



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0135354
(43) 공개일자 2017년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/08 (2015.01) H01J 37/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/192 (2017.08)
B01J 19/0066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0067137
(22) 출원일자 2016년05월31일
심사청구일자 2016년05월31일

(71) 출원인
한국기초과학지원연구원
대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)
(72) 발명자
박현재
대전광역시 유성구 과학로 113
김강일
대전광역시 유성구 과학로 113
홍용철
대전광역시 유성구 과학로 113
(74) 대리인
남건필, 차상윤

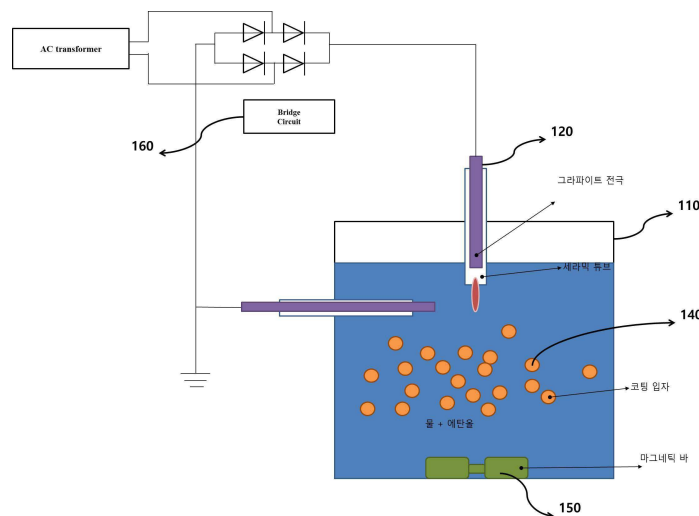
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 수중 플라즈마 방전을 이용한 그래핀 플레이크의 제조 및 입자 표면의 그래핀 코팅 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 용액 및 이에 분산된 입자를 포함하는 챔버; 상기 용액 내에 플라즈마를 방전시키는 방전전극; 및 상기 방전 전극에 전원을 인가하는 전원공급부를 포함하고, 상기 방전 전극은 상기 전원 공급부의 출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁; 및 상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브를 포함하는, 수중 플라즈마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 19/088 (2013.01)

H01J 37/32009 (2013.01)

H01J 37/32532 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

용액 및 이에 분산된 입자를 포함하는 챔버;

상기 용액 내에 플라즈마를 방전시키도록 흑연 팁과 유전체로 구성되는 방전전극; 및

상기 방전 전극에 전원을 인가하는 전원공급부를 포함하고,

상기 방전 전극의 박리를 통해 추출된 그래핀 플레이크와 상기 방전으로 인해 극성을 가지게 되는 입자와의 반응을 이용하여 상기 용액 내 분산된 입자의 표면에 그래핀을 코팅하는 것으로 특징으로 하는,

수중 플라즈마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 방전 전극은 상기 전원 공급부의 출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁; 및

상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브를 포함하는,

수중 플라즈마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 입자를 분산시키기 위한 교반수단을 더 포함함을 특징으로 하는,

수중 플라즈마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유전체 튜브의 재질은 알루미늄 또는 석영(Quartz) 중 하나 이상의 재질로 구성되는,

수중 플라즈마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 입자는 무기물 입자, 이차전지 양극재 입자 또는 이차전지 음극재 입자임을 특징으로 하는,

수중 플라즈마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 장치.

청구항 6

용액을 포함하는 챔버;

상기 용액 내에 플라즈마를 방전시키도록 흑연 팁과 유전체로 구성되는 방전 전극; 및
상기 방전 전극에 전원을 인가하는 전원공급부를 포함하고,
상기 방전을 통한 흑연 팁의 박리를 통해 추출된 그래핀 플레이크를 생성하는 것을 특징으로 하는,
그래핀 플레이크 제조 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 방전 전극은 상기 전원 공급부의 출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁; 및
상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브를 포함하는,
그래핀 플레이크 제조 장치.

청구항 8

챔버 내에 용액 및 이에 분산된 입자를 준비하고,
출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁 및 상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브로 이뤄진 하나 이상의 방전전극을 상기 용액 내에서 위치시키고, 상기 출력단을 통해 전압을 인가함을 포함하는,
수중 플라즈마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 방법.

청구항 9

챔버 내에 용액을 준비하고,
출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁 및 상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브로 이뤄진 하나 이상의 방전전극을 상기 용액 내에서 위치시키고, 상기 출력단을 통해 전압을 인가함을 포함하는,
수중 플라즈마 방전을 이용한 그래핀 플레이크를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명발은 수중 방전을 이용하여 입자의 표면에 그래핀을 코팅하거나 용액 내에 그래핀 플레이크를 제조하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지 양극재 또는 음극재의 활물질들은 전기전도도 및 이온전도도의 향상 및 충방전시의 입체 안정성등의 향상을 위해 탄소 등의 도핑 또는 코팅을 시도하였다.

[0003] 종래의 탄소 코팅 방법은, CVD 등을 이용한 증착 방법을 사용하였지만, 이는 2차원의 표면만을 처리할 수 있고 3차원적인 입자 전체를 코팅하는데 어려움이 있었으며, 고가의 비용의 문제점이 있었다.

[0004] 본 발명을 이용한 그래핀 코팅 방식은 2차원뿐만 아니라 3차원의 입체적 코팅이 가능하며, 입자의 극성을 이용하여 복잡한 표면의 그래핀 코팅이 가능하고, 저렴하게 대용량의 입자를 고르게 코팅할 수 있는 방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 고순도 그래파이트 전극의 전기적, 물리적 박리를 통해 추출된 그래핀 플레이크와 수중 방전으로 인해 극성을 가지게 되는 입자와의 반응을 이용하여 입자의 표면에 그래핀을 코팅하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0006] 한편, 상술된 목적은 본 발명의 일 실시예에 따른 예시적인 것으로서 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 기타 실시예의 태양에 따라 변경될 수 있음은 자명하다고 할 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 일 측면으로서, 본 발명은, 용액 및 이에 분산된 입자를 포함하는 챔버; 상기 용액 내에 플라스마를 방전시키는 방전전극; 및 상기 방전 전극에 전원을 인가하는 전원공급부를 포함하고, 상기 방전 전극은 상기 전원 공급부의 출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁; 및 상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브를 포함하는, 수중 플라스마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 장치를 제공한다.
- [0008] 상기 입자를 분산시키기 위한 교반수단을 더 포함함을 특징으로 한다.
- [0009] 상기 유전체 튜브의 재질은 알루미늄 또는 석영(Quartz) 중 하나 이상의 재질로 구성될 수 있다.
- [0010] 상기 입자는 무기물 입자, 이차전지 양극재 입자 또는 이차전지 음극재 입자일 수 있다.
- [0011] 다른 측면으로서, 본 발명은 용액을 포함하는 챔버; 상기 용액 내에 플라스마를 방전시키는 방전전극; 및 상기 방전 전극에 전원을 인가하는 전원공급부를 포함하고, 상기 방전 전극은 상기 전원 공급부의 출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁; 및 상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출된 원통형 유전체 튜브를 포함하는, 그래핀 플레이크 제조 장치를 제공한다.
- [0012] 또 다른 측면으로서, 본 발명은 챔버 내에 용액 및 이에 분산된 입자를 준비하고, 출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁 및 상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브로 이뤄진 하나 이상의 방전전극을 상기 용액 내에서 위치시키고, 상기 출력단을 통해 전압을 인가함을 포함하는, 수중 플라스마 방전을 이용한 입자 표면의 그래핀 코팅 방법을 제공한다.
- [0013] 또 다른 측면으로서, 본 발명은 챔버 내에 용액을 준비하고, 출력단에 전기적으로 연결되는 흑연 팁 및 상기 흑연 팁을 둘러싸며, 상기 흑연 팁의 끝 단보다 일정 길이만큼 돌출되는 원통형 유전체 튜브로 이뤄진 하나 이상의 방전전극을 상기 용액 내에서 위치시키고, 상기 출력단을 통해 전압을 인가함을 포함하는, 수중 플라스마 방전을 이용한 그래핀 플레이크를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명은 종래의 플라스마 또는 CVD를 이용한 그래핀 코팅 방식은 2차원의 표면을 처리하는 방식으로 3차원적인 입자 전체를 코팅하는데 어려움을 극복하고, 2차원뿐만 아니라 3차원의 입체적 코팅이 가능하며, 입자의 극성을 이용하여 복잡한 표면의 그래핀 코팅이 가능하다.
- [0015] 한편, 상술된 효과는 본 발명의 일 실시예에 따른 예시적인 것으로서 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 기타 실시예의 태양에 따라 추가로 기대될 수 있음은 자명하다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 그래핀 코팅 장치를 예시하는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 통해 방전 전극에 인가한 전압 및 전류 파형이다.
- 도 3은 모세관 전극의 흑연으로부터 전기적 또는 물리적 박리된 그래핀 플레이크의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명을 통해 용액 내에 분산된 그래핀 플레이크의 Raman 측정 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 따른 모세관 방전 전극(500)을 나타낸 도면이다.

도 6은 방전 전 TiO_2 입자의 TEM 사진과 EDS 결과이다.

도 7은 방전 후의 TiO_2 입자의 TEM 사진과 EDS 결과이다.

도 8은 본 발명을 통해 입자 표면에 코팅된 그래핀 플레이크의 Raman 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 수중 방전을 이용하여 입자의 표면에 그래핀을 코팅하거나 용액 내에 그래핀 플레이크를 제조하는 방법 및 이의 장치에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.
- [0018] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0019] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 그래핀 코팅 장치를 예시하는 도면이다. 본원의 코팅 장치는 챔버(110), 이 챔버 내의 물 및 에탄올 용액, 상기 용액에 분산된 입자들(140), 상기 입자들을 용액 내에서 분산시키기 위한 마그네틱 바(150), 및 상기 용액 내에서 수중 플라즈마 방전을 일으키는 수중 방전 전극(102) 및 상기 수중 방전 전극에 고전압을 인가하는 전압인가부(160)를 포함한다.
- [0022] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 모세관 방전 전극(500)을 나타낸 도면이다. 모세관 방전 전극(500)은 탄소 팁(502) 및 유전체 튜브(504)를 포함한다. 유전체 튜브(504)는 탄소 팁(502)을 둘러싸는 형태로 구성되며, 탄소 팁(502)의 끝 단 보다 일정 길이(d)만큼 돌출된다. 즉, 모세관 방전 전극(500)에서 탄소 팁(502)의 끝 부분은 유전체 튜브(504)의 내부에 d만큼 들어간 상태로 형성된다. 도면에서는 상기 d가 2mm인 실시예가 도시되었으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 d는 유전체 튜브(504) 내부에 형성되는 미세 거품 및 상기 미세 거품에서 발생하는 방전 효과를 고려하여 적절하게 정해질 수 있다. 이와 같은 유전체 튜브(504)는 예를 들어 알루미늄 등으로 구성될 수 있다.
- [0023] 상기와 같은 구성을 가지는 모세관 방전 전극(500)에서의 플라즈마 방전이 일어나는 과정은 다음과 같다. 탄소 팁(502)으로 공급되는 전압(|Vp|)이 증가함에 따라, 유전체 튜브(504)의 내부 공간에는 미세거품(micro-sized vapor phase bubble)이 발생한다. 전기분해에 의한 음극(cathode)에서 수소가스가 발생하고 한층 전압을 증가시키면 주울 발열에 의해 액체(물)가 증발하면서 물 버블이 형성되고 더 한층 전압을 증가시키면 버블의 크기가 증가하다 버블의 절연과 전압에 이르면 방전으로 발전하여 수중 방전 플라즈마가 발생된다. |Vp|가 증가할수록 주울 발열(Joule heating)에 의하여 미세 거품의 크기가 증가하며 결국 유전체 튜브(504)의 내부 지름과 같아지게 된다. |Vp|가 계속 증가함에 따라, 유전체 튜브(504) 내부에 속박된 전류(restricted current)에 의하여 유전체 튜브(504) 내부의 표면 방전(surface discharge)에 의한 주울 발열의 세기가 점차 강해지면서 미세 거품

을 유전체 튜브(504)의 입구 쪽으로 밀어내게 되며, 미세 거품은 원형에서 타원형으로 그 형태가 변화하게 된다. 또한 미세 거품의 형태가 타원형이 되면 도시된 바와 같이 미세 거품과 유전체 튜브(504) 간의 접촉 면적이 넓어지게 되며, 이에 따라 미세 거품이 받는 주열 발열의 세기 또한 점점 강해진다. 이후 $|V_p|$ 가 계속 증가하면 마침내 미세 거품은 터져서 여러 개의 거품으로 부서지게 된다. 유전체 튜브(504)의 내부에서 미세 거품이 완전히 형성되면, 미세 거품의 양 쪽으로 형성된 두 개의 물기둥이 전극 역할을 하여 미세 거품의 내부에 방전(electrical discharge)가 발생하며, 만약 $|V_p|$ 가 충분히 증가하게 되면 유전체 튜브(504)의 외부로 플라즈마 방전이 일어나게 된다.

[0024] 본 발명의 전극의 팁은 그래파이트로 구성될 수 있고, 고순도 그래파이트 전극의 전기적, 물리적 박리 통해 추출된 그래핀 플레이크와 수증 방전으로 인해 극성을 가지게 되는 입자와의 반응을 이용하여 입자의 표면에 그래핀을 코팅하는 것이다.

[0025] 도 1에서 전원인가부(160)는 브릿지 회로를 예시하고 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 도 1의 장치에서 전원인가부(160)는 단상 220V를 변압기를 이용하여 승압한 후 브릿지 회로를 이용하여 반파 정류된 전원을 전극에 인가하도록 구성된다.

실시예 1

[0026] 본 발명의 도 1과 같은 장치를 이용해서, 물과 에탄올의 용액에 TiO_2 입자를 분산 시킨 후, 흑연 전극과 테프론 유전체로 이뤄진 모세관 전극에 최대 전압, 전류값이 각각 $-5 \sim -6$ kV / -5 내지 -6 A, $5 \sim 6$ kV / $7 \sim 8$ A이고 방전 폭이 약 0.01msec이 되도록 인가하였다. 이때의 전압, 전류 파형은 도 2에 도시된 바와 같았다.

[0027] 방전 후, 용액을 필터를 이용하여 용매에서 그래핀 플레이크를 필터링하였고 FE-SEM 측정하였다. 도 3은 모세관 전극의 흑연으로부터 전기적 또는 물리적 박리된 그래핀 플레이크의 FE-SEM 이미지이다. 사진에서 확인되는 바와 같이, 수십 nm 두께를 가지는 그래핀 플레이크를 확인할 수 있었다. 그리고, 추출된 그래핀 플레이크의 Raman 측정 결과를 도 4에 예시하였다. 3회 측정하였으며 그래핀의 특성인 2D peak가 측정됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명의 모세관 방전을 통해 흑연으로부터 그래핀 플레이크를 생성할 수 있음이 확인된다.

[0028] 그리고, 방전 후, TiO_2 입자를 회수하여 TEM을 이용하여 측정하였다. 도 6은 방전 전 TiO_2 입자의 TEM 사진과 EDS 결과이다. 도 7은 방전 후의 TiO_2 입자의 TEM 사진과 EDS 결과이다.

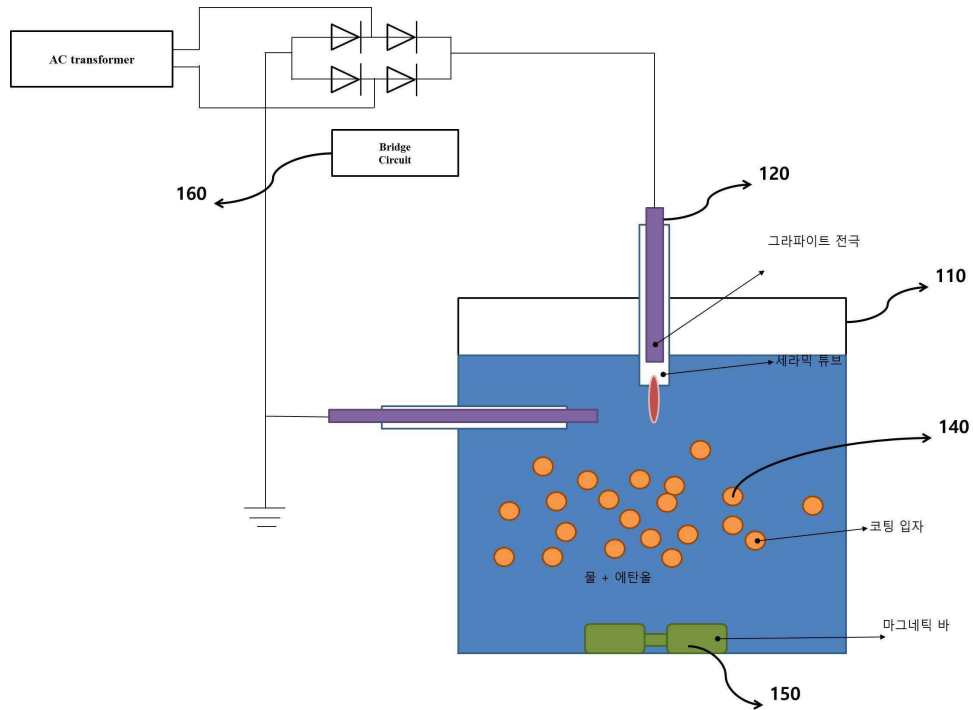
[0029] 방전 전 입자 표면에 다른 물질이 없음이 확인되었고, 방전 후, 입자 표면 전체에 수 nm 두께의 물질을 확인할 수 있다. 이 물질의 성분을 확인하기 위해 EDS 측정을 실시하였다.

[0030] EDS 측정은 'line spectrum' 측정법을 이용하여 입자 끝 혹은 입자 중심부에서 입자의 반대면까지 위치별로 성분을 측정하였다. 방전에 의한 코팅 전, 티타늄 성분 측정 결과를 바탕으로 입자의 크기가 약 350nm 정도로 유추할 수 있으며 탄소 성분의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 방전에 의한 코팅 후, 측정 결과 티타늄 성분의 변화가 감소하는 지점에서(입자의 끝단) 탄소 성분이 증가함을 확인할 수 있다. 탄소 성분의 변화를 바탕으로 약 10~30nm 두께의 탄소가 코팅됨을 확인할 수 있다. 탄소의 성분을 확인하기 위해 Raman spectrum 분석을 진행하였다. 이를 도 8에 기재하였다. Raman spectrum 분석을 3회 실시한 결과이며, 그래핀의 특성인 2D peak가 측정됨을 확인할 수 있었다.

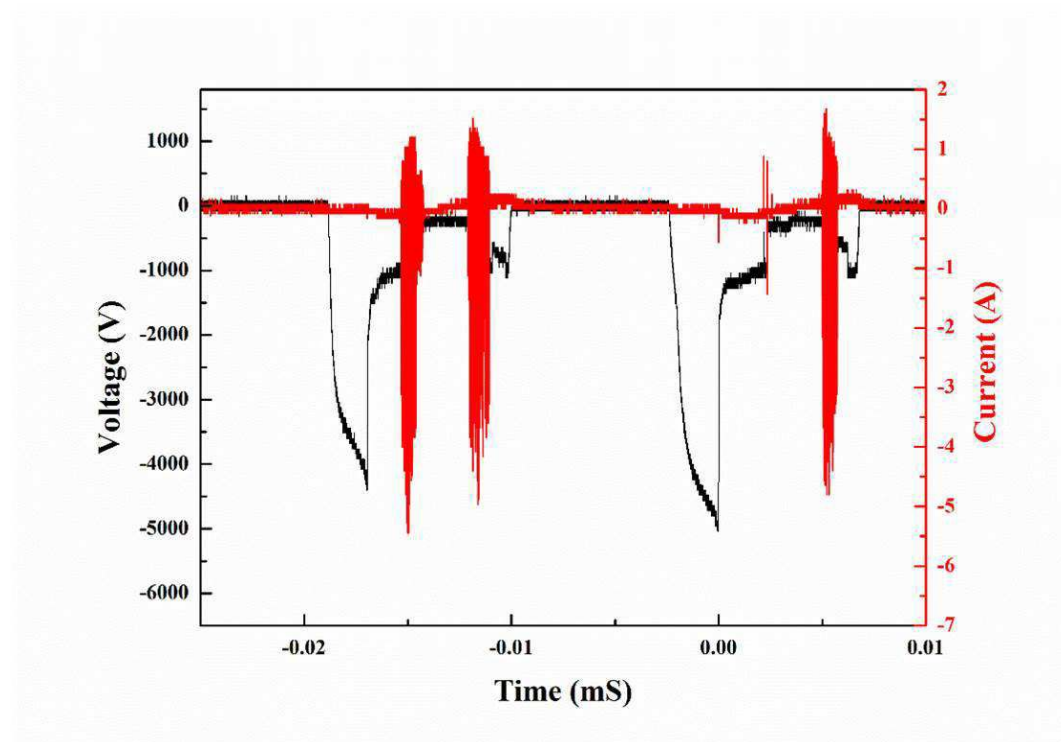
[0031] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

도면

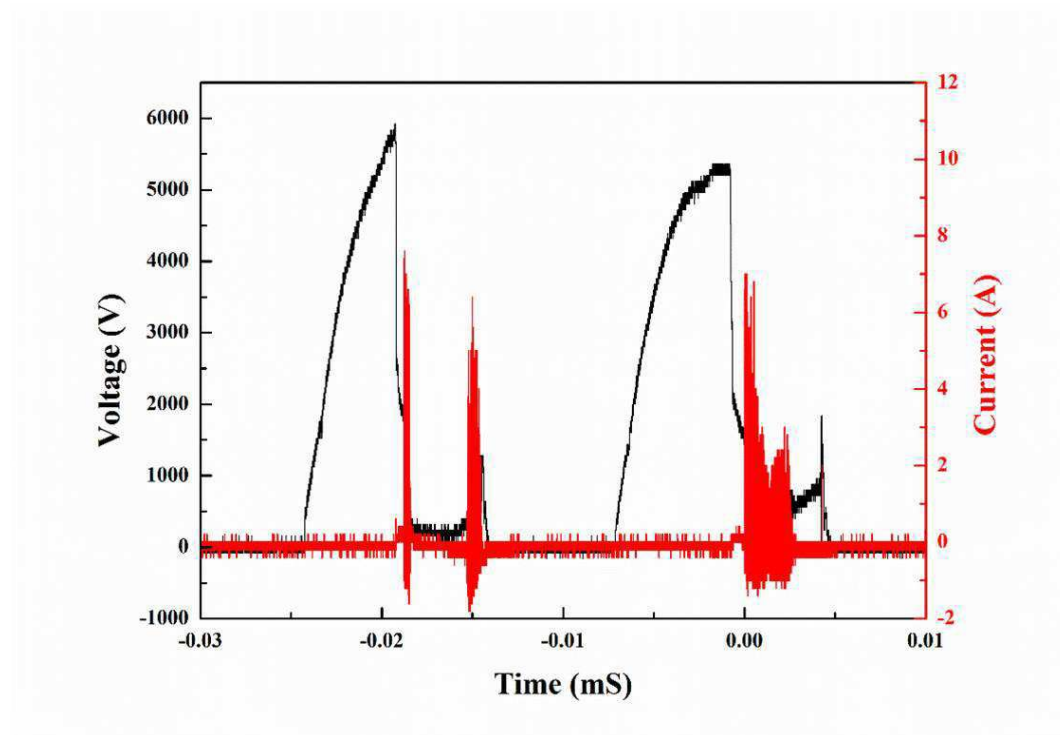
도면1



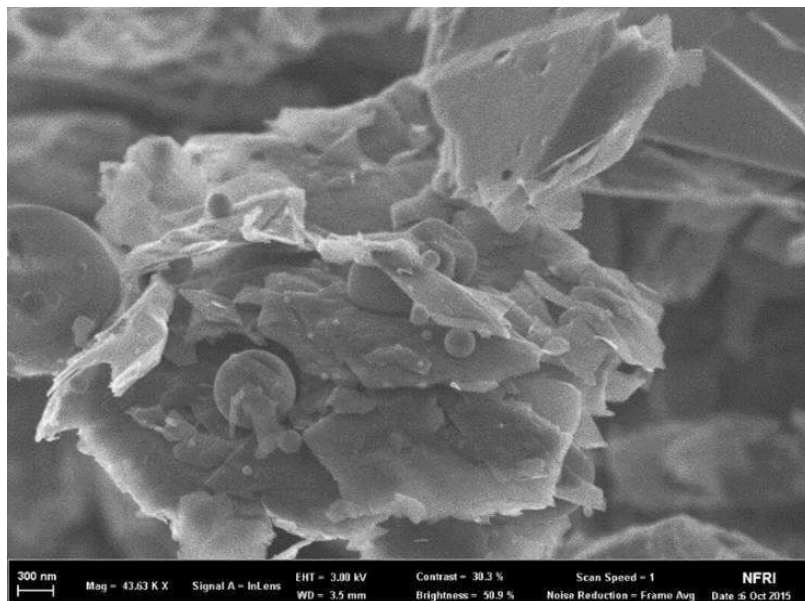
도면2a



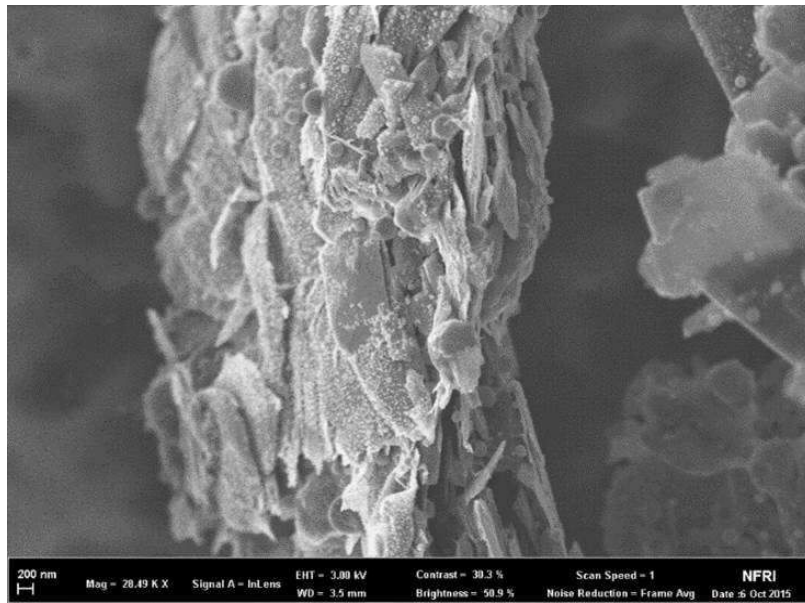
도면2b



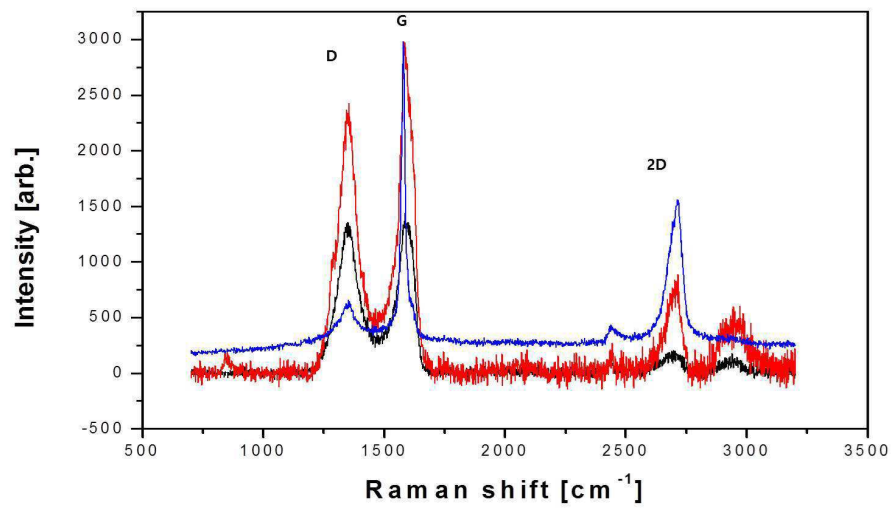
도면3a



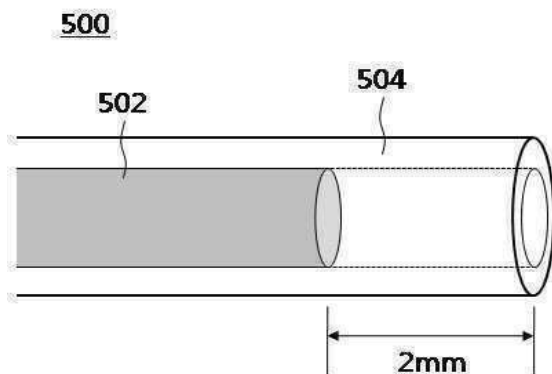
도면3b



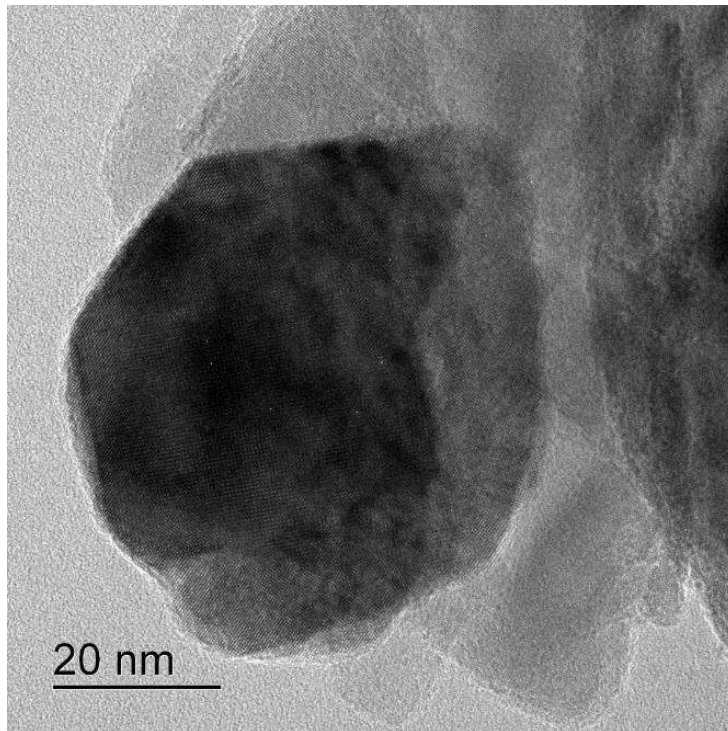
도면4



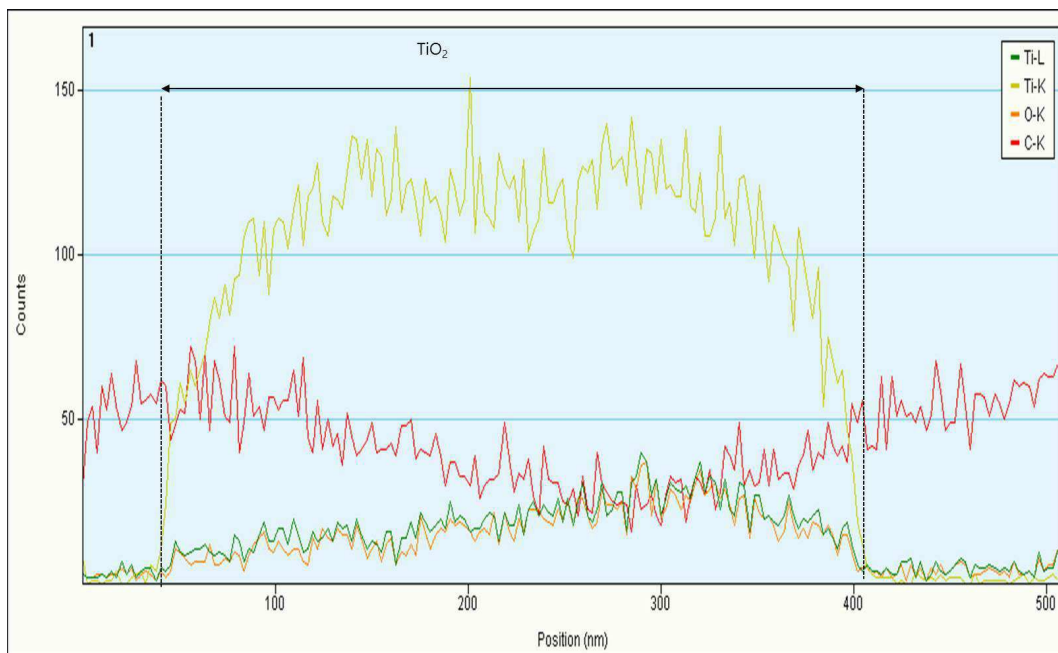
도면5



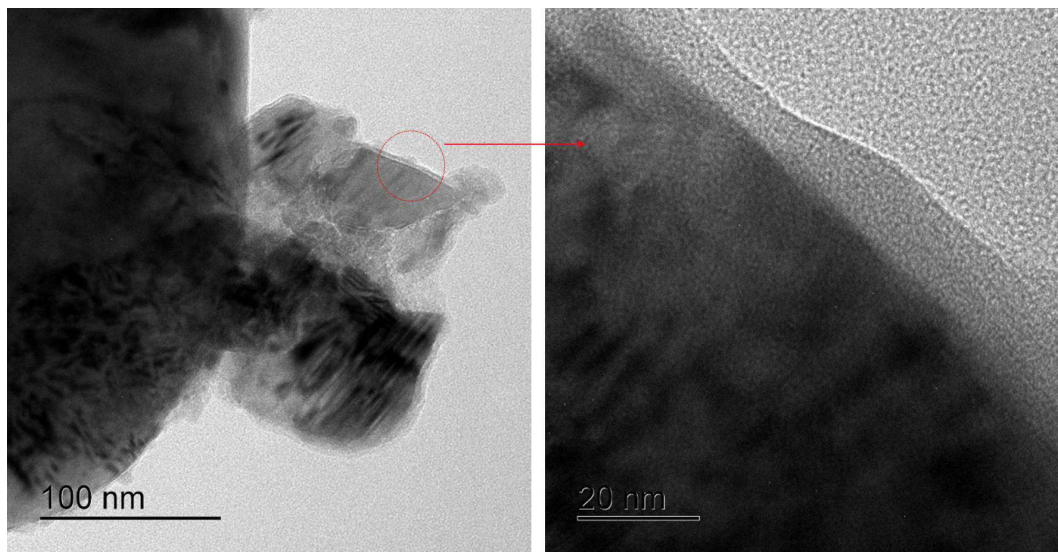
도면6a



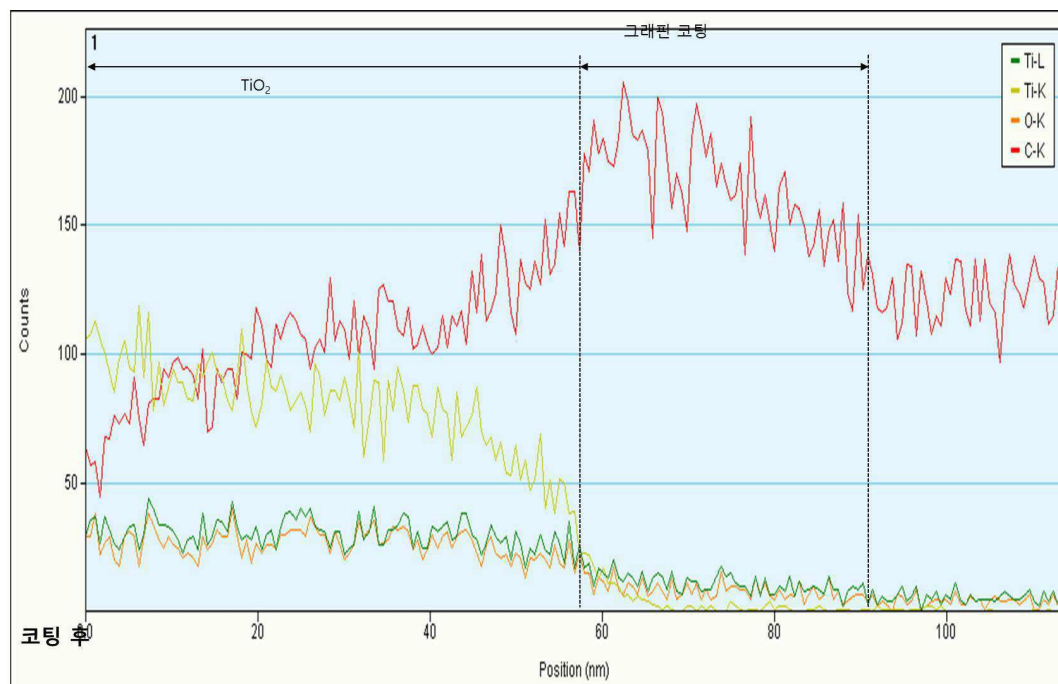
도면6b



도면7a



도면7b



도면8

