

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0012219

(43) 공개일자 2025년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/194 (2017.01) B01J 19/10 (2018.01)

C01B 32/19 (2017.01) C01B 32/196 (2017.01)

C01B 32/198 (2017.01) C01B 32/21 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/194 (2017.08)

B01J 19/10 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2023-0092164

(22) 출원일자 2023년07월17일

심사청구일자 2023년07월17일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

최창호

경상남도 진주시 새평거로 25

이용현

경상남도 진주시 개양로 114

(74) 대리인

김종석

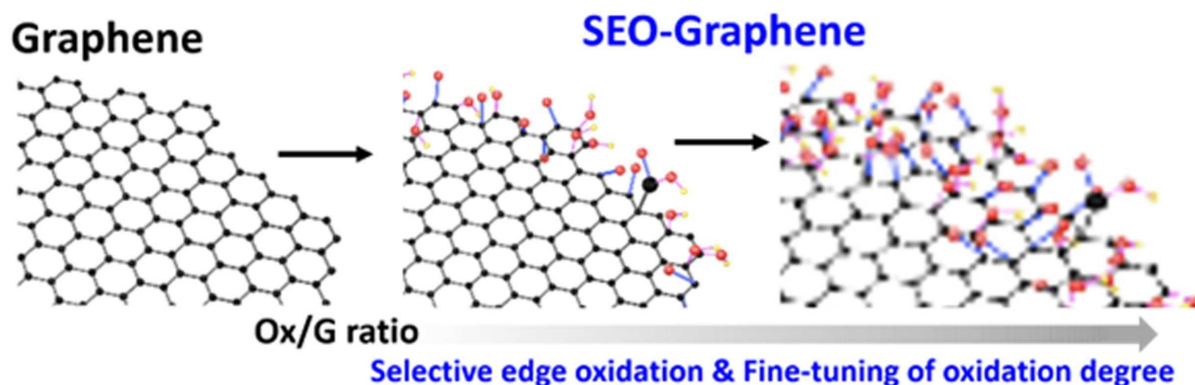
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 산화 그래핀

(57) 요약

본 발명은 그래핀 입자의 가장자리만 선택적으로 산화하고 산화도를 조절하여 그래핀 본연의 특성을 유지하면서 다양한 용매에 우수한 분산 특성을 갖는 신개념 그래핀 입자에 관한 것으로, 그래핀 입자의 가장자리 선택적 산화를 통해 그래핀의 순도를 높이고 박리를 진행하여 초기 그래핀보다 더 얇은 두께의 그래핀을 생산할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/19 (2017.08)

C01B 32/196 (2017.08)

C01B 32/198 (2021.01)

C01B 32/21 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711181225
과제번호	2022R1F1A1068280
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고성능 · 고효율 인쇄 소자 개발을 위한 그래핀 잉크제형 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 플레이크(graphene flake)를 제조하는 그래핀 플레이크 제조 단계;

상기 제조된 그래핀 플레이크(graphene flake)를 원심분리하여 침전하는 그래핀 플레이크 침전 단계;

상기 침전된 그래핀 플레이크(graphene flake)를 황산/인산(H_2SO_4/H_3PO_4) 용매에 재분산 시킨 후 초음파 처리하는 그래핀 플레이크 재분산 단계;

상기 용매에 재분산된 그래핀 플레이크를 가열하여 교반하는 그래핀 플레이크 가열 교반 단계;

상기 가열 교반된 그래핀 플레이크에 산화제를 첨가하여 산화 혼합물을 제조하는 산화제 첨가 단계;

상기 산화 혼합물에 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매에 혼합하고 과산화수소(H_2O_2)를 첨가한 후 초음파 처리하는 산화 혼합물 초음파 처리 단계;

상기 초음파 처리된 산화 혼합물을 원심분리하여 SEO-그래핀 플레이크를 침전하는 SEO-그래핀 플레이크 침전 단계;

상기 침전된 SEO-그래핀 플레이크를 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매에 재분산 후 초음파 처리하여 정제하는 SEO-그래핀 플레이크 정제 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 제조 단계는,

흑연 분말을 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)가 포함된 탈이온수에 분산시켜 흑연 분산액을 제조하는 흑연 분산액 제조 단계;

상기 제조된 흑연 분산액을 초음파 처리 후 박리하는 흑연 분산액 박리 단계;

상기 박리된 흑연 분산액을 원심분리하여 그래핀 플레이크를 제조하는 그래핀 플레이크 분리 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 흑연 분산액 제조 단계에서,

상기 흑연 1 중량부에 대하여 상기 탈이온수 15 내지 25 중량부에 분산시키는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 흑연 분산액 박리 단계에서,

상기 제조된 흑연 분산액을 3 내지 7 분 동안 초음파 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 흑연 분산액 박리 단계에서,

상기 박리는 13 내지 17 °C의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 분리 단계에서,

상기 원심분리는 450 내지 550 rpm에서 50 내지 70 분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 침전 단계에서,

상기 원심분리는 9,800 내지 12,000 rpm에서 25 내지 35 분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 재분산 단계에서,

상기 황산/인산(H_2SO_4/H_3PO_4) 용매의 혼합은 9:1 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 가열 교반 단계에서,

상기 용매에 재분산된 그래핀 플레이크는 45 내지 55 °C에서 8 내지 12 분 동안 가열 교반하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 산화제 첨가 단계에서,

상기 산화제는 과망간산칼륨(KMnO_4) 인 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제는 0.3 내지 1.7 인 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 산화 혼합물 초음파 처리 단계에서,

상기 과산화수소(H_2O_2)를 첨가한 후 8 내지 12 °C에서 18 내지 22 분 동안 초음파 처리하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 SEO-그래핀 플레이크를 침전 단계에서,

상기 초음파 처리 된 산화 혼합물은 3 내지 5 °C 및 9,800 내지 12,000 rpm에서 원심분리하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 SEO-그래핀 플레이크를 정제 단계에서,

상기 정제된 SEO-그래핀 플레이크의 pH가 6일 때까지 반복하여 수행하는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법.

청구항 15

그래핀 플레이크(graphene flake)를 산화제를 이용하여 산화되며,

가장자리가 선택적으로 산화되는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제는 0.3 내지 1.7 인 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 산화 그래핀의 제타 전위값은 -35 mV 이하인 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 산화 그래핀은 물, 2-ME(2-Methoxyethanol), NMP(1-Methyl-2-pyrrolidinone) 및 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 용매 및 IPA(Isopropyl alcohol) 중 어느 하나 이상에서 용매 분산성이 증가되는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 0.3 및 0.7 중량부 일 때, 상기 산화 그래핀의 시트 저항이 $14\ \Omega/\text{sq}$ 인 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 0.3 내지 1.7 중량부 일 때 상기 산화 그래핀의 (002) 기저면 회절의 XRD 피크가 $2\theta = 26.10^\circ \sim 26.40^\circ$ 에서 나타나고, 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 1.0 내지 1.7 중량부 일 때 상기 산화그래핀의 새로운 XRD 피크가 $13.80^\circ \sim 12.15^\circ$ 에서 형성되는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

청구항 21

제15항에 있어서,

상기 산화 그래핀은 평균 두께가 1.5 nm 이하(0nm 제외)인 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

청구항 22

제15항에 있어서,

상기 그래핀 플레이크는 81 내지 90% 탄소 및 10 내지 19% 산소로 구성되는 것을 특징으로 하는, 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 그래핀 입자의 가장자리만 선택적으로 산화하고 산화도를 조절하여 그래핀 본연의 특성을 유지하면서 다양한 용매에 우수한 분산 특성을 갖는 신개념 그래핀 입자에 관한 것으로, 그래핀 입자의 가장자리 선택적 산화를 통해 그래핀의 순도를 높이고 박리를 진행하여 초기 그래핀보다 더 얇은 두께의 그래핀을 생산할 수 있다.

배경 기술

[0003] 육각형 벌집 격자에 배열된 탄소 원자의 단일 층인 그래핀은 뛰어난 특성과 수많은 잠재적 응용으로 인해 20년 이상 집중적인 연구 대상이다. 유망한 학술 연구 결과에도 불구하고 그래핀의 산업적 채택은 예상보다 더디게 이루어지고 있는데, 그 주된 이유는 고품질 그래핀을 대량으로 생산하는 데 어려움이 있고 산업용으로 사용하기 위한 가공성이 떨어지기 때문이다. 전단 로터 박리 및 미세유동화와 같은 고급 액상 박리 방법이 고품질 그래핀의 확장 가능한 생산을 달성하기 위해 개발되었다. 이러한 접근 방식은 실험실 규모에서 고품질 그래핀을 생산하는 것으로 알려져 있지만, 최근 연구에 따르면 대부분의 상업용 그래핀 플레이크는 넓은 치수 변화를 가진 흑연 미세소판으로 구성되어 있다. 10층 미만의 고농축 진정한 그래핀 플레이크를 얻는 것도 어려운 일이므로 고품질 그래핀 플레이크의 확장 가능하고 고효율 생산을 달성하기 위한 지속적인 노력이 필요하다.

[0004] 그래핀의 상용화를 방해하는 또 다른 주요 과제는 가공성이 좋지 않다는 것이다. 그래핀은 소수성 특성으로 인해 산업 응용 분야에서 사용되는 대부분의 용매에 분산되지 않는다. 이를 해결하기 위해 그래핀 플레이크가 분산되도록 만들기 위해 계면활성제 또는 폴리머를 첨가하지만 이러한 첨가제는 그래핀의 특성에 해로운 영향을 미친다. 첨가제를 제거하기 위해 고온이나 광자 어닐링과 같은 후처리 공정이 채택되었지만, 후처리 후에도 첨가제를 완전히 제거하는 것은 불가능하다. 이러한 후처리 공정은 제조 공정에 더 많은 복잡성과 비용을 추가하며, 이는 그래핀 상용화에 큰 장애물이다. 그래핀의 가공성을 향상시키는 또 다른 방법은 가혹한 산성 조건에서 산화 흑연을 합성한 다음 초음파 처리를 통해 산화그래핀(GO)으로 박리하는 것이다. 그러나 이 과정은 그래핀 고유의 특성을 잃게 된다. GO의 환원은 산소 함유 작용기를 제거하여 그래핀의 특성을 부분적으로 복원할 수 있지만, 구조적 특성은 복구하기 어렵기 때문에 환원된 GO(rGO)는 원래의 그래핀에 비해 열등하다. 또한 효과적인 환원 방법에는 고온 어닐링 또는 히드라진과 같은 독성 화학 물질의 사용이 포함된다. 고순도 GO 및 rGO를 얻기 위한 정제 공정도 시간이 많이 걸리고 환경에 유해하다.

[0005] 최근에는 드라이아이스가 존재하는 상태에서 불밀링으로 흑연을 가공함으로써 기저면의 손상을 최소화하면서 흑연의 가장자리를 선택적으로 기능화할 수 있다는 연구 결과가 나왔다. 이 새로운 접근 방식은 일부 용매에서 분산성을 개선하고 대상 응용 분야를 위해 처리된 흑연에 다양한 작용기를 부여하는 능력을 입증했다. 그러나 예지 선택적으로 기능화된 흑연/그래핀의 특성은 순수 그래핀 플레이크의 특성과 비교할 수 없었는데, 이는 작고 두꺼운 치수와 불 밀링 공정 중에 생성된 결함 및 불순물 때문일 수 있다. 또한 카르복실화된 에지 그래핀에 가장 잘 분산되는 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)로 일반 산업용으로는 부적합한 용매인 것으로 나타났다. 결론적으로, 소수층의 그래핀이 풍부한 그래핀 플레이크의 생산, 다양한 용매에 대한 높은 분산성, 순수 그래핀의 특성을 다방면으로 충족시키는 방법은 없었다.

[0006] 따라서 본 발명은 고유한 특성을 유지하면서 다양한 용매에서 뛰어난 분산성을 가진 소수층 농축 그래핀을 생산하기 위한 간단하고 효과적인 접근 방식을 제시하였다. 이는 흑연이 아닌 그래핀 플레이크에 수정된 개선된 허머의 방법을 간단히 적용함으로써 달성된다. 산화제 양을 최적화하면 그래핀 플레이크의 선택적인 가장자리 산화를 조정 가능한 정도로 할 수 있어 그래핀 플레이크가 더 얇고 다양한 용매에 대해 고도로 분산될 수 있지만, 원래의 특성을 유지하는 것이 중요하다. 이 접근법은 10장 이상의 두께를 가지는 분말에도 효과적이어서 분말의 두께에 관계없이 보편적인 적용 가능성을 나타낸다. 선택적 모서리 산화 그래핀(SEO-그래핀raphene)의 탁월한 가공성과 특성은 잉크젯 인쇄, 스핀 코팅, 디스펜서 인쇄 및 나노복합체를 위한 다양한 가공 가능한 SEO-그래핀 잉크를 준비하여 입증되었다. 잉크젯 인쇄, 스핀 코팅 및 디스펜서 인쇄의 경우 첨가제 없이 용매와 SEO-그래핀 플레이크로만 잉크를 배합한다. 특히, 잉크젯 프린팅을 위한 순수 수성 그래핀 잉크를 최초로 개발하여 안정제 없이 고농축의 순수 그래핀 잉크(105 mg/mL in EtOH/H₂O)를 디스펜서 프린팅에 적용할 수 있다. SEO-그래핀과 이를 이용해 제조된 잉크는 순수한 그래핀과 비슷하거나 심지어 더 우수한 성능을 보여 선택적 가장자리 산화가 그래핀의 고유한 특성을 손상시키지 않는다는 것을 증명한다. 또한 첨가제를 사용하지 않아 후처리가 필요 없어 비용 효율적이고 친환경적인 공정을 구현할 수 있는 큰 장점이다. 우수한 가공성과 물성을 지닌 SEO-그래핀 플레이크와 잉크는 전자, 에너지, 바이오 의학, 나노복합체 등 다양한 관련 분야에 큰 영향을 미칠 가능성이 있다. 또한 기존 GO 및 rGO에 비해 SEO-그래핀의 생산 공정이 더 간단하고 친환경적이어서 그래핀 관련 기술의

보다 지속 가능한 발전에 기여할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1377724호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 그래핀 입자의 가장자리만 선택적으로 산화할 수 있는 공정을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 목적은 기존 산화그래핀(GO) 및 환원 기반 산화그래핀(rGO)과 달리, 그래핀의 구조가 훼손되지 않고 그래핀 특성을 그대로 유지할 수 있는 공정을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명의 목적은 기존 산화그래핀 제조와 비교하여 친환경적이면서 공정이 간단한 가장자리 산화 그래핀 합성법 및 세척 공정을 개발하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명의 목적은 물을 포함한 다양한 용매에 안정적으로 장시간 분산될 수 있는 가장자리 산화 그래핀을 합성하는 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명의 목적은 그래핀 특성과 분산도를 모두 확보한 신개념 그래핀 입자를 개발하는 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명의 목적은 초기 그래핀보다 순도 및 두께 특성이 우수한 가장자리 산화 그래핀을 개발하는 것이다.
- [0015] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] **(1) 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법**
- [0018] 본 발명에 따른 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법
- [0019] 그래핀 플레이크(graphene flake)를 제조하는 그래핀 플레이크 제조 단계;
- [0020] 상기 제조된 그래핀 플레이크(graphene flake)를 원심분리하여 침전하는 그래핀 플레이크 침전 단계;
- [0021] 상기 침전된 그래핀 플레이크(graphene flake)를 황산/인산(H_2SO_4/H_3PO_4) 용매에 재분산 시킨 후 초음파 처리하는 그래핀 플레이크 재분산 단계;
- [0022] 상기 용매에 재분산된 그래핀 플레이크를 가열하여 교반하는 그래핀 플레이크 가열 교반 단계;
- [0023] 상기 가열 교반된 그래핀 플레이크에 산화제를 첨가하여 산화 혼합물을 제조하는 산화제 첨가 단계;
- [0024] 상기 산화 혼합물에 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매에 혼합하고 과산화수소(H_2O_2)를 첨가한 후 초음파 처리하는 산화 혼합물 초음파 처리 단계;
- [0025] 상기 초음파 처리된 산화 혼합물을 원심분리하여 SEO-그래핀 플레이크를 침전하는 SEO-그래핀 플레이크를 침전 단계;

- [0026] 상기 침전된 SEO-그래핀 플레이크를 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매에 재분산 후 초음파 처리하여 정제하는 SEO-그래핀 플레이크를 정제 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] **(2) 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀**
- [0029] 본 발명에 따른 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀은,
- [0030] 그래핀 플레이크(graphene flake)를 산화제를 이용하여 산화되며, 가장자리가 선택적으로 산화되는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제는 0.3 내지 1.7 인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 상기 산화 그래핀의 제타 전위값은 -35 mV 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 산화 그래핀은 물, 2-ME(2-Methoxyethanol), NMP(1-Methyl-2-pyrrolidinone) 및 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 용매 및 IPA(Isopropyl alcohol) 중 어느 하나 이상에서 용매 분산성이 증가되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 0.3 및 0.7 중량부 일 때, 상기 산화 그래핀의 시트 저항이 $14\text{ }\Omega/\text{sq}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0035] 상기 산화 그래핀은 평균 두께가 1.5 nm 이하(0nm 제외)인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 상기 그래핀 플레이크는 81 내지 90% 탄소 및 10 내지 19% 산소로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 0.3 내지 1.7 중량부 일 때 상기 산화 그래핀의 (002) 기저면 회절의 XRD 피크가 $2\theta = 26.10^\circ \sim 26.40^\circ$ 에서 나타나고, 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 1.0 내지 1.7 중량부 일 때 상기 산화그래핀의 새로운 XRD 피크가 $13.80^\circ \sim 12.15^\circ$ 에서 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0039] 상기 과제에 해결 수단에 의해, 본 발명은 그래핀 입자의 선택적 가장자리 산화를 통해 그래핀 본연의 특성인 구조적, 전기적 및 화학적 특성을 잘 유지할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 가장자리 산화도를 조절하여 물을 포함한 다양한 용매에 장시간 안정적으로 분산시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 초기 그래핀보다 더 얇은 두께의 그래핀 생산 및 순도를 향상시킬 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은 분산제 없는 그래핀 잉크를 개발할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른, 순수한 그래핀 특성과 다양한 용매에 대한 우수한 분산성을 갖는 SEO-그래핀 제조를 위한 도식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른, SEO-그래핀을 제조 공정의 도식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른, FLPE로 생산된 순수 그래핀 플레이크의 특성으로, (a) TEM 이미지, (b) FFT 이미지, (c) 레이어 수를 계산하기 위한 HRTEM 이미지, (d) 레이어 수의 통계 분석을 위한 히스토그램, (e) 라만 산란 및 (f) XPS 스펙트럼이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른, 서로 다른 Ox/G 비율을 갖는 순수 및 SEO-그래핀의 특성 결과로, (a) 라만 스펙트럼, (b) FWHM(G)의 함수로서의 Id/IG , (c) XRD 패턴, (d) XPS O/C 비율, (e) 제타 전위 값(삽입: pH의 함수로서 0.7-SEO-그래핀의 제타 전위 변화) 및 (f) 시트 저항이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른, 순수 및 SEO-그래핀의 XPS 조사 스캔 결과이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른, 그래핀 샘플의 XPS C1s 디콘볼루션에 관한 것으로, (a) 깨끗한 그래핀, (b) 0.3-SEO-그래핀, (c) 0.7-SEO-그래핀, (d) 1.0-SEO-그래핀, (e) 1.3-SEO-그래핀 및 (f) 1.7-SEO-그래핀 이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른, 다양한 용매에서 SEO-그래핀의 분산성 결과이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른, 그래핀 필터 케이크 사진 및 각각의 SEM 이미지로, (a) 깨끗한 그래핀, (b) 0.3-SEO-그래핀, (c) 0.7-SEO-그래핀, (d) 1.0-SEO-그래핀, (e) 1.3-SEO-그래핀 및 (f) 1.7-SEO-그래핀 이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른, (a) 0.7-SEG-그래핀 플레이크의 TEM 이미지 및 (b) 해당 선택 영역 회절(SAM) 이미지, (c) 0.7-SEO-그래핀 플레이크의 HRTEM 이미지 및 (d) 가장자리의 해당 SAD 이미지(파란색 직사각형) 및 내부 영역(적색 직사각형) 및 (e) 플레이크 표면 전체의 산소 상태를 감지하는 0.7-SEO-그래핀 플레이크의 EEL 스펙트럼이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른, c-그래핀과 SEO-c-그래핀의 특성으로, (a) 0x/G 비율에 따른 면저항 값, (b) 라만 산란, (c) XRD 패턴, (d) 0.3-SEO-c-그래핀의 C1s XPS 스펙트럼 c-그래핀 샘플, (e) TEM 및 (f) 가장자리(파란색 사각형) 및 내부 영역(빨간색 사각형)의 FFT 이미지가 있는 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크의 HRTEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른, 상업용 그래핀 플레이크의 TEM 및 HRTEM 이미지이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른, 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크의 TEM 및 HRTEM 이미지(노란색 화살표는 가장자리를 따라 산화 영역의 폭을 나타냄)이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른, (a) c-그래핀, (b) 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크, (c) 중간 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크, 및 (d) 확대된 중간 간격을 보여주는 근접 뷰의 평면 SEM 이미지이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른, c-그래핀(a)과 SEO-c-그래핀(b)을 이용한 다양한 용매에서 SEO-그래핀의 분산성 결과이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른, (a) c-그래핀의 AFM 이미지이고, AFM 이미지의 녹색(b), 검은색(c), 빨간색(d) 및 파란색(e)에서 거리에 따른 두께를 나타낸 결과이다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른, (a) SEO-c-그래핀의 AFM 이미지이고, AFM 이미지의 녹색(b), 검은색(c), 빨간색(d) 및 파란색(e)에서 거리에 따른 두께를 나타낸 결과이다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른, (a) SEO-c-그래핀의 AFM 이미지이고, AFM 이미지의 빨간색(b) 및 파란색(e)에서 거리에 따른 두께를 나타낸 결과이다.

도 18는 본 발명의 비교 실험예에 따른, (a) 인도산 그래핀(Graphene)과 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO) 및 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 라만 산란 ID/IG 에 따른 FWHM(G), (b) 인도산 그래핀(Graphene), 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO), 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 XRD, (c) 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀의 필터 케이크 사진 및 측정된 면저항값, (d) 인도산 그래핀(Graphene)과 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO), 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 라만 산란, (e) 인도산 그래핀(Graphene)과 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO), 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 면저항 값을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.

[0046] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0047] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0048] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수

있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [0049] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0050] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0051] 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명인 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법은 아래 단계에 의해 수행된다.
- [0052] 먼저, 제1단계(S10)는 그래핀 플레이크 제조 단계이다. 제1단계(S10)는 그래핀 플레이크(graphene flake)를 제조하기 위해 액상 박리(FLPE) 방법을 이용하여 제조하며, 아래 단계에 의해 구체적으로 수행된다.
- [0053] 제1-1단계(S11)는 흑연 분산액 제조 단계이다. 상기 제1-1단계(S11)는 흑연 분말을 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)가 포함된 탈이온수에 분산시켜 흑연 분산액을 제조한다. 상기 흑연 1 중량부에 대하여 상기 탈이온수 15 내지 25 중량부에 분산하며, 상기 탈이온수 100 중량부에 대하여 상기 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS)는 0.075 내지 0.080 중량부가 포함되는 것이 바람직하다.
- [0055] 제1-2단계(S12)는 흑연 분산액 박리 단계이다. 제1-2단계(S12)는 상기 제조된 흑연 분산액을 초음파 처리 후 박리한다. 상기 제조된 흑연 분산액을 3 내지 7 분 동안 초음파 처리하고 연동 펌프에 의해 SUS 튜브 반응기로 이송한다. FLPE 공정은 초음파 영향하에 상기 흑연 분산액을 순환시켜 박리를 수행하며, 초음파 수조에 설치된 칠러를 이용하여 13 내지 17 °C의 온도에서 수행한다.
- [0057] 제1-3단계(S13)는 그래핀 플레이크 분리 단계이다. 상기 제1-3단계(S13)는 상기 박리된 흑연 분산액을 원심분리하여 그래핀 플레이크를 제조한다. 여기서, 상기 원심분리는 450 내지 550 rpm에서 50 내지 70 분 동안 수행하여 박리되지 않은 흑연으로부터 상기 그래핀 플레이크를 분리한다.
- [0059] 다음으로, 제2단계(S20)는 그래핀 플레이크 침전 단계이다. 상기 제2단계(S20) 이후의 단계는 도 2에 나타나 있다. 상기 제2단계(S20)는 상기 제조된 그래핀 플레이크(graphene flake)를 원심분리하여 침전한다.
- [0060] 여기서, 상기 원심분리는 9,800 내지 12,000 rpm에서 25 내지 35 분 동안 수행하여 침전한다.
- [0062] 다음으로, 제3단계(S30)는 그래핀 플레이크 재분산 단계이다. 상기 제3단계(S30)는 상기 침전된 그래핀 플레이크(graphene flake)를 황산/인산($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) 용매에 재분산시킨 후 초음파 처리한다.
- [0063] 여기서, 상기 황산/인산($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) 용매의 혼합은 9:1 비율로 혼합한다.
- [0065] 다음으로, 제4단계(S40)는 그래핀 플레이크 가열 교반 단계이다. 상기 제4단계(S40)는 상기 용매에 재분산된 그래핀 플레이크를 가열하여 교반한다.
- [0066] 여기서, 상기 용매에 재분산된 그래핀 플레이크는 45 내지 55 °C에서 8 내지 12 분 동안 가열 교반한다.
- [0068] 다음으로, 제5단계(S50)는 산화제 첨가 단계이다. 상기 제5단계(S50)는 상기 가열 교반된 그래핀 플레이크에 산화제를 첨가하여 산화 혼합물을 제조한다.
- [0069] 여기서, 상기 산화제는 과망간산칼륨(KMnO_4)인 것이 바람직하며, 필요에 따라 염소산 칼륨(KClO_3) 및 철산칼륨(K_2FeO_4)을 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제는 0.3 내지 1.7 중량부 인 것이 바람직하다.

- [0071] 상기 산화제를 첨가 후 생성된 산화 혼합물이 녹색에서 검은색으로 변하면 아래 단계를 수행하며 상기 산화제를 혼합 후 50 내지 70 분 인 것을 특징으로 한다.
- [0073] 다음으로, 제6단계(S60)는 산화 혼합물 초음파 처리 단계이다. 상기 제6단계(S60)는 상기 산화 혼합물에 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매에 혼합하고 과산화수소(H_2O_2)를 첨가한 후 초음파 처리한다.
- [0074] 상기 제5단계(S50)에서 상기 산화 혼합물이 녹색에서 검은색으로 변하면, 상기 DI 물/에탄올 용매와 혼합한다. 여기서, 상기 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매의 혼합은 1:1인 것이 바람직하다.
- [0075] 이후, 상기 과산화수소(H_2O_2)를 첨가한 후 8 내지 12 °C에서 18 내지 22 분 동안 초음파 처리한다. 여기서, 상기 DI 물/에탄올 용매 혼합물 1 중량부에 대하여 상기 30 (w/w)% 과산화수소(H_2O_2) 0.03 중량부를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0077] 다음으로, 제7단계(S70)는 SEO-그래핀 플레이크를 침전 단계이다. 상기 제7단계(S70)는 상기 초음파 처리된 산화 혼합물을 원심분리하여 SEO-그래핀 플레이크를 침전한다.
- [0078] 여기서, 상기 초음파 처리된 산화 혼합물은 3 내지 5 °C 및 9,800 내지 12,000 rpm에서 원심분리하여 상기 SEO-그래핀 플레이크를 침전한다.
- [0080] 다음으로, 제8단계(S80)는 SEO-그래핀 플레이크를 정제 단계이다. 상기 제8단계(S80)는 상기 침전된 SEO-그래핀 플레이크를 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매에 재분산 후 초음파 처리하여 정제한다.
- [0081] 여기서, 여기서, 상기 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매의 혼합은 1:1인 것이 바람직하며, 15 내지 25 분 동안 초음파 처리한다.
- [0082] 또한, 상기 제8단계(S80)에서 SEO-그래핀 플레이크를 정제는 상기 SEO-그래핀 플레이크의 pH가 6일 때까지 반복하여 수행하며, 상기 DI 물/에탄올(DI water/EtOH) 용매에 재분산 및 초음파 처리를 최대 4회 반복하는 것이 바람직하다.
- [0084] 아래는 앞서 기재한 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 그래핀 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 그래핀의 가장자리 선택적 산화 및 산화도 조절을 통한 용매 분산성과 특성이 우수한 산화 그래핀(이하, 산화 그래핀)에 대해 설명하고자 한다.
- [0085] 본 발명에 의해 제조된 산화 그래핀은 그래핀 플레이크(graphene flake)를 산화제를 이용하여 산화되며, 가장자리가 선택적으로 산화되는 것을 특징으로 한다.
- [0086] 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제는 0.3 내지 1.7 인 것을 특징으로 한다.
- [0087] 상기 산화 그래핀의 제타 전위값은 -35 mV 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0088] 상기 산화 그래핀은 물, 2-ME(2-Methoxyethanol), NMP(1-Methyl-2-pyrrolidinone) 및 H_2O /EtOH 용매 및 IPA(Isopropyl alcohol) 중 어느 하나 이상에서 용매 분산성이 증가되는 것을 특징으로 한다.
- [0089] 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 0.3 및 0.7 중량부 일 때, 상기 산화 그래핀의 시트 저항이 14 Ω /sq 인 것을 특징으로 한다.
- [0090] 상기 산화 그래핀은 평균 두께가 1.5 nm 이하(0nm 제외)인 것을 특징으로 한다.
- [0091] 상기 그래핀 플레이크는 81 내지 90% 탄소 및 10 내지 19% 산소로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0092] 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 0.3 내지 1.7 중량부 일 때 상기 산화 그래핀의 (002) 기저면 회절의 XRD 피크가 $2\theta = 26.10^\circ \sim 26.40^\circ$ 에서 나타나고, 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대하여 상기 산화제가 1.0 내지 1.7 중량부 일 때 상기 산화그래핀의 새로운 XRD 피크가 $13.80^\circ \sim 12.15^\circ$ 에서 형성

되는 것을 특징으로 한다.

[0094] 이하, 본 발명에 의해 제조된 산화 그래핀의 특징으로 구체적으로 설명하고자 한다.

[0095] 우선, 다양한 용매에서 높은 분산성을 갖는 고품질의 소수층 농축 그래핀 플레이크를 생산하는 공정은 도 1에 설명되어 있다. 위에서 언급한 특징을 만족하는 그래핀을 제조하기 위해 세심하게 조정해야 하는 두 가지 핵심 요소로, 순수 그래핀 플레이크의 선택적 가장자리 산화 및 가장자리 산화 정도의 미세 조정이다. 이러한 요구 사항은 원하는 SEO-그래핀 합성을 위한 최적의 Ox/G 비율을 찾기 위해 산화제와 그래핀 양의 비율(Ox/G 비율)을 조정함으로써 쉽게 충족될 수 있다.

[0097] 물성이 우수하고 분산성이 높은 SEO-그래핀을 제조하기 위해서는 고품질의 순수 그래핀이 준비되어야 한다. 본 발명에서는 FLPE(fluidic liquid phase exfoliation) 공정을 활용하여 확장성 및 생산성 향상을 포함하여 기존 초음파 LPE에 비해 몇 가지 장점을 가진 그래핀 플레이크를 생산했다. 도 3에는 FLPE로 생산된 그래핀 플레이크의 특징적인 결과를 나타내었다. FLPE로 생산된 그래핀 플레이크의 측면 크기는 $1.5 \mu\text{m}$ 이다. 플레이크의 높은 결정화도는 FFT 이미지의 밝은 점으로 확인된다. 라만 산란은 낮은 D 밴드 강도와 높은 G 밴드 강도를 보여 플레이크의 높은 구조적 품질을 나타낸다. 그래핀 플레이크의 층수는 TEM을 통해 그래핀 플레이크의 가장자리를 분석하여 결정하였다. 그래핀 플레이크의 층수에 대한 통계적 분석은 FLPE 공정이 평균 층수가 5-6인 적은 층의 그래핀 플레이크를 생산했음을 보여준다. XPS 분석에 따르면 그래핀 플레이크는 89.4 %의 탄소와 10.6 %의 산소로 구성되어 있다. 전반적으로, 그 결과는 FLPE로 생산된 그래핀 플레이크가 높은 화학적 및 구조적 무결성을 가진 깨끗함을 시사한다.

[0099] 순수 그래핀 플레이크는 산화 반응을 거쳐 SEO-그래핀으로 전환된다. 사용된 산화 반응은 Hummer의 개선된 방법을 기반으로 한다. 실험에서 순수 그래핀 플레이크는 Hummer의 개선된 방법에 비해 상당히 적은 양의 산화제를 사용하여 산화되었다. 산화제 대 그래핀 양의 비율(Ox/G 비율)은 최대 1.7로, 이는 기존의 GO 제조 방법에서 사용되는 산화제 양의 1/6 수준이다. 층간 간격을 넓히기 위해서는 기저면을 포함한 흑연의 전체 표면을 산화시켜야 하므로, 기존의 방법으로 GO를 생산하기 위해서는 일반적으로 상당한 양의 산화제가 필요하다. 반면, SEO-그래핀의 경우 얇은 층의 그래핀 플레이크가 산화의 대상이므로 원하는 산화도로 그래핀 플레이크의 가장자리를 선택적으로 산화시키기 위해서는 훨씬 적은 양의 산화제를 도입해야 한다. 합성 후 철저한 세척 과정을 거쳐 SEO-그래핀을 정제하는 것이 필수적이다. SEO-그래핀의 정제는 pH 6에 도달할 때까지 초음파 처리 하에서 H_2O 와 EtOH의 혼합물로 SEO-그래핀을 여러 번 세척하는 것을 포함한다. HCl과 다양한 용제로 여러 번 세척하고 여과하는 번거로운 정제 과정이 필요한 Hummer의 개선된 방법을 통한 GO를 생산하는 공정에 비해 이 세척 과정은 비교적 간단하고 친환경적이다. SEO-그래핀의 단순화된 정제 공정은 산업용 애플리케이션을 위한 확장 가능한 SEO-그래핀 생산을 촉진할 것이다.

[0101] 고정된 순수 그래핀 양에서 Ox/G 비율이 0.3에서 1.7 사이가 되도록 산화제의 양을 변화시켰다. 서로 다른 Ox/G 비율로 얻은 SEO-그래핀 샘플의 라만 산란 데이터는 도 4(a)에서 비교된다. 순수한 그래핀과 마찬가지로 모든 SEO-그래핀 샘플은 G 밴드(1353.12cm^{-1}), D 밴드(1538.82cm^{-1}) 및 2D 밴드(2703.36cm^{-1})의 세 가지 주요 피크를 나타낸다. 그러나 피크 강도와 확장은 Ox/G 비율에 따라 다르다. 그래핀의 G 밴드에 비해 0.3 비율(0.3-SEO-그래핀)의 SEO-그래핀의 G 밴드 피크는 D' 밴드와의 조합으로 인해 더 넓다. D 밴드는 0.3-SEO-그래핀에서 더 강렬하고 2D 밴드는 깨끗한 그래핀보다 넓다. 이러한 결과는 순수한 그래핀보다 0.3-SEO-그래핀의 더 높은 산화도를 보여준다.

[0102] Ox/G 비율이 0.7인 SEO-그래핀에 대해서도 유사한 라만 산란 패턴이 관찰된다. 산화제 양이 더 증가함에 따라 비율이 1.0(1.0-SEO-그래핀)이면 D 밴드 피크가 훨씬 더 강해지는 반면 2D 밴드 피크는 약해진다. 또한 G 밴드 피크가 더 넓은 경향이 있다. Ox/G 비율이 1.0보다 큰 SEO-그래핀 샘플도 D 밴드 피크가 강화되고 G 밴드 피크가 넓어지며 2D 밴드 피크가 감소하는 유사한 경향을 나타낸다. G band, D band, 2D band는 각각 흑연 구조, 격자 무질서, 그래핀의 c축 적층 순서를 나타내므로 Raman 산란 결과는 Ox/G 비가 높을수록 SEO-그래핀의 산화 수준이 높은 것을 알 수 있다.

- [0103] 이를 추가로 조사하기 위해, 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 각 Ox/G 비율 샘플의 20개 SEO-그래핀 플레이크를 분석하고, G 밴드 피크의 FWHM(full-width at half-maximum) 값의 함수로서 ID/IG 값을 플로팅했다. 예상대로 ID/IG 비율과 FWHM 값은 Ox/G 비율이 증가함에 따라 증가한다. SEO-그래핀은 산화도에 따라 두 가지 범주로 나눌 수 있는 것으로 보인다. Ox/G 비율이 7 미만인 것은 유사하게 낮은 산화도를 갖는 반면, 비율이 1.0 이상인 것은 유사하게 높은 산화 수준을 나타낸다. 전반적으로 0.3 및 0.7-SEO-그래핀의 라만 산란 패턴은 2D 밴드 피크의 높은 강도와 낮은 ID/IG 및 FWHM(G) 값 측면에서 GO의 라만 산란 패턴과 크게 다르며, 이는 SEO-그래핀이 낮은 산화도로 부분적으로만 산화된 것을 보여준다.
- [0105] 도 4(c)는 Ox/G 비율에 대한 SEO-그래핀의 XRD 패턴 비교를 보여준다. 순수 그래핀 플레이크는 각각 (002) 기저면 회절 및 (101) 평면에 해당하는 24° 에서 강한 피크와 43° 에서 약한 피크를 나타낸다. 마찬가지로, Ox/G 비율이 0.3 및 0.7인 SEO-그래핀도 26.30° 에서 강한 흑연 구조 피크를 나타낸다. 그러나 0.7-SEO-그래핀의 경우, 0.3-SEO-그래핀 및 0.7-SEO-그래핀에 대해 각각 1.06 및 1.59인 흑연 피크의 FWHM 값에 의해 확인되는 바와 같이 흑연 피크가 약간 넓어진다. 산화 상태를 나타내는 13.82° 에서 약한 피크가 1.0-SEO-그래핀에서 나타나기 시작하고 흑연 격자의 AB 적층 순서에서 발생하는 격자 왜곡에 기인한 흑연 피크의 확장과 함께 나타난다. 산화 피크는 1.3-SEO-그래핀에서 더 강해지며 그 위치는 12.96° 의 낮은 2θ 값으로 이동한다. 1.7-SEO-그래핀의 경우 흑연 구조에 해당하는 피크가 매우 약해지는 반면 산화 상태에 대한 피크는 더 날카로워지고 더 낮은 값인 12.14° 로 계속 이동한다.
- [0106] XRD 패턴의 전반적인 경향은 다음과 같다. Ox/G 비율이 0.7 미만이므로 SEO-그래핀은 여전히 흑연 구조를 유지하지만 비율이 1.0 을 초과하면 흑연 구조가 감소하기 시작하고 산화 상태가 나타난다. 이러한 결과는 SEO-그래핀의 라만 산란 분석 결과와 일치한다. 산화 피크는 Ox/G 비율이 증가함에 따라 더욱 뚜렷해지고 그 위치는 더 낮은 2θ 값으로 이동한다. 층간 간격은 1.0, 1.3~1.7의 Ox/G 비율에 대해 각각 6.40 Å, 6.80 Å 및 7.28 Å 이며, 이는 SEO-그래핀이 다른 수준의 산소 함유 그룹으로 기능화되었음을 나타낸다. 이러한 결과는 Ox/G 비율이 증가함에 따라 SEO-그래핀이 더 산화되는 경향이 있음을 분명히 나타낸다. 그러나 1.7-SEO-그래핀의 경우 7.28 Å의 층간 간격이 GO의 경우 9.5 Å보다 낮아 GO에 비해 산화도가 크게 진행되지 않는다.
- [0108] 도 4(d)에 나타난 바와 같이, XPS 분광법을 사용하여 SEO-그래핀의 화학적 조성을 분석하였다. 도 4(d)에 나타난 바와 같이, 상기 그래핀 플레이크는 81 내지 90% 탄소 및 10 내지 19% 산소로 구성되는 것을 확인할 수 있다. 도 5는 깨끗한 그래핀과 SEO-그래핀의 측량 스캔은 탄소와 산소만 존재하는 고순도를 나타낸다. 측량 스캔에서 검출된 백금(Pt) 피크는 XPS 시편을 준비하는 데 사용된 기관에서 발생한다. 고순도의 SEO-그래핀은 우리의 간단한 정제 공정이 고순도의 SEO-그래핀을 생산하는데 효과적이라는 것을 확인시켜준다. Ox/G 비율이 증가함에 따라 탄소 비율은 그래핀의 89.37%에서 1.7-SEO-그래핀의 81.13%로 점차 감소하는 반면 산소 비율은 감소된 탄소 비율에 비례하여 증가한다.
- [0109] Ox/G 비율이 증가함에 따라 SEO-그래핀의 높은 산화 수준은 라만 산란 및 XRD 데이터의 결과와 일치한다. 도 6에 나타난 바와 같이, SEO-그래핀의 C1s 피크는 6개의 주요 산소 함유 기능 그룹인 C=C(284.6 eV), C-C(285.5 eV), C-OH(286.3 eV), C-O-C(287.4 eV), C=O(287.7 eV) 및 C(O)OH(288.6 eV)C=O로 분리되었다. C-OH 그룹은 모든 SEO-그래핀 샘플에서 가장 우세한 산소 함유 그룹인 것으로 밝혀졌다. 1.7의 Ox/G 비율에서 SEO-그래핀은 C=O 및 COC 그룹의 더 강렬한 피크를 나타내기 시작한다. 이러한 결과는 참조에서 GO의 결과와 일치한다.
- [0111] 도 4(e)에 나타난 바와 같이, 상이한 Ox/G 비율을 갖는 SEO-그래핀의 분산성은 수성 SEO-그래핀 샘플의 제타 전위를 측정함으로써 평가되었다. 모든 SEO-그래핀 샘플은 -35 mV보다 더 음의 제타 전위 값을 나타내며, 특히 0.7-SEO-그래핀 및 1.7-SEO-그래핀 샘플은 각각 -41 및 -45 mV의 높은 음의 값을 나타낸다. SEO-그래핀 플레이크의 음전하는 산소 함유 작용기의 이온화 결과이다. 콜로이드 현탁액의 안정성에 대한 ASTM 표준에 따르면 $|31| \sim |40|$ mV 사이의 제타 전위 값은 응집 없이 적당한 안정성을 나타내며 $|41| \sim |50|$ mV 사이의 값은 좋은 안정성을 나타낸다. 이러한 기준에 따라 모든 SEO-그래핀은 응집 없이 물에 분산될 수 있으며, 0.7-SEO-그래핀 및 1.7-SEO-그래핀 샘플은 고도로 분산된다. 0.7-SEO-그래핀 샘플은 라만 산란, XRD 및 XPS 데이터에 따라 1.7-SEO-그래핀보다 높은 흑연 구조를 유지하므로 0.7-SEO-그래핀 샘플이 더 흥미로워진다.
- [0112] 따라서, 도 4(e)에 나타난 바와 같이, pH 값과 관련하여 제타 전위 값을 측정했다. GO 샘플에서 전형적으로 관

찰되는 바와 같이, 0.7-SEO-그래핀의 수분산성은 pH에 민감한 것으로 밝혀졌다. 0.7-SEO-그래핀은 pH 5-8 범위에서 안정적으로 분산될 수 있다. 가장 높은 분산성은 pH 9 부근일 가능성이 높으며, 그 이상에서는 높은 이온 강도에서 이중층의 압축으로 인해 분산성이 감소한다. 도 7에 나타난 바와 같이, SEO-그래핀의 용매 분산성을 추가로 조사하기 위해, 9 개의 서로 다른 용매에서 깨끗한 그래핀과 서로 다른 Ox/G 비율을 갖는 SEO-그래핀의 분산성을 비교했다. 0.5 mg/ml 농도의 테스트된 모든 그래핀 분산액은 처음에 모든 용매에 잘 분산된 다음 일주일 동안 침전되도록 두었다. 깨끗한 그래핀 분산액은 즉시 가라앉기 시작했고 일주일 후에 대부분 MeOH, IPA, 2ME, DMF 및 ACN 용매에서 완전히 침전되었다. 물, EtOH, NMP, H₂O/EtOH 와 같은 용매에서는 순수한 그래핀이 더 나은 분산성을 나타내었지만, 대부분의 그래핀 시트는 여전히 가라앉았다. 한편, 0.3-SEO-그래핀은 물, 2ME, NMP 및 H₂O/EtOH 용매에서 우수한 분산성을 나타내었고, ACN에서는 약간의 분산성을 나타냈다. 이들 용매 이외에 IPA 용매가 0.7-SEO-그래핀에 대한 분산성 용매인 것으로 밝혀졌다. 1.0의 Ox/G 비율로 추가 산화 EtOH를 좋은 용매 목록에 추가하여 9개 중 6개의 분산 가능한 용매를 생성했다. 그러나 1.7-SEO-그래핀의 경우 보편적인 분산성을 회복하여 DMF를 제외한 모든 용매에서 우수한 분산성을 보였다. 모든 수성 SEO-그래핀 분산액의 우수한 분산성은 제타 전위 값을 기준으로 예상된다. 특히, 산업계에서 널리 사용되는 IPA와 2ME 역시 SEO-그래핀의 우수한 분산성 용매로 확인되었다. 또한 가장자리 산화 수준을 미세 조정하면 우수한 분산성 용매를 선택할 수 있는 유연한 옵션을 제공하여 많은 용매에서 SEO-그래핀을 더 잠재적으로 사용할 수 있다.

[0114] 도 2(f) 및 도 8에 나타난 바와 같이, 그래핀의 구조적 무결성은 전기적 특성과 직접적인 관련이 있기 때문에 순수 및 SEO-그래핀 샘플의 전기적 특성은 각 샘플로 만든 그래핀 필터 케이크의 시트 저항을 측정하여 평가했다. 그래핀 필터 케이크는 멤브레인 필터 상의 그래핀 분산액(1 mg/ml) 60 ml의 진공 여과에 의해 준비되었다. 순수한 그래핀은 25 Ω/sq의 시트 저항을 나타낸다. 흥미롭게도 0.3-SEO-그래핀의 시트 저항은 14 Ω/sq로 순수 그래핀에 비해 향상된 전기적 특성을 나타낸다. 0.7-SEO-그래핀은 또한 0.3-SEO-그래핀과 동일한 시트 저항을 나타내며, 이는 두 샘플에 대해 유사한 라만 산란, XRD 및 XPS 결과를 고려할 때 타당하다. 그러나 순수 그래핀이 0.3- 및 0.7-SEO-그래핀보다 더 나은 구조적 무결성을 갖기 때문에 원시 그래핀에 비해 개선된 전기적 특성은 놀랍다. 나중에 가장자리 산화에 의해 보장되는 SEO-그래핀 플레이크의 더 얇고 더 높은 순도 특성이 우수한 전기적 특성에 어떻게 기여하는지 논의할 것이다. 1.0 및 1.3-SEO-그래핀의 시트 저항은 각각 141 Ω/sq 및 159 Ω/sq로 증가하며, 이는 Ox/G 비율 1.0 이상에서 더 높은 수준의 가장자리 산화가 전기적 특성을 감소시킨다는 것을 나타낸다. 또한 시트 저항 값은 0.3 및 0.7-SEO-그래핀 보다 편차가 크며, 이는 가장자리 산화 수준이 낮을수록 보다 균일한 SEO-그래핀을 생성하는 데 더 유리함을 나타낸다. 1.7-SEO-그래핀은 필터 케이크에 균열을 일으켜 시트 저항을 측정할 수 없게 만든다. 이러한 발견은 그래핀의 선택적 가장자리 산화의 최적 수준이 다양한 용매에서 높은 분산성과 우수한 전기적 특성을 갖는 그래핀 시트를 생성하며, 심지어 순수 그래핀보다 훨씬 우수함을 입증한다.

[0116] 도 9(a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 그래핀의 선택적 가장자리 산화를 확인하기 위해 0.7-SEO-그래핀 플레이크를 HRTEM을 사용하여 특성화했다. 구조적 특성 결과에서 알 수 있듯이 0.7-SEO-그래핀 플레이크의 전체 영역은 FFT 이미지에서 밝은 반점과 함께 높은 결정도를 보여 잘 구조화된 그래핀 플레이크를 나타낸다. 도 9(c)에 나타난 바와 같이, 그러나 플레이크 가장자리의 HRTEM 이미지는 내부 영역과 비교하여 어느 정도 비정질 위상을 나타낸다. 가장자리와 내부 영역 사이의 FFT 이미지 비교는 또한 내부 영역에 밝은 회절 반점이 있는 반면 가장자리에 넓은 반점이 있는 다른 정도의 결정도를 제안하여 플레이크의 가장자리가 내부 영역보다 선택적으로 더 많이 산화되었음을 나타낸다. 표면 영역을 가로질러 스캔한 0.7-SEO-그래핀 플레이크의 EEL 스펙트럼은 가장자리 영역이 내부 영역보다 산소 함유 작용기 함량이 더 높다는 것을 추가로 확인한다. 이러한 결과는 SEO-그래핀 플레이크가 가장자리 영역을 따라 선택적으로 가장자리가 산화되는 반면 나머지 영역에서는 우수한 구조적 무결성을 유지한다는 명확한 증거를 제공한다.

[0118] 상업용 그래핀 분말에 대한 SEO-그래핀 공정의 일반적인 적용 가능성을 평가하기 위해 FLPE로 생산된 그래핀과 유사한 접근 방식으로 상업용 그래핀 플레이크(c-그래핀)에 가장자리 산화를 수행했다. 도 10은 서로 다른 Ox/G 비율을 가진 원래의 c-그래핀과 c-SEO-그래핀 사이의 시트 저항 값을 비교한 것이다. 깨끗한 c-그래핀의 초기 시트 저항은 76 Ω/sq에서 측정되었다. 그러나 Ox/G 비율이 0.12인 가장자리 산화 후 시트 저항은 7Ω/sq로 크게 감소한다. 유사한 시트 저항 값이 0.7의 Ox/G 비율까지 관찰되었으며, 그 이상에서 시트 저항은 49K Ω/sq로

실질적으로 증가한다. c-그래핀에 대한 가장자리 산화의 이러한 경향은 FLPE로 생산된 그래핀에서 관찰된 것과 일치하며, 이는 우리의 SEO-그래핀 공정이 그래핀 생산 방법에 관계없이 일반적으로 적용 가능함을 나타낸다. 한 가지 흥미로운 발견은 c-그래핀이 가장자리 산화 후 시트 저항이 한 자릿수 감소한다는 것인데, 이는 FLPE로 생산된 그래핀의 두 배 감소보다 훨씬 크다. 전기적 특성이 크게 개선된 이유를 조사하기 위해 순수 c-그래핀과 0x/G 비율이 0.3(0.3-SEO-c-그래핀)으로 산화된 c-그래핀의 구조적 및 화학적 특성을 비교했다. 도 10에 나타난 바와 같이, 라만 산란 데이터를 비교하면 깨끗한 c-그래핀과 비교하여 0.3-SEO-c-그래핀에서 G 밴드 피크가 약간 넓어지고 D 밴드 피크에서 더 높은 강도가 나타난다. 유사하게, XRD 패턴의 비교는 0.3-SEO-c-그래핀(1.07)에서 더 높은 수준의 산화를 나타내며, 0.44° 로의 한계 피크 이동과 함께 원래 c-그래핀 (0.784)에 비해 약간 더 높은 0.3-SEO-c-그래핀의 FWHM 값으로 입증된다. 이러한 비교는 0.3-SEO-c-그래핀이 초기 c-그래핀에 비해 산화 상태가 미미하더라도 더 큰 산화를 나타냄을 시사한다. 위에서 언급한 특성화 기술은 c-그래핀과 0.3-SEO-c-그래핀 사이의 뚜렷한 차이점을 제공하지 않았지만, TEM 분석은 0.3-SEO-c-그래핀에서 개선된 전기적 특성에 대한 명확한 증거를 제공한다.

[0119] 도 11에 나타난 바와 같이, TEM 분석은 소수층 그래핀에서 두꺼운 흑연 마이크로판 까지 다양한 두께를 나타낸다. 또한, c-그래핀 플레이크의 표면에서 구형의 불순물이 관찰되었다. 대조적으로, 도 10(d~e) 및 도 12에 나타난 바와 같이, 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크는 구형 불순물이 없는 훨씬 더 얇은 치수와 더 높은 순도를 나타내며, FLPE로 생성된 그래핀 플레이크에서와 같이 가장자리를 따라 3 nm 너비의 산화 영역이 관찰된다. 이는 SEO-그래핀의 합성 및 정제 과정에서 불순물이 용해되었을 것이다. 의도적으로 박리 공정을 수행하지 않았기 때문에 관찰된 플레이크의 얇아짐은 매우 흥미롭다. 이것은 c-그래핀이 정제과정중 반복된 초음파 처리로 인해 박리를 겪었다고 추측한다. 도 13에서는 이 가설을 뒷받침하기 위해 단일 초음파 처리 후 얻은 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크에 대해 SEM 특성화를 수행했다. 가장자리 확장은 플레이크 가장자리에서 관찰되었으며, 이는 이러한 영역에 산소 함유 작용기가 선택적으로 부착되었기 때문이다. 넓어진 가장자리 층은 연속 초음파 처리 중에 박리를 촉진한다. 원자간력 현미경(AFM) 분석에 따르면 c-그래핀의 평균 두께는 선택적 가장자리 산화 이후 68.1 nm에서 1.5 nm로 감소한다. 보다 전략적인 초음파 처리 프로세스를 사용하면 몇 층의 그래핀 플레이크를 생산할 수 있다. FLPE로 생산된 그래핀 플레이크의 경우, 선택적 가장자리 산화는 이미 소수층 그래핀 플레이크이기 때문에 전기적 특성을 크게 향상시키지 못했다.

[0120] 도 14에 나타난 바와 같이, H₂O, IPA, 2ME, NMP 및 H₂O/EtOH (5:5)의 용매에서 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크의 분산성을 시험하였다. 0.7-SEO-그래핀 플레이크에 대해 양호한 분산을 나타낸 이들 용매는 0.3-SEO-c-그래핀 플레이크에 대해서도 양호한 용매인 것으로 밝혀졌다. 이러한 결과는 선택적 가장자리 산화가 개선된 분산성과 함께 향상된 치수 및 순도 측면에서 고품질 그래핀 플레이크를 생산할 수 있음을 보여준다.

[0121] 도 15 내지 도 17에 나타난 바와 같이, 상업용 그래핀의 AFM 분석결과 두께가 모두 3 nm 이상으로 10장 이상의 두께를 갖는 사실상 graphite microplatelets이며, 반면에 SEO-c-그래핀은 두께가 1.5 nm 이하의 소수층(few-layer) 그래핀으로 판명되었다.

[0123] 이하, 기존의 방법으로 제조된 비교예와 실시예를 비교하고 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0125] 실시예에서 사용된 재료는 아래와 같다.

[0126] Graphite flakes(< 20 μ m, synthetic), Sodium Dodecyl Sulfate(SDS, 98.0%), Potassium Permanganate(KMnO₄, 99.0%) 및 2-Methoxyethanol(2ME $\geq$ 99.3%)은 각각 Sigma-Aldrich에서 구입했습니다. 황산(95.0%), 인산(85.0%), 과산화수소(34.5%), N-디메틸포름아미드(DMF 99.0%), 1-메틸-2-피롤리돈(NMP 99.5%)은 삼전화학(주)에서 각각 구입하였다. 에틸 알코올(95.0%), 2-프로판올(IPA, 99.5%) 및 메탄올(99.5%)은 다물 화학에서 구입하였다. Acetonitrile(ACN $\geq$ 99.9%)은 JT Baker에서 구입했다.

[0128] **실시예 1 : FLPE로 그래핀 합성**

[0129] 이전 연구에서 그래핀 플레이크를 생산하기 위해 액상 박리(FLPE)를 사용했다고 보고했다. FLPE는 초음파 수조(JAC 초음파 KODO 3010, 40KHz), SUS 튜브 반응기, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 배관(Materflex 96410-16) 및 연동 펌프(Masterflex, NO.7523-47)로 구성되었다. 흑연 분산액을 준비하기 위해 흑연 분말 5g을 SDS 77mg이 포함된 탈이온수 100ml에 분산시켰다. 그런 다음 분산액을 5분 동안 초음파 처리하고 연동 펌프에 의해 SUS 튜브 반응기로 이송했다. FLPE 공정은 초음파의 영향하에 분산액을 순환시켜 시작하였고, 박리 온도는 초음파 수조에 설치된 칠러를 사용하여 약 15° C로 유지하였다. 박리 후 생성된 분산액을 반응기에서 배출하고 500 rpm에서 1시간 동안 원심분리(LABOGENE 416)하여 박리되지 않은 흑연으로부터 그래핀 분산액을 분리하였다.

[0131] **실시예 2 : FLPE로 합성된 그래핀 플레이크를 이용한 SEO-그래핀의 합성**

[0132] SEO-그래핀을 준비하는 과정은 도 2에 나와 있다. 먼저, 실시예 1에서 합성된 FLPE로 합성된 그래핀 플레이크를 10k rpm에서 30분 동안 원심분리하여 침전시켰다. 침전된 그래핀 플레이크를 H₂SO₄/H₃PO₄ (18 ml / 2 ml) 용매의 비율이 9:1인 혼합물에 재분산시킨 후 5 분 동안 초음파 처리하였다. 혼합물을 50 °C에서 가열하고 10 분 동안 교반한 후, 원하는 양의 KMnO₄를 혼합물에 첨가하였다. 그래핀에 대한 산화제의 비율은 0.3, 0.7, 1.0, 1.3, 1.7로 조절하였다. 혼합물이 녹색에서 검은색으로 변하면(일반적으로 KMnO₄ 첨가 후 1 시간), DI 물/EtOH(50ml : 50ml) 용매의 혼합물에 부었다. 그런 다음 30% H₂O₂ 3 ml를 첨가하고 10 °C에서 20 분 동안 초음파 처리하였다. 혼합물을 4 °C 및 10K rpm에서 30 분 동안 원심분리하여 SEO-그래핀 플레이크를 침전시켰다. SEO-그래핀 플레이크를 정제하기 위해 SEO-그래핀 침전물을 DI water/EtOH(1 : 1) 용매 혼합물에 재분산시키고 20 분 동안 초음파 처리했다. 이러한 정제 과정은 SEO-그래핀 분산액의 pH가 대략 6에 도달할 때까지 재분산 및 원심분리 사이클을 통해 최대 4 회 반복하였다.

[0134] **실시예 3 : 상업용 그래핀 플레이크를 이용한 SEO-그래핀의 합성**

[0135] 상업용 그래핀 플레이크 분말(c-그래핀)은 산화제 1 중량부에 대하여 그래핀을 0.1 내지 0.7 중량부의 비율로 조정하는 것을 제외하고는 FLPE에 의해 생성된 그래핀 플레이크와 동일한 방식으로 가공되었다.

[0137] **비교예 1 : Hummer-method에 의해 제조된 SEO-그래핀의 합성**

[0138] 황산 20ml에 그래핀 150 mg, NaNO₃ 75 mg 넣고 5분간 초음파 처리하였다. 용액에 KMnO₄를 50 mg 넣고 0 °C에서 반응시킨 후 녹색에서 검은색 용액이 되면 물 : 에탄올 (1 : 1) 용액 100 ml에 부었다. 여기에 과산화수소수를 3 ml 첨가하였다. 이후, 세척과정은 4회 반복으로 동일하게 진행하였다.

[0139] 실시예 2에 의해 제조된 SEO-그래핀과의 차이점은 인산 및 질산화소듐의 유무 및 반응시간 동안 냉각이 필요한 점 등이다.

[0141] **실험예 1 : FLPE로 생성된 그래핀과 SEO-그래핀의 특성 측정**

[0142] 전송 전자 현미경 이미지는 kV의 가속 전압에서 작동하는 고급 TEM을 사용하여 얻었다. 그래핀 분산액을 구멍이 뚫린 탄소 그리드(400 메시 골드) 위에 떨어뜨리고 80 °C의 용해로에서 건조했다. 라만 스펙트럼은 RAMANtouch 532.07 nm 레이저가 장착된 라만 분광계(Nanophoton)를 사용하여 얻었다. X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)과 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)은 각각 Nexsa(ThermoFisher Scientific)와 D8 Advance A25(BRUKER)를 사용하여 수행되었다. 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지와 광학 현미경(OM) 이미지는 각각 FE-SEM(JEOL JSM-7610F)과 OM(Olympus U-MSSP4)으로 얻었다. 샘플은 그래핀 분산액을 Si/SiO₂ 웨이퍼에 떨어뜨리고 80 °C에서 건조하여 준비되었다. 시트 저항은 Source Measure Unit(KEITHLEY, SMU-2450)를 사용하여 얻었다. 시트 저항의 시료를 제조하기 위하여, 기공 크기가 0.45 μm인 친수성 막을 이용하여 SEO-그래핀 분산액을 진공 여과하고, 상기 SEO-그래핀 필터 케이크를 밤새 건조하였다.

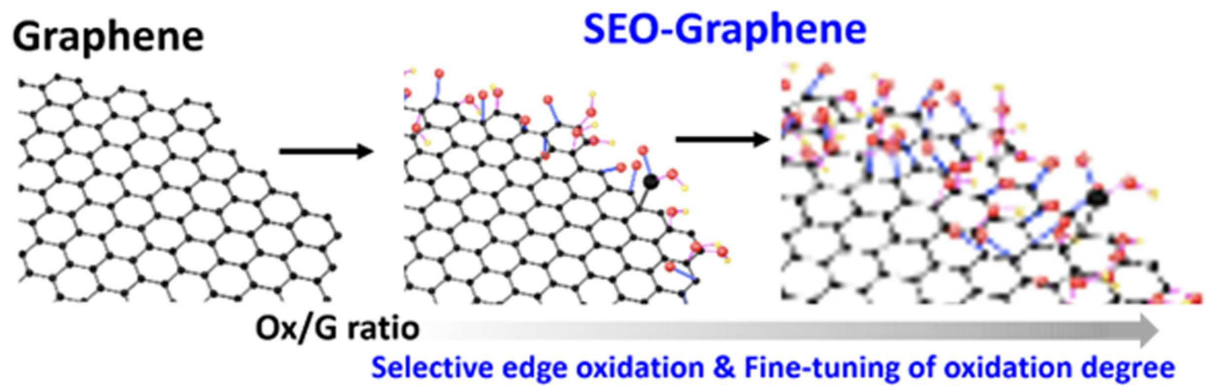
- [0144] 비교 실험예 1 : Hummer-method에 의해 제조된 SEO-그래핀의 특성 측정
- [0145] 인도산 그래핀(Graphene)과 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO) 및 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 특성은 도 18에 나타나 있다.
- [0146] 도 18는 본 발명의 비교 실험예에 따른, (a) 인도산 그래핀(Graphene)과 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO) 및 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 라만 산란 ID/IG 에 따른 FWHM(G), (b) 인도산 그래핀(Graphene), 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO), 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 XRD, (c) 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀의 필터 케이크 사진 및 측정된 면저항값, (d) 인도산 그래핀(Graphene)과 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO), 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO)의 라만 산란, (e) 인도산 그래핀(Graphene)과 개선된 Hummer 방법으로 합성된 SEO-c-그래핀(I-SEO), 전통 Hummer 방법으로 생산된 SEO-c-그래핀(H-SEO),의 면저항 값을 비교한 것이다.
- [0148] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 그래핀 입자의 선택적 가장자리 산화를 통해 그래핀 본연의 특성인 구조적, 전기적 및 화학적 특성을 잘 유지할 수 있다.
- [0149] 또한, 본 발명은 가장자리 산화도를 조절하여 물을 포함한 다양한 용매에 장시간 안정적으로 분산시킬 수 있다.
- [0150] 또한, 본 발명은 초기 그래핀보다 더 얇은 두께의 그래핀 생산 및 순도를 향상시킬 수 있다.
- [0151] 또한, 본 발명은 분산제 없는 그래핀 잉크를 개발할 수 있다.
- [0153] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0154] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

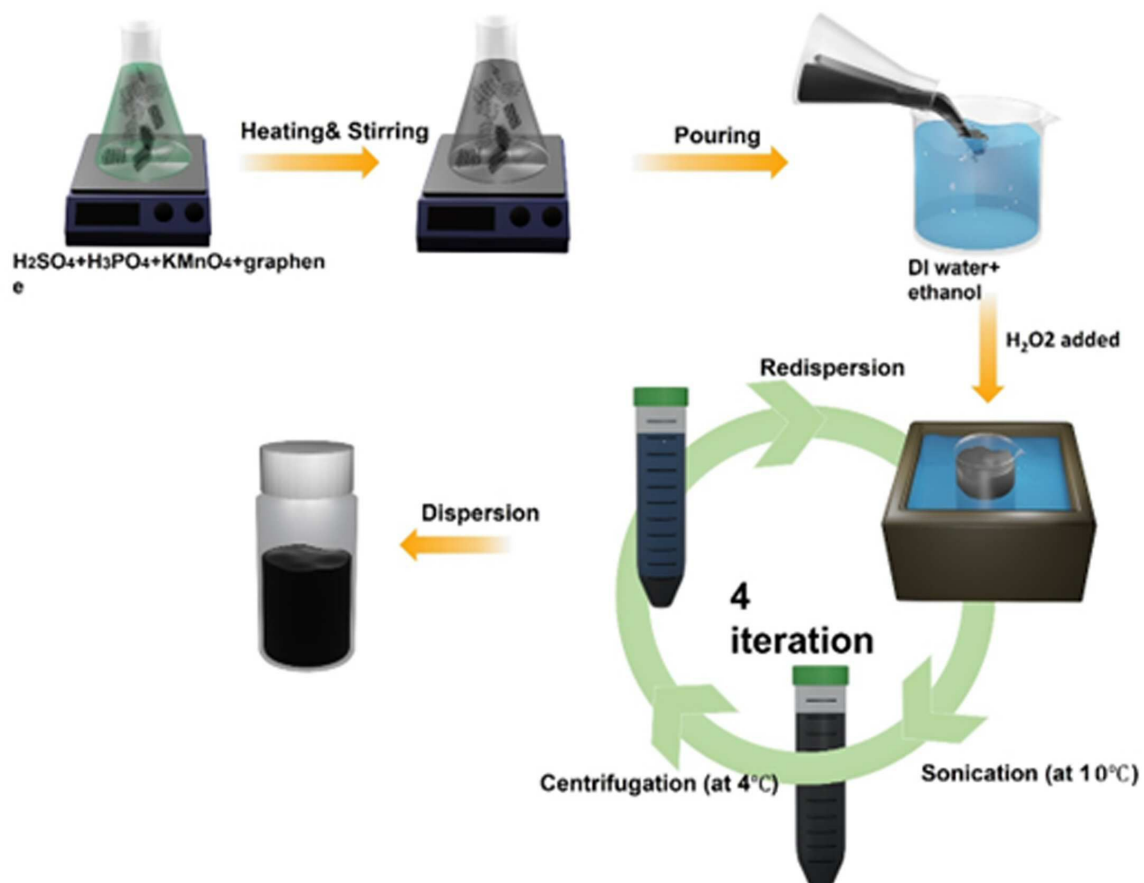
- [0156] S10. 그래핀 플레이크 제조 단계
- S11. 흑연 분산액 제조 단계
- S12. 흑연 분산액 박리 단계
- S13. 그래핀 플레이크 분리 단계
- S20. 그래핀 플레이크 침전 단계
- S30. 그래핀 플레이크 재분산 단계
- S40. 그래핀 플레이크 가열 교반 단계
- S50. 산화제 첨가 단계
- S60. 산화 혼합물 초음파 처리 단계
- S70. SEO-그래핀 플레이크를 침전 단계
- S80. SEO-그래핀 플레이크를 정제 단계

도면

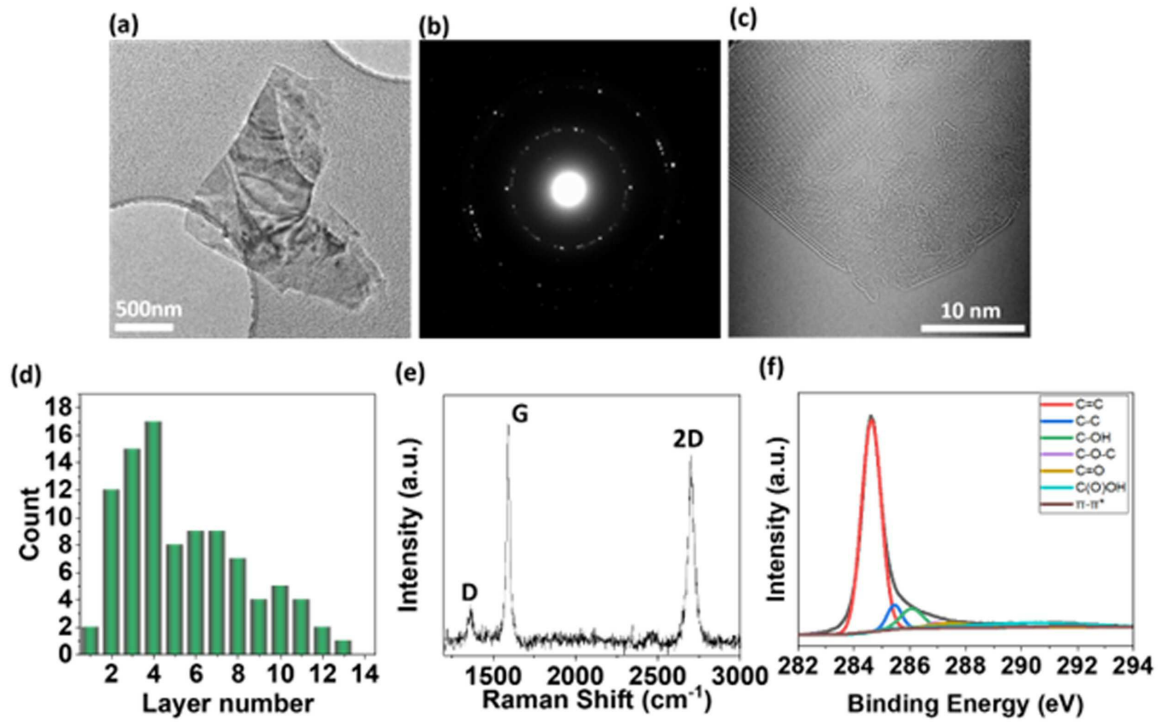
도면1



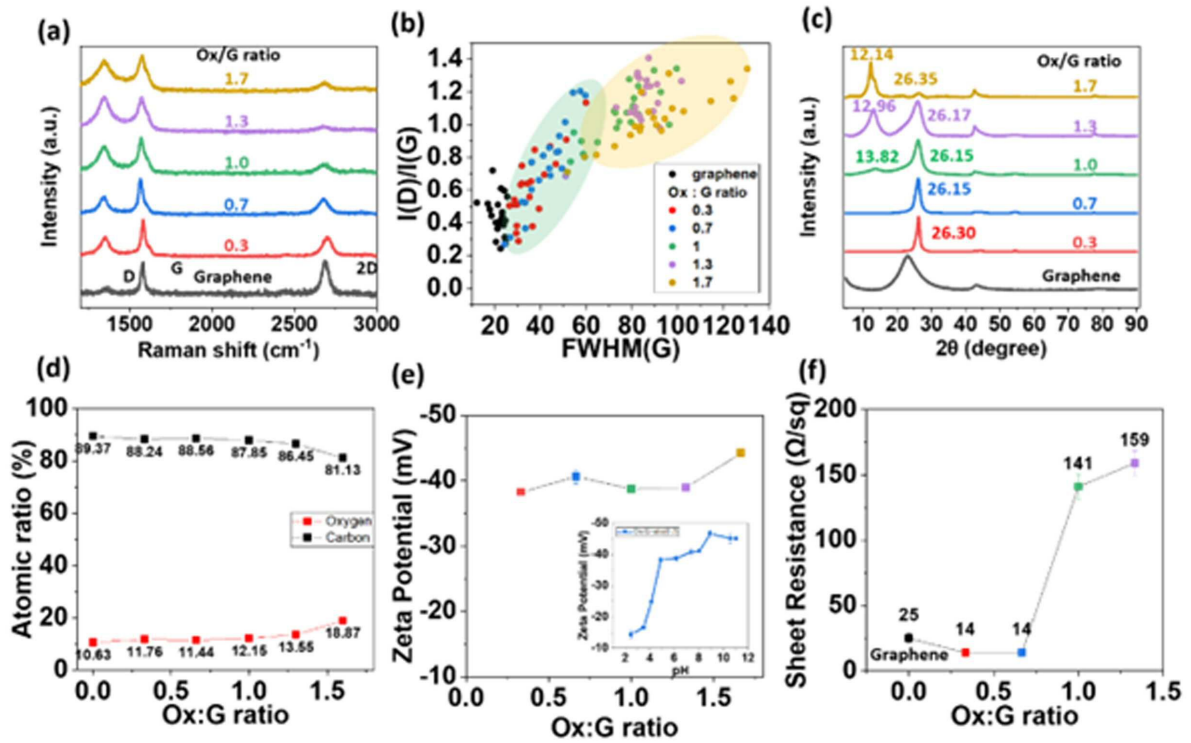
도면2



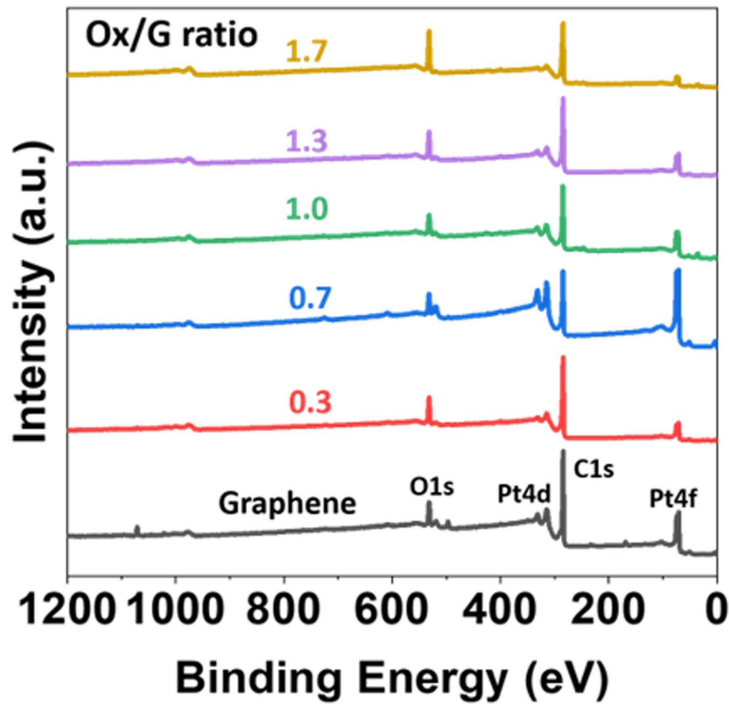
도면3



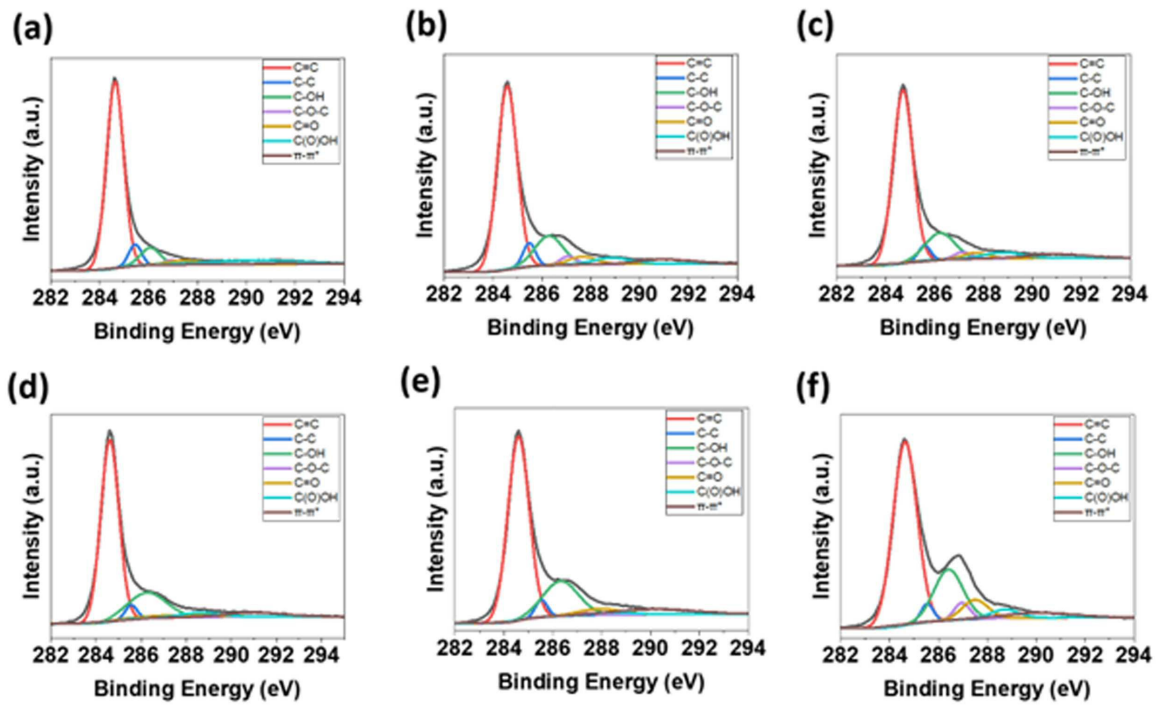
도면4



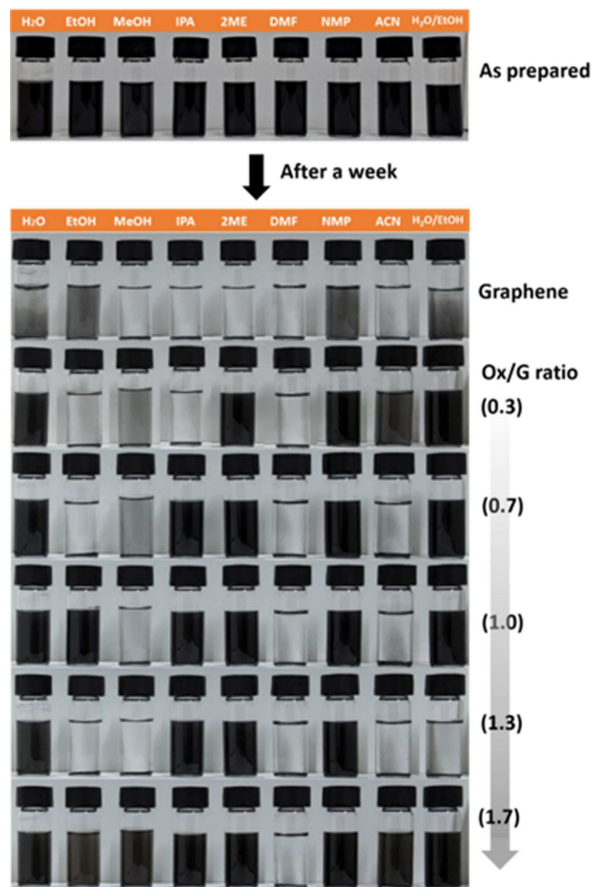
도면5



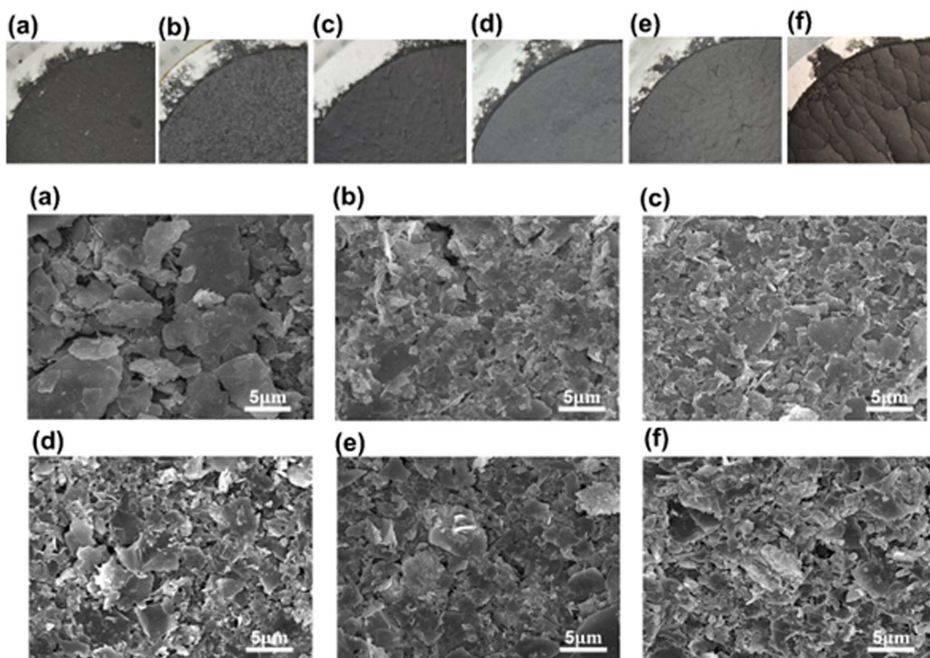
도면6



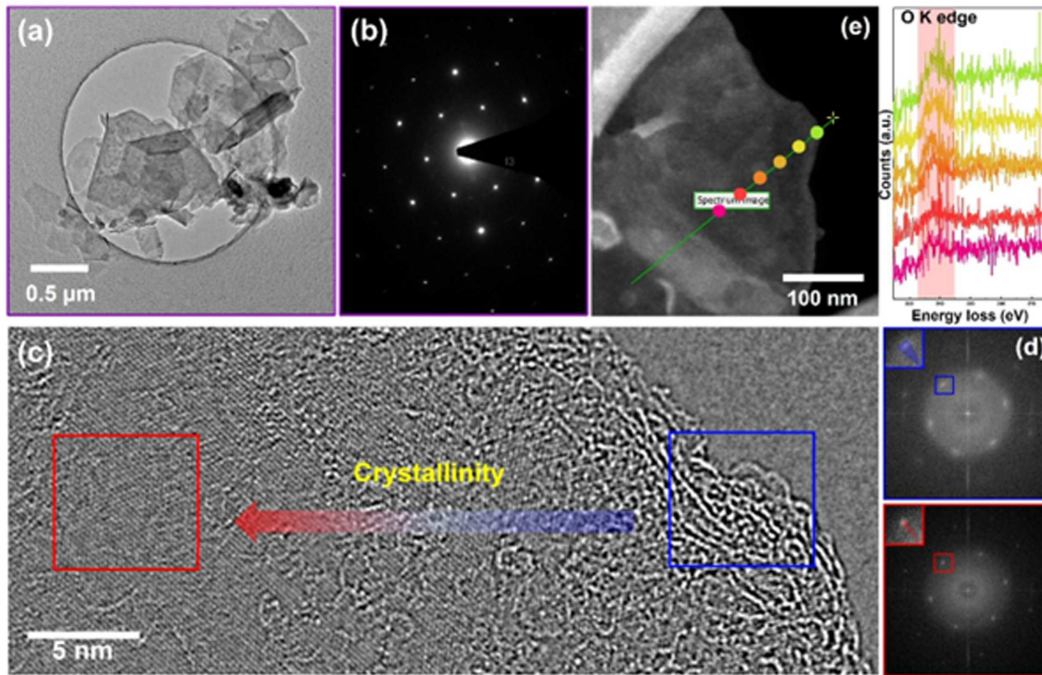
도면7



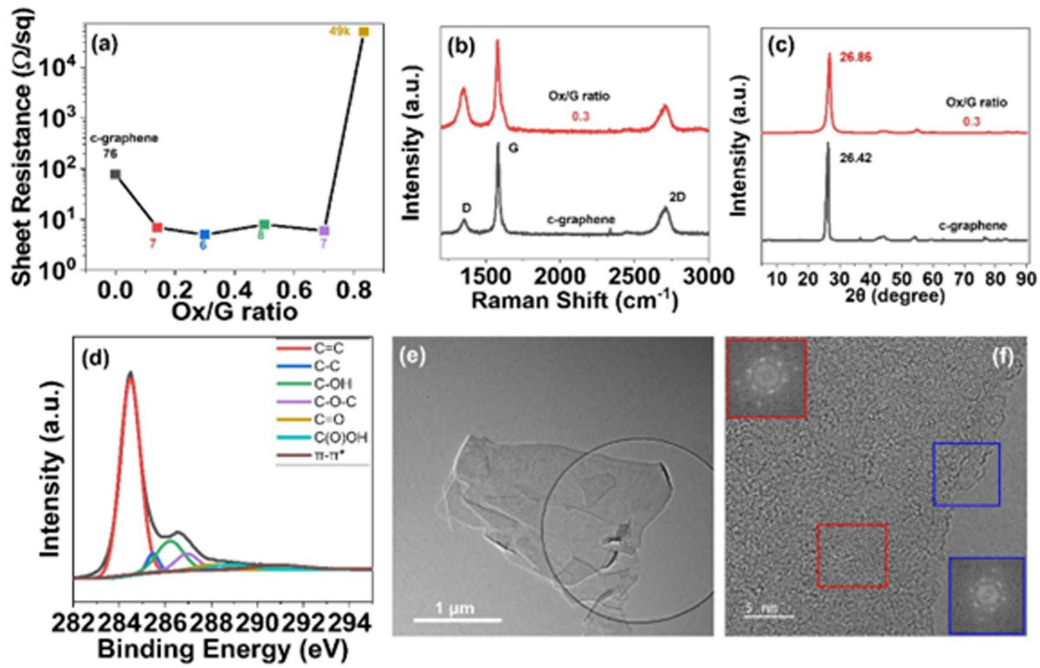
도면8



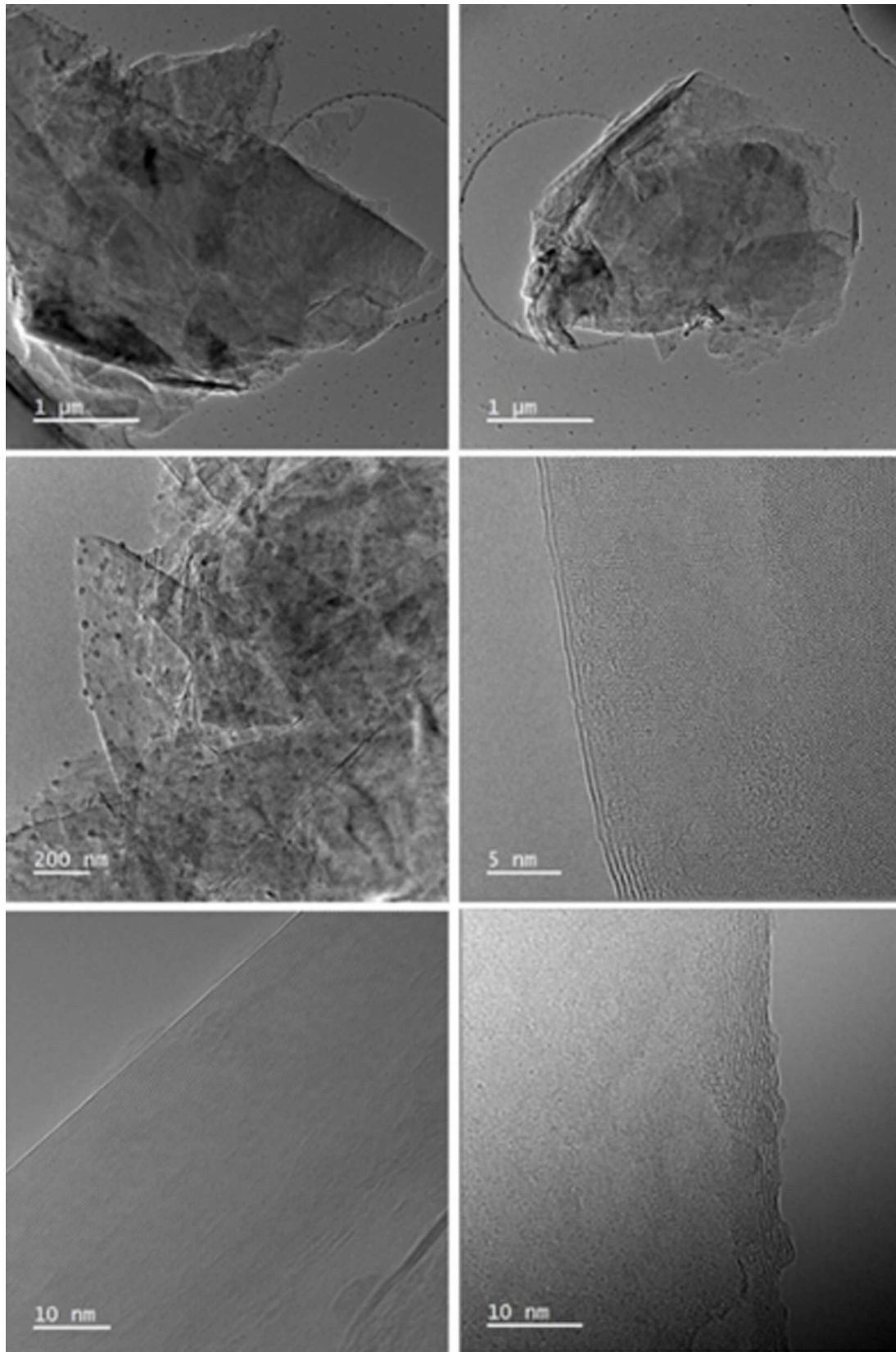
도면9



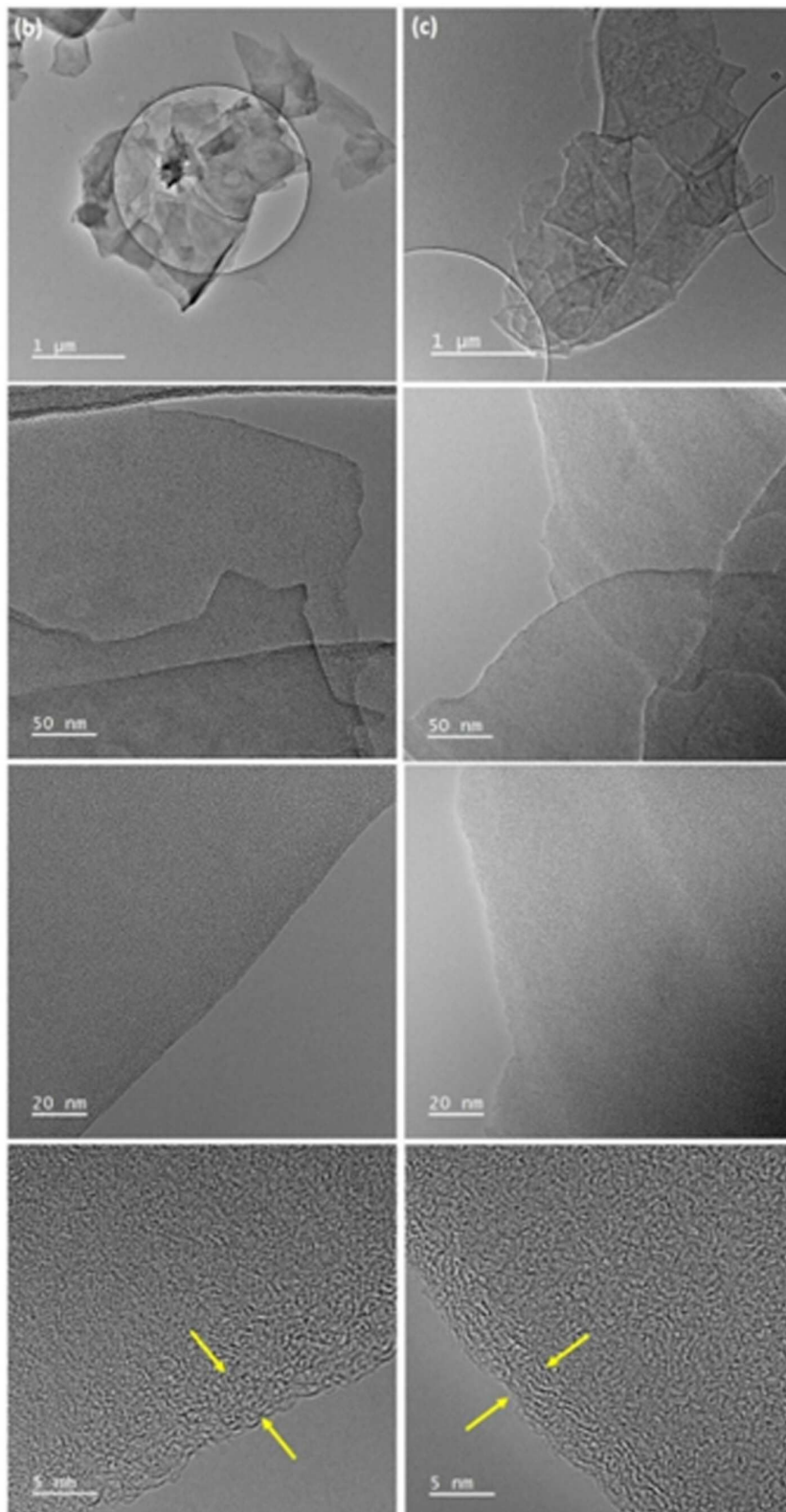
도면10



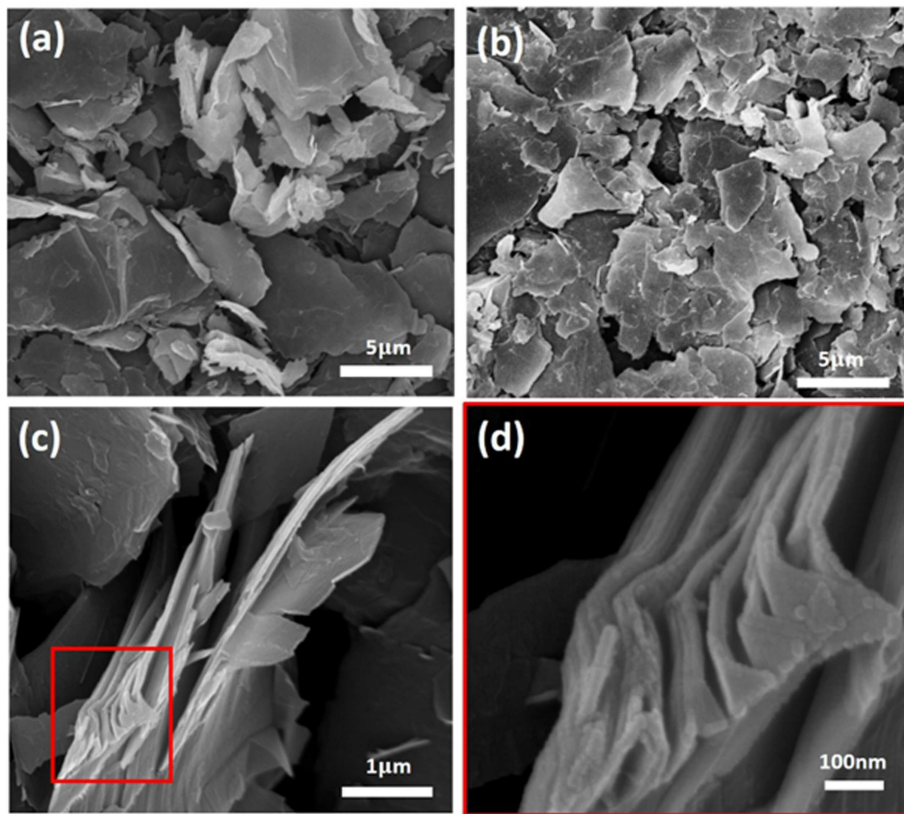
도면11



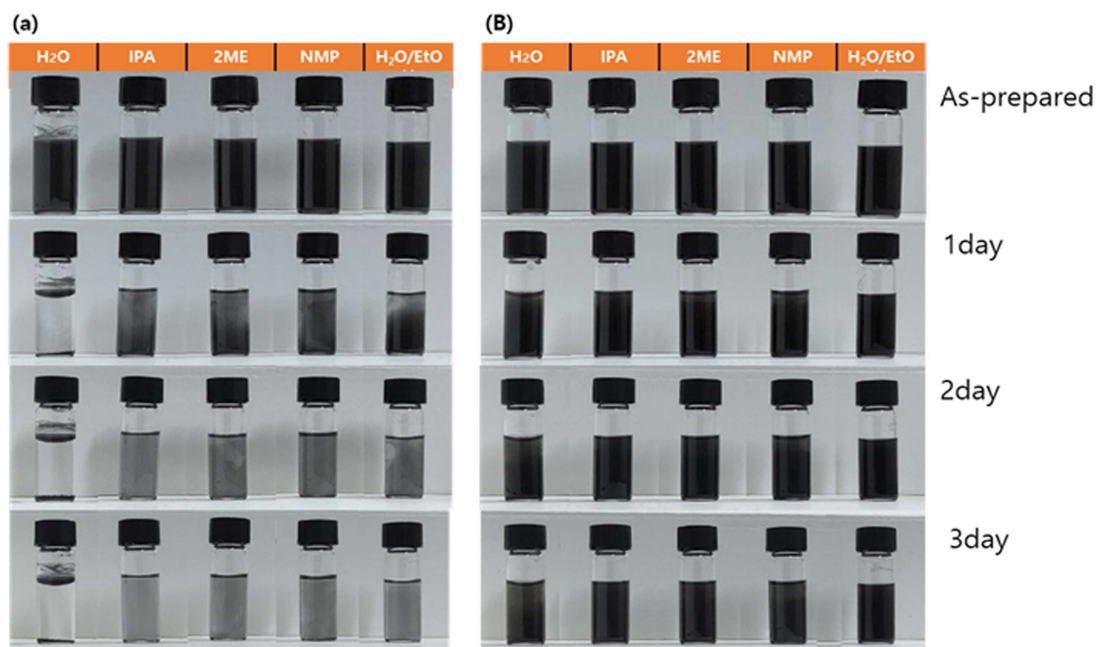
도면12



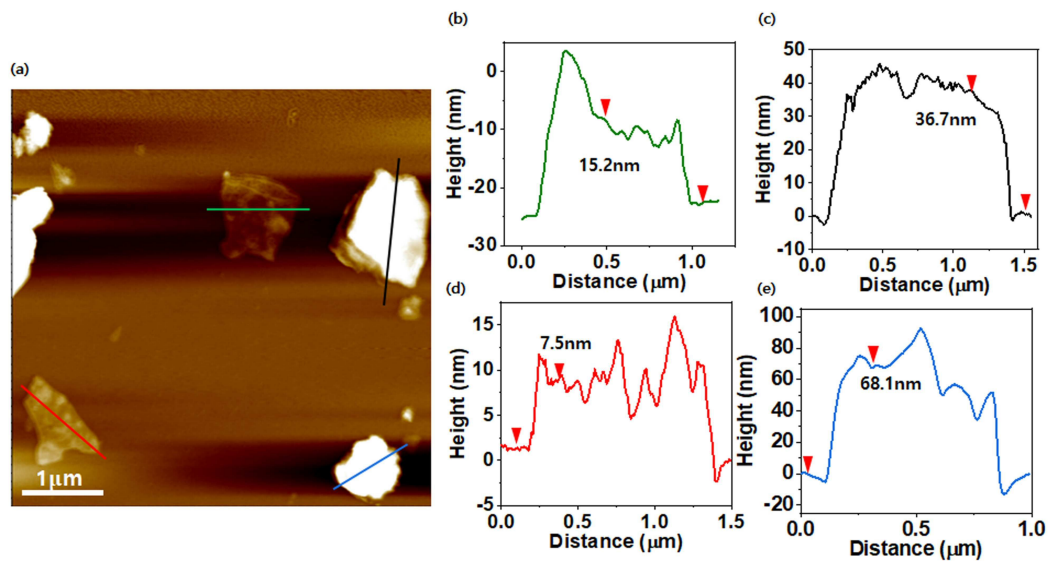
도면13



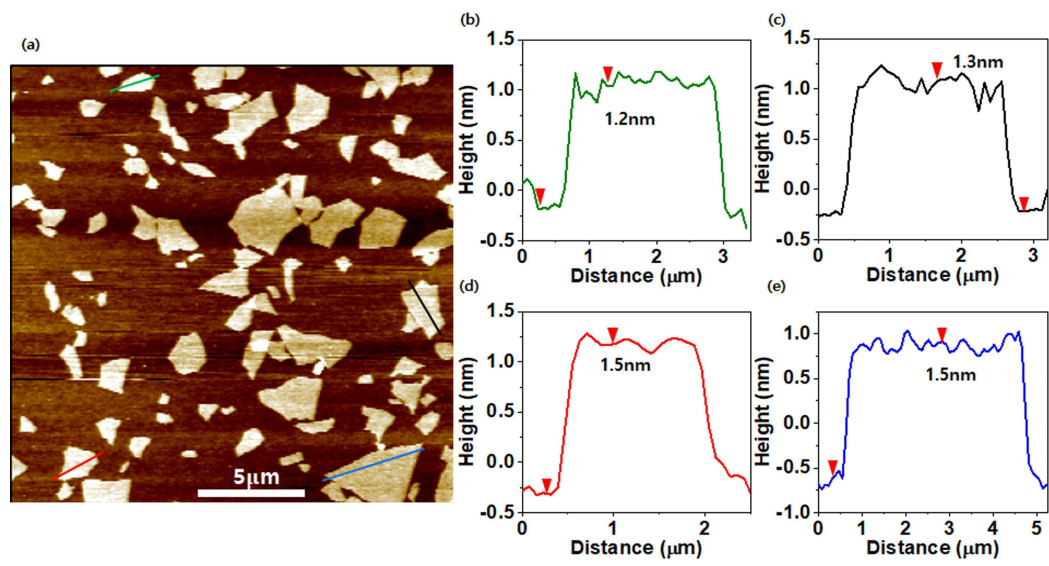
도면14



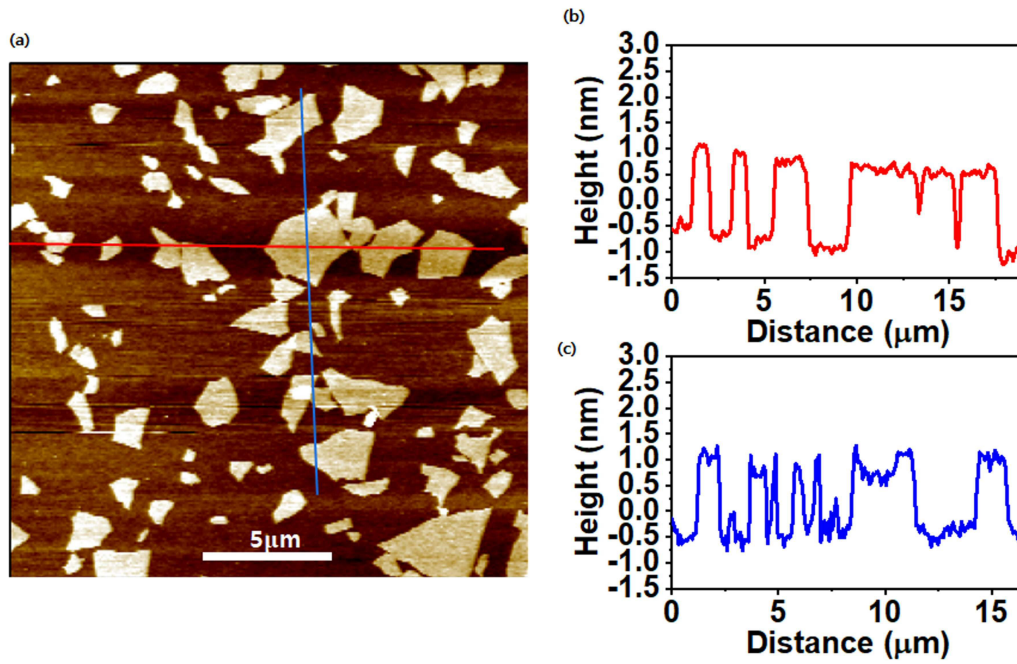
도면15



도면16



도면17



도면18

