



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](#)

공학석사학위논문

그래핀/폴리머 에어로겔을 이용한
태양열 증기 발생

Solar steam generation using
graphene/polymer aerogel

2019년 2월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

김 태 영

그래핀/폴리머 에어로겔을 이용한 태양열 증기 발생

Solar steam generation using
graphene/polymer aerogel

지도교수 김 용 협

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2018년 12월

서울대학교 대학원
기계항공공학부
김 태 영

이준호의 공학석사 학위논문을 인준함
2018년 12월

위 원 장 여 재 익 (인)

부위원장 김 용 협 (인)

위 원 김 태 우 (인)

국문초록

에너지 생산, 해수 담수화 및 물 정화에서의 적용 가능성 때문에 태양에너지를 증기 발생을 위한 열로 변환하는 것은 가장 각광 받는 에너지 하베스팅 기술 중 하나이다. 하지만 기존의 방식들은 담수화 과정에서 큰 에너지 소비와 큰 비용이 발생하기 때문에 비효율적이라는 문제점을 갖고 있다.

본 논문에서는 독립적인 태양열 증기 발생 장치로 쓰일 수 있는 그래핀과 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 기반 3차원 나노구조 에어로겔을 제작하였다. 이 에어로겔은 다공성이며 친수성인 폴리머를 사용하였기에 물 수송속도가 빠르다. 빛 강도 1 sun 아래에서 그래핀/폴리머 에어로겔의 증발속도 값은 $2.16 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 이다. 이 값은 순수한 물의 증기 발생속도의 5.5배 값으로 타 연구의 그래핀을 이용한 증기 발생속도에 비해서도 월등히 높은 값이다. 특히 해수를 가지고 태양열 담수화를 한 결과 마실 수 있는 물 기준에 적합한 염이 제거된 깨끗한 물을 얻을 수 있었다. 이 증기 발생 장치는 재생가능, 손쉬운 제작, 무독성 그리고 저비용이기 때문에 태양열 증기 발생을 위한 광열변환 시스템의 대표주자가 될 것이다.

주요어 : 그래핀 에어로겔, 동결 건조, 폴리머, 증기 발생, 3차원 구조체

학 번 : 2017-24597

목차

국문초록	i
목차	iii
그림 목차	v
표 목차	vii
1. 서론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구 목표	5
2. 실험	7
2.1 재료	7
2.2 그래핀/폴리머 에어로겔 합성	9
2.3 실험 세팅	15
3. 결과 및 분석	21
3.1 광학적 특성	21
3.2 온도 측정	23
3.3 증기 발생 속도	26
3.4 염 제거	31

4. 결론	34
참고문헌	35
Abstract	37

그림 목차

그림 1 (a) 물 부족 현상이 일어나고 있는 아프리카 지역 (b) 2025년 물 부족 예상 국가	1
그림 2 기존의 해수담수화 기술	2
그림 3 태양열 증기 발생 장치의 대표 형태	3
그림 4 태양열 기반 증기 발생 장치의 3가지 요소	4
그림 5 그래핀 3차원 구조체를 이용한 증기 발생 장치	6
그림 6 그래핀/폴리머 에어로겔 합성을 위한 재료들	7
그림 7 그래핀 용액과 CMC가 섞이는 과정	9
그림 8 그래핀/폴리머 에어로겔 제작단계	10
그림 9 그래핀/폴리머 에어로겔 공정 방법	11
그림 10 완성된 그래핀/폴리머 에어로겔의 사진	11
그림 11 그래핀 에어로겔 (a) 디지털 사진 (b,c,d) SEM 이미지 ·	12
그림 12 CMC-rGO, rGO, CMC의 FTIR 스펙트럼	13
그림 13 심지를 이용한 물 흡수부	15
그림 14 (a) 흡착포의 구성 성분, 심지 시스템 물 흡수 능력 (b) t=1s (c) 40s (d) 130s	16
그림 15 에어로겔의 물 흡수 능력	17
그림 16 증기 발생 실험 세팅	18
그림 17 솔라 시뮬레이터의 사진	29
그림 18 증기 발생 장치의 사진	20
그림 19 증기 발생량 측정을 위한 전자 저울	20
그림 20 CMC, CMC-rGO의 UV-vis NIR 스펙트럼	22
그림 21 물, CMC, CMC-rGO의 시간에 따른 열화상 카메라 윗모습 사진	23
그림 22 물, CMC, CMC-rGO의 시간에 따른 열화상 카메라 옆 모습 사	

진	24
그림 23 순수한 물, CMC, CMC-rGO 에어로겔의 사진	26
그림 24 1 sun 아래에서 시간에 따른 증발한 물의 질량 변화	27
그림 25 이전 논문들의 증발속도 값 비교	28
그림 26 열처리 공정 시간에 따른 CMC-rGO 에어로겔의 사진	29
그림 27 1 sun 아래에서 시간에 따른 증발한 물의 질량 변화 (열처리 조건에 따라)	30
그림 28 실험실 용 증기 응축 장치의 사진	31
그림 29 증기 응축 전후 물의 전기전도도	32

표 목차

표 1 1 sun 조건 순수한 물, CMC, CMC-rGO의 증발속도	27
표 2 열처리 조건에 따른 물의 증발속도	30
표 3 물의 평균 전기전도도	32

1. 서론

1.1 연구 배경

세계적으로 물 부족 현상이 심화되고 있는 상황이다. 아프리카나 아시아 일부 지역에서는 마실 물만 부족할 뿐만 아니라 식물에 필요한 물도 고갈되어 점점 사막화 현상이 일어나고 있다(그림 1 (a)). 유엔환경기구(United Nations Environment Program, UNEP)와 유니세프(UNICEF)에서 제시한 자료를 살펴보면 총 이용가능 수자원량 중 취수량 비율이 2025년에는 현저하게 줄어들 것이라고 예상을 하고 있다. 그에 따라 물 부족 영향 인구는 7억명에서 28억명, 물 부족 영향 국가는 31개국에서 48개국으로 늘어날 것으로 예측하고 있다(그림 1(b)). 이러한 물 부족 현상을 해결할 수 있는 대표적인 기술로는 해수담수화 기술이 있다. 해수담수화 플랜트 산업을 포함한 물 산업 세계시장규모가 지금까지 커져 왔고 2025년까지도 연평균 4.2%씩 꾸준히 성장할 전망이다이라고 한다.

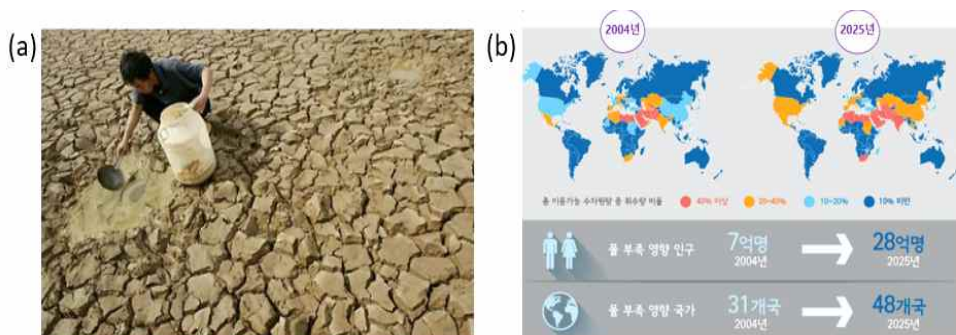
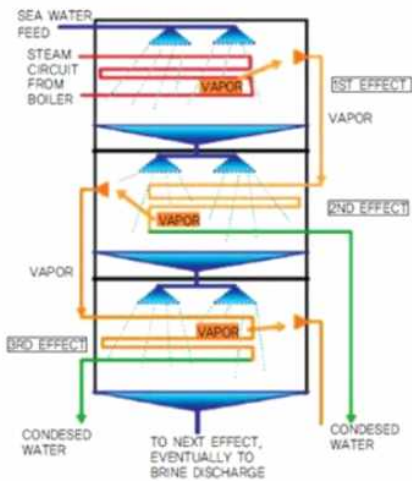
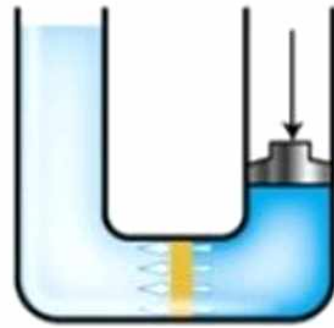


그림 1 (a) 물 부족 현상이 일어나고 있는 아프리카 지역 (b) 2025년 물 부족 예상 국가

기존의 해수 담수화 기술들은 대표적으로 증발을 이용한 다단증발법(Multi Stage Flash, MSF)과 다중효용증발법(Multi Effect Distillation, MED)이 있고, 많이 사용되는 역삼투압법(Reverse Osmosis, RO)가 있습니다. 하지만 기존의 기술들은 설비 구축이나 유지 측면에서 많은 비용이 발생하고, 담수화 과정에서 큰 에너지 소비가 필요하기 때문에 비효율적이라는 문제점을 갖고 있다. 따라서 이를 해결하고자 새로운 방식의 대체 기술들이 많이 연구되고 있는 상황이다.



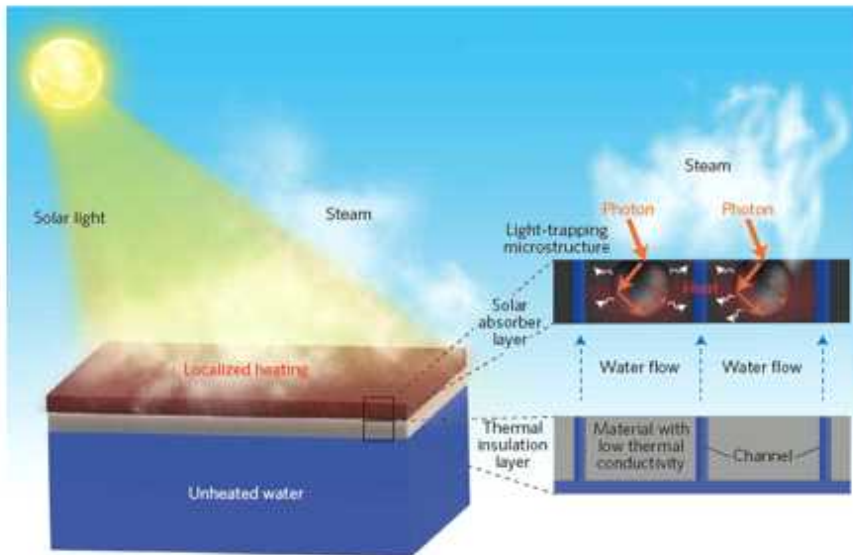
증류법(MSF, MED)



역삼투압(RO)

그림 2 기존의 해수 담수화 기술

최근 논문들의 연구 경향을 살펴보면 태양열 기반 증기 발생 장치를 연구하고 있는 추세이다. 태양에너지는 재생에너지 기술 중 가장 중요한 에너지원으로서 주목받고 있다. 또한, 태양에너지는 무한히 공급 가능하고 친환경적이기 때문에 국부가열, 염 제거, 폐수처리, 중금속 이온 제거 그리고 에너지 생산같은 태양-열 분야에 적합하다. 태양열 증기 발생 장치의 형태는 그림 3과 같은 형태가 대표적이다. 태양 빛으로



Wen Shang and Tao Deng. *Nature Energy. News & views* (2016)

그림 3 태양열 증기 발생 장치의 대표 형태

부터 오는 포톤(Photon)을 받아 열로 전환시키는 빛 흡수부(Solar absorber)와 다공성의 물 이동통로가 존재하여 물을 수송시켜주는 물 흡수부(Water transport)가 하나의 멤브레인(Membrane) 형태로 이루어진 시스템이 연구되고 있다.

태양열 기반 증기 발생 장치를 제작하기 위해서는 고려해야 할 중요한 3가지 요소가 있다(그림 4). 첫 번째로는 빛 흡수부(Solar absorber)이다. 빛 흡수부는 태양으로부터 오는 빛을 흡수하여 열을 발생하는 곳으로 빛을 열로 변환하는 광열변환 효율(Photothermal efficiency)이 높은 물질을 사용하여야 한다. 이러한 광열 변환 물질들은 최근 5년간 많이 연구되어 왔으며 예를 들면 카본계열 물질인 그래핀옥사이드(Graphene Oxide), 그래핀(Graphene), 탄소 파티클(Carbon particle), 탄소 나노 튜브(Carbon Nano Tube), 카본 블랙(Carbon Black) 그리고 탄소 기반 물질 등이 있으며 그 밖에도 금속 계열 물질인 금속-염/옥사이드(Metal-salts/oxid), Ag@TiO₂, 그래핀-Ag 등이 있다. 이

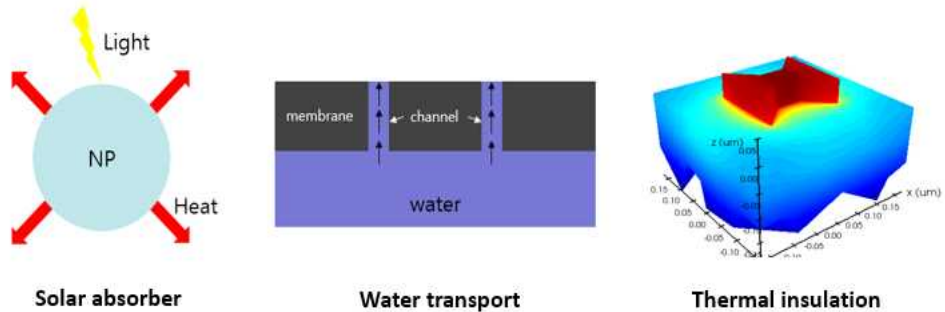


그림 4 태양열 기반 증기 발생 장치의 3가지 요소

러한 물질들은 광대역의 흡수도를 갖고 있으며 빛 하베스팅 효율을 극대화하는 데 도움을 준다.

두 번째는 물 수송부(Water transport)이다. 하단부에 존재하는 물을 다공성의 채널을 통해 빛 흡수부가 존재하는 상단부까지 수송하는 역할을 해준다. 따라서 물 수송부를 이루는 구조체는 다공성이고 친수성인 물질들을 많이 사용한다. 또한, 물에 띄워지는 형태로 제작되어야 하기 때문에 소재는 가볍고 기계적 강성 또한 좋아야 한다. 대표적으로는 자연계에 존재하는 나무나 버섯 등과 같은 물질들이 많이 쓰였고 폴리머 계열로는 PVA(Poly Vinyl Alcohol), 폴리우레테인(Polyurethane), 멜라민(Melamine) 등이 연구되었다.

마지막으로는 열 단열성(Thermal insulation)이다. 빛 흡수부가 물 저장소와 연결되어 있기 때문에 생성된 열이 물로 빠져나갈 수 있다. 그로 인해 증기 발생 효율이 떨어질 수 있기에 추가적인 단열 장치를 고안하여야 한다. 기존에는 멤브레인을 제작할 때 멤브레인의 두께를 두껍게 하거나, 다공성을 높이거나, 열 전도도(Thermal Conductivity)가 낮은 재료를 사용하여 이러한 문제점을 해결하는 경우도 있다. 심지어 형태 같은 추가적인 기다란 물 공급장치를 설치하여 빛 흡수부와 물 저장소 사이에 공기 단열층이 존재하게 만드는 방법도 있다.

1.2 연구 목표

차세대 신소재라 불리는 그래핀(Graphene)을 이용하여 증기 발생 장치를 구축하고자 한다. 그래핀이란 탄소 성분으로만 이루어져 있으며 탄소 원자 한 층이 육각형의 벌집 형태 구조를 이루며 2차원 소재이다. 그래핀을 구성하고 있는 탄소 사이에 존재하는 sp^2 혼성 오비탈로 인해 안정적인 결합을 하고 있어 기계적 강도가 우수하다. 또한, 화학적 박리법을 통해 흑연에서 균질의 대량 산화 그래핀을 획득할 수 있는데 이는 다양한 산소 기능이 붙어있는 형태이다. 산소 기능기 덕분에 용이한 분산과 폴리머와 같은 복합재료와도 응용이 가능하다는 장점이 있다. 그리고 그래핀과 폴리머를 혼합하면 그래핀 시트(Graphene sheet)와 폴리머 섬유(Polymer fiber)들이 서로 네트워크를 이루어서 3차원 구조체 제작이 가능하다. 이렇게 만든 3차원 구조체는 높은 빛 흡수도, 높은 광열 변환 효율 그리고 적절한 다공성을 가지고 있기 때문에 증기 발생 측면에서 유리하다.

본 연구의 목표는 앞서 언급했던 3차원 그래핀 구조체를 활용하여 재생가능하고, 제작하기 쉽고, 저비용의 생산성을 가지고 있으며 그리고 무독성의 증기 발생 장치를 제작하는 것이다. 또한, 추가적인 응축 시스템을 구상하여 발생한 증기를 응축하여 염이 제거된 물을 얻어서 최종적으로 해수 담수화 기술을 개발하고자 한다(그림 5).

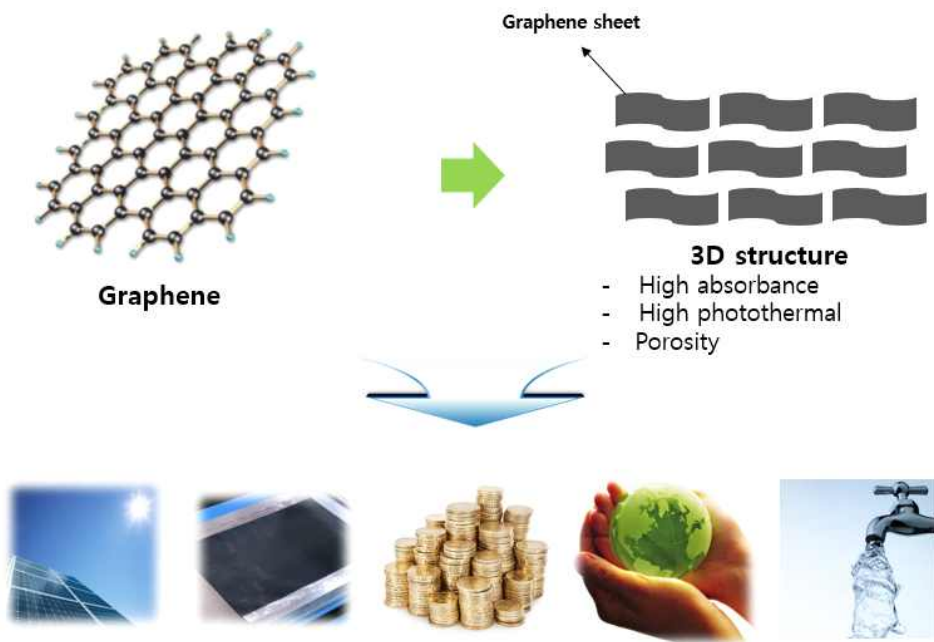
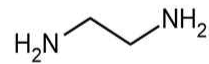
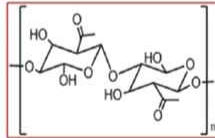
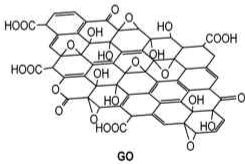


그림 5 그래핀 3차원 구조체를 이용한 증기 발생 장치

2. 실험

2.1 재료



**Graphene Oxide(GO),
Grapheneall**

**CarboxyMethyl Cellulose (CMC),
Sigma Aldrich**

**Ethylenediamine(EDA),
Daejung**

그림 6 그래핀/폴리머 에어로겔 합성을 위한 재료들

그래핀/폴리머 에어로겔 합성을 위한 재료들은 그림 6과 같다. 첫 번째로 사용된 재료는 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, GO) 용액이다. 그래핀은 광열변환을 해주는 주요한 역할을 해준다. 그래핀 옥사이드는 그래핀을 산화시켜 물에 섞은 것으로 그래핀 멤브레인을 만들기 위한 전구체(Precursor)로서 많이 쓰이고 있다. 산소가 포함된 작용기들이 풍부하므로 합성을 할 때 용이하게 쓰일 수 있다. 용액의 농도는 물 1ml에 그래핀 6mg이 녹아 있는 용액을 사용하였다. Grapheneall로부터 구입한 상용용액을 사용하였다. 두 번째로 사용된 재료는 카르복시메틸 셀룰로스(CarboxyMethyl Cellulose, CMC)이다. CMC는 그래핀 옥사이드 용액과 섞어서 네트워크를 형성하고 3차원 구조체를 이루는 뼈대 역할을 해준다. 또한, CMC는 물에 잘 녹는 폴리머이므로 그래

핀 수용액과 혼합하여 합성을 하는데 수월하므로 본 재료를 선택을 하였다. 셀룰로스 계열이므로 친환경적인 재료로 무독성이라서 깨끗한 물 획득이 필요한 태양열 증기 발생 장치의 소재로서 적절하다. 자연계에서 쉽게 획득 가능한 성분이므로 구입 비용 또한 저렴하다. 마지막으로 사용된 재료는 에틸렌디아민(Ethylenediamine, EDA)이다. EDA 이 물질은 소량으로 그래핀 용액과 CMC가 섞일 때 그래핀을 환원시켜주고 3차원 구조체를 만들어주는데 촉매 역할을 한다.

2.2 그래핀/폴리머 에어로겔 합성

앞에서 말한 재료들을 섞는 단계이다. GO 수용액 10ml에 EDA 40 μ l와 CMC 0.2g을 넣고 섞어준다. 충분히 섞은 뒤 Sonication 장비를 이용하여 충분한 분산이 되도록 한다(그림 7). 재료들을 섞기 전 그래핀 용액의 상태는 점성이 약한 액체 상태였지만 섞은 후에는 그림처럼 그래핀 시트(Graphene sheet)들과 CMC 섬유들이 서로 얽혀서 크로스링킹(Crosslinking)현상이 일어나게 된다. 결국엔 용액은 마지막 밑에 사진처럼 점성이 강하 젤(gel) 형태로 변하게 된다.

최종적으로 제작된 젤 용액을 이용하여 그림 8에 나와 있는 4가지 단계를 걸쳐 그래핀/폴리머 에어로겔을 제작하게 된다. 첫 번째 단계로 용액을 얼리는 동결건조(Freeze casting), 두 번째는 진공 건조(Vacuum drying), 세 번째는 열 처리(Heat treatment), 마지막으로

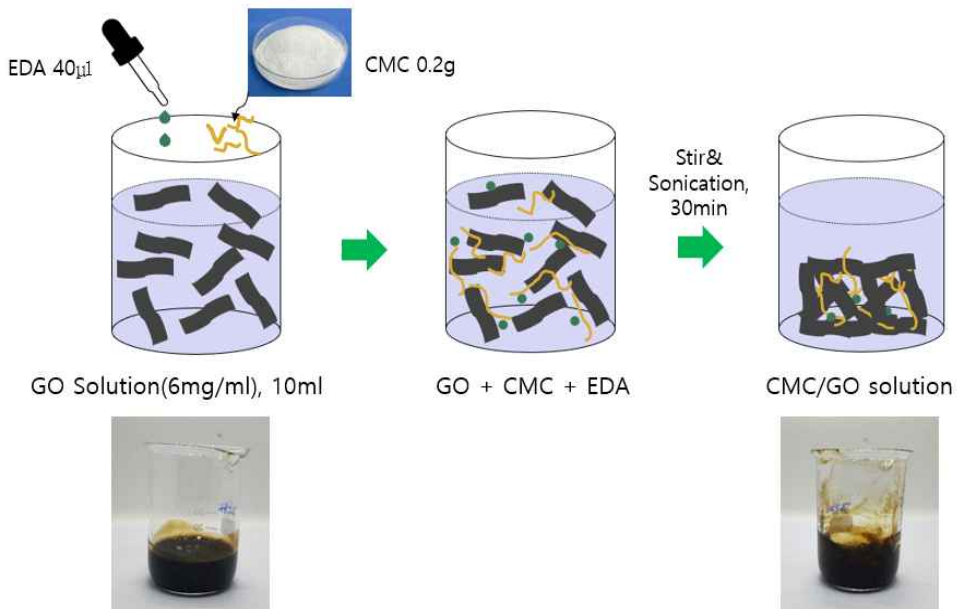


그림 7 그래핀 용액과 CMC가 섞이는 과정

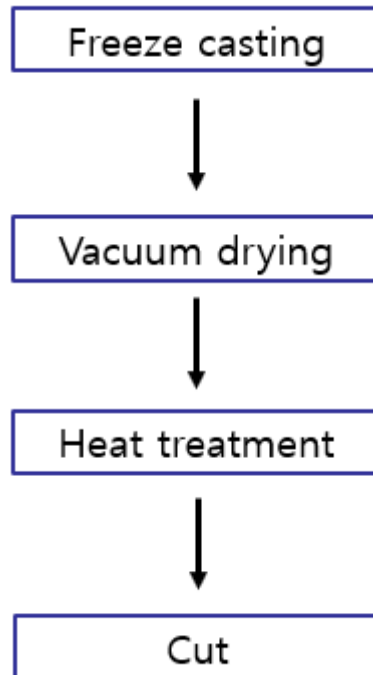


그림 8 그래핀/폴리머 에어로겔
제작단계

재단(Cut)이다. 이에 관한 자세한 공정 방법은 그림 9와 같다. 앞서 제작한 CMC/GO 용액을 제작한 원통형 몰드(Mold)에 10ml 넣는다. 후에 냉동 장치에 용액이 담긴 몰드를 넣고 얼린다. 얼린 용액을 몰드에서 꺼내어 진공 장치에 넣어서 진공 건조를 진행한다. 공정 조건은 진공도 0.48torr, 시간 12시간 동안 진행하였다. 공정 진행 후 원래의 형태에서 얼린 용액의 물만 빠져나와 다공성의 에어로겔 상태가 된다. 에어로겔은 갈색이 띠는 어두운 색깔이다. 이 상태는 환원이 되지 않는 상태여서 불안정하기 때문에 추가적인 열 처리 공정이 필요하다. 진공도 조절과 온도 조건을 설정할 수 있는 Furnace 장비를 사용하였다. 진공 상태에서 열 처리 조건은 온도는 130° C, 시간은 6시간 동안 진행하였다. 열 처리 후 에어로겔은 형상은 유지하고 색깔만 어둡게 검은색으로 변하였다.

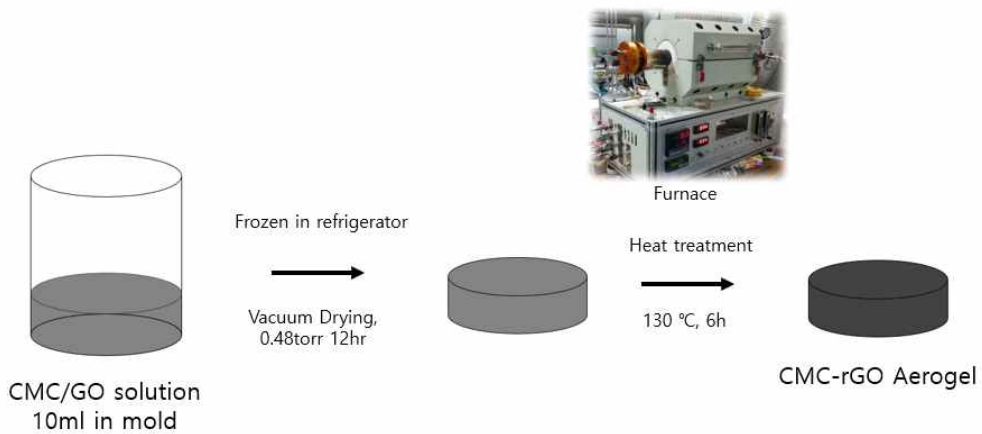


그림 9 그래핀/폴리머 에어로겔 공정 방법

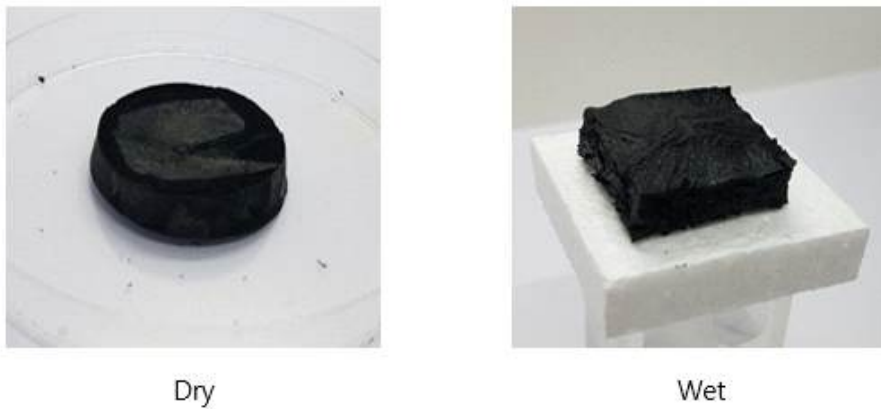


그림 10 완성된 그래핀/폴리머 에어로겔의 사진

그래핀 옥사이드의 환원으로 인해 검은색으로 변했다는 것을 알 수 있다. 완성된 실제 에어로겔 모습은 그림 10과 같다. 3차원의 다공성 구조체로 기계적 강성이 존재하여 힘을 가하여도 쉽게 무너지지 않는 것을 확인하였다. 따라서 블레이드(Blade)로 원하는 형태로 쉽게 재단을 할 수 있다. 증기 발생 장치에 적용할 수 있도록 2cm x 2cm 정사각형 형

태로 재단을 하였다. 또한, 물 위에 올려놓아 젖은 상태가 되어도 구조가 무너지지 않고 유지되는 것을 확인하였다.

그래핀/폴리머 에어로겔의 단면을 잘라보면 보다 더 자세히 다공성의 내부를 확인할 수 있다(그림 11a). 주사 전자 현미경(Scanning Electron microscope, SEM)을 이용하여 내부를 확대하여보았다. 서로 연결된 macro porous한 채널들을 확인할 수 있다(그림 11b). 측정된 결과 구멍의 크기는 600 ~ 1000 μm 정도 분포하고 있다. 채널 하나를 확대한 결과 그래핀과 폴리머가 크로스리킹되어 생성된 벽면에 CMC 파이버로 보이는 가닥을 확인할 수 있다(그림 11c, 빨간원). 하나의 벽면을 확대해보면 CMC 파이버들과 그래핀 시트들이 얽혀서 하나의 벽면을 이루고 있다는 것을 확인할 수 있다(그림 11d). 이를 통해 그래핀과 CMC과 서로 크로스리킹되어 성공적으로 3차원 구조체를 형성했다는 것

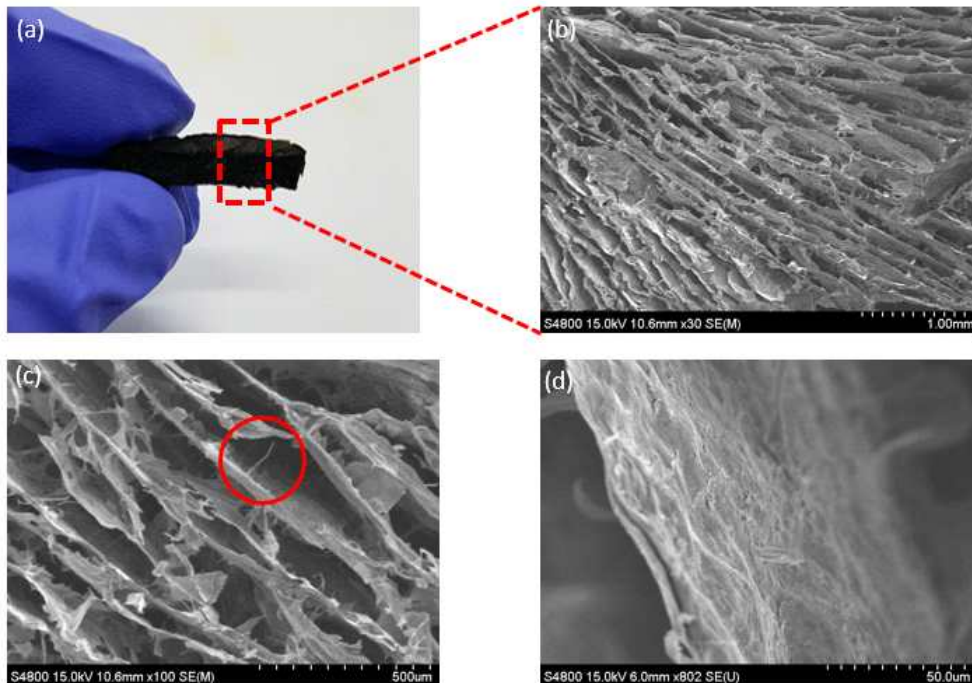


그림 11 그래핀 에어로겔 (a) 디지털 사진 (b,c,d) SEM 이미지

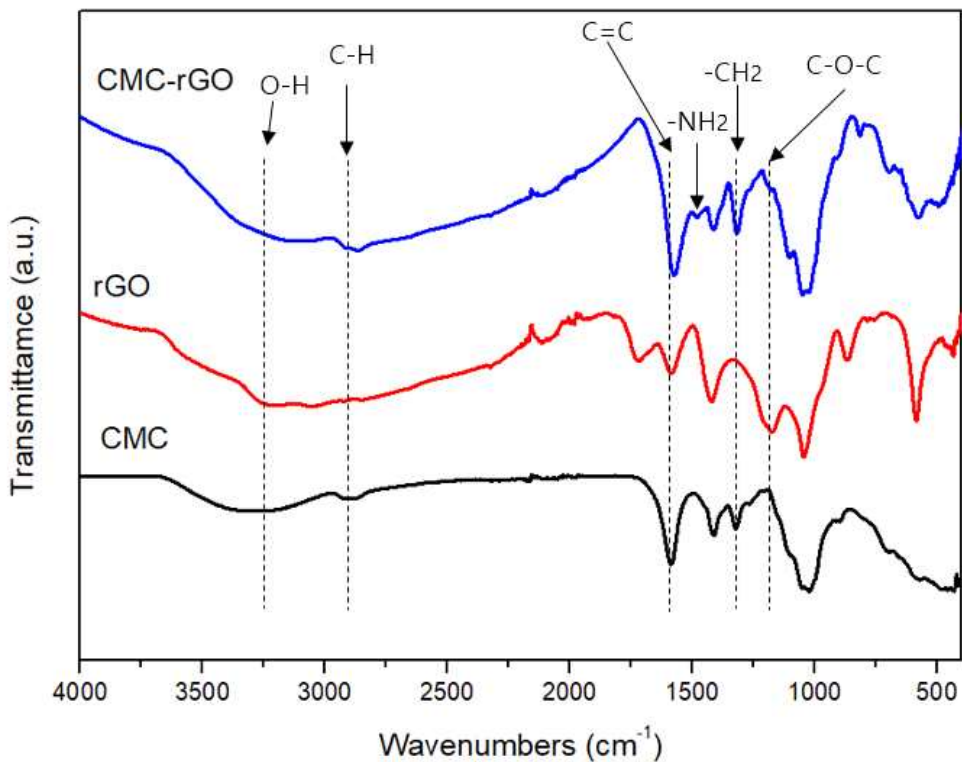


그림 12 CMC-rGO, rGO, CMC의 FTIR 스펙트럼

을 알 수 있다.

FTIR(Fourier Transformation Infra Red) 스펙트럼을 이용하여 성분분석을 하였다. CMC, rGO, CMC-rGO 에어로겔의 피크를 분석하였다(그림 12). 우선 CMC에서는 전형적으로 볼 수 있는 C-H 작용기와 관련 있는 2920cm^{-1} 피크와 $-\text{CH}_2$ 작용기와 관련 있는 1323cm^{-1} 피크를 찾아볼 수 있다(그림 12 검은선). rGO에서는 C-O-C 작용기와 관련 있는 1210cm^{-1} 피크를 찾아볼 수 있다. CMC와 rGO의 전형적인 피크들은 모두 CMC의 FTIR 스펙트럼에서 찾아볼 수 있다. 그리고 샘플들에 존재하는 넓은 영역대($3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$)를 갖고 있는 O-H 작용기 피크 덕분에 친수성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 따라

서 증기 생성을 위한 물 흡수에 적절하다고 할 수 있다. 마지막으로 rGO와 CMC에서 보이지 않는 새로운 피크(1560cm^{-1})를 CMC 스펙트럼에서 찾아볼 수 있는데 이는 촉매로 쓰인 EDA의 질소 성분에 의해 생성된 $-\text{NH}_3$ 작용기에 의한 것이라고 말할 수 있다.

2.3 실험 세팅

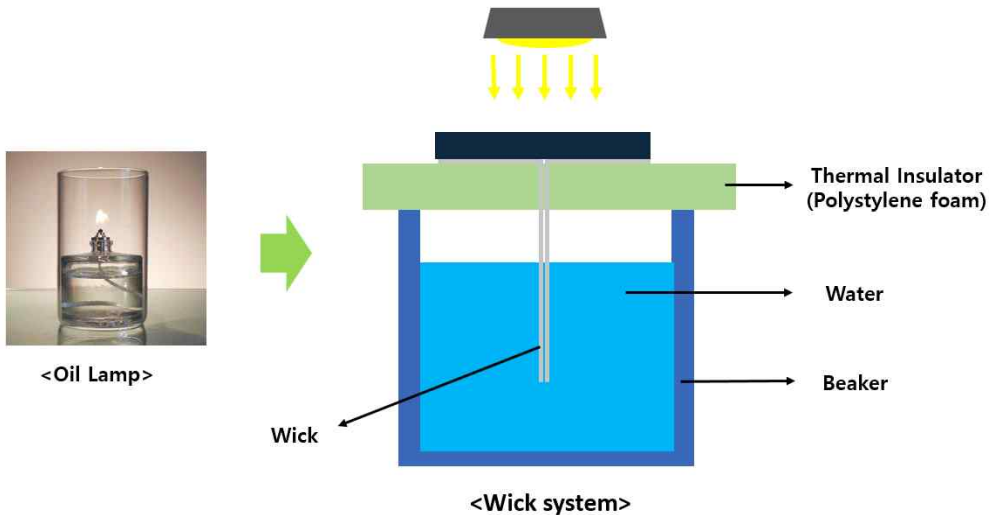
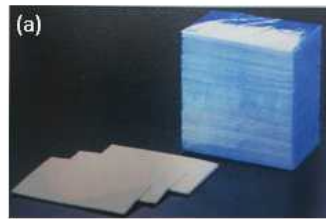
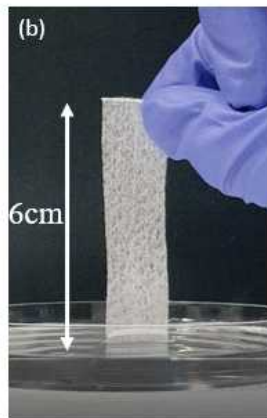


그림 13 심지를 이용한 물 흡수부

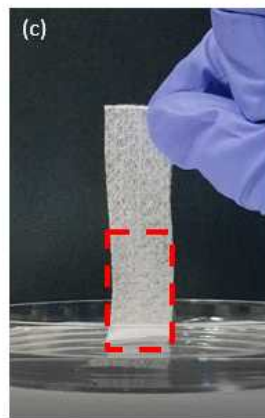
그림 13 오른쪽 사진은 과거에 많이 쓰이던 오일 램프이다. 오일 램프 내부에 있는 심지(Wick)가 기름을 윗 부분으로 지속적으로 끌어올려 공급해줘서 불이 꺼지지 않는 역할을 해준다. 이러한 점을 착안하여 심지 형태의 물 흡수부를 제작하였다. 그림 13의 왼쪽 사진과 같이 물에 담겨 있는 심지가 단열층을 지나 멤브레인까지 물을 공급할 수 있는 심지 시스템을 이용하였다. 단열층은 폴리스티렌 폼(Polystyrene foam)을 사용하였다. 이 폴리스티렌 폼 덕분에 멤브레인과 물 사이에 큰 공기층에 의한 단열층이 생성되고 멤브레인에서 생성된 열은 물로 가지 않고 온전히 증기 발생을 위해 쓰일 수 있게 된다. 심지는 흔히 실험실에서 화학약품을 닦을 때 많이 쓰이는 흡착포(Airlaid paper)를 사용하였다(그림 14a). 성분은 셀룰로스(Cellulose) 70%와 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 30%로 구성되어 있다. 흡착포는 다공성이며, 부드러우며 동시에 강도 또한 좋기 때문에 물 흡수부로 선정하였다.



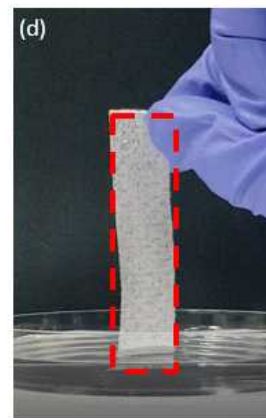
(a) Airlaid paper
Cellulose(70%) + PE(30%)



t = 1s



t = 40s



t = 130s

그림 14 (a) 흡착포의 구성 성분, 심지 시스템 물 흡수 능력 (b) t=1s (c) 40s (d) 130s

증기 발생에는 빠른 물 수송 능력이 필요하다. 이렇게 선정된 흡착포의 물 흡수 능력을 시험하고자 다음과 같은 실험을 진행하였다(그림 14 (b,c,d)). 흡착포를 1 x 6 cm로 자른 후 심지 끝부분을 물에 닿게 하였다. 40s에 절반 정도 물이 올라가는 것을 확인하였고 최종적으로 130s에 6cm 높이까지 올라가는 것을 확인하였다. 빠른 시간 안에 6cm에 도달하는 것으로 보아 친수성이며 물 흡수부로 적절하다는 것을 알 수 있다. 두 번째로 에어로겔의 물 흡수 능력을 시험하였다(그림 15). 에어로겔의 두께는 1cm를 사용하였다. 에어로겔의 윗부분에 물에 쉽게 적는 와이퍼를 원형으로 잘라 올려놓았다. 그 후 에어로겔을 물 위에 올려놓아 와이퍼가 젖을 때까지의 시간을 측정하였다. 10초가 걸렸

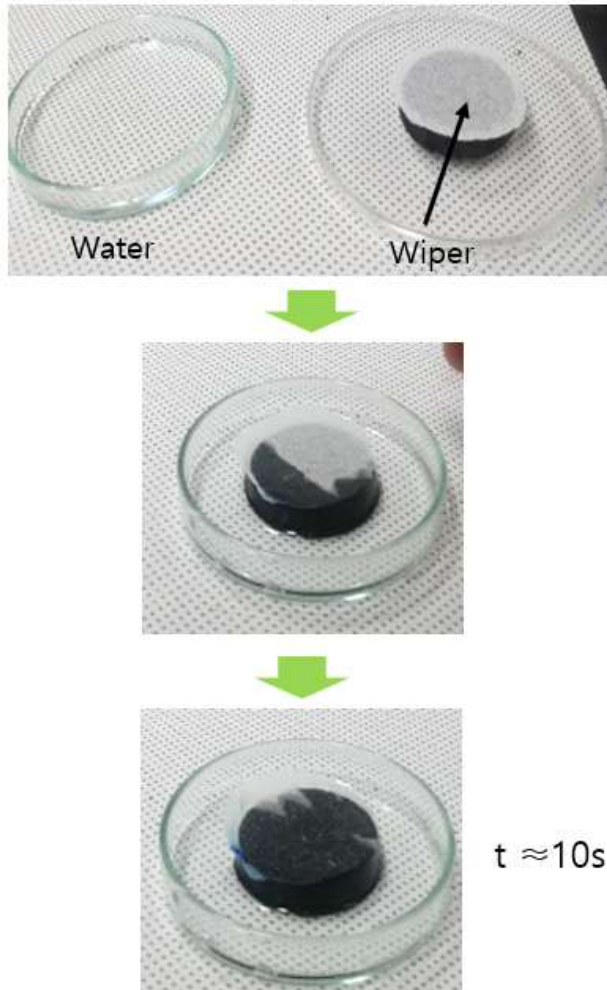


그림 15 에어로겔의 물 흡수 능력

으며 빠른 시간 안에 와이퍼가 모두 젖었다. 본 연구에서 제작한 에어로겔이 다공성과 친수성을 가지고 있어 물 흡수에 유리하므로 이러한 결과가 나왔다는 것을 알 수 있다.

증기 발생 실험을 하기 위해 그림 16과 같이 세팅을 하였다. 앞에서 제작한 멤브레인이 올라간 심지 시스템을 저울 위에 올려 놓았다. 이 때 증기가 발생하면 물의 양이 줄어들어 저울을 이용하여 실시간으로 질량을 측정한다. 빛은 태양광을 안정적으로 모사해주는 솔라 시뮬

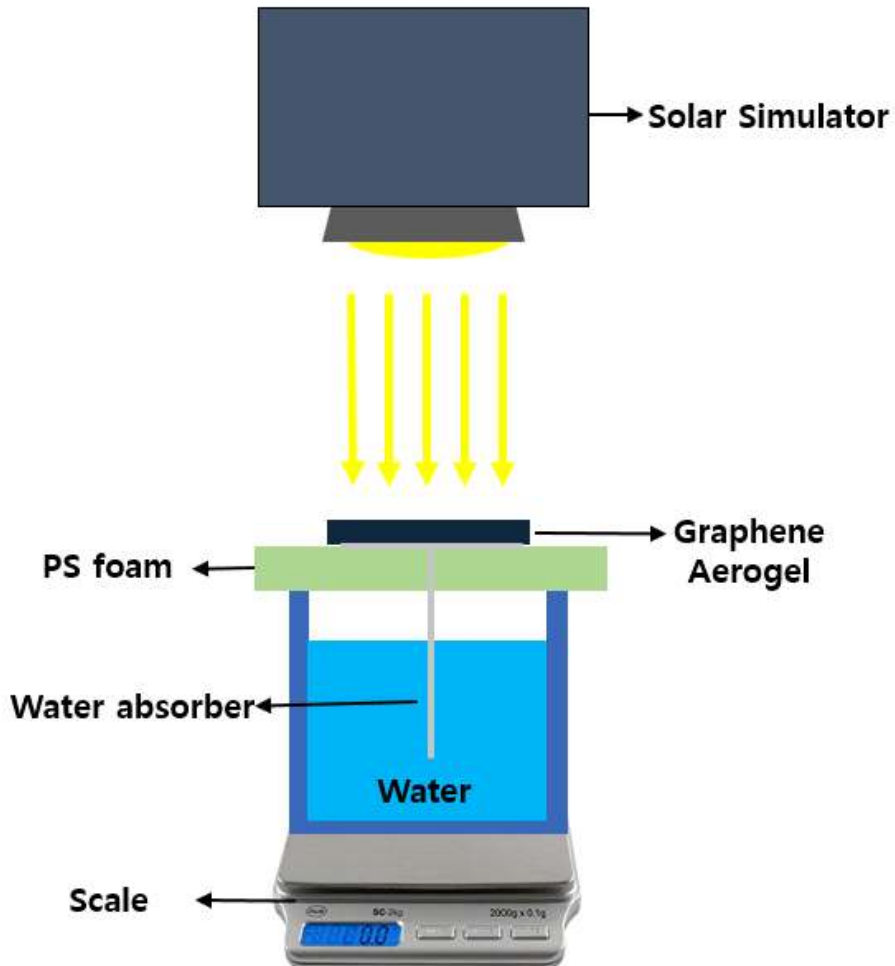


그림 16 증기 발생 실험 세팅

레이터(Solar simulator)를 사용하였다(그림 17). 빛의 Source는 Xe Arc Lamp를 사용하였고 모델명은 Model LS 150(Aber Tech)이다. 빛의 강도는 1 SUN 뿐만 아니라 10 SUN 까지 조절할 수 있는 장치이다. 그림 18은 앞에서 제작한 심지 시스템에 에어로겔이 올라간 실제 사진이다. 솔라 시뮬레이터로부터 오는 빛을 받은 물에 젖은 에어로겔이 광열 변환에 의해 열을 생성하게 되고 물을 증기로 발생하게 됩니다. 그



그림 17 솔라 시뮬레이터의 사진

림 18의 빨간 선 안을 보면 에어로겔로부터 발생한 증기가 위로 올라가는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 발생한 증기의 양을 측정하고자 전자저울을 사용하였다(그림 19). 0.001g의 미세한 변화도 실시간으로 측정할 수 있는 저울을 사용하였다. 저울과 컴퓨터를 연결한 후 프로그램을 이용하여 바로 질량 변화 데이터를 받아 증기 발생속도 및 그래프를 생성해 결과값을 분석할 수 있다.

Steam

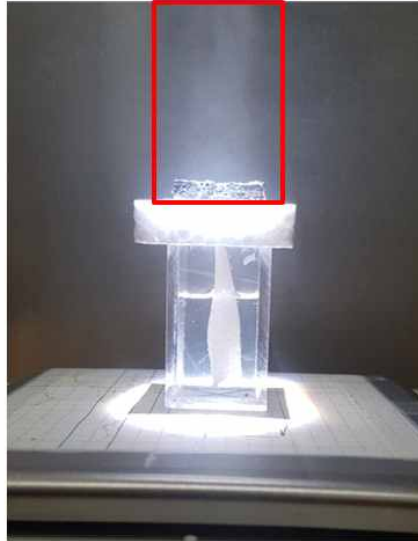


그림 18 증기 발생 장치의 사진



그림 19 증기 발생 측정을 위한 전자 저울

3. 결과 및 분석

3.1 광학적 특성

합성한 에어로겔의 광학적 특성을 분석하고자 UV-vis NIR (UltraViolet vis near infrared) 스펙트럼을 측정하였다. 반사도(Reflectance)에 경우 CMC로만 만든 에어로겔의 경우 어느 정도 이상의 값이 나왔다. 본 연구에서 만든 CMC-rGO 에어로겔의 경우에는 가시광선 영역에서 5% 이하 값으로 매우 낮은 값을 보이고 있다. 투과도에서는 CMC의 경우 가시광선 영역대에서 약간의 값을 보이고 있지만 CMC-rGO는 0%에 가까운 값을 보이고 있다. 최종적으로 빛 흡수도를 측정한 결과 CMC는 투과도와 반사도에 의하여 모든 영역대에서 낮게 나오지만 본 연구에서 만든 에어로겔은 넓은 파장 영역대(250nm에서 2500nm까지)에서 90%의 높은 값을 보이고 있다. 따라서 본 연구의 에어로겔은 빛 손실 없이 빛을 흡수하여 증기 발생에 사용할 수 있다.

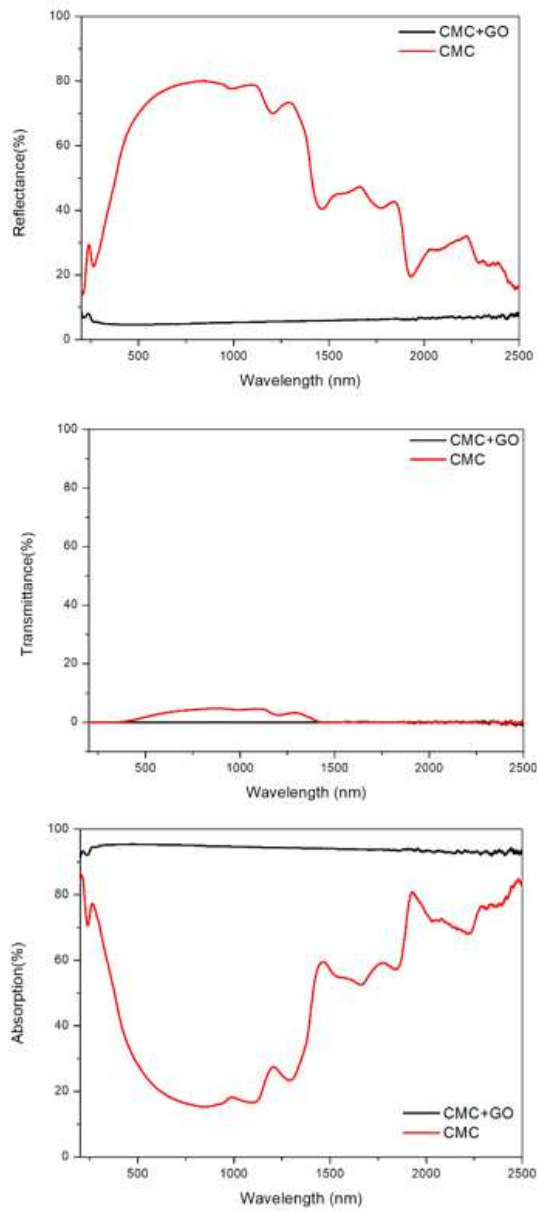


그림 20 CMC, CMC-rGO의 UV-vis NIR 스펙트럼

3.2. 온도 측정

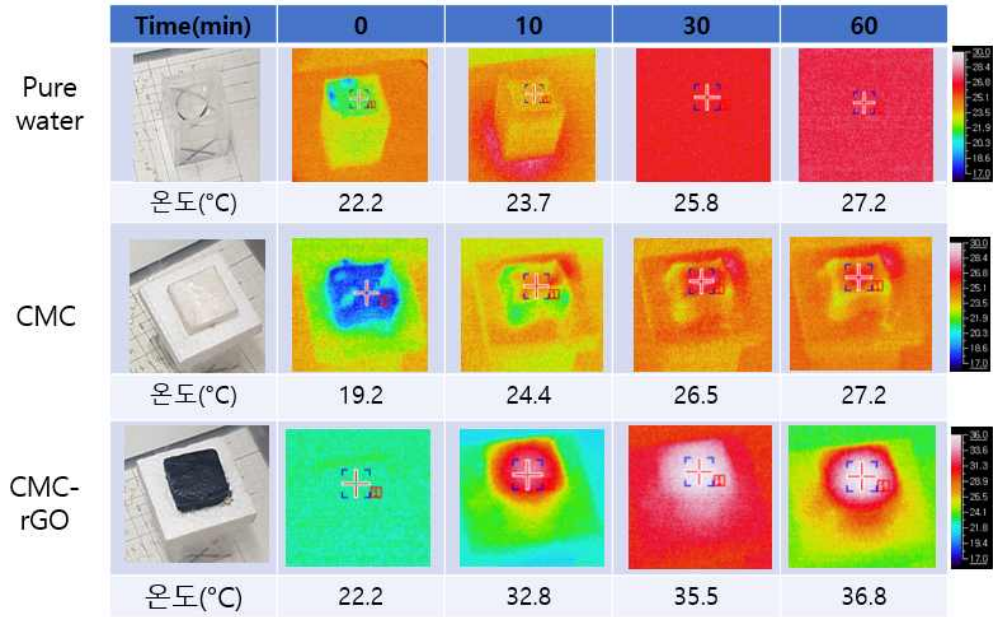


그림 21 물, CMC, CMC-rGO의 시간에 따른 열화상 카메라 윗 모습 사진

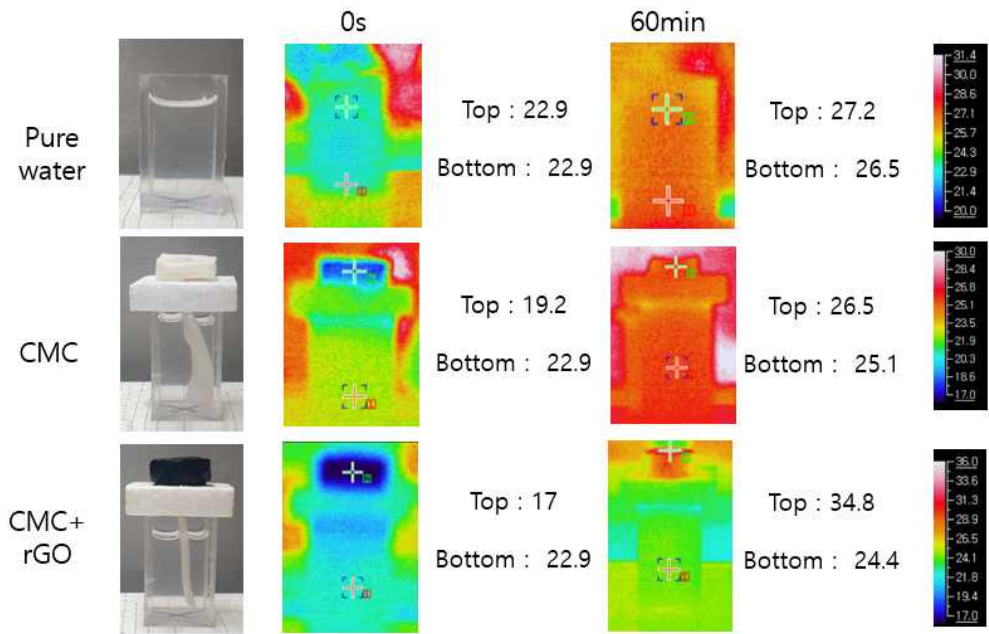


그림 22 물, CMC, CMC-rGO의 시간에 따른 열화상 카메라 옆 모습 사진

열화상 카메라를 이용하여 순수한 물(Pure water), CMC 에어로겔을 올린 경우, CMC-rGO 에어로겔을 올린 경우 세 가지 경우에 대하여 누광 시간에 따른 온도 변화를 측정하였다. 그림 21은 1시간의 누광 시간 동안 변화된 윗 표면의 온도를 측정한 것이다. 순수한 물의 표면 온도는 22.2에서 27.2도 까지 조금 올랐다. CMC의 경우에도 19.2에서 27.2로 마찬가지로 작은 온도 변화가 있었다. 본 연구에서 만든 CMC-rGO 에어로겔은 22.2도에서 빠른 시간인 10분 안에 32.8도 까지 올랐으며, 최종적으로 60분 후에는 36.8도까지 도달하였다. 그림 22은 세 가지 경우에 대하여 누광 전후의 옆 모습 온도를 측정한 것이다. 순수한 물의 경우 누광 시간 60분 후에 윗 부분은 27.2 아랫 부분은 26.5도로 위아래 온도 차이가 거의 없었다. CMC 에어로겔은 윗 부분은 26.5도 아랫 부분은 26.5도로 마찬가지로 온도차이가 거의 없었다. 마지막으로 CMC-rGO 에어로겔은 윗 부분은 34.8도 높은 온도까지 올랐지만 아랫 부분은 24.4도로 누광 전후 거의 변화가 없다. 본 연구에서 만든 에어로겔이 높은 광열 변환효율로 인해 빠르게 높은 온도까지 올랐다. 또한, 추가로 제작된 단열 시스템인 심지 장치로 인해 에어로겔에서 발생한 열이 물로 가지 않았으며 단열 효과가 뛰어난 것을 알 수 있다. 빛을 받아 효율적으로 에너지 전환이 이루어졌다고 말할 수 있다.

3.3 증기 발생속도



그림 23 순수한 물, CMC, CMC-rGO 에어로겔의 사진

그림 23와 같이 순수한 물, CMC로만 만든 에어로겔, 본 연구의 에어로겔 3가지 경우에 대해 증기 발생 실험을 진행하였다. CMC-rGO는 다공성, 친유성이므로 물을 잘 흡수하지만 CMC로만 만든 에어로겔은 물에 젖는 데 오랜 시간이 걸렸다.

태양 빛 강도 1 sun 조건 아래에서 태양열 증기 발생 실험을 진행하였다. 90분 동안 물의 질량변화를 측정하였고 실험실 환경은 습도 23프로 이하 온도는 29도 근처였다. 순수한 물, CMC, CMC-rGO의 시간에 따른 물의 질량 변화 그래프는 그림 24와 같다. 순수한 물의 경우 질량변화가 느리지만 CMC-rGO는 질량 변화가 큼을 알 수 있다. 이를 통해 에어로겔을 올린 경우들이 순수한 물보다 효율적으로 증기 발생을 한다는 것을 알 수 있다. 처음에는 질량 변화가 느리다가 점점 빨라져서 정상 상태에 도달하여 그래프가 선형적으로 변하는 것을 확인할 수 있다. 이 그래프를 통해 증기 발생속도를 계산하여 보았다(표 1). 순수한 물의 증기 발

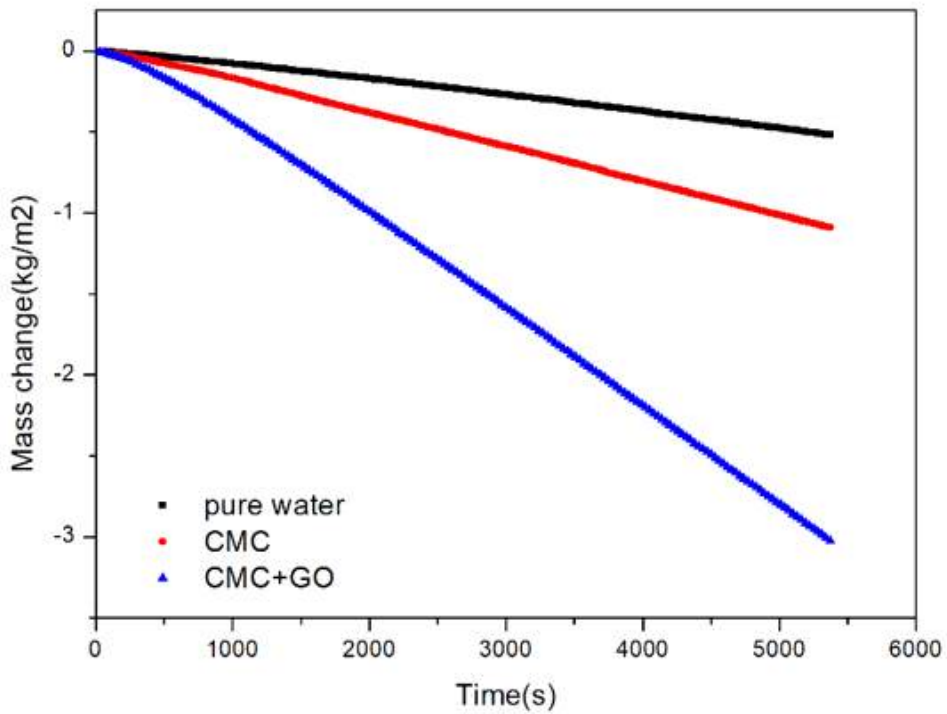


그림 24 1 sun 아래에서 시간에 따른 증발한 물의 질량 변화

	증발속도(kg m ⁻² h ⁻¹)
Pure water	0.39
CMC	0.76
CMC-rGO	2.16

표 2 1 sun 조건 순수한 물, CMC, CMC-rGO의 증발속도

생속도는 0.39 kg m⁻²h⁻¹이 나왔다. CMC 에어로겔의 경우는 0.76kg m⁻²h⁻¹이다. CMC-rGO 에어로겔의 속도 값은 2.16 kg m⁻²h⁻¹으로 순수한 물에 비해 5.5배 증가하였다. 이 속도는 매우 높은 값으로 타 논문

의 그래핀을 이용한 태양열 증기 발생속도 값을 비교해 보아도 월등히 높은 값이라는 것을 알 수 있다(그림 25). 그래핀과 CMC를 섞어 만든 에어로겔은 폴리머와 그래핀 시트 간의 크로스리킹으로 인해 적절한 다공성을 갖는 3차원 구조체 형성이 가능하게 되었고 그로 인해 높은 물 수송 능력과 더불어 높은 광열 변환효율을 가지고 있어 높은 증발속도 값을 가지게 되었다.

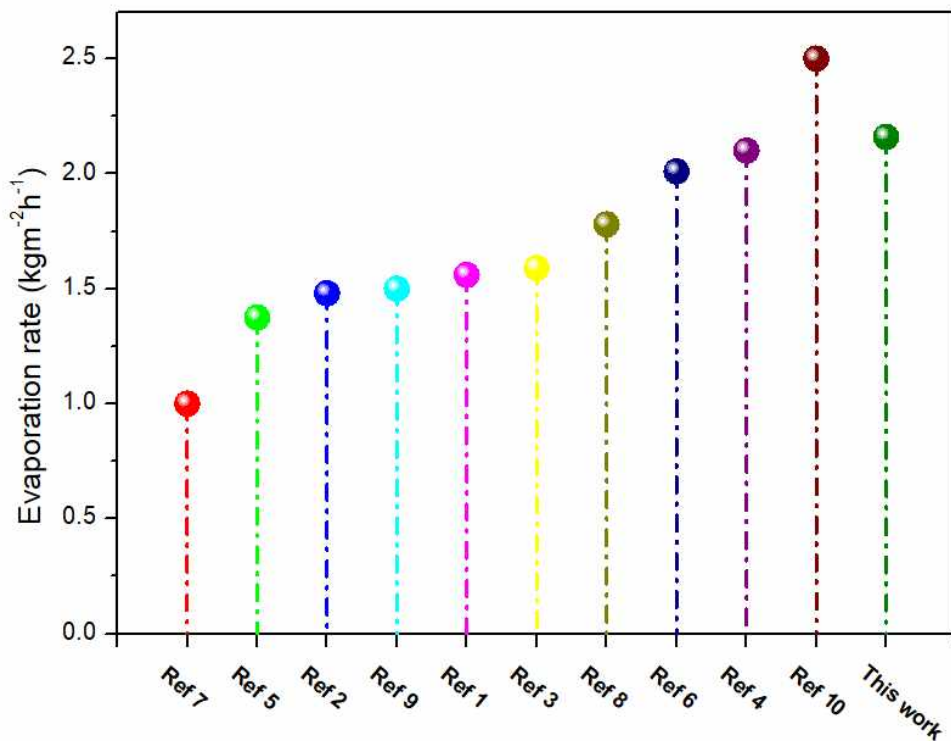


그림 25 이전 논문들의 증발속도 값 비교

열처리 공정 시간에 따른 CMC-rGO 에어로겔들을 제작하였다. 그래핀 옥사이드에 열 처리를 하면 환원이 일어나 환원된 그래핀 옥사이드 형태가 되고 색깔은 짙은 갈색에서 환원이 일어날수록 검게 변하게 된다. 앞에 제작과정에서 열 처리 단계에서 열처리 시간을 0~6시간으로 변화하면서 에어로겔을 관찰하였다. 열 처리를 하기 전 진공으로



그림 26 열처리 공정 시간에 따른 CMC-rGO 에어로겔의 사진

인해 물이 빠져나간 상태인 0hr 에어로겔은 짙은 갈색을 띠는 것을 확인할 수 있다. 열처리 시간이 늘어남에 따라 에어로겔 색이 검게 변하는 것을 확인할 수 있다(그림 26). 환원을 하면 할수록 빛 흡수도가 높아져 유리할 수 있지만, 그래핀 옥사이드의 환원도가 높아질수록 소수성이 강해져 물 수송능력 측면에서 불리해진다는 우려가 있다. 하지만 본 연구의 에어로겔은 친수성인 폴리머 사용하므로 환원이 일어나더라도 어느 정도의 친수성을 유지하고 있다. 또한, 다공성이므로 모세관력 효과에 의해 물 수송력도 커짐을 알 수 있다.

이렇게 만든 4종류의 에어로겔을 이용해서 증기 발생 실험을 진행하였다. 마찬가지로 실험 조건은 빛 강도 1 sun, 90min, 습도 23%, 온도 29도에서 진행하였다. 0hr 에어로겔의 경우 물에 젖으면 구조적으로 불안정하여 실험 진행이 불가능하였다. 그리고 열 처리 시간이 증가된 에어로겔일수록 증발된 물의 질량 변화가 커짐을 알 수 있다(그림 27). 이 그래프를 통해 증발속도를 계산해보았다. 2hr 에어로겔은 1.79, 4hr은 2.10, 6hr은 2.16kg m⁻²h⁻¹의 값이 나왔다(표 2). 열처리 시간이 늘어날수록 증발속도가 증가한다. 하지만 열처리 시간을 그 이상 증가한다 해도 증발속도 값은 증가하지 않는다. 충분한 환원이 일어났기 때문에 추가적인 환원이 필요 없고 오히려 소수성을 증가시키기 때문이다. 이를 통해 6시간의 열처리 시간이 최적의 공정 조건이라는 것을 알

수 있었다.

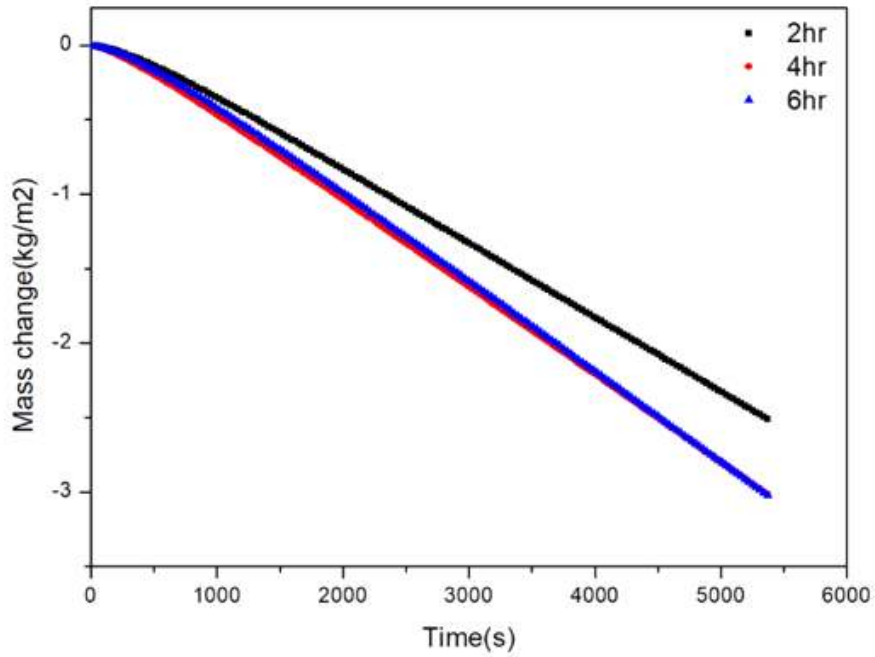


그림 27 1 sun 아래에서 시간에 따른 증발한 물의 질량 변화 (열처리 조건에 따라)

	증발속도(kg m ⁻² h ⁻¹)
0hr	-
2hr	1.79
4hr	2.10
6hr	2.16

표 3 열처리 조건에 따른 물의 증발속도

3.4 염 제거

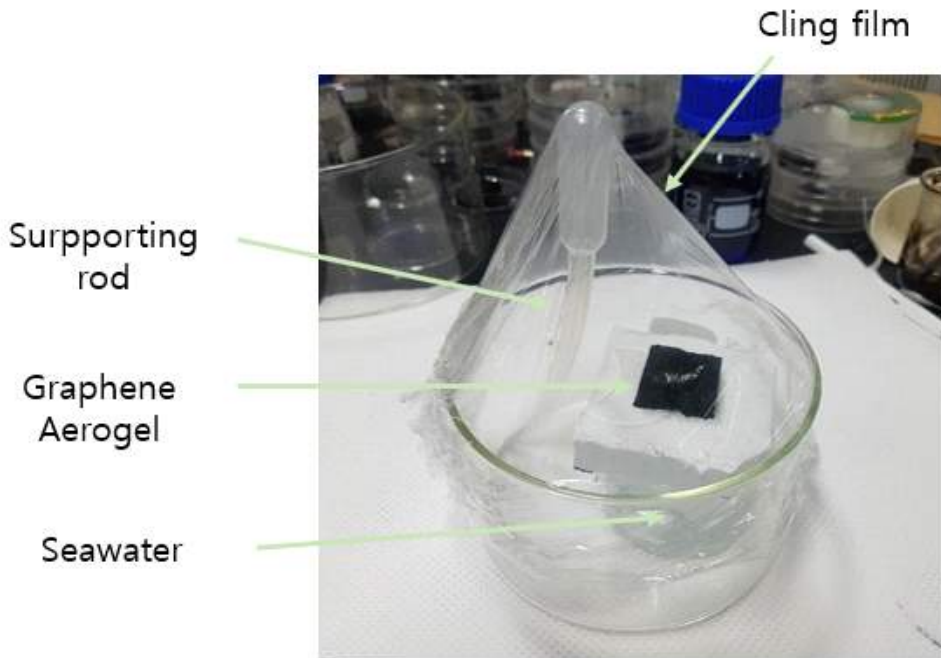
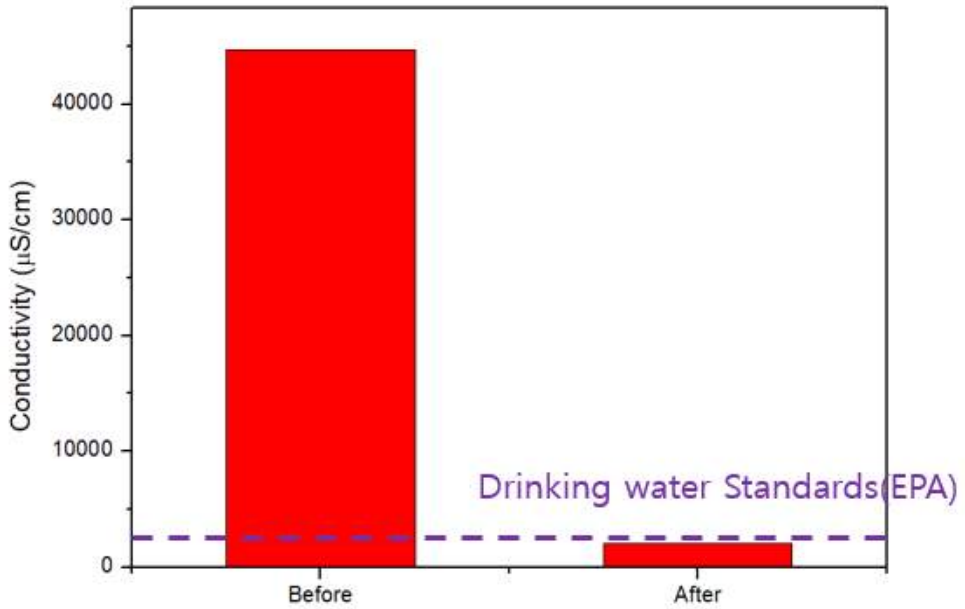


그림 28 실험실 용 증기 응축 장치의 사진

염이 제거된 물을 얻기 위해서는 발생한 증기를 응축하여 물을 받아내는 추가적인 과정이 필요하다. 그러기 위해서 그림 28과 같은 실험실용 간이 응축 장치를 제작하였다. 해수가 담긴 비커 위에 본 연구에서 제작한 에어로겔이 포함된 증기 발생 장치를 올려놓았다. 증기가 응축할 수 있도록 랩(Cling film)과 지지대(Supporting rod)를 이용하여 텐트형으로 사진과 같이 설치하였다. 응축한 증기가 랩 면에 맺히게 되고 응축된 물방울들은 랩 면과 벽면을 따라 흘러내려 큰 비커 바닥면에 모이게 된다.



* Korea South Sea water was used

그림 29 증기 응축 전후 물의 전기전도도

EX) Conductivity of water

Rain	Tap Water	Sea water
<50 µS/cm	50-5000 µS/cm	50,000 µS/cm

표 3 물의 평균 전기전도도

그러면 최종적으로 담수화된 물을 회수할 수 있게 된다.

실제 해수를 이용해 태양열 증기 발생 및 응축을 진행하였다. 해수는 한국 남해의 해수를 사용하였다. 해수의 염도를 알고자 전기전도도를 측정하였다. 타 종류의 물의 평균 전기전도도 값을 표 3에 표시해

높았다. 응축 전 한국 남해 해수의 전기전도도 측정 값은 $44,700 \mu\text{S/cm}$ 이다. 응축 후 물의 전기전도도 값은 $2,020 \mu\text{S/cm}$ 으로 이 값은 미국 EPA(Environmental Protection Agency)에서 제시한 마실 수 있는 물 기준에 충족하였다. 따라서 본 연구의 증기 발생 시스템은 태양열 기반 담수화 기술에 적용가능하다. 또한, 24시간 동안 태양열 증발을 진행하여도 에어로겔 표면에 염이 쌓이지 않았다. 따라서 CMC-rGO 에어로겔은 염에 대한 안티파울링(Anti fouling)을 가지고 있어 실제 적용에도 문제가 없다고 결론을 내릴 수 있다.

4. 결론

본 연구를 통해 태양열 기반 증기 발생에 중요한 세 가지 요소인 광열 변환, 물 흡수 능력 그리고 단열효과를 고려한 장치를 제작하였다. 동결 건조(Freeze casting)방식이기 때문에 제작방법이 단순해 적용하기 쉽다. CMC-rGO 에어로겔은 광학적 흡수가 뛰어난 그래핀을 사용하였기 때문에 200nm에서 2500nm까지 넓은 광역 파장대에서 90% 이상의 높은 태양열 흡수도를 보인다. 3차원 구조체인 에어로겔은 다공성이며 친수성인 폴리머를 사용하였기에 물 흡수력이 뛰어나며, 물 수송부로 쓰인 심지 시스템도 물 수송속도가 빠르다. 이 증기 발생 장치를 이용하여 증기 발생에 성공하였으며 빛 강도 1 sun 아래에서 $2.16 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ 값의 증기 발생속도가 나왔다. 이 값은 순수한 물의 증기 발생속도의 5.5배 값으로 타 연구의 그래핀을 이용한 증기 발생속도에 비해서도 월등히 높은 값이다. 응축 장치를 구축하여서 해수 담수화를 진행하였으며 에어로겔 표면의 염 쌓임 없이 응축된 물을 얻을 수 있었으며, 이 물의 염도는 마실 수 있는 물 기준에 충족한 값이었다. 따라서 이 그래핀-폴리머 에어로겔 증기 발생 시스템은 앞으로 수처리, 염 제거 그리고 독성제거와 같은 다양한 실제 분야에 적용할 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] Huo, Bingbing et al. N-doped graphene /carbon hybrid aerogels for efficient solar steam generation. *Carbon* Vol. 142, 13~19 (2018)
- [2] Zhang, Qian et al. Silk-based systems for highly efficient photothermal conversion under one sun: Portability, flexibility, and durability. *Journal of Materials Chemistry A* Vol. 6, 17212~17219 (2018)
- [3] Hong, S. et al. Nature-Inspired, 3D Origami Solar Steam Generator toward Near Full Utilization of Solar Energy. *ACS Applied Materials and Interfaces* Vol. 10, 34, 28517~28524 (2018)
- [4] Zhang, P. et al. Three-dimensional water evaporation on a macroporous vertically aligned graphene pillar array under one sun. *Journal of Materials Chemistry A* Vol. 6(31), 15303-153094 (2018)
- [5] Chen, T. et al. A cake making strategy to prepare reduced graphene oxide wrapped plant fiber sponges for high-efficiency solar steam generation. *Journal of Materials Chemistry A* Vol. 6(30), 14571-14576 (2018)
- [6] Cui, L et al. High Rate Production of Clean Water Based on the Combined Photo-Electro-Thermal Effect of Graphene Architecture. *Advanced Materials* Vol. 30, 1706805 (2018)
- [7] Fathi S. Awad et al. Plasmonic Graphene Polyurethane Nanocomposites for Efficient Solar Water Desalination. *ACS Applied Energy* Vol. 1, 976~985 (2018)

- [8] Zhang, P. et al. High throughput of clean water excluding ions, organic media, and bacteria from defect-abundant graphene aerogel under sunlight. *Nano Energy* 46, pp. 415–422 (2018)
- [9] Ito, Y. et al. Multifunctional Porous Graphene for High-Efficiency Steam Generation by Heat Localization. *Advanced Materials* 27(29), pp. 4302–4307 (2018)
- [10] Lv, Y. et al. Hydrothermal synthesis of ultra-light coal-based graphene oxide aerogel for efficient removal of dyes from aqueous solutions. *Nanomaterials* 8(9), 670 (2018)
- [11] Xiang, C. et al. Synthesis of carboxymethyl cellulose-reduced graphene oxide aerogel for efficient removal of organic liquids and dyes. *Journal of Materials Science* 54(2), pp. 1872–1883 (2019)
- [12] Wen Shang and Tao Deng. Solar steam generation: Steam by thermal concentration. *Nature Energy* Vol 1, 16133 (2016)
- [13] Zhao, F. et al. Highly efficient solar vapour generation via hierarchically nanostructured gels. *Nature Nanotechnology* 13(6), pp. 489–495 (2018)
- [14] Zhou, X. et al. A hydrogel-based antifouling solar evaporator for highly efficient water desalination. *Energy and Environmental Science* 11(8), pp. 1985–1992 (2018)

Abstract

Solar steam generation using graphene/polymer aerogel

TAE YOUNG KIM

Mechanical and Aerospace Engineering

The Graduate School

Seoul National University

One of the most promising energy harvesting technologies is the conversion of solar energy into heat for steam generation because of its potential applications in energy production, desalination and purification. However, existing methods have a problem in that it is inefficient because of the large energy consumption and high cost in the desalination process.

Here, we demonstrate a 3D nanostructured aerogel based on Graphene and CarboxyMethyl Cellulose (CMC) that serves as an independent solar vapour generator. This aerogel is porous and made of hydrophilic polymer, so water transport speed is fast. A Graphene/polymer aerogel evaporated water with a high rate of $2.16 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ from 1 sun irradiation. This value is 5.

5 times the steam generation rate of pure water, which is much higher than that of graphene in other studies. In particular, the solar water desalination with the seawater resulted in a clean water suitable for drinking water standard. The device is one of the representative photothermal conversion system with renewable, facile, non-toxicity and low cost for solar steam generation

Keywords : Graphene aerogel, Freeze casting, Polymer, Steam generation, 3D structure

Student Number : 2017-24597