



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일
(11) 등록번호 10-2163165
(24) 등록일자 2020년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/372 (2017.01) C01B 32/184 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/372 (2017.08)
C01B 32/184 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0098655
(22) 출원일자 2018년08월23일
심사청구일자 2018년08월23일
(65) 공개번호 10-2020-0022702
(43) 공개일자 2020년03월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150143372 A*
Industrial & Engineering Chemistry Research,
Vol.53, No.27, pp.10849-10857 (2014.06.12.)*
Journal of Power Sources, Vol.317, pp.133-142
(2016.04.06.)*
RSC Advances, Vol.4, No.90, pp.48758-48764
(2014.09.11.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
양철민
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
김창효
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 4 항

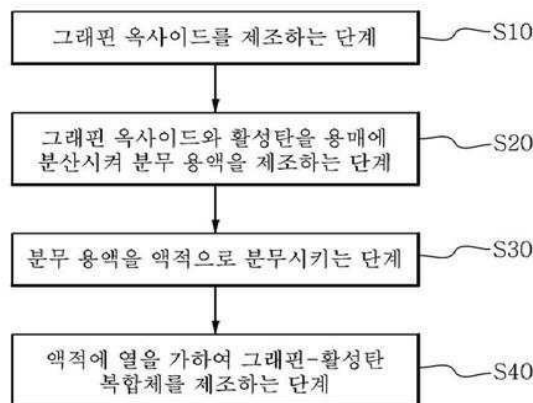
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법 및 이에 의해 생성된 그래핀-활성탄 복합체

(57) 요약

그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; 활성탄과 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시켜 분무 용액을 제조하는 단계; 분무 용액을 액적으로 분무시키는 단계; 및 액적에 열을 가하여 그래핀층으로 코팅된 활성탄을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

김소연

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

유재상

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

양범주

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이민욱

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

김민국

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711072600
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발
연구과제명	산화그래핀 기반 고분산/고농도 전도성 그래핀-고분자 중간재 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법으로서,

그래핀 옥사이드를 제조하는 단계;

활성탄과 상기 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시켜 분무 용액을 제조하는 단계;

상기 분무 용액을 액적으로 분무시키는 단계; 및

상기 액적에 열을 가하여 그래핀층으로 코팅된 활성탄을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 그래핀-활성탄 복합체는, 코어로서 활성탄을 포함하고, 셸로서 그래핀층을 포함하며, 이웃한 활성탄 사이를 그래핀이 연결하는 구조이고, 구형을 가지는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 분무 용액 내에서, 상기 활성탄과 그래핀 옥사이드는 1:1 내지 1:10의 중량비율로 포함되는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 액적 분무 단계는 100 ~ 300℃ 범위의 온도 조건하에서 49 ~ 245 kPa의 스프레이 압력 및 분산액의 공급속도 150 ~ 1700 ml/hr으로 수행되는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 액적에 열을 가하는 단계는 분당 5 ~ 20℃의 승온속도로 가온하여 800 ~ 2000℃ 범위 내에서 50분 내지 640분 동안 수행되는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 새로운 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법 및 이에 의해 생성된 그래핀-활성탄 복합체에 관한 것이다. 보다 상세하게는 표면저항이 감소된, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법 및 이에 의해 생성된 그래핀-활성탄 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 화석연료의 고갈문제로 인해 지속가능하고 환경오염이 없는 풍력, 조력, 태양력 등의 신재생에너지에 대한 관심이 증가하고 있다. 이런 신재생에너지는 발전시간과 발전하는 전력량이 일정치 않고 순간적으로 많은 양을 발전하기 때문에 이러한 에너지를 효율적으로 저장하기 위한 에너지 저장 장치에 대한 연구가 집중되고 있다. 그 중 슈퍼커패시터와 이차전지가 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로 떠오르고 있다.

[0004] 슈퍼커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 대용량의 에너지를 빠르게 저장하고 꺼내어 사용할 수 있고, 이차전지보다 출력밀도가 높고 반영구적으로 사용이 가능함과 동시에 화학반응을 이용하지 않기 때문에 안정적인 특성을 갖고 있어 소형기기인 휴대전화부터 하이브리드 자동차, 대용량 동력보조 및 저장장치로 적용이 가능하며 친환경·재생 에너지인 태양광, 풍력, 수소연료전지 등의 저장장치로도 크게 주목을 받고 있다. 이러한 슈퍼커패시터는 일반적으로 전해질 용액과 전극, 그리고 두 전극 사이에 위치하여 절연 및 단락방지를 하면서 이온의 전도만 가능하게 하는 다공성 재질의 분리막과 그 외 가스켓 및 금속 캡 등의 구성요소를 갖는다. 슈퍼커패시터 전극을 제조하기 위해서는 전하를 저장할 수 있는 다공성 탄소재료(activated carbon(AC), carbon fiber(CF), carbon nanofiber(CNF), carbon nanotube(CNT), 그래핀 등)가 활물질로서 주로 사용되며 이런 활물질과 바인더 그리고 도전재를 혼합하여 전극을 제조하게 된다. 현재 양산되는 슈퍼커패시터에 적용되고 있는 활물질의 대부분은 가격이 저렴하면서 높은 비표면적을 갖는 활성탄을 사용하고 있다. 하지만 활성탄은 비정질 탄소를 기반으로 제조되기 때문에 전기전도도 값이 낮아 전극제조 시에 도전재와 같은 물질을 반드시 사용해야 하는데 도전재의 양이 많아지면 전극 활물질의 양이 상대적으로 작아져 용량이 떨어지고 장기 신뢰성이 떨어지는 문제가 존재한다.

[0005] 리튬이차전지는 전기자동차의 동력원으로 적용하기 위해 많이 연구되고 있다. 현재 자동차용 리튬이차전지의 음극 활물질로써 대부분 흑연이 사용되고 있으며, 3.6V의 높은 방전 전압을 나타내어, 리튬이차전지의 에너지 밀도가 높고, 뛰어난 가역성으로 이차전지의 높은 수명 특성을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 흑연은 에너지 입출력 특성이 떨어지는 문제점이 있고, 특히 저온 출력 특성이 미흡한 문제가 있다. 또한, 충방전시 흑연의 부피변화가 약 10% 정도 발생하는데 이에 따라 집전체와 합제층의 결합력에 악영향을 미쳐 전지의 수명 특성이 저하되기도 한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 미세공이 발달된 난흑연화성 탄소가 제안되어 일부 사용되고 있다. 난흑연화성 탄소는 수많은 기공 내에 리튬이온이 저장되고 방출되는 구조로서 리튬이온 충방전시 부피팽창이 거의 없어 전지의 수명특성이 매우 우수하여, 입자의 전 방향에 존재하는 미세기공을 통해 리튬이온을 저장 방출할 수 있어 출력특성도 우수한 것으로 알려져 있다. 하지만 초기 효율이 낮고, 비가역적으로 소모되는 리튬의 양이 많다는 단점이 있다. 이러한 비가역이 생기는 원인은, 충전시에 전극의 표면에서 전해질이 분해 반응하여 표면 피막인 SEI(Solid electrolyte interphase)가 생성되는 것에 기인하는 경우와, 충전시에 탄소입자 내에 저장된 리튬이 방전시에 방출되지 못하는 것에 기인하는 경우가 있다. 이중 보다 문제가 되는 것은 전자의

경우로서, 표면 피막의 생성이 주요한 비가역의 원인으로 알려져 있다.

[0006] 이에 따라, 복합전극 활물질의 소재로서, 기본 활물질의 특성을 변화시키지 않으면서 전극에 사용시 우수한 전기전도도 및 전극용량을 보일 수 있는 복합전극 활물질용 소재에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-1591264

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 구현예들에서는 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명의 다른 구현예들에서는 상기 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법을 통해 제조된 그래핀-활성탄 복합체를 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 구현예들에서는 상기 그래핀-활성탄 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 및 리튬이온전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 그래핀-활성탄 복합체로서, 코어로서 활성탄을 포함하고, 쉘로서 그래핀층을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체, 이를 포함하는 슈퍼커패시터, 리튬이온전지 등의 전기 소자를 제공한다.

[0012] 본 발명의 다른 예시적인 구현예들에서는, 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; 활성탄과 상기 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시켜 분무 용액을 제조하는 단계; 상기 분무 용액을 액적으로 분무시키는 단계; 및 상기 액적에 열을 가하여 그래핀층으로 코팅된 활성탄을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 그래핀-활성탄 복합체는 액적분무공정으로 제조되어, 일반 활성탄과 비교하여 동등 내지 높은 비표면적 값을 보이면서도 우수한 전기적 성능을 보일 수 있다. 이에 따라, 각종 전극의 활물질로서 널리 사용할 수 있다.

[0014] 아울러, 상기 그래핀-활성탄 복합체는 양산화된 공정인 액적 분무 공정을 통해 제조된다. 이에 따라, 손쉽게 그래핀-활성탄 복합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2a 및 2b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체(도 2a)와 활성탄(도 2b)의 시차주사현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체의 분체 저항 그래프로서, 저항감소 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

도 4a 및 4b는 본 발명의 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체 및 활성탄의 전기적 특성을 나타내는 그래프로서, 도 4a는 전류밀도에 따른 전류용량의 특성을 나타내는 그래프이고, 도 4b는 전류 밀도에 따른 보존용량(retention) 변화를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체와 활성탄을 각각 포함하도록 제조된 리튬 이차전지의 충·방전 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6a 및 6b는 본 발명의 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체와 활성탄을 각각 포함하도록 제조된 리튬 이차전

지의 100 사이클 특성과(6a), 용량 보존율과 콜롱효율(6b)을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체를 포함하도록 제조된 리튬 이차전지의 전류밀도에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.
- [0018] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0019] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0020] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예들에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0022] 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법
- [0023] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법이 제공된다. 상기 제조 방법에 따르면, 보다 간편하고 간단한 방법으로 전기저항 값이 감소된 그래핀-활성탄 복합체를 제조할 수 있다.
- [0024] 도 1은 상기 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다. 이하 도 1을 참고하여 각 단계를 상세히 살펴본다.
- [0025] 먼저, 그래핀 옥사이드를 제조한다(S10).
- [0026] 예시적인 구현예에서, 상기 그래핀 옥사이드는 코터-테일러 플로우 반응기(Couette-Taylor flow reactor)를 통해 제조될 수 있다.
- [0027] 일 구현예에서, 상기 그래핀 옥사이드는 허머스(Hummers method) 방법 혹은 변형된 허머스 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [0028] 이후, 활성탄과 상기 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시켜 분무 용액을 제조한다(S20).
- [0029] 예시적인 구현예에서 상기 활성탄으로서 biomass기반 활성탄 및 폐놀기반 활성탄을 사용할 수 있다.
- [0030] 예시적인 구현예에서, 상기 활성탄은 10 내지 100 μ m 범위의 크기(평균 직경)를 가질 수 있다. 상기 활성탄의 크기가 10 μ m 미만인 경우 너무 많은 그래핀 옥사이드 층의 코팅으로 인해 높은 비표면적 값을 기대하기 어려우며 100 μ m 를 초과하는 경우 분산액의 제조가 어려워 분무건조법의 적용이 제한될 수 있다.
- [0031] 일 구현예에서, 상기 용매는 물 또는 유기용매(에탄올 및 아세톤 등)로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0032] 한편, 상기 용매 내에서 상기 그래핀 옥사이드와 활성탄은 1:1 내지 1:10의 중량 비율로 혼합될 수 있다. 그래핀 옥사이드와 활성탄의 혼합 비율이 1:1 미만인 경우 그래핀과 활성탄이 복합화 되지 않고 단독으로 존재하는 비율이 높아지며 그래핀 코팅층이 너무 많아져서 비표면적 특성을 저하할 수 있으며, 그래핀 옥사이드와 활성탄의 혼합 비율이 1:10을 초과하는 경우에는 그래핀이 활성탄 표면을 충분히 덮지 못하여 전기전도도 향상 효과가 미비할 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 그래핀 옥사이드의 분산성을 향상시키기 위해 분산제 등을 추가로 사용할 수도 있다.
- [0034] 이후, 분무 용액을 액적으로 분무시킨다(S30).
- [0035] 예시적인 구현예에서, 상기 액적 분무 공정은 100 ~ 300 $^{\circ}$ C 범위의 온도 조건하에서 수행될 수 있다. 상기 액적 분무 공정의 온도가 100 $^{\circ}$ C 미만인 경우 용매가 충분히 증발하지 않아 분무건조 효과가 미비할 수 있으며, 300 $^{\circ}$ C 을 초과하는 경우 너무 빠른 용매의 증발로 인해 그래핀/활성탄 복합체의 제조가 어려울 수 있다.
- [0036] 예시적인 구현예에서, 상기 액적 분무 공정은 49 ~ 245 kPa의 스프레이 압력으로 수행될 수 있으며, 분산액의 공급속도는 150 ~ 1700 ml/hr 으로 공급될 수 있다. 상기 액적 분무 공정의 스프레이 압력이 49 kPa 미만인 경

우 건조된 파우더를 형성하지 않을 수 있으며, 245 kPa를 초과하는 경우 활성탄표면에 그래핀층의 형성이 어려울 수 있다.

- [0037] 예시적인 구현예에서, 분산액의 공급속도가 150 ml/hr 미만인 경우, 구형의 복합체 형성이 어려울 수 있으며, 1700 ml/hr를 초과하는 경우 건조된 분말형상을 얻기 어려울 수 있다.
- [0038] 이후, 상기 액적에 열을 가하여 그래핀층으로 코팅된 활성탄을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체를 제조한다 (S40).
- [0039] 구체적으로, 질소 분위기 하에서 상기 액적에 열을 가하여 그래핀층으로 코팅된 활성탄을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체를 제조한다.
- [0040] 예시적인 구현예에서, 상기 가열 공정은 분당 5 ~ 20 °C의 승온속도로 가온하여 800 ~ 2000°C 범위 내에서 수행될 수 있다. 상기 가열조건의 온도가 800°C 미만인 경우 그래핀의 환원이 충분치 않을 수 있으며, 2000°C을 초과하는 경우 활성탄의 구조가 무너질 수 있다.
- [0041] 예시적인 구현예에서, 상기 가열 공정은 50분 내지 640분 동안 수행될 수 있다. 상기 가열 공정의 수행시간이 50분 미만인 경우 그래핀의 환원이 충분치 않을 수 있으며, 640 분을 초과하는 경우 활성탄의 구조가 무너질 수 있다.
- [0042] 한편, 상기 가열공정은 질소분위기하에서 수행될 수 있으며, 이에 따라, 활성탄 코어를 둘러싼 그래핀 옥사이드층이 환원될 수 있다.
- [0043] 이와 달리, 상기 가열공정시 하이드라진과 같은 환원제를 이용하여 그래핀 옥사이드층을 환원시킬 수도 있다.
- [0044] 이에 따라, 코어로서 활성탄을 포함하고, 셸로서 그래핀층을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체를 제조할 수 있다.
- [0046] 그래핀-활성탄 복합체
- [0047] 본 발명의 또 다른 구현예에서는 그래핀-활성탄 복합체로서 코어로서 활성탄을 포함하고 셸로서 그래핀층을 포함하는 그래핀-활성탄 복합체가 제공된다. 즉, 본 발명의 그래핀-활성탄 복합체에서는 활성탄을 그래핀층이 감싸고 있으며, 이웃한 활성탄 분자사이를 그래핀이 연결하는 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 그래핀-활성탄 복합체가 활성탄의 우수한 비표면적 특성을 보이면서도 활성탄 대비 향상된 전기적 특성을 보일 수 있다.
- [0048] 예시적인 구현예에서, 상기 그래핀-활성탄 복합체 내에서, 상기 활성탄과 그래핀층의 중량비율은 2:1 내지 5:1 일 수 있다. 환원된 그래핀과 활성탄의 혼합 비율이 2:1 미만인 경우 그래핀-활성탄 복합체의 전기전도도 향상 효과가 미비할 수 있으며, 환원된 그래핀과 활성탄의 혼합 비율이 5:1 을 초과하는 경우 비표면적의 감소를 초래하여 전극 활물질로서 이용하기 어려울 수 있다.
- [0049] 예시적인 구현예에서, 상기 활성탄은 biomass 기반 활성탄 또는 폐놀기반 활성탄이 사용될 수 있으며 10 내지 100 μ m 범위의 크기를 가질 수 있다. 상기 활성탄의 크기가 10 μ m 미만인 경우 그래핀 옥사이드의 코팅효과를 기대하기 어려우며, 100 μ m 를 초과하는 경우 분산액의 제조가 어려워 분무건조 공정의 적용에 제한될 수 있다.
- [0050] 예시적인 구현예에서, 상기 그래핀층은 1 nm 내지 200 nm 범위의 두께를 갖도록 코팅될 수 있다. 그래핀층이 1 nm 범위 두께 미만으로 코팅되는 경우 전기전도도 향상 효과가 미비할 수 있으며 20nm를 초과하는 경우 활성탄의 특성이 저하될 수 있다. 그러나 본 발명이 구현예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 한편, 상기 그래핀-활성탄 복합체의 비표면적은 1000 내지 2500 (m²/g) 범위 내에 있고, 상기 그래핀-활성탄 복합체는 복수 개의 기공을 포함하며 상기 기공의 평균 직경은 1.00 내지 2.00 nm 범위 내에 있을 수 있다. 이와 같이 상기 그래핀-활성탄 복합체는 기존 활성탄과 비교하여 동등 내지 증가된 비표면적값을 보일 수 있어 각종 전극의 활물질로서 사용시 우수한 특성을 보일 수 있다. 그러나 본 발명이 구현예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 아울러, 상기 그래핀-활성탄 복합체는 기존 활성탄 (0.67 S/cm, 1.29 MPa)과 비교하여 현저히 향상된 값인 1.55 내지 10 S/cm범위의 전기전도도를 보일 수 있다. 그러나 본 발명이 구현예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 이와 같이 우수한 전기전도도를 보이는 바, 슈퍼커패시터, 리튬 이온전지 등의 전자 소자에서 널리 사용될 수 있다.
- [0055] [실시예]
- [0056] 앞에서 설명된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의

보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

[0058] 실시예 1: 그래핀-활성탄 복합체 제조(그래핀 옥사이드: 활성탄의 혼합비율 1:1)

[0059] Couette-Taylor flow reactor를 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하고, 활성탄(YP17D)과 함께 물에 분산시켜 분무 용액을 제조하였다. 이때, 그래핀 옥사이드와 활성탄의 혼합 비율은 1:1 ~ 1:10의 비율로 분무건조를 진행하였다. 한편, 분무 용액 제조시 분산을 위해서는 마그네틱 교반과 초음파처리를 하였다.

[0060] 이후, 100 ~ 300 °C 사이의 열풍 조건하에서 액적 분무건조공정을 수행하여 그래핀 옥사이드로 코팅된 활성탄을 포함하는 액적을 제조하였다.

[0061] 이후, 질소분위기에서 분당 5 °C의 승온속도로 800 ~ 2000°C 까지 가온하여 그래핀이 셸로서 코팅된 활성탄 코어를 포함하는 그래핀-활성체 복합체를 제조하였다.

[0063] 비교예 1

[0064] 비교예로서 일반 활성탄(YP17D)을 사용하였다.

[0066] 실험예 1: 그래핀-활성탄 복합체의 구조 및 특성 분석

[0068] 도 2a 및 2b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 그래핀-활성탄 복합체(도 2a) 와 활성탄 (도 2b)의 시차주사현미경(SEM) 사진이다. 도 2a를 살펴보면 그래핀-활성탄의 경우, 활성탄 코어를 그래핀층이 잘 감싸고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이는 도 2b와 대조되는 결과임을 확인할 수 있었다.

[0070] 한편, 질소 흡탈착실험을 통해 그래핀-활성탄 복합체의 비표면적을 분석하였으며, 총 기공 부피 및 평균 기공 크기를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	BET 비표면적 (m ² /g)	총 기공 부피 (cm ³ /g)	평균 기공 직경 (nm)
그래핀-활성탄 복합체	1,539	0.74	1.94
활성탄	1,519	0.71	1.87

[0072] 상기 표 1을 살펴보면, 그래핀-활성탄 복합체는 복합화된 후에도 표면적이 활성탄과 유사한 것을 확인할 수 있었으며, 조금 더 높은 BET 비표면적 수치를 보임을 확인할 수 있었다.

[0074] 한편, 그래핀-활성탄 복합체(실시예1)과 활성탄(비교예 1)의 저항감소 특성을 확인하기 위해 분체저항을 측정하여 도 3에 그 결과를 나타내었다. 구체적으로, 0.5g 의 시료를 기준으로 1 ~ 52 Mpa 의 압력으로 분체저항을 측정하였다. 그 결과, 활성탄은 3.54 ~ 0.201 Ωcm 의 저항을 나타낸 반면 제조된 그래핀-활성탄 복합체는 0.645 ~ 0.08 Ωcm 로 저항을 나타내었고 82 ~ 60 % 의 감소된 저항을 특성을 보임을 확인할 수 있었다.

[0075] 이는, 활성탄 코어의 표면 상에 전기전도성이 우수한 그래핀이 존재하여 저항이 감소할 뿐만 아니라, 이웃한 활성탄의 사이를 그래핀이 연결하여 저항이 감소되기 때문인 것으로 판단된다.

[0077] 실험예 3 : 슈퍼커패시터 거동분석

[0078] 실시예 1에 따른 그래핀-활성탄 복합체와 비교예 1에 따른 활성탄을 각각 활물질로서 선택한 후, 전기화학적 특성평가를 위해 상기 활물질과 바인더를 90:10의 비율로 전극물질을 제조하였다. 제조된 전극은 1.5cm 직경으로 2개의 전극을 준비하여 2032 코인셀 타입으로 조립하여 평가하였다. 이때 전해액은 1.5 M PC에서의 TEABF₄ 를 사용하였고, 2.5V 전압을 기준으로 충방전 전류밀도는 1 ~ 30 mAcm⁻² 를 적용하여 평가한 후 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다.

[0079] 도 4a 및 도 4b를 살펴보면, 실시예 1에 따른 그래핀-활성탄 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터는 1 mAcm⁻² 에서 111 Fg⁻¹, 30 mAcm⁻² 에서는 46 Fg⁻¹ 의 중량커패시턴스를 보였고 이는 비교예 1 에 따른 활성탄을 포함하는 슈퍼

커패시터 ($1 \text{ mAcM}^{-2} : 99 \text{ Fg}^{-1} / 30 \text{ mAcM}^{-2} : 20 \text{ Fg}^{-1}$) 에 비해 112 ~ 230 % 증가된 값을 확인할 수 있었다.

[0081] **실험예 4: 리튬이차전지 음극 거동분석**

[0082] 실시예 1에 따른 그래핀-활성탄 복합체와 비교예 1에 따른 활성탄을 각각 음극 활물질로서 선택한 후, 도전제로는 Super-P, 바인더로는 polyacrylic acid를 사용하였다. 전극의 조성은 음극 활물질 80 wt%, 도전제 10 wt%, 바인더 10wt%의 비율로 넣어 혼합하였다. 상기 제조된 음극 및 LiPF_6 1:1 vol %의 ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) 액체전해질로 구성되는 코인셀을 제조하여 상기 코인셀에 대해 충방전기를 이용하여 충방전 실험을 실시하여 제조된 리튬이차전지의 음극으로써 충방전용량, 사이클 특성 및 율속 특성을 조사하였다.

[0083] 충방전은 35 mA/g (0.1C) 의 전류로 0.005 ~ 2.0 V의 전압범위에서 수행하였다.

[0084] 이후 상기 리튬이차전지의 충방전 결과, 사이클 특성, 용량보존율, 쿨롱효율 및 율속 특성을 각각 도 5, 6a, 6b 및 7에 나타내었다. 도 5에서 보듯이, 그래핀-활성탄 복합체를 이용하여 제조된 리튬 이차전지와 활성탄을 이용하여 제조된 리튬 이차전지는 각각 434 mAh/g, 422 mAh/g의 음극 초기용량을 나타내고 있으며, 충방전 후 쿨롱효율을 비교하여보면, 활성탄을 이용한 경우에는 31.8%, 그래핀-활성탄 복합체를 이용한 경우에는 39.5%를 보여주고 있다.

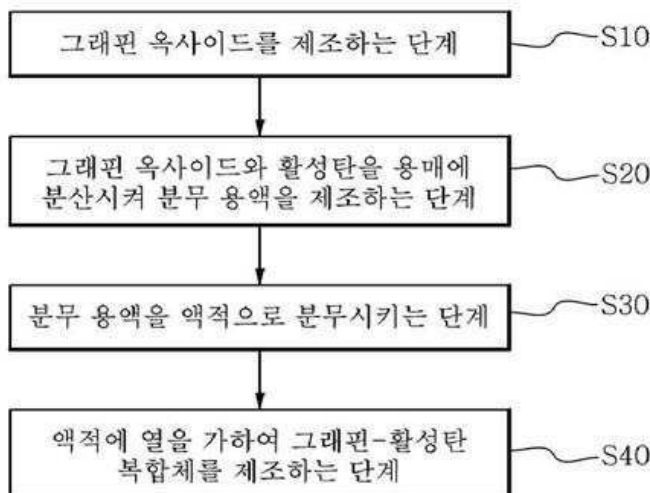
[0085] 한편, 도 6은 리튬 이차전지의 수명특성과 용량보존율 및 쿨롱 효율을 나타내는데, 도 6a 및 6b를 살펴보면, 100회 충방전 결과에서도 그래핀-활성탄 복합체를 이용한 경우가 활성탄을 이용한 경우보다 더 높은 용량을 유지하고 있고, 더 우수한 사이클 특성, 용량보존율 및 쿨롱효율을 보임을 확인할 수 있었다.

[0087] 한편, 도 7은 실시예 1에 따른 그래핀-활성탄 복합체와 비교예 1에 따른 활성탄을 이용하여 제조된 리튬이온전지 전극의 전류밀도에 따른 방전 특성을 비교하기 위하여, 충방전 사이클을 이용하여 방전 전류 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C (1C=350 mA/g 기준) 의 전류밀도 조건에서 각각 5사이클 충방전 실험을 수행한후, 용량 보존율을 확인하기 위해 다시 0.2 C를 측정된 실험 결과값을 나타낸다.

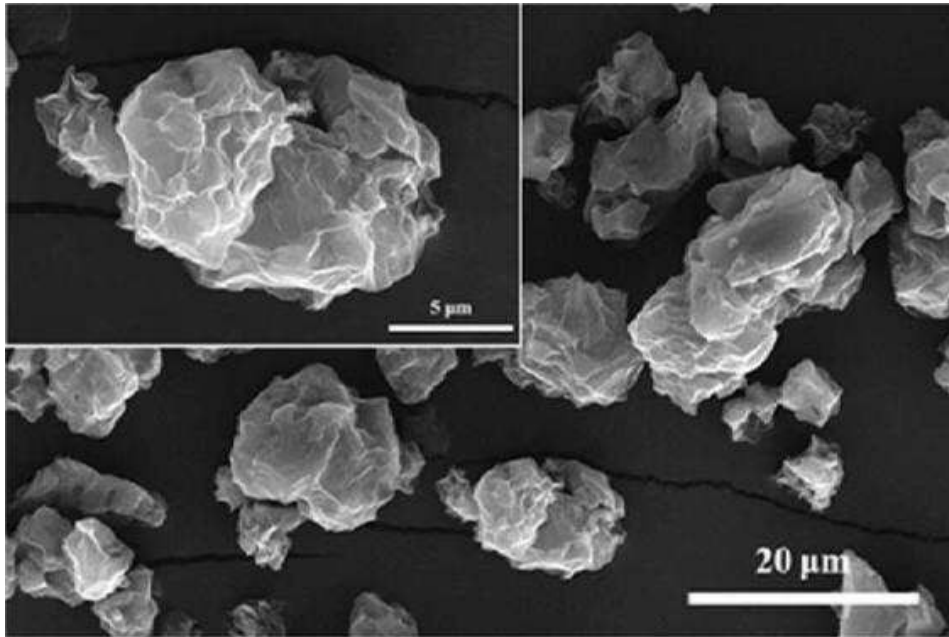
[0088] 도 7을 살펴보면, 실시예 1에 따른 그래핀-활성탄 복합체를 이용하여 리튬 이온전지 음극을 제조한 경우 다양한 방전 전류에서도 용량 특성 및 용량 유지율이 비교예 1에 따른 활성탄을 이용하여 리튬 이온전지 음극을 제조한 경우 와 대비하여 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다. 이는 그래핀층이 활성탄 코어를 둘러싸으로써 리튬이온전지 전극 표면의 비저항을 감소시켜 전지의 충전 및 방전 시 효과적인 전기화학반응을 유도하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 그래핀-활성탄 복합체가 포함된 전극에서 그래핀은 리튬 확산경로를 단축하고 전기전도도를 유지시켜 때문에 전기화학적 특성이 향상된 것으로 판단된다.

도면

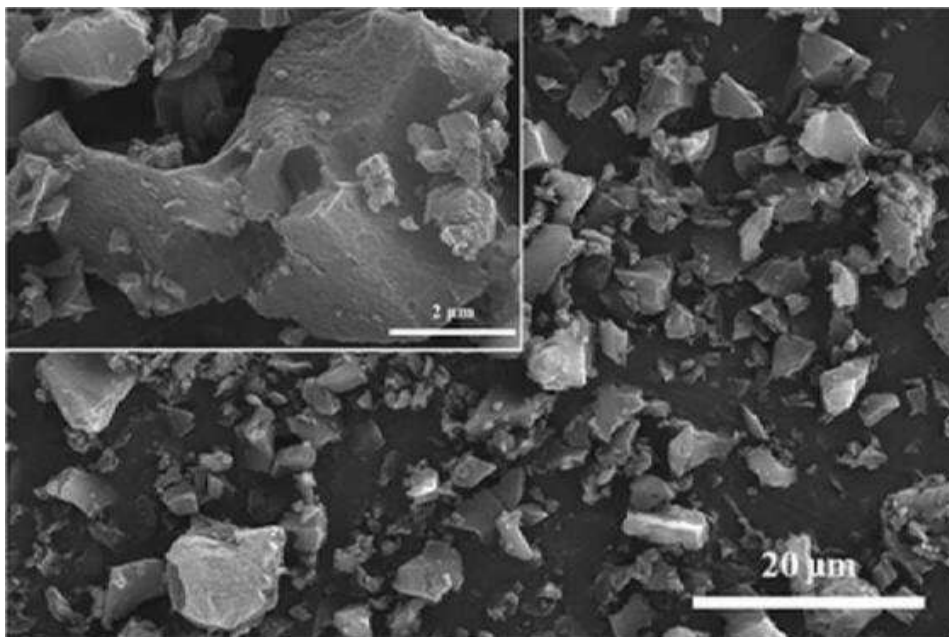
도면1



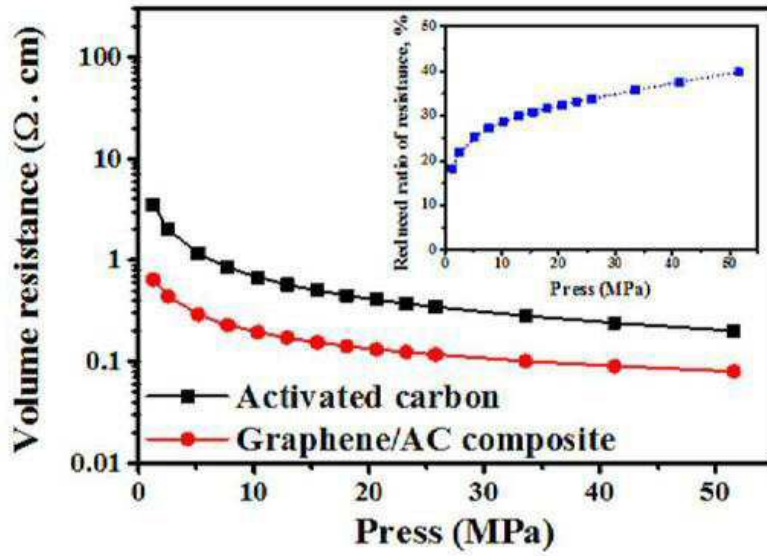
도면2a



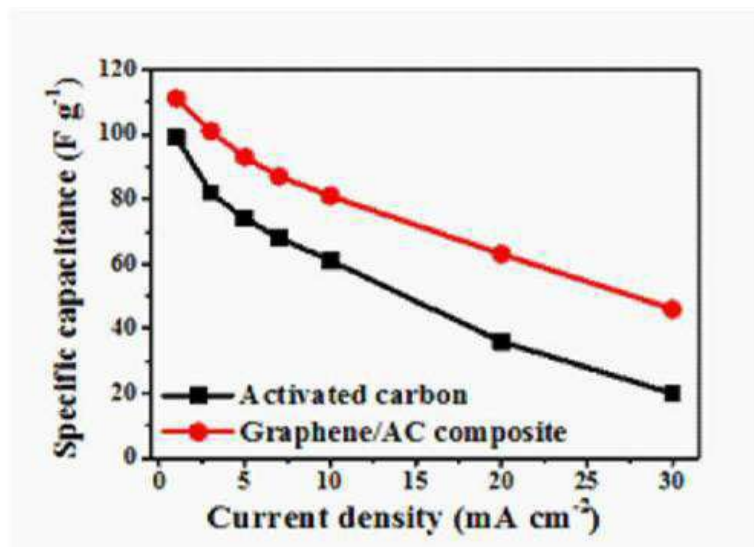
도면2b



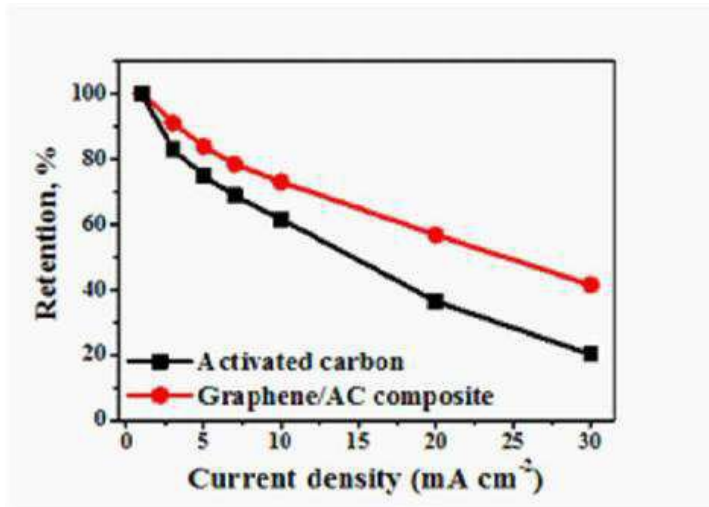
도면3



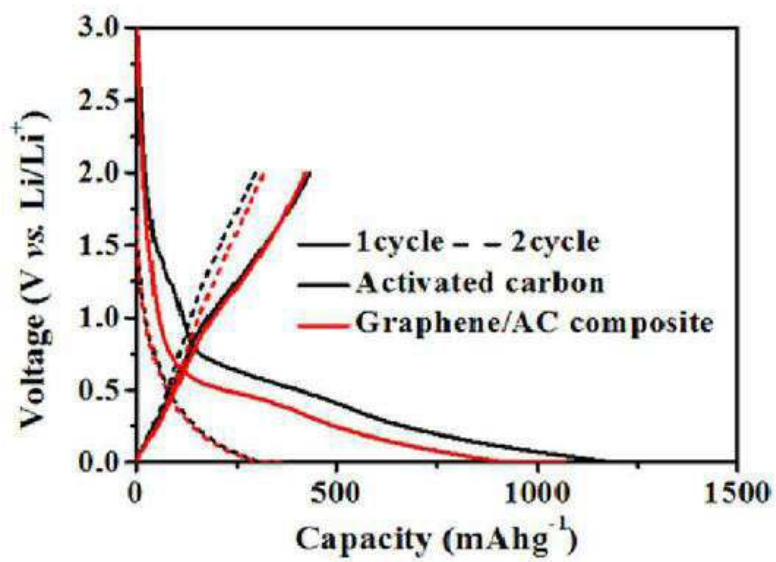
도면4a



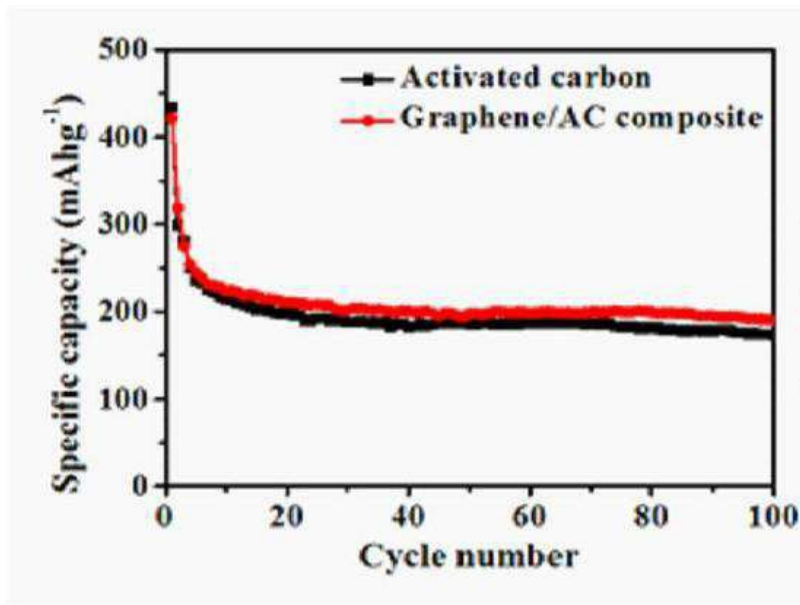
도면4b



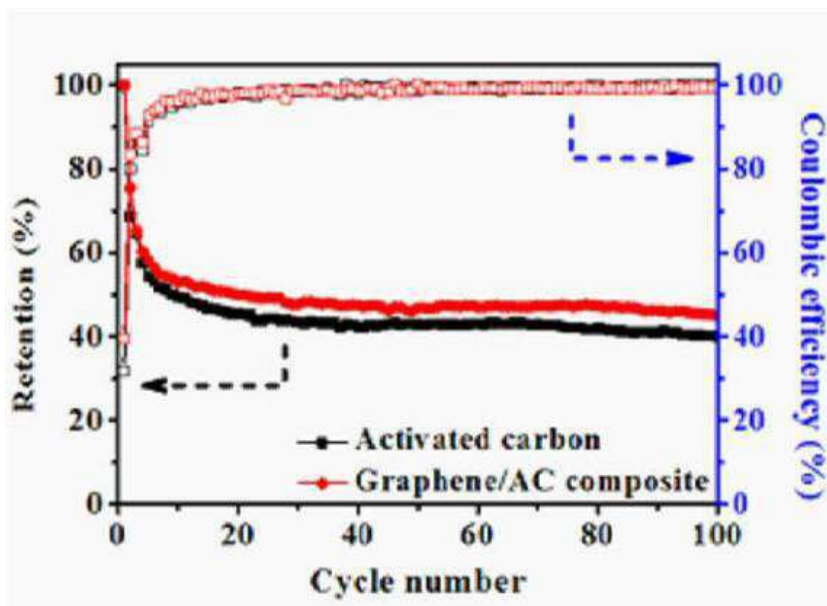
도면5



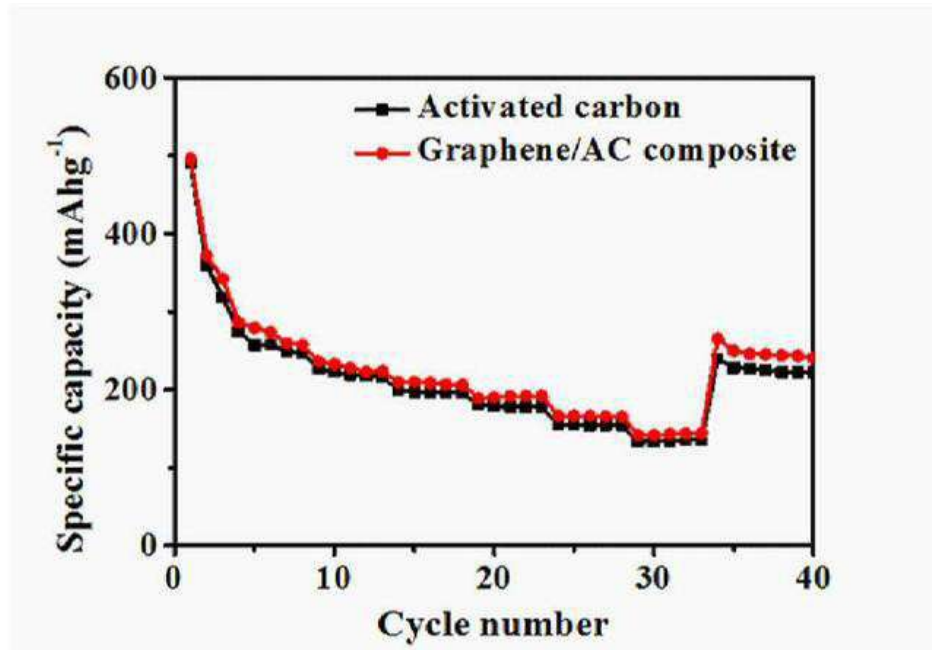
도면6a



도면6b



도면7



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제6항에 있어서,

상기 액적에 열을 가하는 공정은 분당 5 ~ 20℃의 승온속도로 가온하여 800 ~ 2000℃ 범위 내에서 50분 내지 640분 동안 수행되는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.

【변경후】

제6항에 있어서,

상기 액적에 열을 가하는 단계는 분당 5 ~ 20℃의 승온속도로 가온하여 800 ~ 2000℃ 범위 내에서 50분 내지 640분 동안 수행되는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제6항에 있어서,

상기 액적 분무 공정은 100 ~ 300℃ 범위의 온도 조건하에서 49 ~ 245 kPa의 스프레이 압력 및 분산액의 공급속도 150 ~ 1700 ml/hr으로 수행되는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.

【변경후】

제6항에 있어서,

상기 액적 분무 단계는 100 ~ 300℃ 범위의 온도 조건하에서 49 ~ 245 kPa의 스프레이 압력 및 분산액의 공급속

도 150 ~ 1700 ml/hr으로 수행되는, 그래핀-활성탄 복합체의 제조 방법.