creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학 석사학위논문

삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지와 에너지 하베스팅으로의 응용에 관한 연구

3D graphene/Fe_3O_4 spong and it's energy harvesting application

2013년 2월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 상 일

삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지와 에너지 하베스팅으로의 응용에 관한 연구

3D graphene/Fe_3O_4 spong and it's energy harvesting application

지도교수 김 용 협

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013년 2 월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 상 일

이상일의 공학석사 학위논문을 인준함

2012년 12월

위 원 장 _____

부위원장 _____

위 원 _____

국문 초록

그래핀(graphene)은 우수한 물성을 지녀 발견 당시부터 지금까지 많은 연구가 진행되고 있다. 그래핀은 화학적으로 안정적이고 물리적으로 그 강성이 뛰어나 다양한 분야에의 응용이 되고 있다.

그래핀이 우수한 물성을 지니고 있지만 실용화 단계로의 발전은 아직 도달하지 못 하였다. 그래핀 자체의 특성은 좋지만 실용화를 위한 대형화, 대량생산 기술이 부족하며, 대형화, 대면적화 시 그래핀 본연의 우수한 물성이 사라지는 어려움이 있다. 이에 대형화를 시에도 그래핀 본연의 성질을 잃지 않고 우수한 물성을 유지한 체 실용화를 할 수 있기 위한 연구가 많은 연구팀에서 진행이 되고 있다.

본 연구에서는 그래핀 옥사이드를 이용한 대형화 그래핀 구조물을 만드는 동시에 기능기들을 환원시켜 제거하여 전기적으로 본래 그래핀의 우수한 전기적 물성을 이용하는 동시에 대형화를 통한 실용화에 중점을 두어 에너지 수확 장지를 만드는데 성공하였다.

철이온과 그래핀 옥사이드를 합성하여 Fe_3O_4 입자가 그래핀 면 위에 고르게 붙은 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지를 생성하고 그 스펀지를 이용하여 전자기 유도 현상을 유도하여 기계적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는데 성공하였다.

주요어: 그래핀, 그래핀 옥사이드, 산화철, Fe_3O_4, 수열합성법, 전자기 유도, 에너지 수확, 그래핀 스펀지

학번: 2011-20733

목 차

국문 초록 ····· i
목 차 ····· iii
List of figures ····· v

1장 서 론
1.1 연구의 배경 및 목적 ····· 1
1.2 논문의 구성 ····· 3

2장 연구 배경
2.1 그래핀(graphene) ····· 4
2.2 그래핀 옥사이드(graphene oxide) ····· 7
2.3 수열합성법(hydrothermal synthesis) ····· 8

3장 실험 방법
3.1 삼차원 그래핀/산화철 스펀지
3.1.1 그래핀 옥사이드의 정제 및 분산 ····· 10
3.1.2 수열합성법을 통한 삼차원 그래핀/산화철 스펀지 제작 ····· 13
3.1.3 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지 ····· 15
3.2 에너지 하베스팅 응용 실험 ····· 21

4장 결과 및 논의
4.1 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 형상 변화에 따른 에너지 수확 ····· 23
4.2 그래핀/Fe_3O_4 스펀지 내의 Fe_3O_4 입자에 의한 효과 ····· 25
4.3 측정 속력 및 Strain에 따른 영향 ····· 28
4.4 에너지 수확 작용 원리 ····· 30

5장 결론 ····· 32

참고문헌 ····· 33
Abstract ····· 34

List of figures

그림 1 그라파이트와 그래핀
그림 2 그래핀의 전기적, 기계적, 구조적 물성
그림 3 그래핀 옥사이드 제조와 환원
그림 4 수열합성법을 이용한 그래핀 스펀지의 제작 개념과 광학 사진 및 SEM 이미지
그림 5 그래핀/메탈옥사이드 스펀지의 개념과 광학 사진 및 SEM 이미지
그림 6 그래핀 옥사이드 버키(bucky) 페이퍼
그림 7 그래핀 옥사이드의 분산 용액
그림 8 그래핀/산화철 하이드로겔 공정 과정과 SEM 이미지
그림 9 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 광학 사진과 SEM 이미지
그림 10 그래핀/Fe_3O_4 스펀지와 그래핀/FeOOH 스펀지의 자석에 대한 반응
그림 11 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XRD 분석
그림 12 그래핀 옥사이드와 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XPS 분석
그림 13 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XPS 분석
그림 14 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 TGA Curve
그림 15 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 실험 과정
그림 16 에너지 수확 실험을 위한 장비 Setup
그림 17 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 압축·회복에 따른 유도 전압
그림 18 그래핀, 그래핀/FeOOH, 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 결과 비교
그림 19 자화유무에 따른 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 결과 비교
그림 20 자화방향에 따른 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 결과 비교
그림 21 압축회복 속력에 따른 에너지 수확 실험 비교
그림 22 Strain에 따른 에너지 수확 결과 비교
그림 23 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 원리 개략도
그림 24 그래핀/Fe_3O_4 스펀지 압축상태로 유지 시 유도된 전압의 변화

1 장 서론

1.1 연구의 배경 및 목적

그래핀(graphene)은 그 우수한 물성으로 발견 당시부터 지금까지 많은 연구가 진행되고 있다 [1]. 특히 그래핀은 화학적으로 안정적이고 물리적으로 그 강성이 뛰어나 다양한 분야에의 응용이 기대되고 있다. 하지만 아직 상용화나 실용화가 걸음마 단계이고 연구의 진행이 더딘 게 현실이다.

그래핀이 우수한 물성을 지니고 있지만 실용화되기엔 많은 어려움이 있다. 실제로 그래핀 그 자체로는 좋은 특성을 얻을 수 있지만 실용화를 위한 대형화 기술이 어렵고, 대형화를 했을 때 그래핀 본연의 우수한 물성이 사라지는 것이 현실이다. 따라서 현재는 대형화를 시켰을 때에도 그래핀 본연의 성질을 잃지 않고 실용화를 할 수 있는 기술 연구가 많은 연구팀에서 진행이 되고 있다.

특히 그래핀의 전기적 물성을 이용하려는 연구가 주를 이루고 있다. 그래핀을 이용한 가스 센서, 전자 장치의 전도성 향상, 에너지 저장체 등이 대표적인 연구라 할 수 있다.

본 연구에서는 그래핀 옥사이드(graphene oxide)로 대형화 그래핀 구조물을 만드는 동시에 환원시켜 전기적으로 본래의 그래핀의 우수한 전기적 물성을 이용하고 동시에 대형화를 통한 실용화에 중점을 두어 에너지 수확 장지를 만드는데 성공하였다. 철이온과 그래핀 옥사이드를 합성하여 Fe_3O_4 입자가 그래핀 면 위에 고르게 붙은 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지를 생성하고 그 스펀지를 이용하여 전자기 유도 현상을 유도하여 기계적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는데 성공하였다. 이는 그

래핀을 이용한 새로운 방식의 에너지 수확 장치를 만들었다는 의의가 있다.

1.2 논문의 구성

2 장에서는 본 연구의 기본이 되는 그래핀과 그래핀 옥사이드, 수열합성법에 대해서 설명하였다.

3 장에서는 본 연구에서 사용할 시편을 만드는 설명과 실험에 대한 과정 및 설계를 설명하였다.

4 장에서는 본 연구의 실험 결과를 각각의 요소에 따라 분석하고 에너지 수확 현상의 원리를 논하였다.

마지막으로 결과를 정리하여 본 연구의 의의를 정리하였다.

2 장 연구 배경

2.1 그래핀(graphene)

그림 1 그라파이트와 그래핀

그래핀은 그라파이트(graphite)를 이루고 있는 탄소 간 결합 한 층을 의미한다 (그림 1). 그래핀의 우수한 물성이 보고되면서 많은 그룹들이 그래핀의 특성과 응용에 관한 연구를 진행 해왔다 [1].

그래핀은 은의 전기전도도보다 2배, 실리콘의 모빌리티의 100배, 구리의 전류 밀도(current density)보다 100배 이상 높은 것으로 밝혀졌다. 또한 기계적으로 강철의 강도보다 100배 이상 높은 특성을 갖고 있다. 열전도도 또한 가장 높다고 알려진 다이아몬드보다 5배 정도 높다고 밝혀졌다.

Electrical Properties	Conductivity	~10^6 S/cm (Ag: 6.3x10^5 S/cm)
	Mobility	1.5x10^4-2x10^5 cm^2/V·s (Si: 1.4x10^3 cm^2/V·s)
	Max. current Density	>10^8 A/cm^2 (Cu: ~10^6 A/cm^2)
Mechanical Properties	Young's Modulus	~ 1 TPa (Stainless steel: 200 GPa)
	Max tensile Strength	~ 100 Gpa (stainless steel: 1 GPa)
	Thermal Conductivity	4840~5300 W/m·K (Diamond: 1000-2000 W/m·K)
Geometric properties	Surface area	2630 m^2/g

그림 2 그래핀의 전기적, 기계적, 구조적 물성

그래핀의 이러한 뛰어난 특성으로 실용적 활용을 위한 그래핀 다차원 구조물에 대한 연구가 다양하게 진행되었다. 특히 그래핀 삼차원 구조물은 높은 전기 전도도와 넓은 비표면적을 지니고 있고, 화학적으로도 안정적인 특성을 지니고 있어 에너지 저장체로의 응용성이 주목받고 있는 상황이다.

2.2 그래핀 옥사이드(graphene oxide)

그래핀은 우수한 물성에도 불구하고 순수 그래핀의 대면적 양산이 어렵고 그 이유로 가격이 비싸 산업화에 어려움을 겪고 있다. 그러한 이유로 그라파이트를 화학적으로 겹겹이 박리(exfoliation)시켜 산화된 그래핀인 그래핀 옥사이드를 얻어 이용하는 연구가 다방면으로 진행되고 있다. 그래핀 옥사이드는 대량 생산과 대면적화가 가능하며 공정 과정이 간단하고 경제적이며, 기판의 종류나 구조에 제약을 받지 않는 다는 장점이 있어 그래핀을 실용화에 큰 역할을 할 수 있다.

그래핀 옥사이드는 표면에 수산기와 에폭시기, 카르복실기가 결합한 형태로 존재하기 때문에 그래핀 고유의 성질을 상실하게 된다. 하지만 그래핀 옥사이드의 환원을 통해 기능기들을 제거해 주면 다시 그래핀과 유사한 성질을 보일 수 있다.

그래핀 옥사이드를 생산하는 방법은 다양한 방법이 있으며, 그 중에서 Hummers가 제안한 방법이 가장 많이 활용되고 있다 [2]. (그림 3)과 같이 강한 산과 산화제로 그라파이트를 산화시키고 면간 간격을 늘려줘 장시간의 교반이나 초음파 분쇄를 통해 면들을 박리시켜 그래핀 옥사이드를 얻을 수 있다. 또한 그래핀을 환원 시키는 방법에는 하이드라진을 통한 환원 [3], 열처리를 통한 환원 [4] 등이 있다.

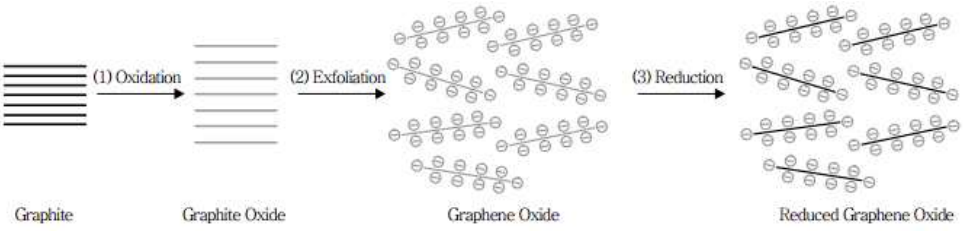


그림 3 그래핀 옥사이드 제조와 환원

2.3 수열합성법(hydrothermal synthesis)

그래핀 삼차원 구조물을 만드는 기술 중에는 수열합성법을 이용한 방법이 있다 [5]. 그래핀 옥사이드 용액을 이용하여 삼차원 구조물을 만드는 방법으로 그래핀 옥사이드 용액에 180°의 열과 10기압의 압력을 가해주면 그래핀 옥사이드 내부의 기능기들이 결합되는 동시에 환원되어 그래핀이 랜덤하게 뭉쳐진 그래핀 스펀지가 만들어진다. 이 방법은 구조물의 대형화가 쉽고 공정과정이 간단하며, 비표면적이 굉장히 크고 다공성의 특징을 갖고 있다.

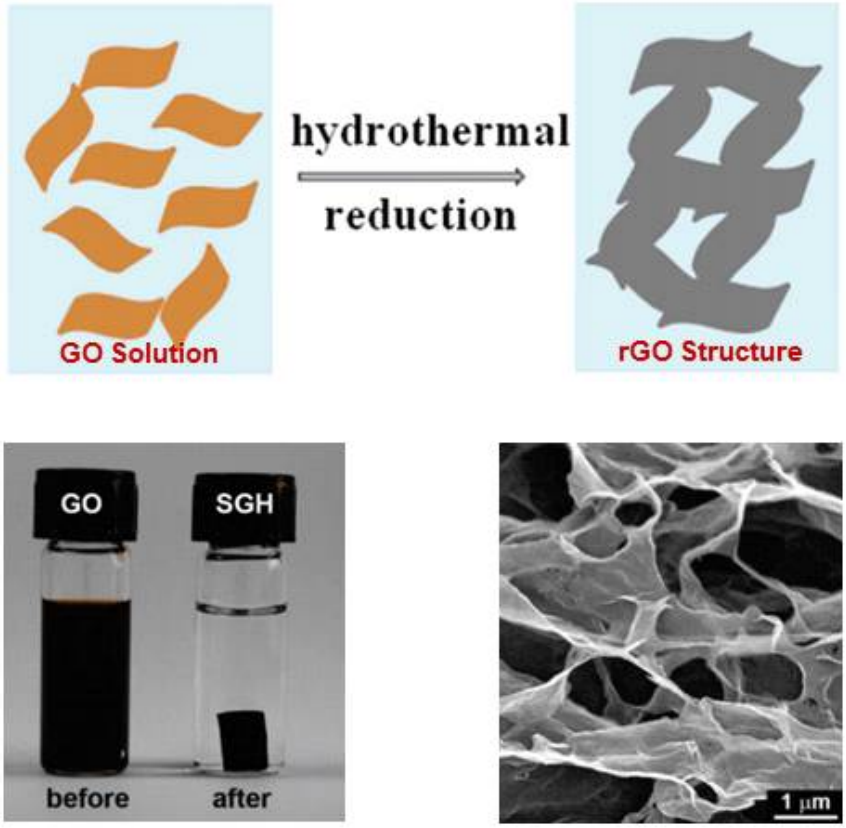


그림 4 수열합성법을 이용한 그래핀 스펀지의 제작 개념과 광학 사진 및 SEM 이미지

최근에는 수열합성법을 응용하여 삼차원 그래핀 구조물에 메탈 옥사이드를 붙이는 연구가 발표되었다 [6]. 메탈 이온을 그래핀 옥사이드 용액에 함께 첨가하여 수열합성을 하게 되면 메탈 이온이 그래핀 옥사이드의 환원 과정에 도움을 주어 기존 수열합성법의 공정보다 낮은 온도와 압력에서 그래핀과 메탈이 합쳐진 삼차원 스펀지가 만들어지게 된다. 이때 환원과정에 도움을 준 메탈 이온들은 산화되어 그래핀 면 위에 고르게 붙게 된다.

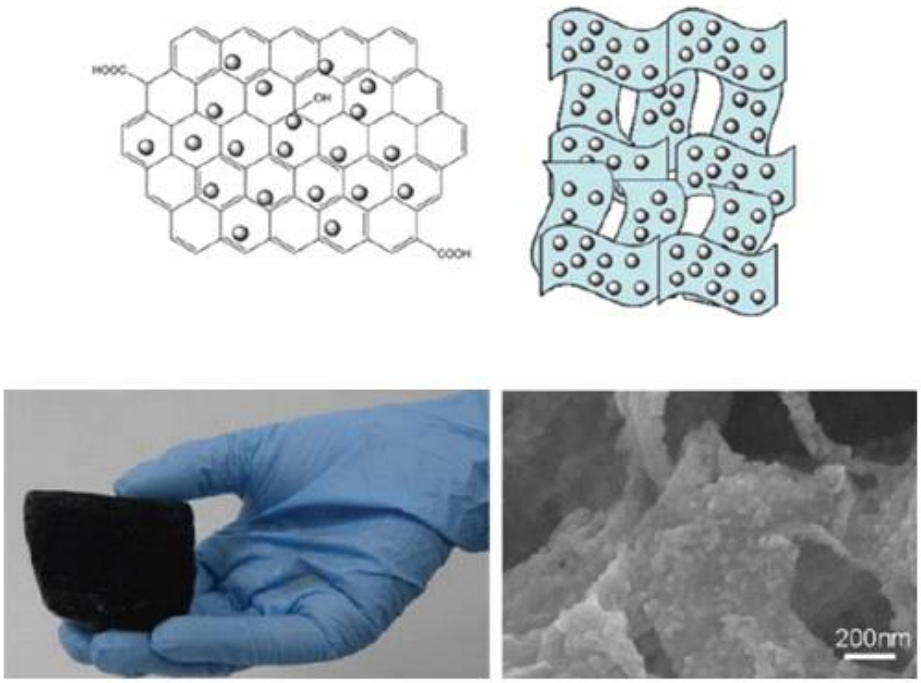


그림 5 그래핀/메탈옥사이드 스펀지의 개념과 광학 사진 및 SEM 이미지

3 장 실험 방법

3.1 삼차원 그래핀/산화철 스펀지

삼차원 그래핀/산화철 스펀지는 그래핀 옥사이드(graphene oxide)/$FeSO_4$ 용액에 열과 압력을 가하는 수열합성법을 통하여 생성된다. 수열합성 과정 중 용액의 pH에 따라 산화철은 FeOOH와 Fe_3O_4로 서로 다른 두 가지 상을 갖게 된다. 삼차원 그래핀/산화철 스펀지는 비표면적이 크고 다공성(porous)의 특징을 갖고 있다. 특히 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 경우 스펀지 내의 Fe_3O_4 입자의 영향으로 자성을 띄는 특징을 갖고 있다.

3.1.1 그래핀 옥사이드의 정제 및 분산

본 연구에서는 그라파이트(graphite)를 modified Hummers method로 정제한 그래핀 옥사이드를 사용한다. 정제 과정은 다음과 같다. 황산(H_2SO_4) 40mL에 그라파이트 0.3g과 과망간산칼륨($KMnO_4$) 1.8g을 넣은 후 40~50°C에서 6시간동안 교반시켜 준다. 다음으로 초순수(distilled water)를 조금씩 넣어주는데, 이 때 용액의 온도는 30°C를 넘지 않아야한다. 이어서 용액의 색이 노란색으로 변할 때까지 과산화수소수(H_2O_2)를 충분히 넣어 중화시켜준다. 이렇게 만들어진 용액을 초순수를 이용하여 수회 희석시켜 남아있는 불순물들을 제거한 후 진공 필터를 이용하여 그래핀 옥사이드를 걸러낸다. (그림6)은 정제 후의 그래핀 옥사이드의 광학 사진이다.

그림 6 그래핀 옥사이드 버키(bucky) 페이퍼

그래핀 옥사이드는 친수성(hydrophilic)이므로 물에서 쉽게 분산되는 특징이 있다. 따라서 본 연구에서는 초순수 용매에 그래핀 옥사이드를 2mg/mL의 농도로 섞어서 6시간의 초음파 처리를 통해 그래핀 옥사이드를 분산시켜 사용하였다. (그림7)은 그래핀 옥사이드가 분산 된 용액의 광학 사진이다.

그림 7 그래핀 옥사이드의 분산 용액

3.1.2 수열합성법을 통한 삼차원 그래핀/산화철 스펀지 제작

삼차원 그래핀/산화철 스펀지는 그래핀 옥사이드와 $FeSO_4$ 용액의 수열합성을 통해 만들어진다. 앞서 만든 그래핀 옥사이드 용액 10mL에 $FeSO_4$ 1mmol을 교반 시킨 후 뚜껑이 있는 병에 넣고 90°C의 분위기에서 24시간 가열하면 그래핀 옥사이드는 환원되어 기능기(functional group)들이 서로 결합해 환원된 그래핀이 되고, 철이온(Fe(Ⅱ))들은 산화되어 그래핀 기능기들에 붙어 그래핀/산화철 하이드로겔(hydrogel)이 만들어 진다. 이때 가열 전 용액의 pH 조절에 따라 산화철의 상이 달라진다. 그래핀 옥사이드와 $FeSO_4$ 용액은 기본적으로 pH3 정도로 산성을 띄고 있으며, 암모니아수를 이용하여 용액의 pH를 높여주었다. 산성(pH3)의 분위기에서 수열합성이 진행되면 그래핀/FeOOH 하이드로겔이 만들어지고, 염기성(pH11)의 분위기에서 수열합성이 진행되면 그래핀/Fe_3O_4 하이드로겔이 만들어진다. (그림8)은 그래핀/산화철 하이드로겔의 수열합성과정을 표현한 개략도(schematic)이다.

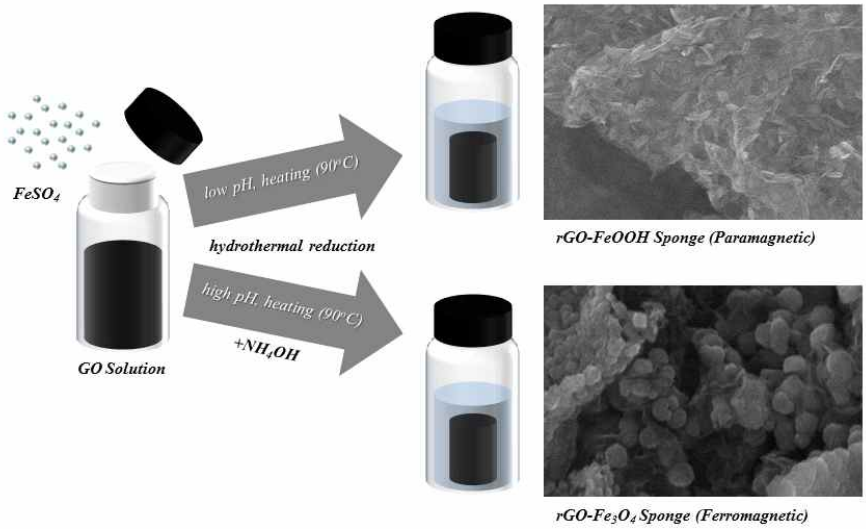


그림 8 그래핀/산화철 하이드로겔 공정 과정과 SEM 이미지

(그림8)에서 확인 할 수 있듯이 산화철 입자들은 그래핀 면 위에 고르게 붙어 있다. 삼차원 그래핀/FeOOH 스펀지 내부에는 FeOOH입자들이 그래핀 면 위에 막대(rod) 형태로 고르게 붙어있고, 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지 내부에는 Fe_3O_4입자들이 그래핀 면 위에 구(sphere) 형태로 고르게 붙어있다.

3.1.3 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지

삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지는 그래핀/Fe_3O_4 하이드로겔에서 물을 제거하여 에어로겔(aerogel)로 만들어 제작한다. (그림9)는 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 광학이미지와 SEM(scanning electron microscop) 이미지이다. 스펀지 내 그래핀은 서로 결합하여 다공성 구조를 이루고 있으며 그래핀 면 위에 Fe_3O_4 입자들이 고르게 붙어 있다.

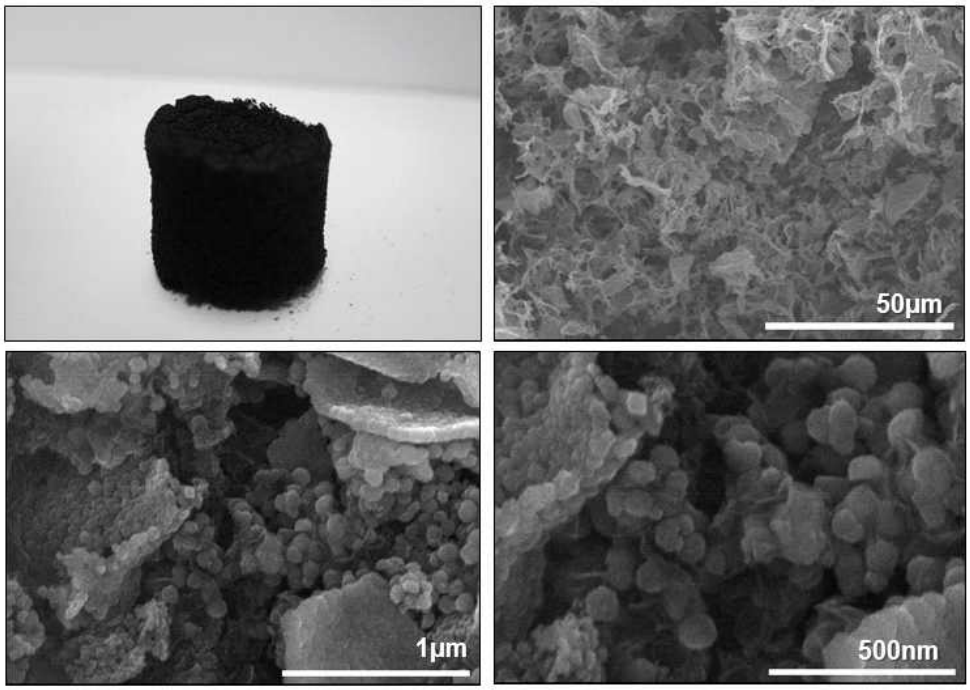


그림 9 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 광학 사진과 SEM 이미지

삼차원 그래핀/Fe3O4 스펀지는 스펀지 내의 Fe3O4 입자의 영향을 받아 자성을 띄어 자석에 끌려오는 것을 확인할 수 있다 (그림10). 반면 삼차원 그래핀/FeOOH 스펀지의 경우 자석에 반응하지 않는 것을 확인할 수 있다.

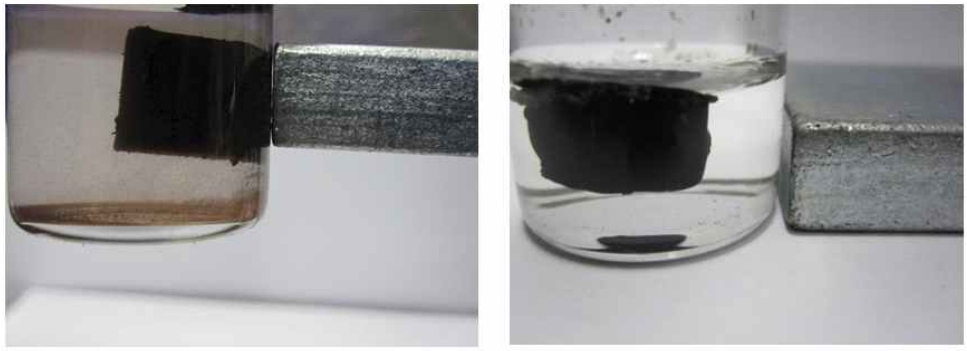


그림 10 그래핀/Fe_3O_4 스펀지와 그래핀/FeOOH 스펀지의 자석에 대한 반응

삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지에 있는 Fe_3O_4의 존재를 확인하기 위해 XRD(X-ray diffraction)분석을 진행하였다. (그림11)은 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XRD 분석 그래프이다. (220), (311), (400), (422), (511), (440)의 6개 peak가 확인 되어 그래핀 면 위의 입자들이 Fe_3O_4 입자임을 확인하였다 [7].

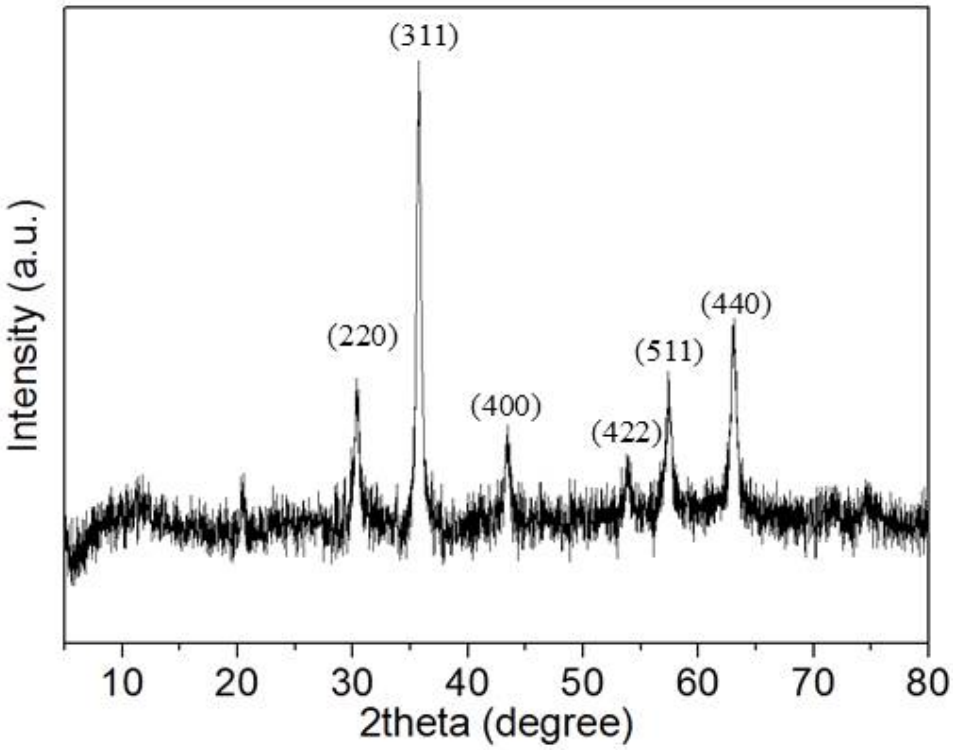


그림 11 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XRD 분석

스펀지 내 그래핀 옥사이드의 기능기(functional group)들의 변화를 확인하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectrocopy) 분석을 진행하였다. 그림12는 그래핀 옥사이드의 XPS 분석이고, 그림_는 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XPS 분석이다. 수열합성을 거친 그래핀 옥사이드는 C-O 본딩이 줄어들어는 등 기능기들이 제거되며 환원되는 것을 볼 수 있다. 반면 C-C 본딩은 상대적으로 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 스펀지 내의 그래핀이 전기적 통로로 역할을 할 수 있다는 것을 확인하였다.

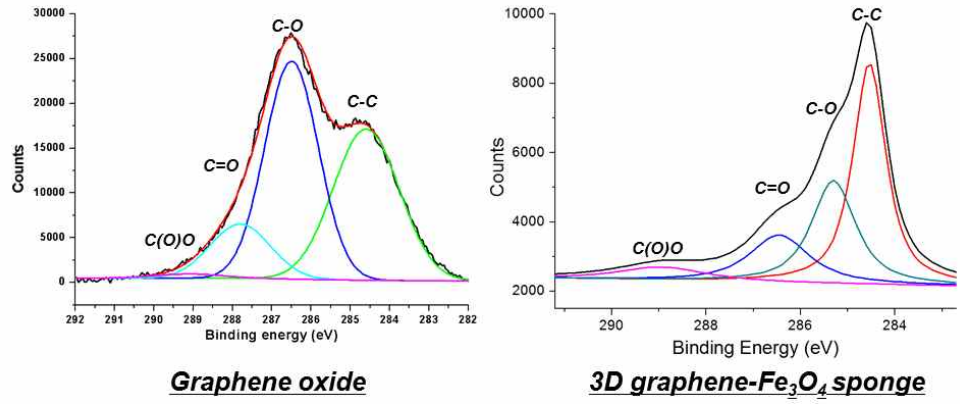


그림 12 그래핀 옥사이드와 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XPS 분석

또한 Fe $2p_{1/2}$, Fe $2p_{3/2}$ 본딩이 생성되는 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 그래핀 면 위의 입자가 Fe_3O_4 입자임이 밝혀졌다 [8].

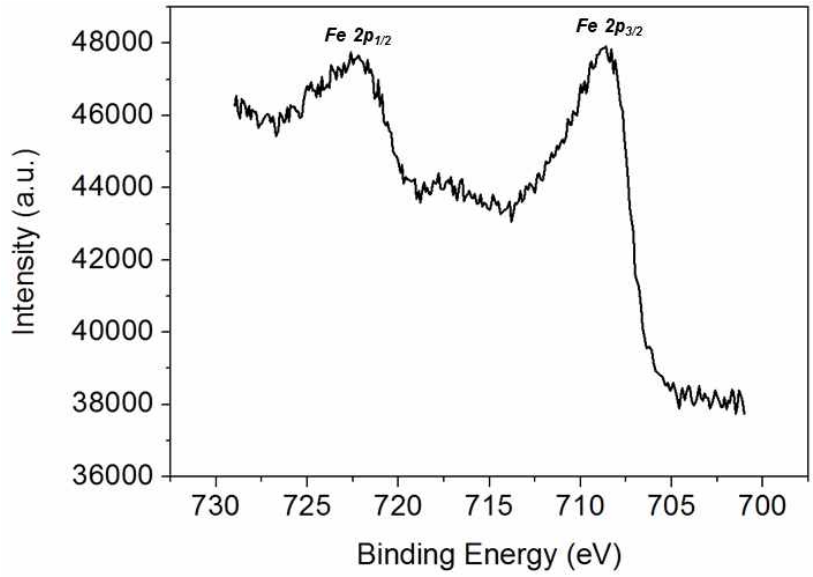
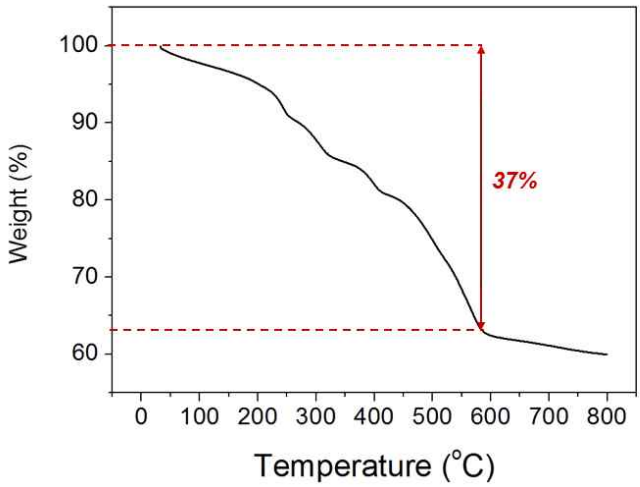


그림 13 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 XPS 분석

TGA(Thermoganimetric Analysis) Curve 분석을 통해 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 각 성분별 구성 비율을 측정하였다. 600°C까지 그래핀이 타서 37%의 중량 변화가 있었다. 이를 통해 그래핀/Fe_3O_4 스펀지는 그래핀 37%, Fe_3O_4 63%의 중량비로 구성되어있는 것을 알 수 있다.



	Weight
graphene	37%
Fe_3O_4	63%

그림 14 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 TGA Curve

3.2 에너지 하배스팅 응용 실험

삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지는 자성을 띄는 Fe_3O_4 입자와 전기적 컨덕터(Gonductor)로의 그래핀이 결합하여 이루어져 있다. 전기적 회로와 자기장을 만드는 자성 물질의 결합한 구조물로 자기장 변화에 의한 에너지 수확에 응용하였다.

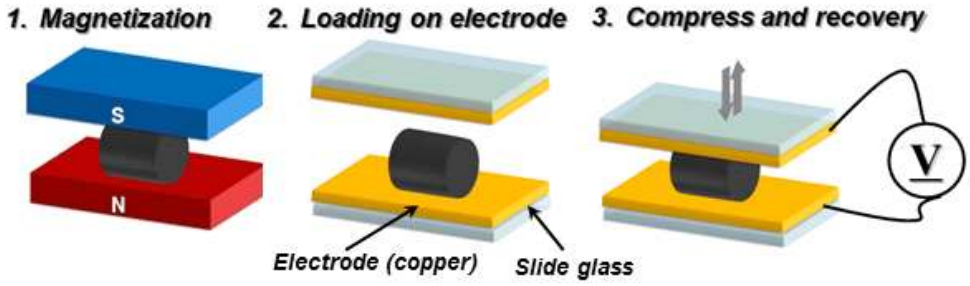


그림 15 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 실험 과정

(그림15)는 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지를 이용한 에너지 수확 실험의 개략도이다. 먼저 스펀지를 자석에 놓아 자기장을 정렬 시켜 자화를 시켰다. 슬라이드 글라스위에 구리 테잎을 붙여 전극을 만들고 자화된 스펀지를 전극 사이에 놓고 상부의 전극을 위·아래로 움직이며 스펀지의 압축·회복을 반복적으로 진행하였다. 상부 전극의 상하운동은 인장테스트기를 이용하여 구현하였다. 이 때 유도된 전압(Voltage)은 구리 전극과 멀티미터의 통신을 통해 실시간으로 측정·기록하였다. 측정은 목적에 따라 상하운동의 속력을 600mm/min내에서 조절하였으며 Strain은 10% 내에서 조절하여 진행하였다.

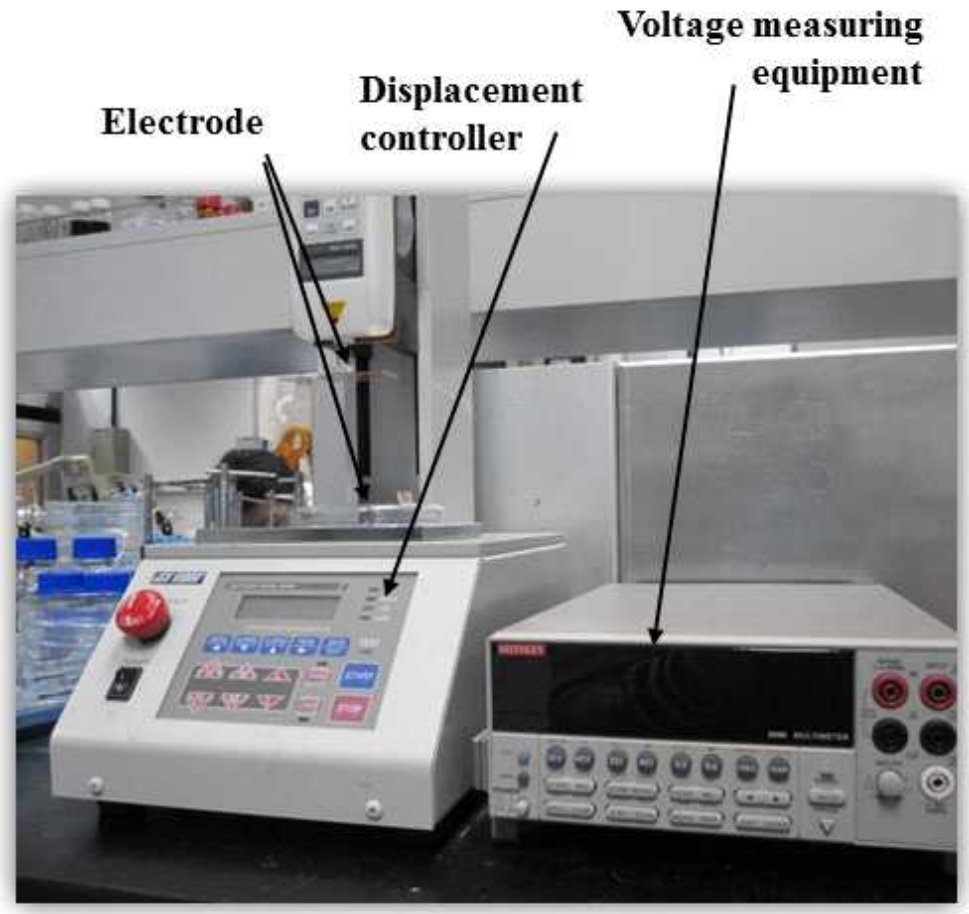


그림 16 에너지 수확 실험을 위한 장비 Setup

4 장 결과 및 논의

4.1 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 형상 변화에 따른 에너지 수확

스펀지를 압축하고 회복시키는 반복 운동에 따라 전압이 유도되었다. (그림17)은 압축·회복 운동의 속력을 60mm/min로 주고 Strain을 10%까지 주면서 반복 측정한 결과이다.

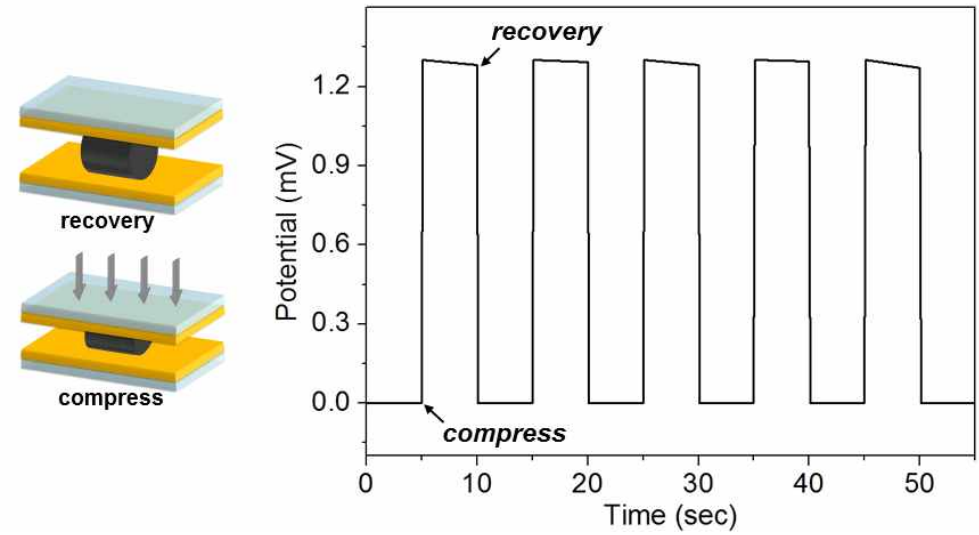


그림 17 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 압축·회복에 따른 유도 전압

스펀지를 압축시키면 그에 따라 바로 전압이 유도된다. 5초간 시편을 누른 상태로 유지를 하면 전압도 계속해서 유지되는 것을 볼 수 있다. 5초가 지난 후 전극을 들어 올려 스펀지의 모양을 회복 시켜주면 유도된 전압이 제거되는 것을 확인 할 수 있다. 반복적으로 동일한 압축·회복 운

동을 반복할 때 계속적으로 전압이 유도되는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해 볼 때 전압은 스펀지의 형상 변화에 반응하여 유도되는 것을 알 수 있다.

4.2 그래핀/Fe_3O_4 스펀지 내의 Fe_3O_4 입자에 의한 효과

스펀지 내의 Fe_3O_4 입자는 자연계에서 Fe_2O_3와 함께 자철석을 이루는 물질이다. 4.1.1장에서 확인 되었던 전자기 유도 현상이 Fe_3O_4 입자에 의한 효과임을 확인하기 위한 대조 실험이 진행되었다. 대조 실험에 사용된 시편은 그래핀 옥사이드를 수열합성한 삼차원 그래핀 스펀지, 삼차원 그래핀/FeOOH 스펀지, 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지이다. 그래핀 스펀지와 그래핀/FeOOH 스펀지는 자석에 아무런 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다(그림18). 세 종류의 스펀지를 모두 (그림_)의 과정을 거쳐 동일한 에너지 수확 실험을 진행하였다. 측정 결과는 그림_에 그렸다. 측정 결과를 확인 해 보면 자석과 반응하는 그래핀/Fe_3O_4 스펀지만 전압이 유도되는 것을 알 수 있다. 이를 통해 스펀지 내의 Fe_3O_4 입자와 그래핀을 통해 전자기 유도 현상이 발생하여 전압이 유도된다는 사실을 증명하였다.

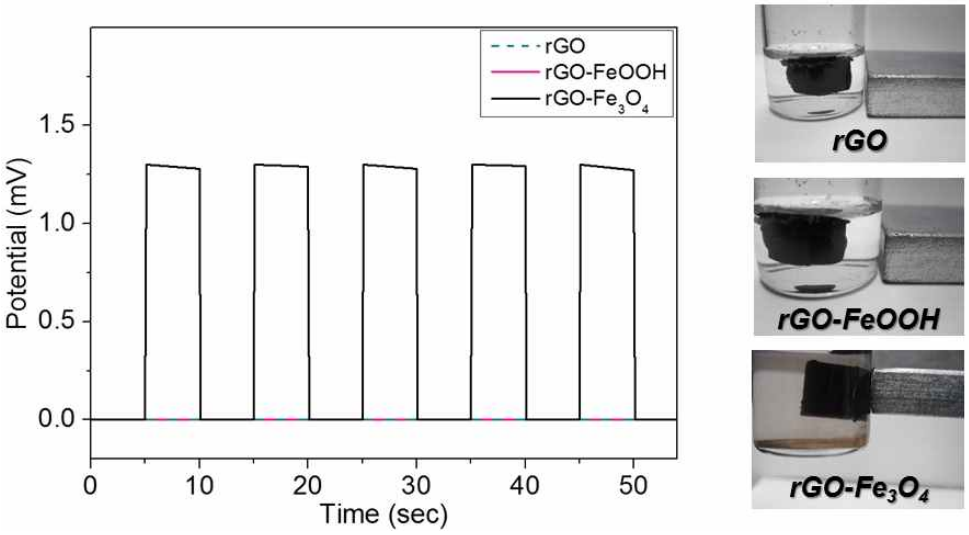


그림 18 그래핀, 그래핀/FeOOH, 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 결과 비교

Fe_3O_4 입자의 영향을 더 살펴보기 위해 자화에 따른 에너지 수확 실험을 진행하였다. 자화시킨 그래핀/Fe_3O_4 스펀지, 자화를 시키지 않은 그래핀/Fe_3O_4 스펀지 두 종류의 스펀지를 대상으로 에너지 수확 실험을 진행하였다. 측정 결과는 그림_과 같다. 자화에 따른 유도 전압은 세 배정도 증가하였다. 이는 전자기 유도 현상에서 Fe_3O_4 입자들의 자기장 방향이 자화를 통해서 정렬되어 유도 전압이 증가하였다고 해석할 수 있다.

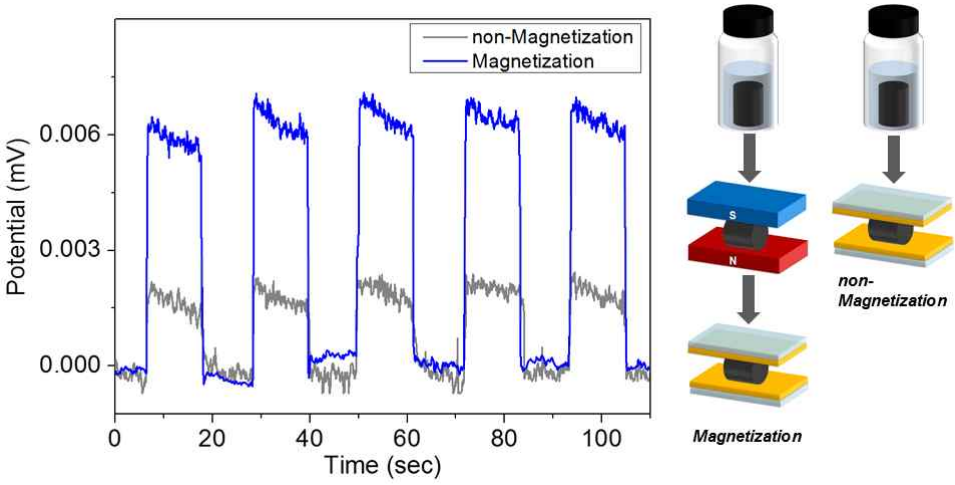


그림 19 자화유무에 따른 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 결과 비교

유도된 전압이 Fe_3O_4의 자기장 정렬 방향에 영향을 받는다는 것을 증명할 실험을 진행하였다. 자화된 그래핀/Fe_3O_4 스펀지를 자화된 방향(0°)으로 에너지 수확 실험을 진행하고, 90°, 180° 회전 시켜 에너지 수확 실험을 진행하였다. 0°와 180° 회전 시켜 측정한 결과 유도된 전압의 절대량은 비슷하지만 부호가 반대로 측정되는 확인 할 수 있다. 이는 자기장의 방향이 반전됨에 따라 유도 기전력의 위상이 변한다고 해석할 수 있다. 90° 회전 시킨 경우 자기장의 방향과 그래핀으로 이루어진 전기회로의 방향이 같아 전자기 유도 현상이 완화되어 유도된 전압의 크기가 현저하게 줄어든 것을 볼 수 있다.

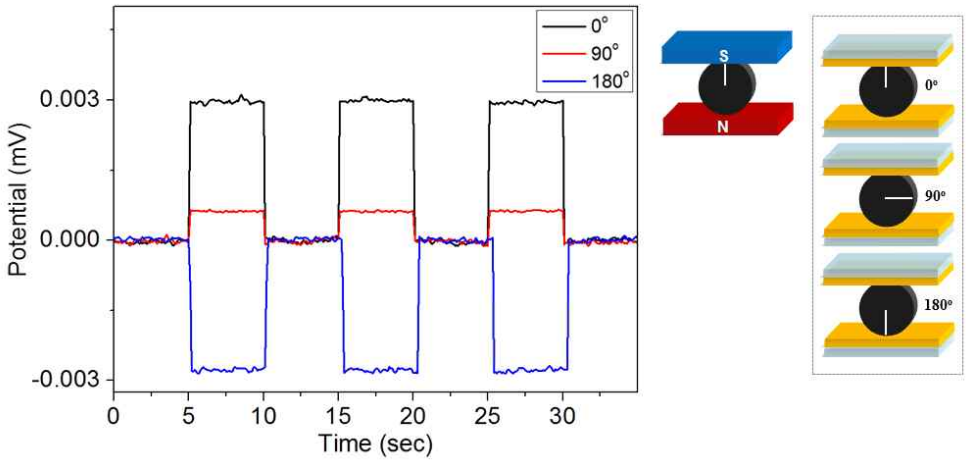


그림 20 자화방향에 따른 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 결과 비교

4.3 측정 속력 및 Strain에 따른 영향

전자기 유도 현상에 기초한 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 현상은 실험 속력과 strain의 변화에 따라 유도 전압의 크기가 변화한다. 이를 확인하기 위해 압축·회복 속력과 strain을 변화시키며 에너지 수확 실험을 진행하였다.

압축·회복 속력의 영향을 확인하기 위해 실험 속력을 100, 200, 300, 600mm/min으로 변화시키며 측정하였고 strain은 2%까지만 일정하게 변형시키면서 실험을 진행하였다. 측정 결과 실험 속력이 증가함에 따라 유도되는 전압의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 하지만 증가하는 추세가 선형적이지는 못 하였다. 이는 스펀지의 형상이 원기둥 형태이며 구조물을 압축함에 따라 원의 형상이던 옆면이 타원형이 되면서 유도되는 전압이 상쇄된다고 해석할 수 있다.

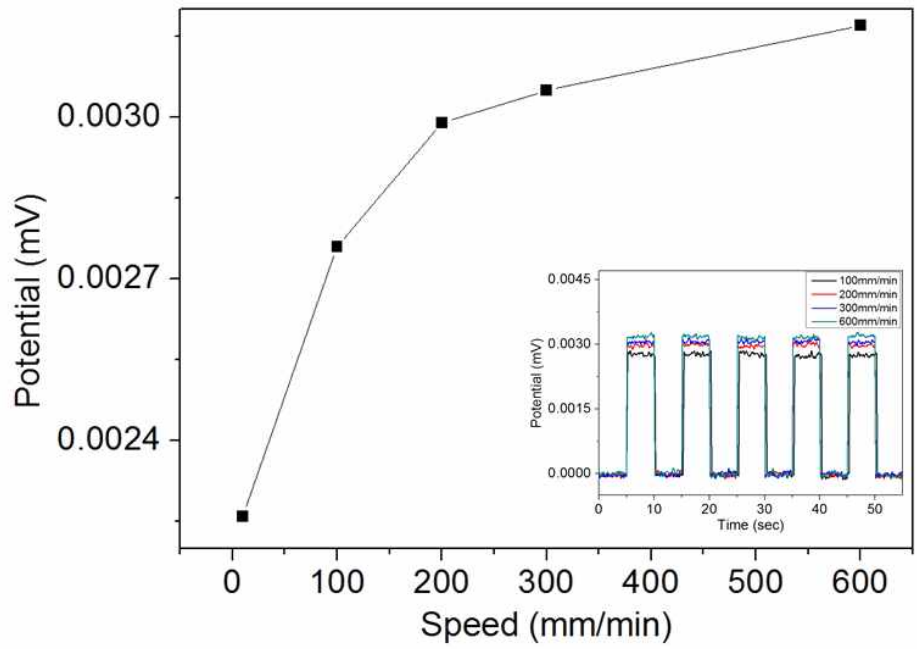


그림 21 압축회복 속력에 따른 에너지 수확 실험 비교

Strain의 영향을 확인하기 위해 strain을 2, 5, 7, 10%까지 변형시키며 측정하였고 압축·회복 속력은 60mm/min로 일정하게 실험을 진행하였다. 측정 결과 strain이 증가함에 따라 유도되는 전압의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 이는 스펀지의 형상이 원기둥 형태이며 구조물을 압축함에 따라 원의 형상이던 옆면이 타원형이 되면서 자기장의 변화량이 커지게 됨에 따라 유도되는 전압이 증가한다고 해석할 수 있다.

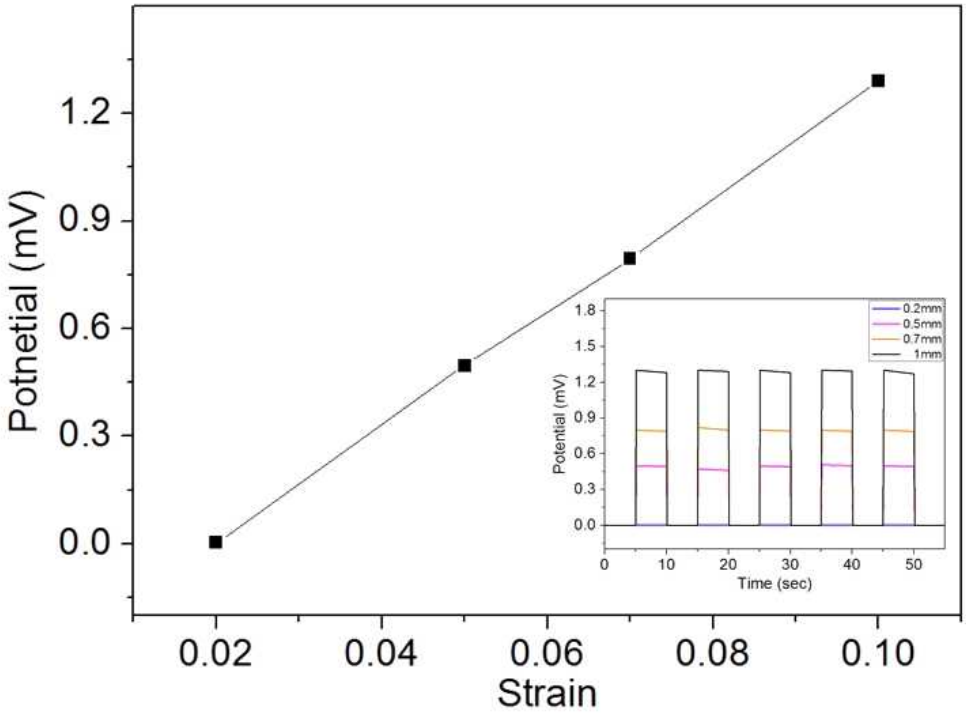


그림 22 Strain에 따른 에너지 수확 결과 비교

4.4 에너지 수확 작용 원리

앞서 측정한 결과들을 분석해 보면 스펀지의 압축·회복 운동에 의해 그래핀 들의 거리가 변화하게 되고 그래핀 면 위에 붙은 Fe3O4 입자들이 움직이면서 자속(magnetic flux) 변화가 생기게 된다. 자속 변화에 의해서 기전력이 유도되고 기계적인 에너지가 전기적 에너지로 변환되는 결과를 얻을 수 있었다.

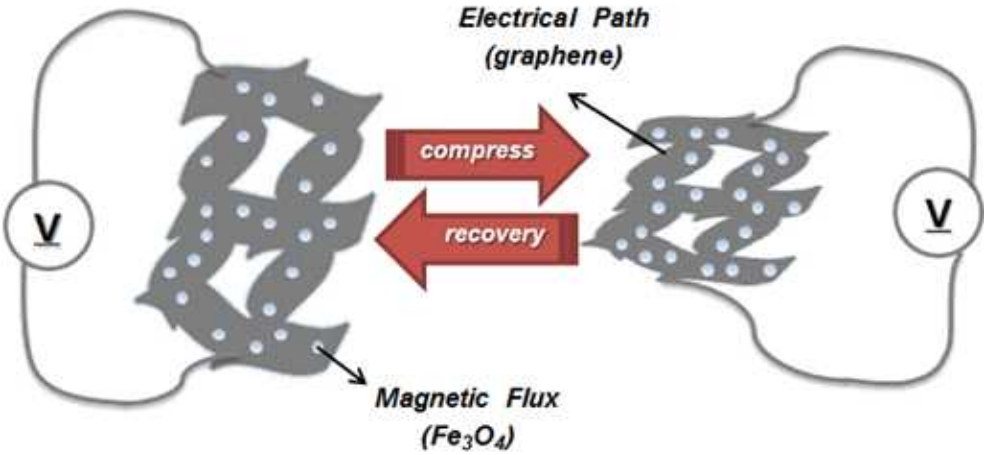


그림 23 그래핀/Fe_3O_4 스펀지의 에너지 수확 원리 개략도

또한 앞선 결과들에서 스펀지를 누르고 있을 때 전압이 유지되는 것을 볼 수 있다. 이는 일반적인 전자기 유도 장치(device)에서는 볼 수 없는 현상이었는데 간단한 실험을 통해 커패시터(capacitor)로의 특성을 확인해 보았다. 스펀지를 누른 채 압축된 상태로 유지하게 되면 방전이 오랜 시간에 걸쳐 일어나는 것을 볼 수 있었다. 추가적인 연구가 더 필요하지만 이를 통해 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지는 에너지 발생기(energy generator)와 커패시터(capacitor)가 결합된 성질의 물질이라 볼 수 있다.

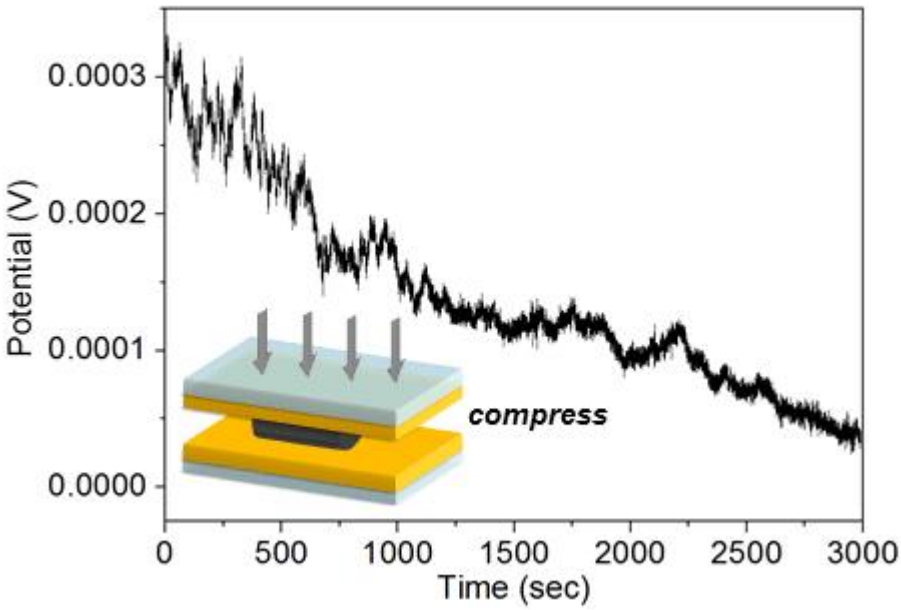


그림 24 그래핀/Fe_3O_4 스펀지 압축상태로 유지 시 유도된 전압의 변화

5 장 결론

본 연구를 통해 철이온과 그래핀 옥사이드를 수열합성법을 통해 Fe_3O_4 입자가 그래핀 면 위에 고르게 붙은 삼차원 그래핀/Fe_3O_4 스펀지를 생성했다. SEM 이미지 분석을 통해 구조물의 공극 분석과 Fe_3O_4 입자의 존재를 확인하였다. 스펀지 내의 Fe_3O_4는 자성을 띄고 있어 스펀지가 자석에 반응하는 특성을 지니고 있다.

스펀지의 전체적인 구조를 이루고 있는 그래핀은 그래핀 옥사이드가 충분이 환원되어 전기적인 회로로 작용할 수 있으며, Fe_3O_4 입자의 자속을 통해 스펀지 내에 자기장이 형성된다. 이러한 특징을 이용하여 스펀지의 형태를 변형시켜 유도 기전력을 얻어 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는데 성공하였다. 그 결과로 1.2mV 정도의 개방 회로 전압(open circuit voltage)을 유도하였다.

또한 스펀지의 구조적인 특성으로 인해 커패시터의 특성을 보이는 것을 확인하였고 이는 그래핀/Fe_3O_4 스펀지라는 에너지 발생기와 커패시터가 결합된 복합적인 기능성 구조물을 새롭게 만들었다는 의의가 있다.

참고문헌

[1] Geim, A. K. and Novoselov, K. S., *Nature Materials* 2007, 6, 183 - 191.

[2] William S. Hummers Jr., and Richard E. Offeman, *J. American Chemical Society* 1958, 80(6), 1339-1339.

[3] Sungjin Park, Jinho An, Jeffrey R. Potts, Aruna Velamakanni, Shanthi Murali, Rodney S. Ruoff, *Carbon* 2011, 49, 3019-3023

[4] Inhwa Jung, Matthias Vaupel, Matthew Pelton, Richard Piner, Dmitriy A. Dikin, Sasha Stankovich, Jinho An, and Rodney S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112(23), 8499-8506

[5] Yuxi Xu, Kaixuan Sheng, Chun Li, and Gaoquan Shi, *Acs Nano* 2010, 4(7), 4324-4330

[6] Huai-Ping Cong , Xiao-Chen Ren , Ping Wang , and Shu-Hong Yu , *Acs Nano* 2012, 6(3), 2693-2703

[7] Z. H. Zhou , J. Wang , X. Liu and H. S. O. Chan, *J. Mater. Chem* 2011, 11, 1704-1709

[8] Guifu Zou, Kan Xiong, Changlong Jiang, Hui Li, Ying Wang, Shuyuan Zhang, and Yitai Qian, *Nanotechnology* 2005, 16, 1584-1588

Abstract

Graphene with excellent properties has been studied by many researchers since the time it's found. Graphene is attractive in many fields of application because of it's chemically stability and high physical strength.

Although graphene has excellent properties, it's commercialization is limited. Actually large scale of graphene technology is difficult and large scale graphene has damages that make graphene's properties inhibit. Therefore nowadays many researchers develop the large scale graphene technology without losing the excellent properties for commercialization.

In this study, our group make large three dimensional graphene structure using graphene oxide. The graphene structure has good electrical properties, because graphene oxdie is reduced and functional groups are removed. We succeeded in making a commercialization focus on the energy harvesting device using the 3D graphene structure.

keyword: graphene, graphene oxide, hydrothermal, graphene sponge, energy harvesting.