤젠술포산 나트륨을 사용하여 0.5~1.5중량% 첨가해서 분산 용액을 조정하는 구성이므로, 부분 환원 그래핀과 나노물질인 카본 나노튜브의 균일성을 높여서 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 제작할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제조할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0234] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 상기 환원제가 히드라진 수화물인 구성이므로, 약한 환원 조건으로 할 수 있어서 산화 그래핀을 완전하게 그래핀으로 환원하지 않고 부분 환원 그래핀으로 할 수 있고, 이것을 이용하여 3차원적으로 연결된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 제작할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제조할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0235] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 상기 분산 용액을 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도 범위로 가열하고 나서 환원제를 첨가하는 구성이므로, 약한 환원 조건으로 할 수 있어서 산화 그래핀을 완전하게 그래핀으로 환원하지 않고 부분 환원 그래핀으로 할 수 있고, 이것을 이용하여 3차원적으로 연결된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 제작할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제조할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0236] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 상기 환원제를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기하 「물의 비점(100℃)-10℃」 이상 「물의 비점(100℃)」 미만의 온도 범위로 가열한 상태를 20시간 이상 유지하는 구성이므로, 약한 환원 조건으로 할 수 있어서 산화 그래핀을 완전하게 그래핀으로 환원하지 않고 부분 환원 그래핀으로 할 수 있고, 이것을 이용하여 3차원적으로 연결된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 제작할 수 있고, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하게 제조할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0237] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름(63, 64)의 제조방법은 그래파이트를 질산 나트륨과 함께 물에 혼합하고 나서, 황산, 과망간산 칼륨 및 과산화 수소를 분산시키고, 그래파이트로부터 그래핀을 산화 그래핀으로 해서 박리한 후, 그것을 여과해서 산화 그래핀을 작성하는 구성이므로, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 용이하고 저비용으로 양산가능한 방법으로 제조할 수 있고, 고성능의 커패시터 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0238] 본 발명의 실시형태인 그래핀 커패시터(41)는 밀봉가능한 용기(50)와, 용기(50) 내에 배치되고 2매의 전극 필름의 사이에 전해액 함침층(55, 56)이 형성된 커패시터 본체부로 이루어지는 커패시터로서, 전극 필름이 모두 그래핀 전극 필름(63, 64)인 구성이므로, 출력 밀도 및 에너지 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능한 그래핀 전극 필름을 커패시터 전극으로서 이용하고, 그래핀을 베이스로 하고, 카본 나노튜브를 스페이서로 하는 고성능의 전기 이중층 커패시터를 제공할 수 있다.
- [0239] 본 발명의 실시형태인 그래핀 전극 필름, 그 제조방법 및 그래핀 커패시터는 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 각종으로 변경해서 실시할 수 있다. 본 실시예의 구체예를 이하의 실시예에서 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0240] **실시예**
- [0241] (시험예 1: 산화 그래핀의 작성)
- [0242] 우선, 개량 허머스법을 이용하여 시판의 그래파이트로부터 산화 그래핀을 이하와 같이 작성했다. 도 17은 산화 그래핀의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.
- [0243] (1) 그래파이트(3g, 크기 20 μ m 이하, 순도 99%, Nacalai Tesque 제품)와 질산 나트륨(NaNO₃) 3g을 물과 함께 비

이커 내에서 혼합했다.

- [0244] (2) 이 혼합액에 황산(H₂SO₄, 138ml, 순도 98%)을 첨가하고, 빙수욕 중에서 15분간 혼합했다.
- [0245] (3) 과망간산 칼륨(KMnO₄) 18g을 가열되지 않도록 이 용액에 천천히 첨가하고, 실온에서 12h 강하게 교반했다. 12h 후, 용액의 색은 갈색이 되고, 페이스트 상을 나타냈다.
- [0246] (4) 이 용액에 240ml의 물을 첨가하고, 30min간 교반했다. 용액의 온도는 90℃로 상승했다. 또한, 600ml의 온수를 첨가하고, 2h 교반했다.
- [0247] (5) 이 용액에 30%의 과산화 수소(H₂O₂) 수용액 18ml를 천천히 첨가했다. 이것에 의해, 용액의 색은 갈색으로부터 골든 옐로우색으로 변했다. 이 최종적으로 얻어진 용액을 초음파 처리했다. 이 과정에서 그래파이트의 산화물 입자를 제거했다.
- [0248] (6) 세정은 5%의 염산(HCl) 수용액과 탈이온수 500ml를 첨가하고, 3회 반복했다.
- [0249] (7) 초원심 분리장치에 의해 탈수를 반복하고, 얻어진 산화 그래핀 침전물을 진공 건조하여 흑색의 분말(산화 그래핀)을 얻었다.
- [0250] 도 18은 얻어진 산화 그래핀 시트의 사진이다.
- [0251] 도 18(a)은 저배율의 산화 그래핀의 사진이다. 평면시 대략 타원형상의 Cu그리드 상에 탄소 박막이 형성된 기관 상에, 그래핀이 그래파이트로부터 1매씩 박리되어 탑재되어 있다. 도 18(b)은 도 18(a)의 마크부(□부) 부근을 고배율로 한 산화 그래핀의 사진이다. 주름형상을 나타낸 부분이 산화 그래핀 표면이다.
- [0252] (실시에 1: 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 분말)
- [0253] 다음에, 시험예 1에서 얻어진 산화 그래핀 분말을 이용하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 이하와 같이 작성했다. 도 19는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 제조방법의 일례를 나타내는 플로우 차트도이다.
- [0254] (1) 시험예 1에서 작성한 산화 그래핀 100mg을 증류수 100ml에 첨가하고, 30min 간의 초음파 처리에 의해 분산시켜 산화 그래핀 수용액을 조정했다.
- [0255] (2) 단층 카본 나노튜브(Cheap Tubes Inc. 제품, 순도 90%, 아모르포스 카본을 3% 이하 함유하고, 길이는 15~30mm, 직경 1~2nm) 25mg을 도데실벤젠술폰산 나트륨 1% 수용액 100ml에 첨가하고, 초음파 처리를 2h 행했다. 이것에 의해, 단층 카본 나노튜브를 분산시켜 단층 카본 나노튜브 수용액을 조정했다.
- [0256] (3) 산화 그래핀 수용액과 단층 카본 나노튜브 수용액을 혼합하고, 1h의 초음파 처리를 행했다. 이것에 의해, 스페이서로서 단층 카본 나노튜브를 갖는 산화 그래핀 적층체를 함유하는 수용액을 얻었다.
- [0257] (4) 이 수용액에 아르곤 가스를 유통시키고, 25℃에서 15min 유지했다. 또한, 히드라진 수화물 24ml를 첨가하고, 98℃에서 24h 유지했다. 이것에 의해, 산화 그래핀을 부분 환원 그래핀으로 환원했다. 이것에 의해, 스페이서로서 단층 카본 나노튜브를 갖는 부분 환원 그래핀 계층체를 함유하는 수용액을 얻었다.
- [0258] 또한, 이 산화 그래핀의 환원에 있어서, 환원시의 온도를 물의 비점 이하로 해서 약하게 환원시킴으로써, 산화 그래핀 표면의 카르보닐기는 제거하지만 산화 그래핀 외연부의 카르복실기와 수산기는 잔존시켰다.
- [0259] (5) 얻어진 수용액을 여과하여 흑색 분말을 얻었다.
- [0260] (6) 흑색 분말을 증류수로 세정했다. 이것에 의해, 여분의 히드라진 및 도데실벤젠술폰산 나트륨을 제거했다.
- [0261] (7) 흑색 분말을 진공 건조했다. 이것에 의해, 흑색 분말(실시에 1의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 분말)을 얻었다.
- [0262] 도 20은 실시예 1의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 주사형 전자 현미경 사진(SEM 사진)이다. 도 20(a)은 50000배 사진이고, 도 20(b)은 도 20(a)의 A부 확대도이다.
- [0263] 도 21은 실시예 1의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 투과형 전자현미경 사진(TEM 사진)이다.
- [0264] 도 20, 21에서는 그래핀 표면에 부착된 단층 CNT가 관측되었다.
- [0265] 기관 상에 막형상의 그래핀이 층상으로 성막되어 있었다. 막이 부분적으로 감겨 올라가 있었다. 또한, 실형상의 CNT가 복수 관측되어 있었다. CNT는 서로 분리되어 있었지만, 부분적으로 번들형상으로 되어 있었다. CNT는

그래핀의 막 사이에 존재하여 있었다. CNT는 전체가 그래핀 사이에 끼워진 것이나 부분적으로 끼워진 것이 존재했다.

- [0266] 도 22는 A부의 모식도이다. 도 22(a)는 평면도이고, 도 22(b)는 도 22(a)의 B-B'선에 있어서의 단면도이다.
- [0267] 도 22(a), (b)에 나타나 있는 바와 같이, 기관 상에 그래핀 제 1 층, 그래핀 제 2 층, 그래핀 제 3 층, 그래핀 제 4 층, 그래핀 제 5 층이 적층되어 있다. 복수의 섬유상의 CNT가 그래핀의 표면에 접합되어 표면 상 층간에 배치되어 있다.
- [0268] 도 23은 A부의 모식도에 근거하여 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 일례를 도시하는 도면이다.
- [0269] 부분 환원 그래핀 계층체-연결체(111)는 5매의 부분 환원 그래핀이 적층된 부분 환원 그래핀 계층체(121)와, 이것에 에스테르 결합(134x)에 의해 연결된 부분 환원 그래핀 계층체(122)와, 에스테르 결합(134z)에 의해 연결된 부분 환원 그래핀 계층체(123)로 이루어진다. 부분 환원 그래핀 계층체(121)는 부분 환원 그래핀 본체부(131c)와, 카르복실기(131a)와, 수산기(131b)를 갖는다.
- [0270] (실시예 2: 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 분말)
- [0271] 도데실벤젠설포산 나트륨 1% 수용액 100ml 대신에 증류수 100ml를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 흑색 분말(실시예 2의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 분말)을 얻었다. 이것은 실시예 1과 달리 도데실벤젠설포산 나트륨을 포함하지 않는다.
- [0272] (실시예 3: 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 필름)
- [0273] 여과 공정에서, 흑색 분말을 응집시켜서 필름상으로 한 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 흑색 필름(실시예 3의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 필름)을 얻었다.
- [0274] (실시예 4: 부분 환원 그래핀 계층체-연결체 필름)
- [0275] 여과 공정에서, 흑색 분말을 응집시켜서 필름상으로 한 것 이외에는 실시예 2와 같은 방법으로 흑색 필름(실시예 4의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체의 필름)을 얻었다. 이것은 실시예 2와 마찬가지로 도데실벤젠설포산 나트륨을 포함하지 않는다.
- [0276] (실시예 5: 도데실벤젠설포산 나트륨 첨가: 단층 카본 나노튜브: 동시 환원)
- [0277] <전극 재료 작성>
- [0278] 우선, 도 17에 나타내는 산화 그래핀 용액 작성 플로우에 따라서 산화 그래핀 용액을 작성하고 나서, 산화 그래핀 용액으로부터 용매를 휘발시켜서 산화 그래핀 분말을 작성했다.
- [0279] 다음에, 산화 그래핀 분말 100mg을 증류수 100ml에 30min의 초음파 처리에 의해 분산시켜서 산화 그래핀 용액을 조정했다.
- [0280] 동시에, 단층 카본 나노튜브에 도데실벤젠설포산 나트륨을 1중량% 첨가하고, 100ml의 증류수에 용해하고 나서, 초음파 처리를 2h 행하여 단층 카본 나노튜브 용액을 조정했다. 또한, 단층 카본 나노튜브는 Cheap Tubes Inc. 제품으로 순도 90%이상, 아모르포스 카본 3중량% 이하, 길이 5~30mm, 직경 1~2nm의 것을 사용했다.
- [0281] 다음에, 산화 그래핀 용액 100ml와 단층 카본 나노튜브 용액 100ml를 혼합하고, 초음파 처리 1h에 의해 균일하게 혼합 분산하여 분산 용액으로 했다.
- [0282] 다음에, 분산 용액에 히드라진 수화물 24ml를 첨가하고, 오일배스를 이용하여 98℃에서 24h 유지했다. 이것에 의해, 산화 그래핀을 부분 환원 그래핀으로 함과 아울러 탈수 축합 반응시키는 동시 환원 처리를 행하여, 부분 환원 그래핀과 단층 카본 나노튜브가 적층되어서 이루어지는 부분 환원 그래핀 계층체가 에스테르 결합된 부분 환원 그래핀 계층체-연결체가 분산된 환원 용액을 얻었다.
- [0283] 다음에, 상기 환원 용액을 진공 여과하여 흑색 덩어리를 얻고, 이것을 증류수로 세정했다. 이 여과 및 세정을 수회 반복했다. 이것에 의해, 잔류하고 있는 히드라진과 계면활성제의 도데실벤젠설포산 나트륨을 제거했다.
- [0284] 다음에, 흑색의 덩어리를 진공 건조(25℃, 48h)했다. 이것에 의해, 흑색 응집체의 건조 분말(실시예 5 재료)을 얻었다.
- [0285] <전극 필름 작성>

- [0286] 실시예 5 재료를 0.2mg/ml의 에탄올에 분산시키고 나서, 마이크로 다공성 필터로 여과하여 전극 필름<4>을 작성했다.
- [0287] <코인셀형 실험용 커패시터 작성>
- [0288] 우선, 전극 필름을 1.5cm 지름으로 절취했다. 전극의 중량은 0.8mg이었다.
- [0289] 다음에, 이 전극 필름을 테플론(등록상표)막 상에 부착하여 샘플 전극으로 했다.
- [0290] 다음에, 이 샘플 전극을 이용하여, 도 24에 나타내는 코인셀형 실험용 커패시터의 분해도에 따라, 2개의 코인셀 캡, 개스킷, 스프링, 스틸 스페이서, 2매의 샘플 전극(1.5cm 지름의 전극 필름 + 테플론(등록상표)막), 2개의 전해액 함침층(전해액이 스며든 글래스 화이버막)을 조합시켜서 도 11에 나타낸 2전극 방식의 코인셀형 실험용 커패시터를 제작(試作)했다. 전해액 함침층은 세퍼레이터를 겹쳤다. 2전극 방식의 구성으로 함으로써, 정확한 전기화학적 커패시터 특성을 예측할 수 있다.
- [0291] 샘플 전극 간은 전해액의 이온 액체(1-에틸-3-메틸이미다졸륨-비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, EMI-TFSI))로 충전했다.
- [0292] (실시예 6: 도데실벤젠술포산 나트륨 무첨가: 단층 카본 나노튜브: 동시 환원)
- [0293] 계면활성제를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 응집체의 건조 분말(실시예 6 재료)을 작성했다.
- [0294] 다음에, 전극 재료로서 실시예 6 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 전극 필름<5>을 제작하여 코인셀형 실험용 커패시터를 제작했다.
- [0295] (실시예 7: 도데실벤젠술포산 나트륨 첨가: 다층 카본 나노튜브)
- [0296] 단층 카본 나노튜브 대신에 다층 카본 나노튜브를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 응집체의 건조 분말(실시예 7 재료)을 작성했다.
- [0297] (실시예 8: 도데실벤젠술포산 나트륨 첨가: 커트 단층 카본 나노튜브: 동시 환원)
- [0298] 단층 카본 나노튜브를 고온 불소화 처리에 의해 커팅하여 길이를 2~5 μ m로 한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 응집체의 건조 분말(실시예 8 재료)을 작성했다.
- [0299] 다음에, 전극 재료로서 실시예 8 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 전극 필름<8>을 제작하여 코인셀형 실험용 커패시터를 제작했다.
- [0300] (비교예 1)
- [0301] 산화 그래핀을 완전하게 환원하여 그래핀으로 해서 응집체의 건조 분말(비교예 1 재료)을 얻었다.
- [0302] 다음에, 전극 재료로서 비교예 1 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 전극 필름<2>을 제작하여 코인셀형 실험용 커패시터를 제작했다.
- [0303] (비교예 2)
- [0304] 단층 카본 나노튜브만을 비교예 2 재료로 했다.
- [0305] 다음에, 전극 재료로서 비교예 2 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 전극 필름<1>을 제작하여 코인셀형 실험용 커패시터를 제작했다.
- [0306] (비교예 3)
- [0307] 계면활성제를 포함하고, 산화 그래핀을 완전하게 환원하여 그래핀으로서 응집체의 건조 분말(비교예 3 재료)을 얻었다.
- [0308] 다음에, 전극 재료로서 비교예 3 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 전극 필름<3>을 제작하여 코인셀형 실험용 커패시터를 제작했다.
- [0309] (비교예 4)
- [0310] 그래핀과 카본 나노튜브를 혼합하여 비교예 4 재료로 했다.

- [0311] 다음에, 전극 재료로서 비교예 4 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 같은 방법으로 전극 필름<6>을 제작하여 코인셀형 실험용 커패시터를 제작했다.
- [0312] <전자현미경 사진 관찰>
- [0313] 실시예 5 재료 및 실시예 6 재료를 전자현미경으로 관찰했다.
- [0314] 도 25는 실시예 5 재료의 전자현미경 사진이고, (a)는 TEM 사진이고, (b)는 SEM 사진이다. 계면활성제를 첨가한 것이다.
- [0315] 도 26은 실시예 6 재료의 전자현미경 사진이고, (a)는 TEM 사진이고, (b)는 SEM 사진이다. 계면활성제를 첨가하지 않은 것이다.
- [0316] 도 26에 나타나 있는 바와 같이, 계면활성제를 포함하지 않을 경우, 카본 나노튜브는 덩어리가 되어 균일 분산은 하지 않았다. 그것에 대하여, 도 25에 나타나 있는 바와 같이, 계면활성제를 포함할 경우, 카본 나노튜브는 서로 분리되어 균일하게 분산되었다. 계면활성제에 의한 카본 나노튜브의 균일 분산 효과가 보여졌다. 카본 나노튜브가 균일 분산하여 그래핀에 비교적 균일하게 접촉되어 있었다.
- [0317] <XRD 평가>
- [0318] 실시예 5 재료, 실시예 7 재료, 및 비교예 1 재료의 X선 회절 패턴을 측정했다.
- [0319] 도 27은 실시예 5 재료, 실시예 7 재료, 및 비교예 1 재료의 X선 회절 패턴을 측정한 결과이다.
- [0320] 실시예 5 재료(그래핀/단층 카본 나노튜브)의 회절 강도가 실시예 7 재료(그래핀/다층 카본 나노튜브), 및 비교예 1 재료(그래핀)보다 가장 높고, 또한 피크가 매우 샤프해서 가장 결정성이 좋았다.
- [0321] 이 결과는 단층 카본 나노튜브가 스페이서로서 그래핀 간에 균일하게 개재되어, 그래핀 적층을 고밀도로 하는 동시에 그래핀 간격을 일정하게 하고 있는 것을 나타내고 있다.
- [0322] 샘플 제작 조건, 전자현미경 사진 관찰 및 XRD 평가 결과로부터, 실시예 5 재료, 실시예 6 재료, 및 실시예 7 재료는 그래핀과 카본 나노튜브가 3차원적으로 고밀도로 결정성이 높은 계층 구조를 이루고 있는 부분 환원 그래핀 계층체-연결체인 것으로 판단되었다.
- [0323] <커패시터 성능 계측>
- [0324] 실시예 5, 6 및 비교예 1-4에서 제작한 코인셀형 실험용 커패시터에 전원을 접속하고 전압을 인가하여 각 샘플 전극의 커패시터 성능을 계측했다.
- [0325] 도 28은 코인셀형 실험용 커패시터로 계측한 전기화학적 특성의 측정 결과의 일례를 나타낸 것이고, 충방전 곡선이다.
- [0326] 도 28 중, 「그래핀」은 「전극 필름<2>」을 가리키고, 「그래핀(계면활성제) 환원」은 「전극 필름<3>」을 가리키고, 「SWNT」는 「전극 필름<1>」을 가리키고, 「그래핀/SWNT(계면활성제) 동시 환원」은 「전극 필름<4>」을 가리키고, 「그래핀/SWNT(계면활성제) 동시 환원」은 「전극 필름<4>」을 가리키고, 「그래핀/SWNT 동시 환원」은 「전극 필름<5>」을 가리키고, 「그래핀/SWNT 혼합」은 「전극 필름<6>」을 가리킨다. 표 1의 재료 이름과 대응시키고 있다.
- [0327] 도 28(a), (b)은 그래핀과 카본 나노튜브의 계층 구조의 최적화를 위해 제작한 각종 전극 재료의 전기화학 특성이고, 계층 구조 제작 프로세스의 영향을 나타내고 있다.
- [0328] 도 28(c), (d)은 전극 필름<4>의 재료에 관한 전위를 3.0V로부터 3.5V, 4.0V로 증가시켰을 때의 충방전 곡선과 전류 변화이다.
- [0329] 도 28(c)은 전기화학 특성에 미치는 전압의 영향을 나타내고, 도 28(d)은 전압과 전류의 관계를 나타낸다. 전위를 3.0V로부터 3.5V, 4.0V로 상승시키면 충방전 곡선 및 전류 변화가 크게 변화되었다. 이 변화로부터 에너지 밀도가 증대하는 것을 알 수 있다.
- [0330] 이들 결과로부터 얻어진 커패시터 특성을 표 1에 정리했다.

표 1

재료	전압 (V)	전류 (mA/g)	커패시턴스 (F/g)	에너지 밀도 (Wh/kg)	출력밀도 (kW/kg)
<1>단층 CNT	3.0	320	55.3	16.6	171.85
<2>그래핀	3.0	320	85.8	23.9	69.94
<3>그래핀(계면활성제) 환원	3.0	320	73.6	14.2	135.38
<4>그래핀/CNT(계면활성제) 동시 환원	3.0	320	166.3	49.9	103.88
<5>그래핀/CNT 동시 환원	3.0	320	110.3	25.7	69.71
<6>그래핀/CNT 혼합	3.0	320	90.2	27.3	89.90
<7>그래핀/CNT(계면활성제) 동시 환원	3.0	190	194.6	58.0	90.34
	3.5	190	242.9	99.2	123.81
	4.0	190	364.0	194.2	163.41

[0331]

[0332] 전극 필름<4>을 사용한 커패시터가 가장 성능이 좋았다.

[0333] 전극 필름<1>~전극 필름<6>의 각 전극 재료를 사용한 각 커패시터에서는 동일 전압·전류 조건에서 측정했다. 또한, 표 1 중, 전극 재료로서의 전극 필름<7>은 전극 필름<4>과 동일한 전극 필름이다.

[0334] 전극 필름<1>으로 이루어지는 단층 카본 나노튜브 전극은 도전성이 높기 때문에, 전극 필름<1>을 사용한 커패시터의 출력 밀도가 컸다. 그러나, 에너지 밀도는 낮았다. 전극 필름<2>을 사용한 커패시터 및 전극 필름<3>을 사용한 커패시터에서는 에너지 밀도는 낮았다. 전극 필름<5>을 사용한 커패시터 및 전극 필름<6>을 사용한 커패시터에서는 에너지 밀도가 조금 개선되지만, 출력 밀도가 커지지는 않았다. 이들 커패시터와 비교해서, 전극 필름<4>을 사용한 커패시터는 커패시턴스, 에너지 밀도 및 출력 밀도가 모두 우수했다.

[0335] 전압을 상승시켜서 추가 실험을 행한 전극 필름<7>을 사용한 커패시터의 데이터에서는 전압 3.5V에서 에너지 밀도 99Wh/kg, 출력 밀도 123.8kW/kg, 그리고 전압 4.0V 부하에서 커패시턴스 364F/g, 에너지 밀도 194Wh/kg, 출력 밀도 163kW/kg을 달성했다. 이러한 고성능의 커패시터 특성은 종래 기록되어 있지 않다.

[0336] 이 값을 종래의 커패시터의 측정값과 비교한다. 비특허문헌 4의 커패시터는 커패시턴스 120F/g이고, 비특허문헌 1의 커패시터는 커패시턴스 318F/g, 에너지 밀도 11.1Wh/kg이고, 비특허문헌 3의 커패시터는 커패시턴스 326.5F/g, 에너지 밀도 21.7Wh/kg, 출력 밀도 78.3kW/kg이고, 특허문헌 3의 커패시터는 커패시턴스 290.6F/kg, 에너지 밀도 62.8Wh/kg, 출력 밀도 58.5kW/kg이었다. 본 발명의 커패시터는 종래의 커패시터의 측정값에 비해서 훨씬 고성능이었다. 본 발명의 커패시터의 고성능의 커패시터 특성은 그래핀과 카본 나노튜브를 3차원적인 계층 구조로 하고, 더욱이는 고밀도, 고배열로 한 전극 재료를 사용한 것에 의한다고 추찰했다.

[0337] 또한, 비특허문헌 2의 커패시터는 전극에 도전성 고분자인 폴리아닐린을 코팅하고, 그 산화 환원 반응을 이용하고 있어, 일반적인 커패시터가 아니므로 비교에는 사용하지 않았다.

[0338] <컷트 단층 카본 나노튜브의 커패시터 성능 평가>

[0339] 카본 나노튜브의 길이가 필요 이상으로 길면, 여분의 간격을 형성시키고, 또한 포개져서 지나치게 두꺼운 스펀이서가 되는 것이 염려된다. 그래서, 실시예 8에서 단층 카본 나노튜브를 2~5 μ m의 길이로 커팅한 샘플을 작성해서 전극 필름<8>을 작성하고, 커패시터를 작성했다.

[0340] 이 전극 필름<8>을 사용한 커패시터의 커패시터 성능을 측정했다.

[0341] 가장 성능이 좋았던 전극 필름<4>을 사용한 커패시터의 커패시터 성능과 비교했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2 중, 상측이 전극 필름<8>을 사용한 커패시터의 측정 결과이고, 하측이 전극 필름<4>을 사용한 커패시터의 측정 결과이다.

[0342] 또한, 표 2의 비교는 동시에 같은 프로세스에서 제작한 샘플에 의해 행했다. 그 때문에, 표 1의 결과와는 수치

가 조금 다른 것이 되었다. 그러나, 커트 단층 카본 나노튜브의 효과를 조사하기 위해서는 적절하다.

표 2

전극 재료	전기화학 특성 계측 전압	전기화학 특성 계측 전류	커패시턴스	에너지 밀도	출력 밀도
그래핀/ 커트 단층 CNT 동시 환원	3.5V	0.5mA	155.49F/kg	63.15Wh/kg	139.63kW/kg
그래핀/ 단층 CNT(계면활성제) 동시 환원	3.5V	0.5mA	151.60F/kg	61.93Wh/kg	175.30kW/kg

[0343]

[0344]

표 2에 나타낸 전극 필름<8>을 사용한 커패시터의 성능은 표 1에서 가장 성능이 좋았던 전극 필름<4>을 사용한 커패시터와 거의 같은 커패시터 특성이 되었다. 이것은 단층 카본 나노튜브를 짧게 커팅하면, 계면활성제를 사용하지 않아도 높은 성능을 발휘할 수 있는 것을 나타내고 있다. 즉, 커트 단층 카본 나노튜브는 분산성이 좋아서 커패시터 성능을 향상시켰다고 추찰했다.

[0345]

(산업상의 이용 가능성)

[0346]

본 발명의 부분 환원 그래핀 계층체-연결체는 그래핀의 비표면적, 고강도(고기계 특성), 고도전성 등이 우수한 특성을 그대로 유지한 구조를 갖고 있고, 그래핀을 사용한 공업적 응용화에 없어서는 안되는 재료가 될 수 있다. 또한, 이 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 분말이나 필름은 그래핀의 특성을 활용한 고강도·고도전성 그래핀 페이퍼나 구조 부재, 태양 전지 등에 이용 가능한 투명·고도전성의 대면적 전극, 고성능의 커패시터 전극, 복합 재료의 프리프레그와 같은 그래핀 소재 등에 적용할 수 있고, 전자 디바이스 산업, 연료 전지 산업 등에 있어서 이용 가능성이 있다. 또한, 그 제조방법은 환원 그래핀 계층체-연결체의 계층·연결 프로세스를 그래파이트로부터 그래핀을 작성하는 프로세스에 포함시켜 그래핀의 응용화에는 없어서는 안되는 기간 기술이 될 수 있다. 또한, 부분 환원 그래핀 계층체-연결체를 함유하는 분말이나 필름까지의 일괄한 작성 방법으로 할 수 있어서 제조방법을 용이하게 함과 아울러, 제조 비용을 저감할 수 있고, 전자 디바이스 산업, 연료 전지 산업 등에 있어서 이용 가능성이 있다.

[0347]

본 발명의 그래핀 전극 필름 및 그 제조방법은 출력 밀도가 크고, 고속의 충방전이 가능하고, 에너지 밀도가 큰 그래핀 전극 필름 및 그 제조방법에 관한 것이고, 이 그래핀 전극 필름을 사용한 커패시터는 종래의 활성탄소 분말을 사용한 것보다 훨씬 고성능이고, 에너지 밀도는 10Wh/kg으로부터 194Wh/kg, 출력 밀도는 2.5kW/kg으로부터 163kW/kg로 비약적으로 커패시터 성능을 향상시킬 수 있어서, 종래의 커패시터를 대체할 뿐만 아니라, 예를 들면 태양 전지 등의 변동이 큰 자연 에너지용 축전 디바이스, 긴급시에 대출력을 필요로 하는 보조 전원, 더욱이는 전기자동차용 커패시터 등으로 응용 가능성이 있고, 에너지 디바이스 산업, 축전 장치 산업 등에 있어서 이용 가능성이 있다.

부호의 설명

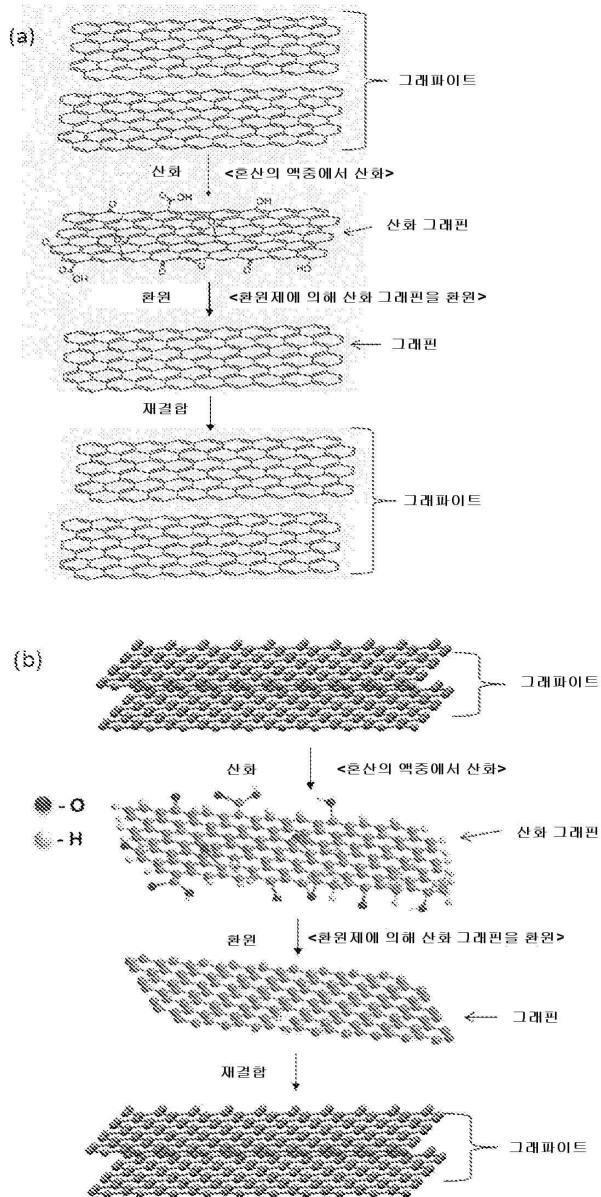
[0348]

- 11...부분 환원 그래핀 계층체-연결체
- 21, 22, 23, 24...부분 환원 그래핀 계층체
- 31...부분 환원 그래핀
- 31a...카르복실기
- 31b...수산기
- 31c...부분 환원 그래핀 본체부
- 32...나노물질
- 34, 34x, 34z...에스테르 결합
- 41...그래핀 커패시터
- 50...코인셀형 용기
- 51...코인셀 케이스 본체
- 52...코인셀 캡
- 53, 54...기관
- 55, 56...전해액 함침층

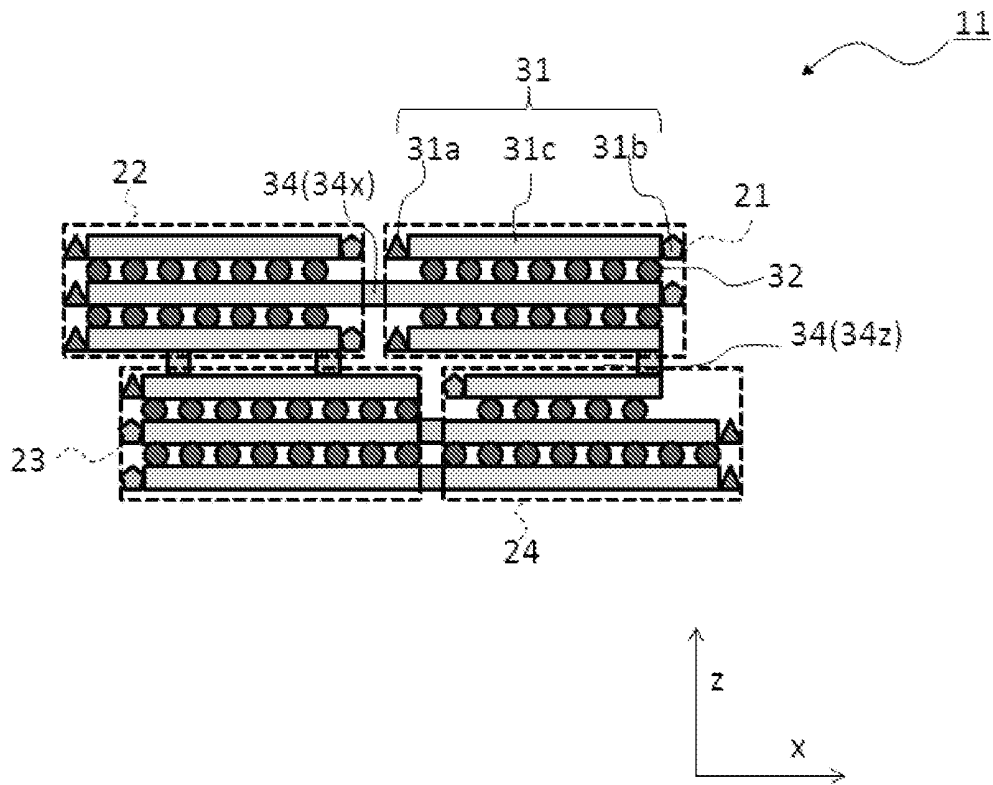
- 57...스프링
- 58...개스킷
- 59...세퍼레이터
- 60...스틸 스페이서
- 63, 64...그래핀 전극 필름
- 111...환원 그래핀 계층체-연결체
- 121, 122, 123...부분 환원 그래핀 계층체
- 131...부분 환원 그래핀
- 131a...카르복실기
- 131b...수산기
- 131c...부분 환원 그래핀
- 본체부
- 132...나노물질
- 134x, 134z...에스테르 결합.

도면

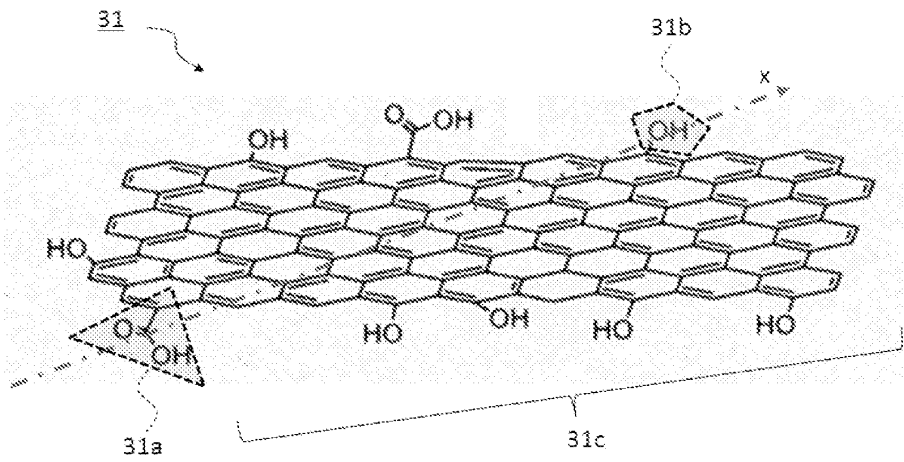
도면1



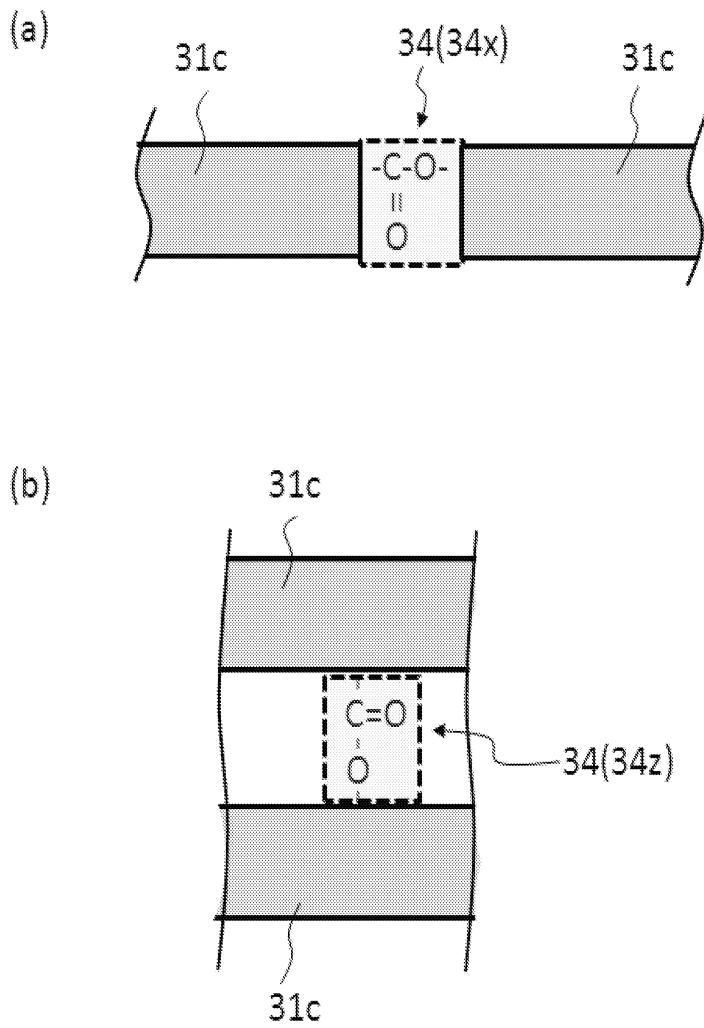
도면4



도면5



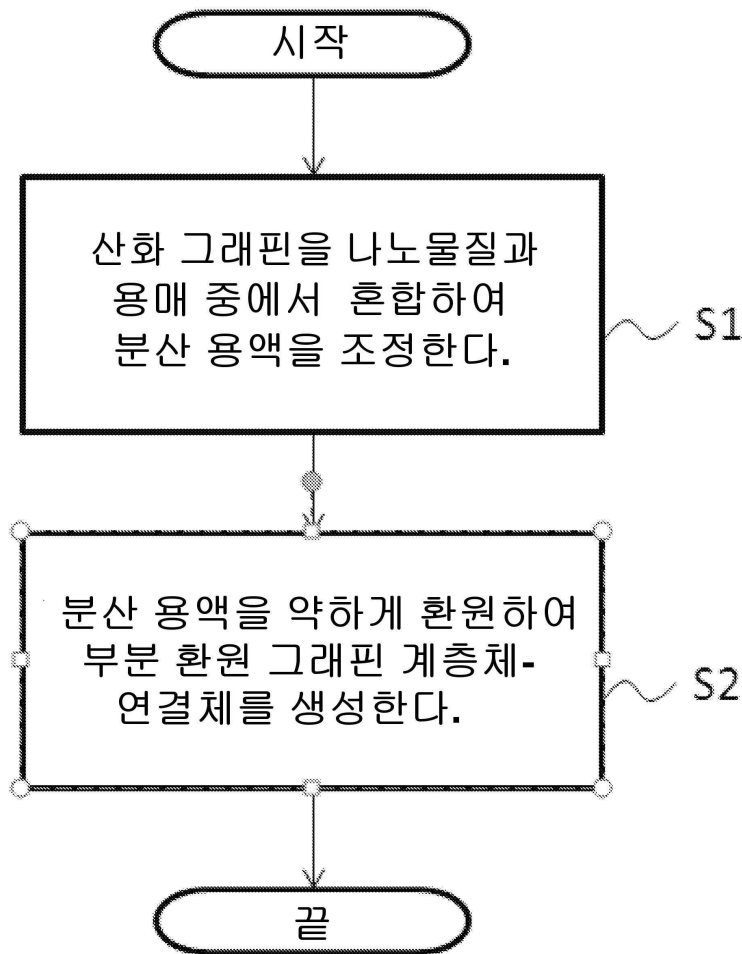
도면6



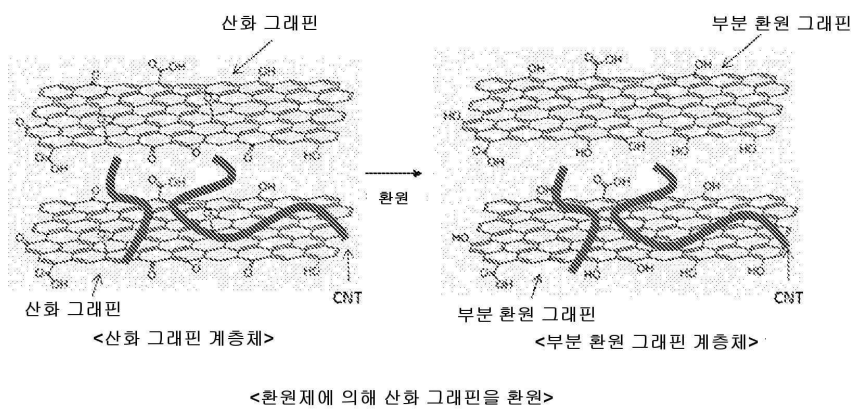
도면7



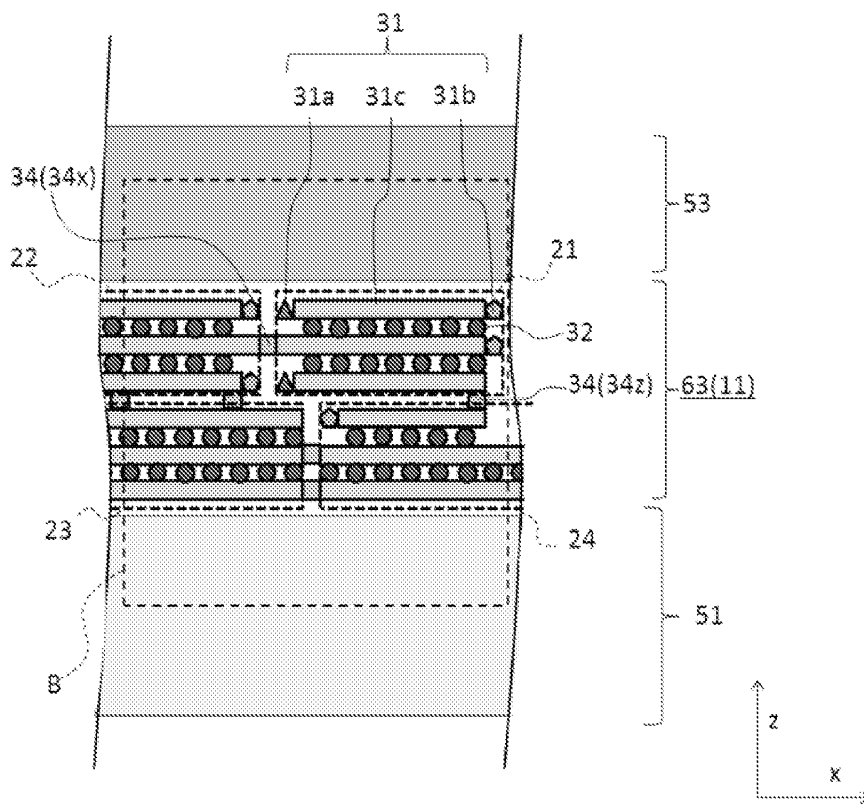
도면8



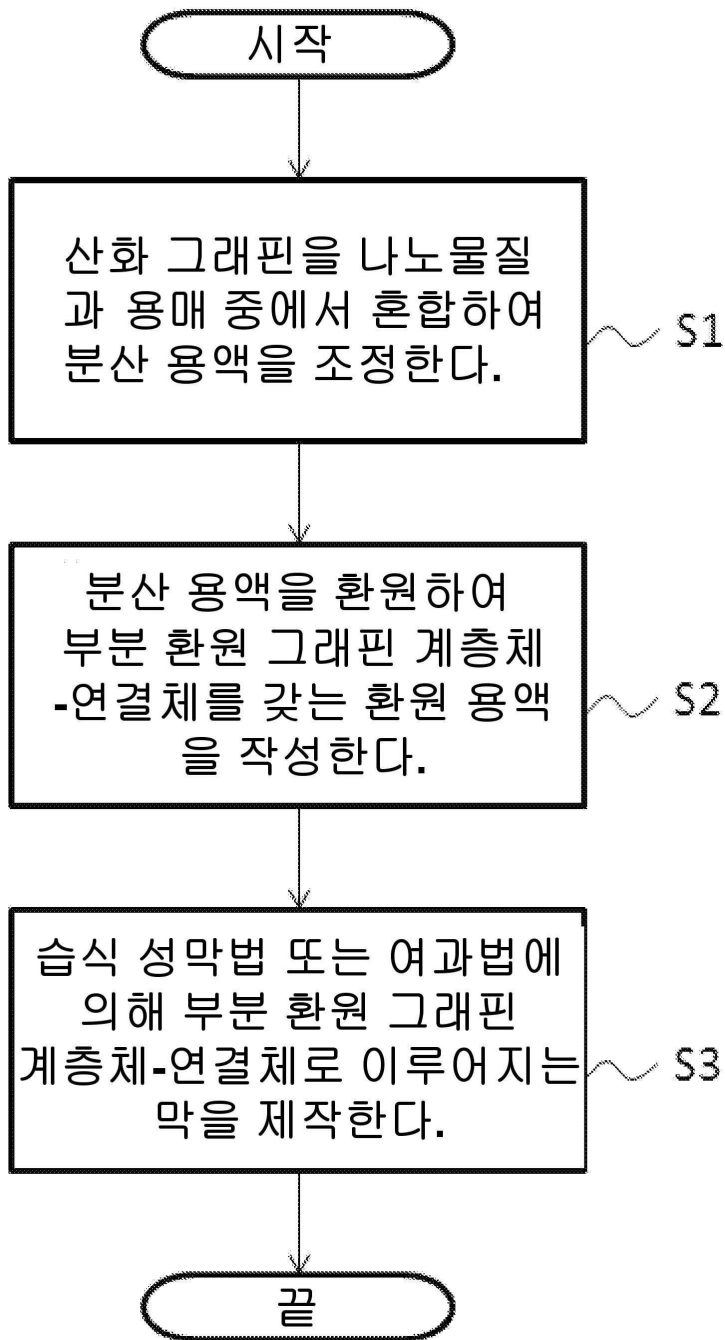
도면9



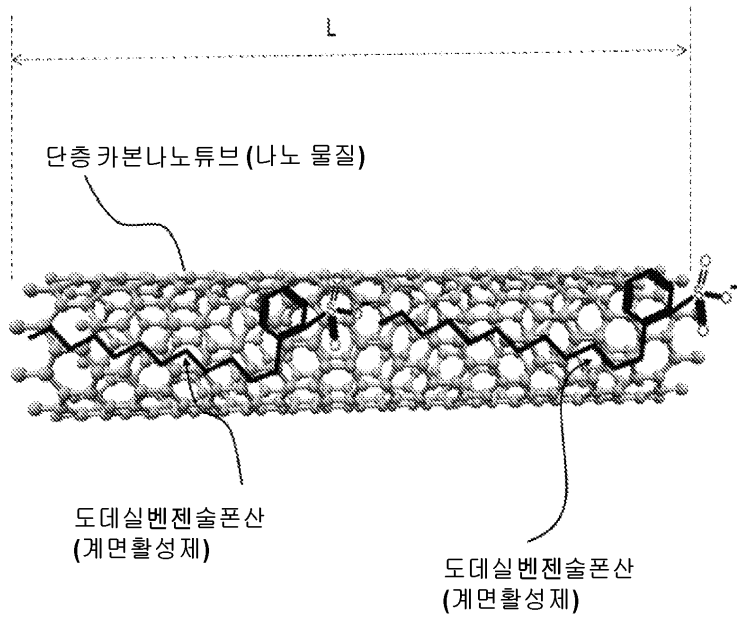
도면12



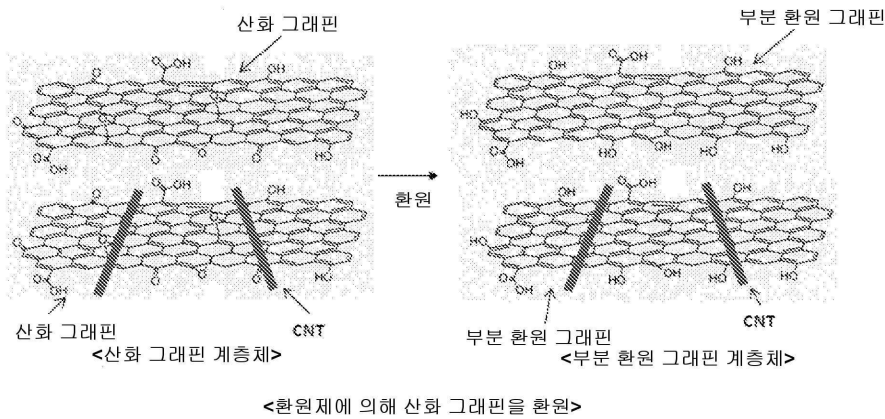
도면13



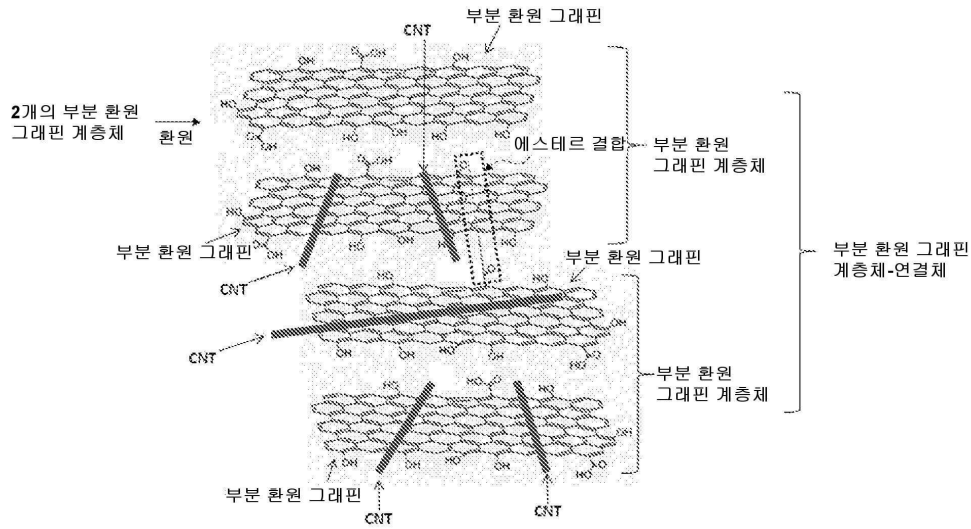
도면14



도면15

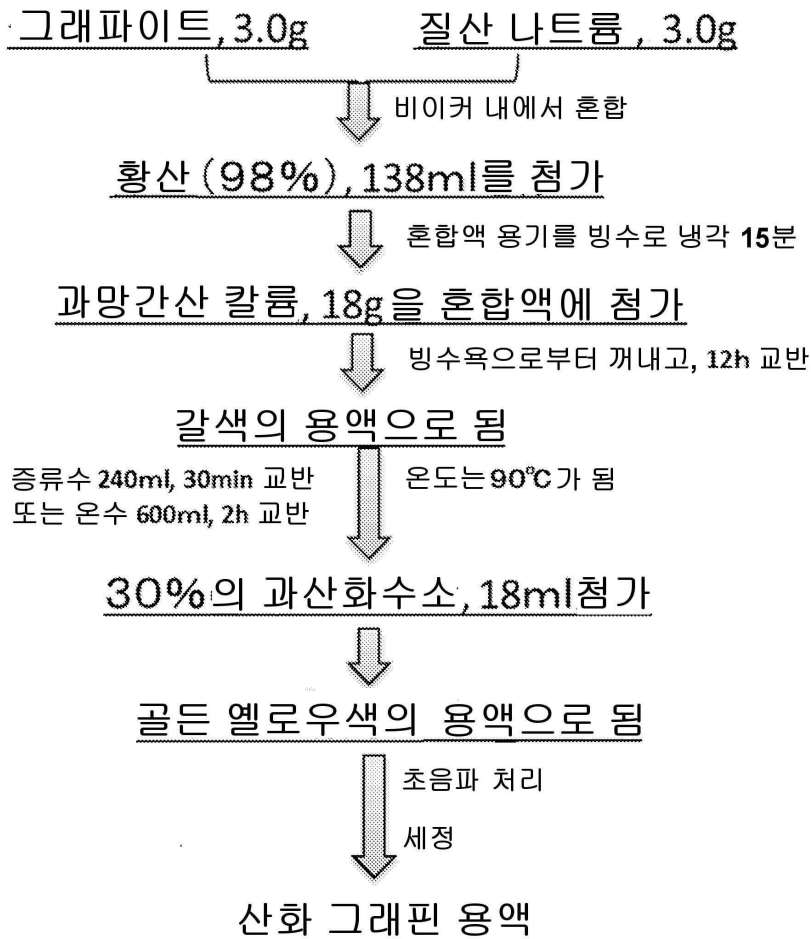


도면16

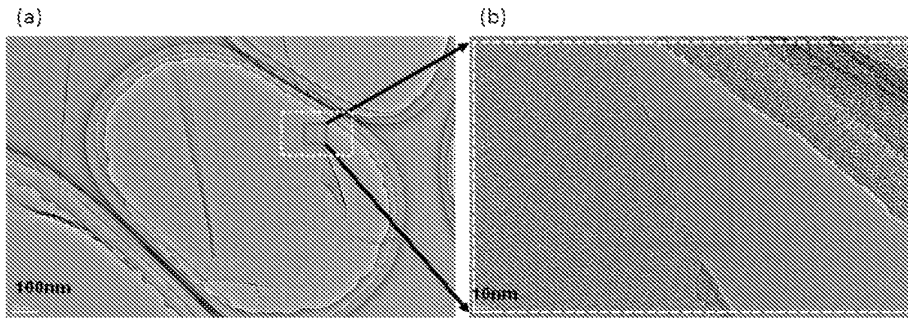


<부분 환원 그래핀 계층체를 에스테르 결합에 의해 연결>

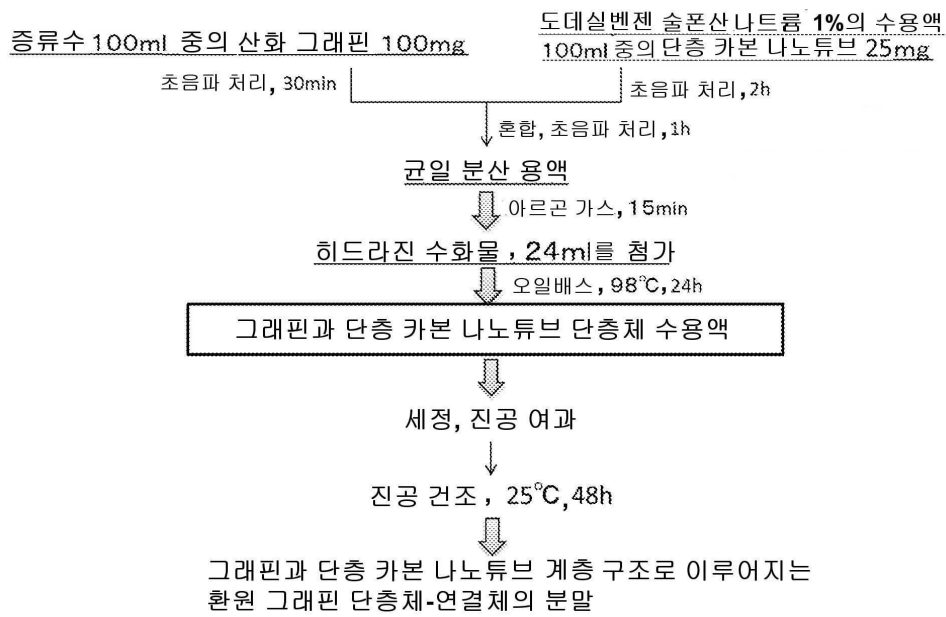
도면17



도면18

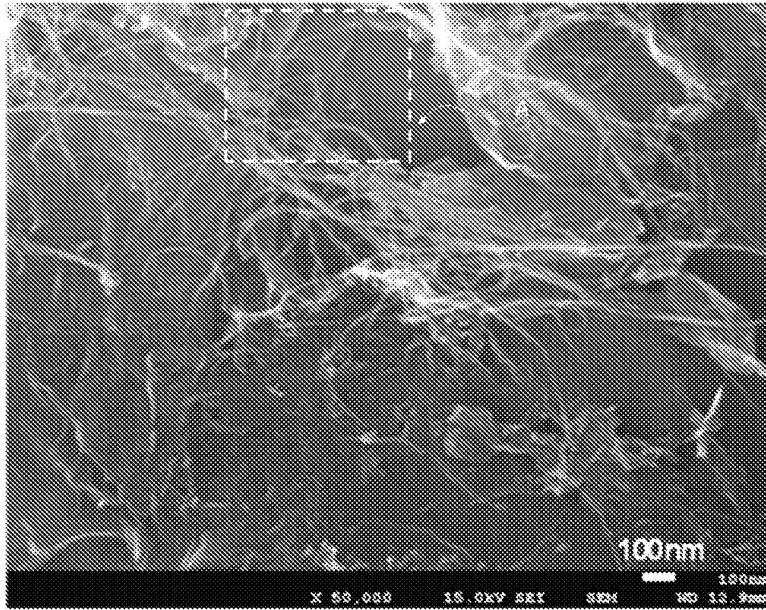


도면19

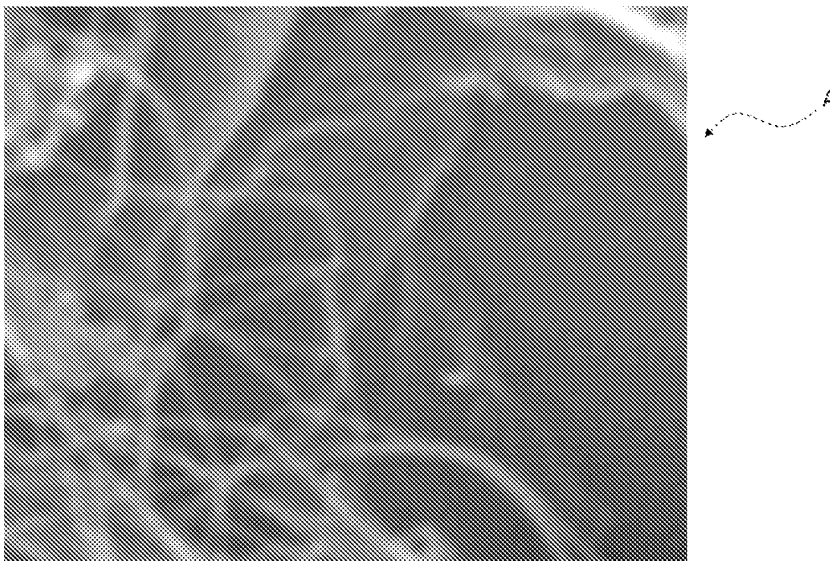


도면20

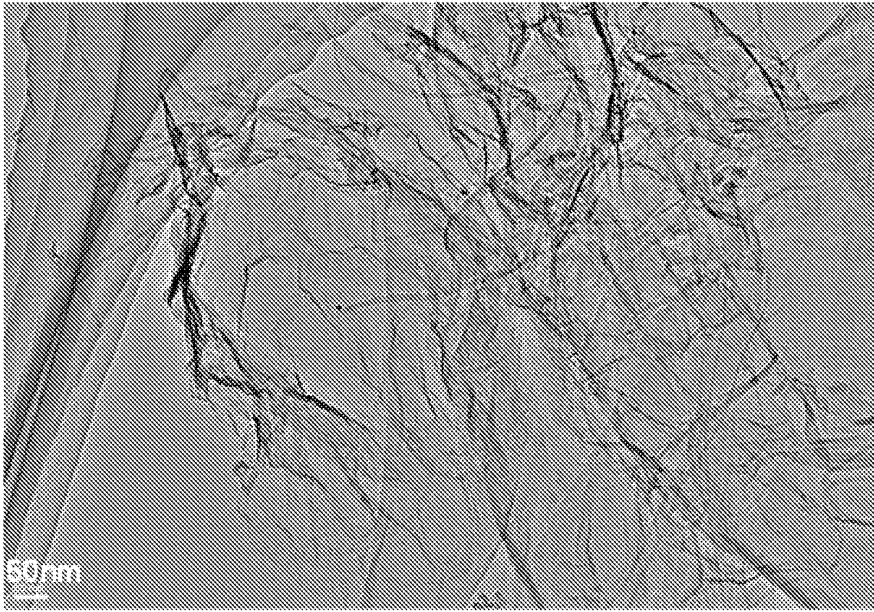
(a)



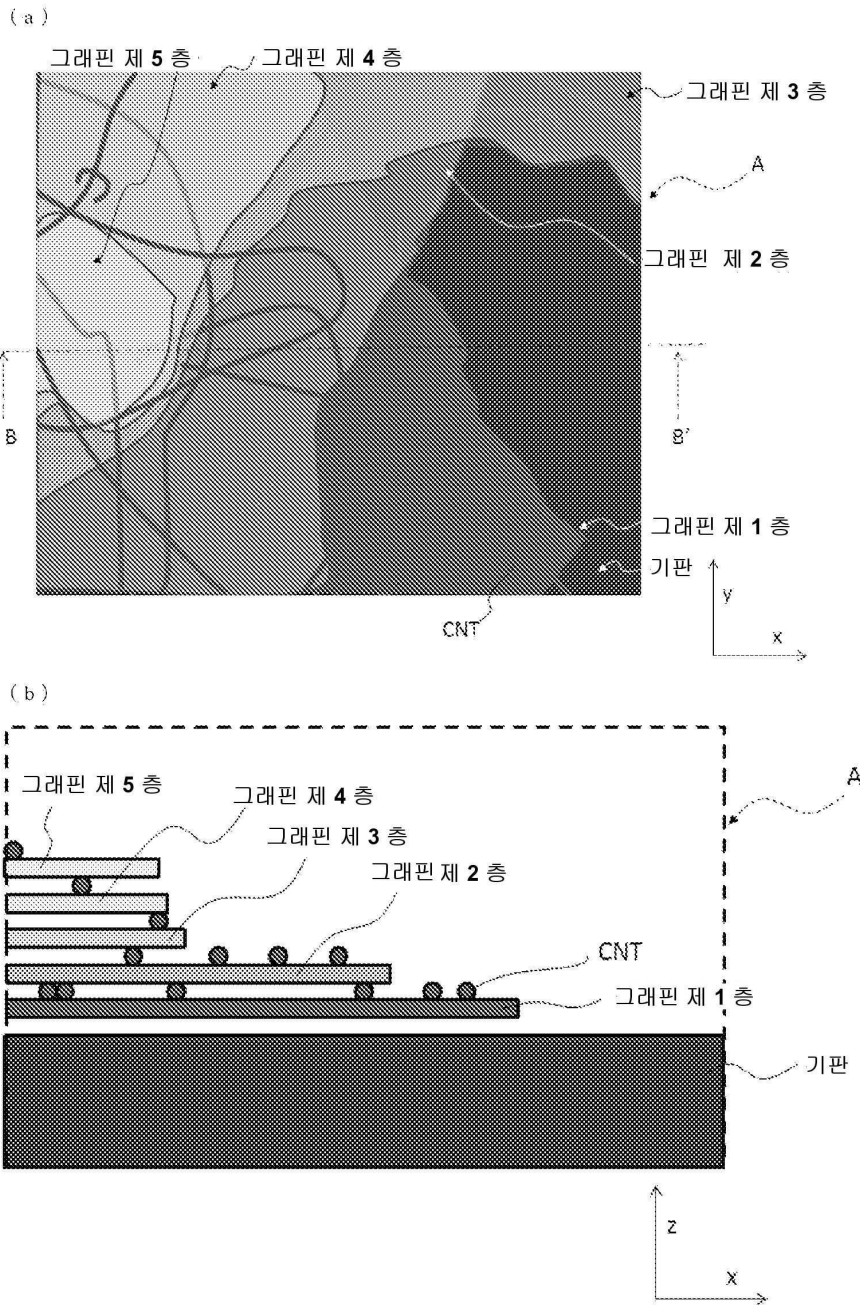
(b)



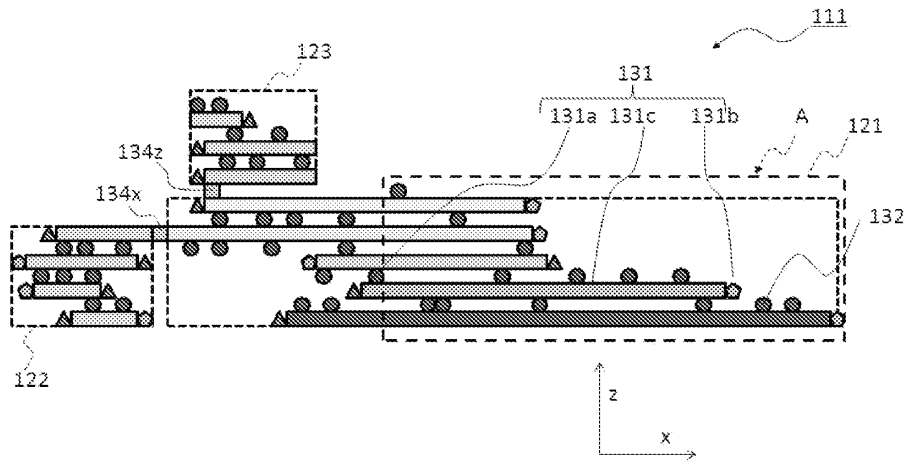
도면21



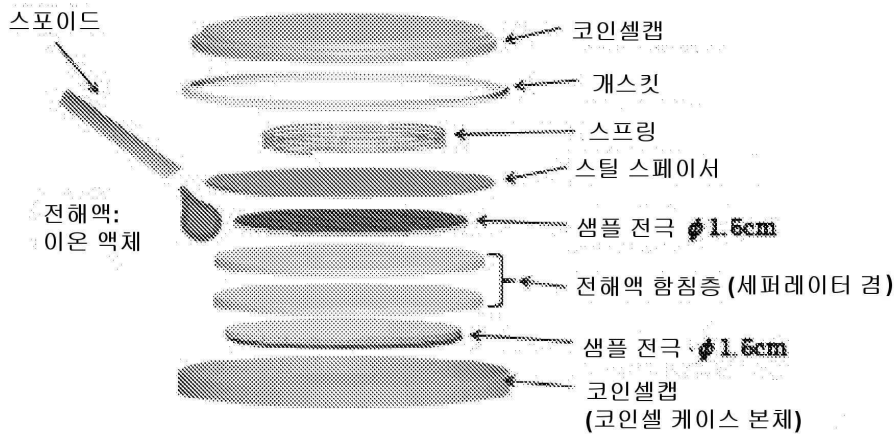
도면22



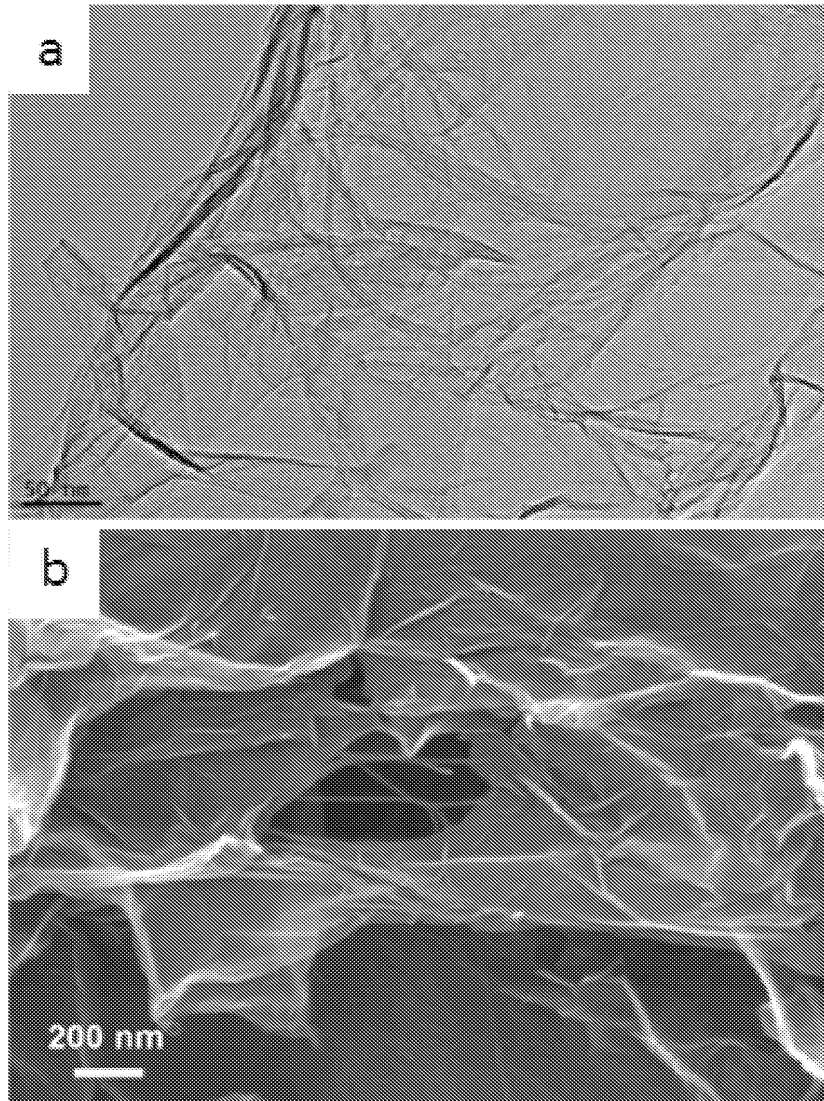
도면23



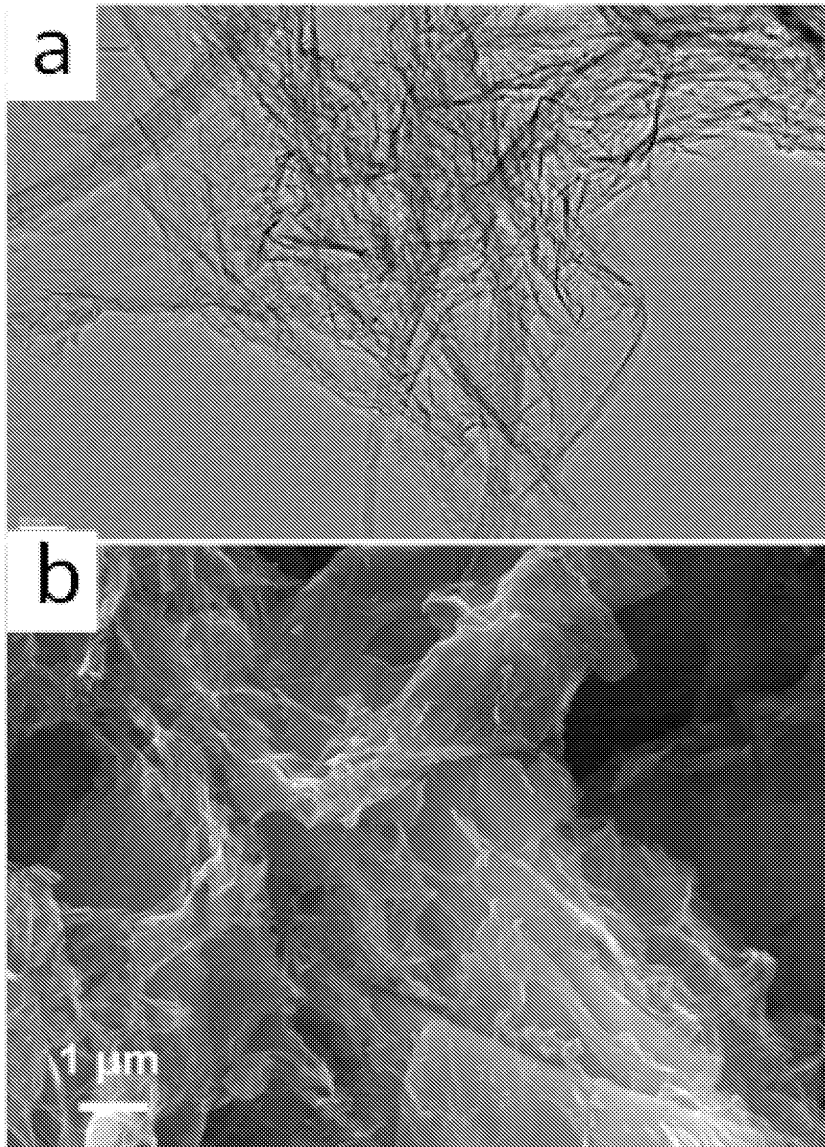
도면24



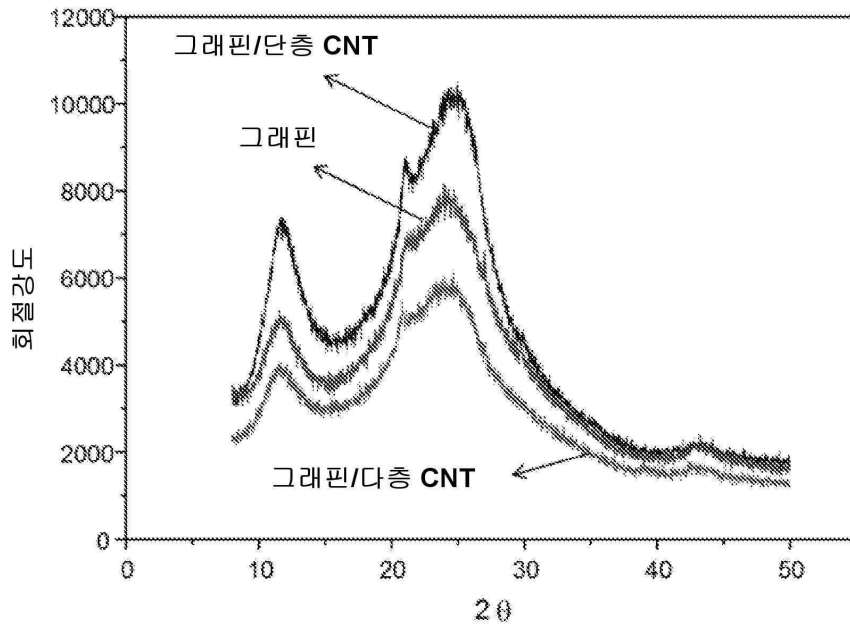
도면25



도면26



도면27



도면28

