



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월13일
(11) 등록번호 10-1047983
(24) 등록일자 2011년07월04일

(51) Int. Cl.

C01B 31/04 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0075318

(22) 출원일자 2008년07월31일

심사청구일자 2008년07월31일

(65) 공개번호 10-2010-0013688

(43) 공개일자 2010년02월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR1019900003898 B1

Phys. Rev. B 2006

Carbon 2005

Phys. Rev. B 1987

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

이재갑

서울 노원구 중계본동 34번지 현대아파트 103동 1704호

이소형

서울특별시 중구 필동3가 72-10 제1층 제3호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

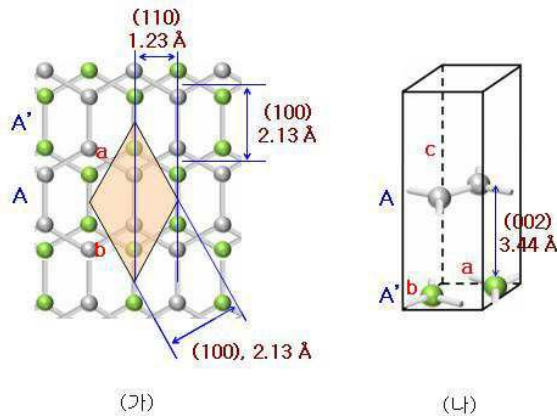
심사관 : 이성렬

(54) AA' 적층 흑연 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 준 안정 상태의 새로운 적층 구조를 갖는 AA' 적층 흑연 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 탄소 원자가 육각형으로 연결되어 형성된 육각 고리가 연속되어 한 층을 이루는 그래핀이 둘 이상 적층되되, 적층 방향에서 볼 때, 제1 층(A 층)의 육각 고리 안에 제2 층(A' 층)의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치하고, 제2 층의 육각 고리 안에 제1 층의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치하는 AA' 적층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연을 제공한다. 이러한 AA' 적층 흑연은 층간 거리가 약 3.44 Å로서 기존에 순수 흑연의 유일한 결정으로 알려진 AB 적층 흑연의 층간 거리(3.35 Å)보다 크므로, 고유의 물리 화학적 특성을 갖는다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

안재평

서울 서초구 방배동 530-33

이승철

서울특별시 관악구 봉천5동 관악드림타운 122동
1403호

이육성

서울 노원구 중계1동 양지대림아파트 102동 1602호

특허청구의 범위

청구항 1

반응 가스로 탄화수소 가스를 사용하고, 합성 용기 내 압력은 100~1,000 Torr, 온도는 600~1,000 °C, 가스 유량은 50~200 sccm의 조건하에서 CVD 합성하여 AA' 적층 흑연을 얻는 것으로서,

상기 AA' 적층 흑연은, 탄소 원자가 육각형으로 연결되어 형성된 육각 고리가 연속되어 한 층을 이루는 그래핀이 둘 이상 적층되되,

적층 방향에서 볼 때, 제1 층 (A 층)의 육각 고리 안에 제2 층 (A' 층)의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치하고, 제2 층의 육각 고리 안에 제1 층의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치하는 AA' 적층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 층의 층간 거리는 AB 적층 구조를 갖는 흑연의 층간 거리보다 크고, AA 적층 구조를 갖는 흑연의 층간 거리보다 작은 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1 및 제2 층의 층간 거리는 3.44 Å인 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 AA' 적층 흑연의 XRD 분석 시, 2θ 값이 25.8°, 42.4°, 53.1°, 77.6°에서 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 AA' 적층 흑연은 봉, 튜브 또는 입자 형상을 이루는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 AA' 적층 흑연은 이차 전지의 전극 활물질, 수소 저장 물질 또는 디스플레이 소자의 전극 물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 준 안정 상태의 새로운 적층 구조를 갖는 AA' 적층 흑연 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 대표적인 층상 구조를 갖는 흑연은 그래핀 (graphene)이 적층된 탄소 재료이다. 즉, 그래핀은 흑연의 (0001)면

단층을 말하며, 탄소 원자가 육각형으로 연결되어 형성된 육각 고리가 연속되어 이루는 한 층을 말한다.

[0003] 흑연의 결정은 그래핀의 적층 양상에 따라 구별되는데, 1924년 AB 적층 구조를 갖는 흑연 (이하, 'AB 적층 흑연' 또는 'AB 흑연'과 혼용됨)이 보고된 이래 [Bernal 등, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 106, 749-773 (1924)], AB 적층 흑연이 유일한 결정성 흑연으로 알려졌다 (도 1 참조).

[0004] 도 2에 나타낸 AA 적층 구조를 갖는 흑연 (이하, 'AA 적층 흑연' 또는 'AA 흑연'과 혼용됨)은 결정학적 측면에서는 가능하나, AA 적층이 에너지적으로 불안정하여 자연적으로는 존재할 수 없고, 다만 AB 적층 흑연에 Li 등의 원소가 강제 삽입 (intercalation)될 경우에 AA 적층 흑연을 얻을 수 있을 뿐이다.

[0005] 한편, 1942년 규칙성이 없는 비결정성의 터보스트래틱 (turbostratic) 적층 흑연이 보고되었고 [J. Biscoe 등, Journal of Applied Physics 13 (1942) 364], 1991년 이치마에 의해 발견된 다중벽 탄소나노튜브의 구조도 터보스트래틱 구조로 알려졌다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은, 에너지적 관점에서 AB 적층 흑연보다는 불안정하지만 AA 적층 흑연보다는 안정하여, 인위적 합성 후 자연에서 그 적층 구조를 유지할 수 있는 준 안정 결정 상태의 AA' 적층 흑연 및 그 제조 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0007] 또한, 본 발명은, 안정상인 AB 적층 흑연을 준 안정상인 AA' 적층 흑연으로 변화시키는 것은 매우 어려우므로, 흑연 제조 단계에서 공정 변수를 제어하여 AA' 적층 흑연을 제조하는 데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0008] 이러한 목적들은 다음의 본 발명의 구성에 의하여 달성될 수 있다.

[0009] (1) 탄소 원자가 육각형으로 연결되어 형성된 육각 고리가 연속되어 한 층을 이루는 그래핀이 둘 이상 적층되되,

[0010] 적층 방향에서 볼 때, 제1 층 (A 층)의 육각 고리 안에 제2 층 (A' 층)의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치하고, 제2 층의 육각 고리 안에 제1 층의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치하는 AA' 적층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연.

[0011] (2) 비결정성 탄소 물질을 불활성 분위기하에서 1,000~2,000 °C에서 열처리하여 제1항에 따른 AA' 적층 흑연을 얻는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조 방법.

[0012] (3) 반응 가스로 탄화수소 가스를 사용하고, 합성 용기 내 압력은 100~1,000 Torr, 온도는 600~1,000 °C, 가스 유량은 50~200 sccm의 조건하에서 CVD 합성하여 제1항에 따른 AA' 적층 흑연을 얻는 것을 특징으로 하는 AA' 적층 흑연의 제조 방법.

효과

[0013] 본 발명에 의하면, AB 적층 흑연보다 불안정하지만 자연에서 그 적층 구조를 유지할 수 있는 준 안정 상태의 적층 구조를 갖는 AA' 적층 흑연을 얻을 수 있다.

[0014] 이러한 AA' 적층 흑연은 AB 적층 흑연보다 그 층간 거리 (즉, 그래핀의 면간 거리)가 크므로 그래핀이 보다 독립적이다. 이에 따라, AA' 형태로 적층된 그래핀들은 쉽게 분리될 수 있을 뿐만 아니라 전기적 특성이 뛰어나게 된다.

[0015] 따라서, 본 발명에 의한 AA' 적층 흑연은 이차 전지의 전극 활물질, 수소 저장 물질, 디스플레이 소자의 전극 물질 또는 이중 원소 삽입에 의한 GIC (Graphite Intercalation Compound) 신물질 개발 등에 응용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부 도면에 따라 본 발명의 실시 상태를 상세히 설명하겠다.

[0017] 본 발명에 따른 AA' 적층 흑연은, 그래핀이 둘 이상 적층되되, 도 3 및 도 4에서 보는 바와 같이, 적층 방향에서 볼 때, 제1 층 (A 층)의 육각 고리 안에 제2 층 (A' 층)의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치

하고, 제2 층의 육각 고리 안에 제1 층의 육각 고리를 형성하는 두 개의 탄소 원자가 위치하는 적층 구조를 가진다. 본 발명자들은 이러한 적층 구조를 「AA' 적층 구조」라고 명명하고, AA' 적층 구조를 갖는 흑연을 「AA' 적층 흑연」 또는 「AA' 흑연」으로 명명하기로 한다.

- [0018] 본 발명에 따른 AA' 적층 흑연을 이해하기 위하여, 지금까지 결정성 흑연의 유일한 적층 구조로 알려진 AB 적층 구조 (AB 적층 흑연)와, 에너지적으로 불안정하여 순수 상태로는 존재하지 못하고 Li 등의 삽입에 의해서만 존재 가능한 AA 적층 구조 (AA 적층 흑연)에 관하여 살펴보겠다.
- [0019] 먼저, 도 1을 참조하면, AB 적층 흑연의 그라핀 간 거리 (층간 거리)는 3.35 Å이다. AB 적층 흑연은 육방정 (Hexagonal, #194)으로 나타낼 수 있는데, $a=b=2.46 \text{ \AA}$ 이고, $c=6.70 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 이다.
- [0020] 또한, AA 적층은 단순 육방정 (Simple hexagonal, #191)으로 나타낼 수 있는데, $a=b=2.46 \text{ \AA}$ 이고, $c=3.55 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 이다 (도 2 참조). 즉, AA 적층 흑연의 층간 거리는 약 3.55 Å이다.
- [0021] 본 발명에 따른 AA' 적층 흑연의 경우 기준에 알려진 결정계로 나타낼 수 없다. 유사한 구조를 갖는 AA 흑연의 결정인 단순 육방정 (Simple hexagonal, #191)으로부터 유도하면 (사방정 (Orthorhombic) 등 다른 결정계로부터 유도할 수도 있다), $a=b=2.46 \text{ \AA}$ 이고, $c=6.88 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 이다. 즉, AA' 적층 흑연의 층간 거리는 약 3.44 Å이다 (도 3 및 도 4 참조). 이하에서는 AA' 결정을 단순 육방정으로 해석하기로 한다.
- [0022] 이와 같이, AA' 적층 흑연의 층간 거리는 AB 적층 흑연의 층간 거리보다 크고, AA 적층 흑연의 층간 거리보다 작다. 또한, AA' 적층 흑연 결정의 (110)면 (단순 육방정의 경우)의 면간 거리는 1.23 Å이다 (도 3 및 도 4 참조).
- [0023] 이러한 AA' 적층 흑연은 봉, 튜브, 입자 형상 등 다양한 형상을 이룰 수 있다.
- [0024] 한편, 본 발명에 따른 AA' 적층 흑연은, 비결정성 탄소 물질을 열처리하는 방법에 의해 제조되거나, 혹은 탄화 수소 가스 (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 등)를 원료로 하는 CVD 합성법에 의해 제조될 수 있다.
- [0025] 먼저, 열처리에 의한 AA' 흑연 합성에 관하여 살펴보겠다.
- [0026] 일반적으로, 흑연은 폴리비닐 클로라이드 (polyvinyl chloride), 코크 (coke) 등의 비결정성 탄소 물질을 열처리 (결정화 처리)하여 제조된다. 상기 코크는 원유에서 추출되는 석유 코크와 석탄에서 추출되는 피치 코크를 둘 다 사용할 수 있는데, 석유 코크를 사용할 경우 99%까지 고순도 흑연을 제조할 수 있는 장점이 있다. 열처리 온도를 2,000 °C 이상으로 높게 유지할 경우 흑연의 안정한 결정인 AB 흑연이 형성되는데, 본 발명에서는 열처리 온도를 1,000~2,000 °C로 낮게 유지하여 열처리함으로써, 준 안정상인 AA' 흑연을 제조할 수 있다. 석유 코크를 원료로 사용할 경우 약 1,000 °C에서 약 2시간 열처리로 99%까지 고순도 AA' 흑연을 제조할 수 있다. 폴리비닐 클로라이드를 원료로 사용할 경우 약 20분간 열처리로 AA' 흑연을 제조할 수 있으나, 순도가 약간 떨어지는 단점이 있다.
- [0027] 다음으로, CVD 합성법을 이용한 AA' 흑연 합성에 관하여 살펴보겠다.
- [0028] CVD 합성법은 기체를 원료로 사용하여 물질을 합성하는 것이다. CVD법을 이용한 탄소 재료 (흑연성 물질 포함, 일반적으로 나노입자 형태로 제조)의 합성 온도는 약 1000 °C 이하로 전술한 열처리법의 경우보다 낮다. 특히, 플라즈마를 사용하는 CVD법의 경우 약 700 °C 정도의 낮은 온도에서도 합성이 가능하다. 따라서, CVD법에서는 안정상인 AB 흑연보다는, 준 안정상인 AA' 흑연의 성장이 더 용이하다.
- [0029] AA' 흑연의 합성 장치에서, 직류 전원, 교류 전원, 마이크로웨이브, 아크 방전 (arc discharge), 열 등을 에너지원 (energy source)으로 사용할 수 있다. 또한, 나노 탄소 물질의 대량 합성이 용이한 열 분해법 (Pyrolysis of hydrocarbon) 및 레이저 증착 (laser ablation)법을 사용할 수도 있다 (이들 방법은 넓은 의미에서 CVD법에 포함됨). 상술한 CVD법에서 합성 압력은 수십~수백 Torr 영역이다. 합성 방법 및 조건에 따라 다양한 형상 (봉, 튜브, 입자 형상 등)의 AA' 흑연을 제조할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에서는 직류전원 플라즈마 CVD 장치 및 열 CVD 장치를 이용하여 판 (flake) 및 튜브 (tube) 형태의 나노결정성 AA' 흑연을 합성하였는데, 반응 가스로 탄화수소 가스를 사용하였고, 합성 용기 내 압력은 100~1,000 Torr, 온도는 600~1,000 °C, 가스 유량은 50~200 sccm이었다.
- [0031] 한편, 도 4에 나타낸 AA' 결정의 자료를 바탕으로 시뮬레이션된 AA' 흑연의 XRD 패턴 (AA 흑연의 XRD로부터 유도된 것임)을, AB 결정 (AB 흑연)의 XRD 패턴과 함께, 도 5에 나타내었다. 도 5에 의하면, AA' 흑연의 경우, 2θ 값이 25.8°, 42.4°, 53.1°, 77.6°, 93.8°에서 피크 (peak)이 나타난다 (면간 거리는 각각 약 3.44 Å,

2.13 Å, 1.72 Å, 1.23 Å, 1.05 Å임). 이 중 93.8° 픽은 미약하여 잘 나타나지 않는다. AA' 흑연의 XRD 패턴에서는, AB 흑연에서 비교적 강하게 나타나는 2θ 값인 44.4°, 50.7°, 59.8° 및 83.6°에서의 픽 (각각 (101), (102), (103), (112)면과 대응됨)은 나타나지 않는다. 따라서, 흑연 물질의 XRD 분석에서 2θ 값이 25.8°, 42.4°, 53.1°, 77.6°에서 픽이 나타날 경우 이를 AA' 흑연이라 할 수 있다.

[0032] 이와 같이, AA' 흑연의 분석은 XRD법을 이용하는 것이 바람직하며, 실제 제조된 흑연의 XRD 패턴을 조사하여 상기 시뮬레이션된 AA' 흑연의 XRD 패턴과 비교하면, 전술한 방법으로 제조된 AA' 흑연이 도 4에 나타낸 AA' 결정을 갖는지를 확인할 수 있다. 상기 XRD법 외에, 투과 전자 현미경 (TEM)의 SAED (Selected Area Electron Diffraction) 패턴 분석으로도 확인할 수 있다.

[0033] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.

[0034] **실시예 1**

[0035] 석유 코크를 원료로 사용하여 AA' 흑연을 제조하였다. 먼저, 원료를 1,000 °C로 유지된 아르곤 분위기의 진공로에서 1시간 동안 열처리한 후, 1,300 °C로 온도를 높여 2시간 동안 유지하였다. 흑연의 회분 측정 방법 (KS L 3412:2007)으로 분석된 흑연의 순도는 99.5%이었다. 분말 형태의 검은 시료를 XRD로 분석한 결과, 2θ 값이 25.8°, 42.4°, 53.1°, 77.6°에서 픽이 나타났다. 이 픽들은 AA' 흑연 결정 (단순 육방정)의 (002), (100), (200), (110)에 해당된다. 또한, AB 흑연에서 나타나는 (101), (102), (103), (112) 픽은 나타나지 않았다. 따라서, 증착된 물질이 AA' 적층 흑연임을 확인할 수 있었다.

[0036] **실시예 2**

[0037] 폴리비닐 클로라이드를 원료로 사용하여 AA' 흑연을 제조하였다. 먼저, 원료를 500 °C로 유지된 아르곤 분위기의 진공로에서 1시간 동안 안정화 처리한 후, 1,000 °C로 온도를 높여 30분간 열처리하였다. 흑연의 회분 측정 방법 (KS L 3412:2007)으로 분석된 흑연의 순도는 97%이었다. 시료를 XRD로 분석한 결과, 2θ 값이 25.8°, 42.4°, 53.1°, 77.6°에서 픽이 나타났다. 이 픽들은 AA' 흑연 결정 (단순 육방정)의 (002), (100), (200), (110)에 해당된다. 또한, AB 흑연에서 나타나는 (101), (102), (103), (112) 픽은 나타나지 않았다. 따라서, 증착된 물질이 AA' 적층 흑연임을 확인할 수 있었다.

[0038] **실시예 3**

[0039] 직류 전원 플라즈마 CVD 장치로 AA' 흑연을 증착하였다. 사용된 기관은 직경 75 mm, 두께 5 mm의 몰리브데늄이었다. 가스 유량은 200 sccm, 가스 압력은 100 Torr로, 증착 온도는 800 °C로 유지하였다. 합성 시간은 30분이었다. 몰리브데늄 기관상에 다이아몬드와 함께 성장된 나노판 (nanoflake) 모양의 증착물을 전자 현미경으로 관찰한 결과 판상의 흑연 물질임을 확인할 수 있었고, 층간 거리가 3.44 Å로 관찰되었다 (도 6 참조). XRD 분석에서는, 도 7에 나타낸 바와 같이, 2θ 값이 25.8°, 42.4°, 53.1°, 77.6°인 픽들이 나타났다 (각각 (002), (100), (004), (110)면에 대응됨). 또한, AB 흑연에서 나타나는 (101), (102), (103), (112) 픽은 나타나지 않았다. 따라서, 증착된 물질이 AA' 흑연임을 확인할 수 있었다.

[0040] **실시예 4**

[0041] 니켈이 나노 두께로 증착된 실리콘 기관을 열 CVD 장치에 장입하였다. 기관의 온도를 1,000 °C로 유지한 후 메탄 가스를 유입시켜 30분을 유지하였다. 가스 압력은 500 Torr를 유지하였고, 가스 유량은 200 sccm이었다. 실리콘 기관상에 증착된 물질을 회수하여 FESEM 및 TEM으로 관찰한 결과, 튜브 형상의 나노입자 (내경 수 nm, 외경 약 100 nm, 길이 수 μm)가 관찰되었다. 이 물질을 XRD로 분석한 결과, 도 7에 나타낸 패턴과 유사하게, 2θ 값이 25.8°, 42.4°, 53.1°, 77.6°에서 픽이 나타났다. 따라서, 증착된 물질이 튜브 형상의 AA' 적층 흑연임

을 확인할 수 있었다.

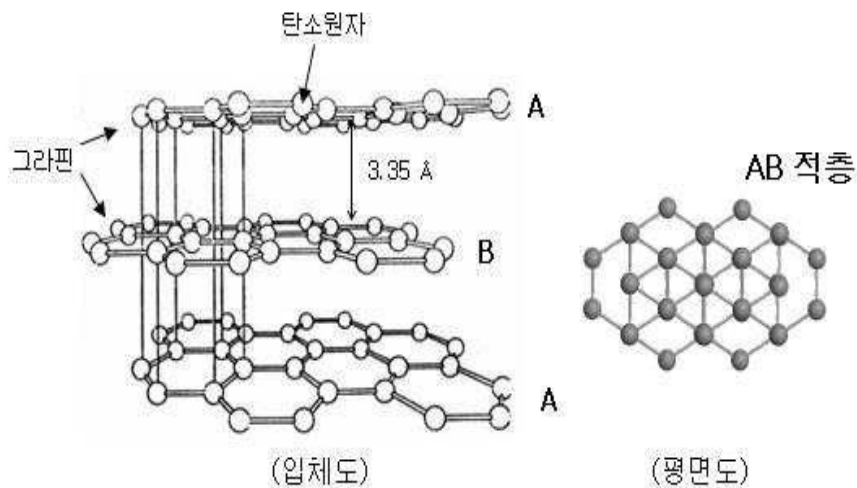
[0042] 이상, 본 발명을 도시된 예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

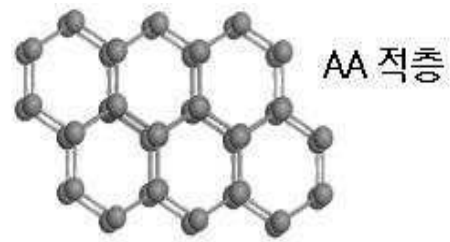
- [0043] 도 1은 그래핀의 일 적층 구조로서 최근까지 유일한 결정 구조로 알려진 AB 적층 흑연을 보여준다.
- [0044] 도 2는 그래핀의 다른 적층 구조로서 결정학적으로는 가능하지만 에너지적으로 불안정하여 순수 흑연에서는 관찰되지 않는 AA 적층 흑연을 보여주는 평면도이다.
- [0045] 도 3은 그래핀의 또 다른 적층 구조로서 본 발명에 따른 AA' 적층 흑연을 보여주는 평면도이다.
- [0046] 도 4의 (가)는 본 발명에 따른 AA' 적층 흑연의 평면도이고, (나)는 본 발명에 따른 결정성 AA' 흑연의 공간 군(space group)을 보여주는 모식도이다.
- [0047] 도 5는 도 4에 나타낸 공간 군의 자료로부터 얻은 AA' 흑연의 시뮬레이션된 XRD 패턴을 보여주는 것이다. 비교를 위해, AB 흑연의 XRD 패턴도 함께 나타내었다. AA' 흑연에는 AB 흑연에서 나타나는 (101), (102), (103), (114), (112) 픽이 나타나지 않는다.
- [0048] 도 6의 (가)는 본 발명에 따라 CVD법으로 합성된 AA' 흑연을 보여주는 TEM 사진이고, (나)는 (가)의 확대 사진이다. 나노 판 형태의 AA' 흑연이 다이아몬드와 함께 합성되었고, AA'의 층간 거리는 3.44 Å임을 확인할 수 있다.
- [0049] 도 7은 AA' 흑연의 XRD 패턴을 보여주는 것으로서, 나타나는 픽의 위치가 도 5에 나타낸 시뮬레이션된 AA' 흑연의 XRD 패턴과 일치한다.

도면

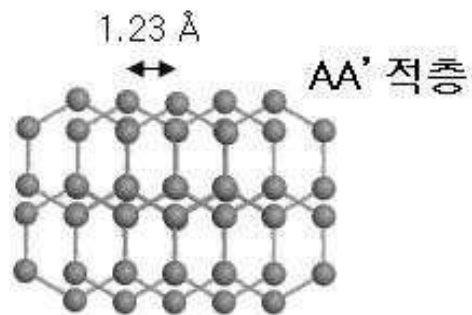
도면1



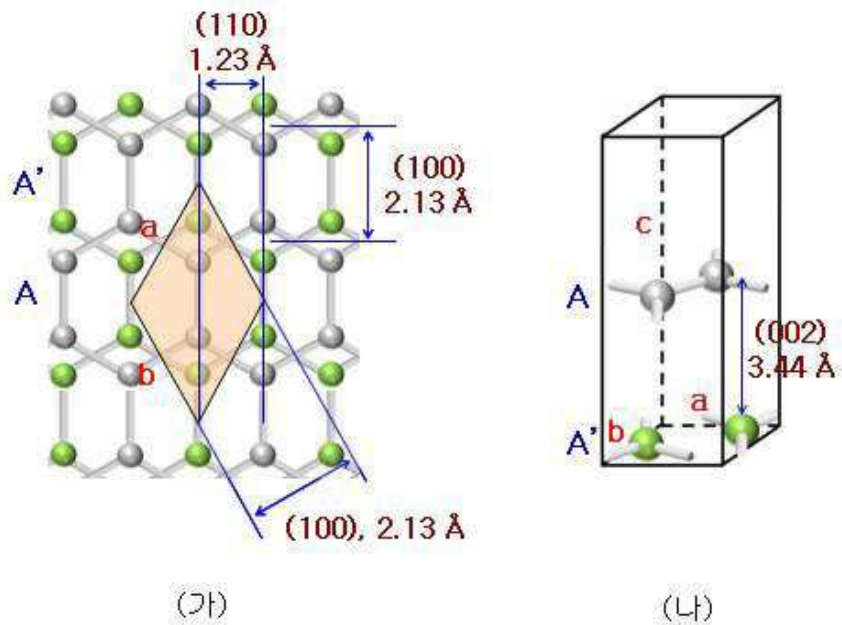
도면2



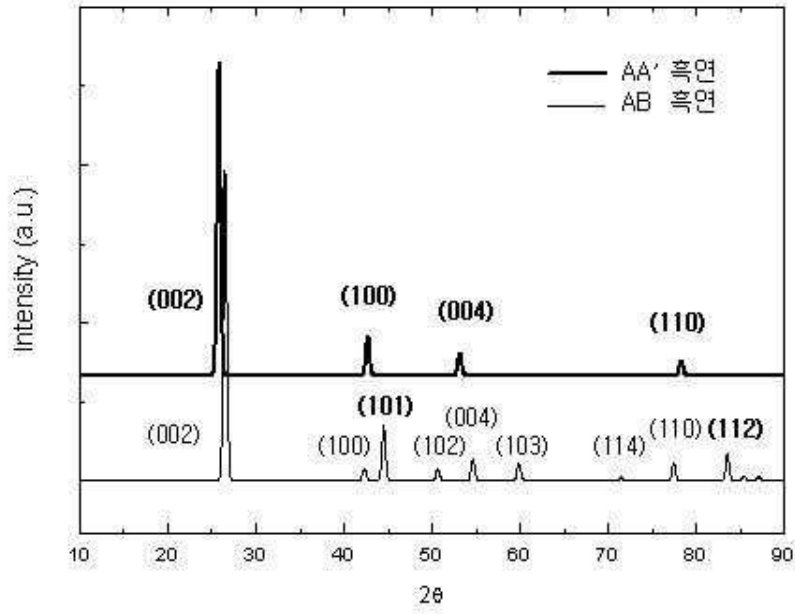
도면3



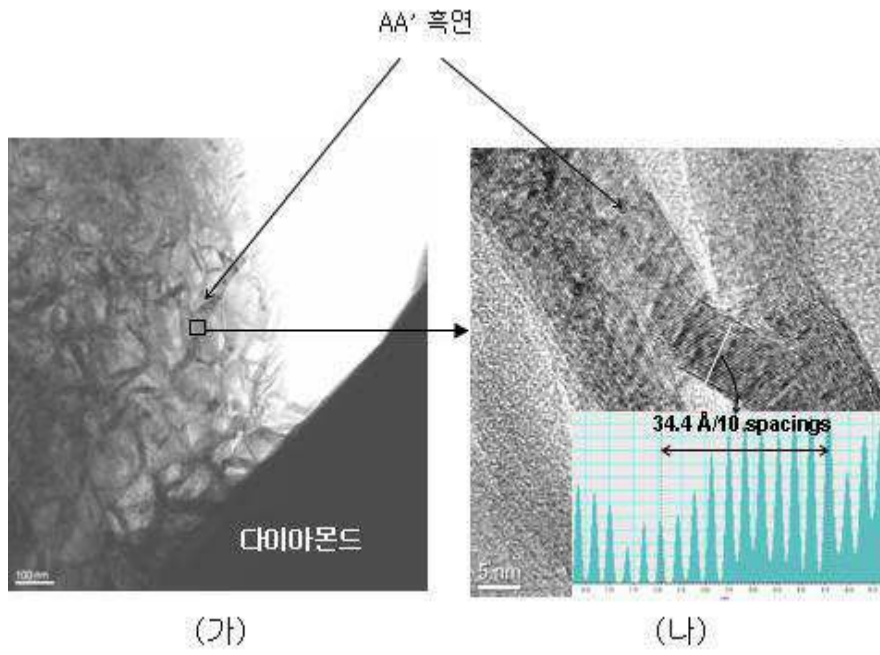
도면4



도면5



도면6



도면7

