

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0000478 (43) 공개일자 2014년01월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/10 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2012-0067504	(72) 발명자 박성진 서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트 102동 707호) 한종우 서울특별시 구로구 구일로2길 60 (구로동, 구일우성아파트 207동 2502호)	
(22) 출원일자 2012년06월22일 심사청구일자 2012년06월22일	(74) 대리인 이원희	

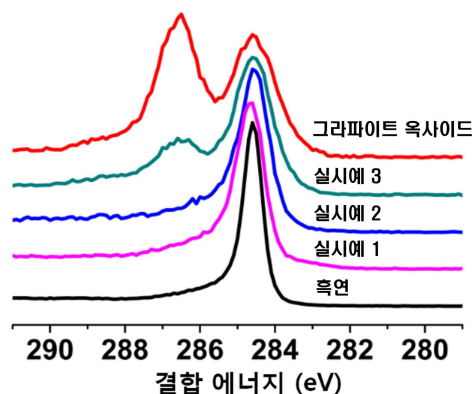
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드

(57) 요약

본 발명은 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3)을 첨가하여 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드를 제공한다. 본 발명에 따른 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 그래핀 옥사이드 분산용액에 일정량의 암모니아 보레인을 첨가하여 환류시킴으로써, 그래핀 옥사이드에 결합된 산소를 포함하는 작용기들을 효과적으로 환원시킬 수 있을 뿐만 아니라, 상기 방법으로 제조된 환원된 그래핀 옥사이드는 탄소/산소의 원자비가 20 - 45로 환원정도가 우수하여 투명전극, 축전지의 전극, 리튬이차전지의 전극으로 유용하게 사용할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
상기 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3)을 첨가하여 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래파이트 옥사이드는 흑연을 강산 또는 산화제로 산화시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매는 물, 에탄올, 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 및 아세톤을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 박리는 초음파조사 또는 교반을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 암모니아 보레인은 그래파이트 옥사이드 중량에 대하여 0.1 - 4 배로 첨가되는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 환류는 100 - 130 °C 에서 12 - 24 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2 이후에 환원된 그래핀 옥사이드를 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 회수는 냉각, 여과, 세척 및 건조단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 건조는 진공조건에서 10 - 12 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법.

청구항 10

제1항의 방법으로 제조되며, 탄소/산소 원자비가 20 - 45인 환원된 그래핀 옥사이드.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 액상공정에서 탄소/산소의 원자비가 20 - 45인 환원된 그래핀 옥사이드를 대량으로 제조할 수 있는 방법 및 이에 의해 제조된 환원된 그래핀 옥사이드에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래핀은 탄소 원자 하나의 두께를 가지며, 이차원의 판상 구조 형태를 갖는다. 또한, 그래핀은 sp^2 혼성탄소 구조로 이루어져 있어 전기적, 열적 및 기계적 특성과 같은 물리적 성질이 매우 뛰어나다. 나아가, 그래핀은 300 - 400 m^2/g 으로 넓은 표면적을 가지고 있기 때문에 트랜지스터, 투명전극, 센서, 고분자 복합체뿐만 아니라 초고용량 캐패시터, 이차전지, 수소저장물질과 같은 에너지 저장물질 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.

[0003] 그래핀을 제조하는 방법은 크게 기계적 박리법, 성장법 및 화학적 박리법으로 분류된다.

[0004] 기계적 박리법을 이용하여 그래핀을 제조하는 방법은 흑연으로부터 스카치 테이프와 같은 접착성 물질을 사용하여 한 장의 그래핀을 기계적으로 직접 떼어내어 그래핀을 제조하는 방법이다.

[0005] 다음으로, 성장법을 이용하여 그래핀을 제조하는 방법은 화학증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition) 등을 이용하여 기판상에 한 장의 그래핀을 성장시키는 방법으로 원료물질을 고온으로 가열하여 기상으로 공급하여, 기판상의 금속촉매로부터 그래핀을 제조하는 방법이다.

[0006] 다음으로, 화학적 박리법을 이용하여 그래핀을 제조하는 방법은 흑연을 화학적으로 처리하여 그래핀을 제조하는 방법이다. 예를 들면, 상기 방법은 그라파이트 옥사이드(graphite oxide, GO)를 제조하고, 이를 수용액 상에서 초음파 처리하여 액상에서 한 장의 그래핀 옥사이드 서스펜션을 제조하는 방법이다(도 1).

[0007] 상기 화학적 박리법을 이용하여 그래핀을 제조하는 방법은 그래핀을 대량으로 생산할 수 있고, 흑연을 원료물질로 사용하기 때문에 그래핀의 생산단가가 저렴한 장점이 있다. 또한, 화학적 박리법은 액상에서 균일한 콜로이드 형태로 그래핀을 얻을 수 있기 때문에 다양한 형태로 적용할 수 있을 뿐만 아니라 화학적 변형을 통하여 그래핀에 원하는 특성들을 도입할 수 있는 장점이 있다.

[0008] 그러나, 화학적 박리법을 이용하여 제조된 그래핀 즉, 그래핀 옥사이드는 산화 및 초음파를 처리하는 과정에서 sp^2 혼성탄소 구조가 많이 파괴되어 물리적 성질이 좋지 않은 단점이 있다. 따라서, 상기 그래핀 옥사이드는 화

학적 환원반응을 통해 sp^2 혼성탄소 구조를 복원시키는 단계를 필요로 한다.

- [0009] 화학적 박리법을 이용하여 제조된 그래핀 옥사이드를 화학적으로 환원반응을 시키게 되면, 그래핀 옥사이드에 결합된 산소를 포함하는 작용기들이 제거되고, sp^2 혼성탄소 구조가 복원되어 그래핀과 비슷한 구조를 갖는 환원된 그래핀 옥사이드 (reduced graphene oxide)가 생성된다.
- [0010] 상기 그래핀 옥사이드를 환원시키는데 사용되는 환원제로는 대표적으로 하이드라진 (NH_2NH_2)이 사용되고 있으나, 하이드라진을 이용하여 그래핀 옥사이드를 환원시킨 이후에도 상당 수의 산소를 포함하는 작용기들이 그래핀 옥사이드에 잔류하는 것으로 알려져 있다.
- [0011] 종래 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 공지되어 있다.
- [0012] 대한민국등록특허 제10-1084975호(등록일:2011.11.14)는 그래핀 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 특허문헌에서는 그래핀 옥사이드를 환원시키는 방법으로서, 가열하여 환원시키는 방법, 별도로 수소를 공급하여 환원시키는 방법 및 하이드라진 및 암모니아 혼합액의 환원제로 처리하여 환원시키는 방법을 사용한다. 그러나, 상기 방법은 일반적으로 통용되어 사용되는 그래핀 옥사이드의 환원방법을 사용하며, 이로부터 제조되는 그래핀 필름에는 상당 수의 산소를 포함하는 작용기들이 잔류하므로 그래핀 옥사이드를 효과적으로 환원시키는 데 한계가 있다.
- [0013] 또한, 대한민국공개특허 제10-2011-0115389호(공개일:2011.10.21)는 전도도가 높은 그래핀을 코팅하는 방법 및 상기 방법을 이용하여 반도체 소자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 특허문헌에서는 그래핀 옥사이드를 환원시키는 방법으로서, 상온 및 1 - 20 mbar 압력하에서 수소 플라즈마 가스를 10 - 200 W 전력으로 5 - 300 초간 주입하여 그래핀 옥사이드를 환원시키는 방법을 사용한다. 그러나, 상기 방법은 진공에 가까운 환경을 조성하고, 수소 플라즈마 가스를 사용하여 그래핀 옥사이드를 환원시킴으로써 공정의 제어에 다소 복잡하며, 상대적으로 비용이 많이 드는 단점이 있다.
- [0014] 나아가, 대한민국등록특허 제10-1109961호(등록일:2012.01.18)는 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 특허문헌에서 그래핀 옥사이드를 환원시키는 방법으로 하이드라진, 소듐보로하이드라이드, 소듐나프탈레나이드, 소듐안트라세나이드, 소듐벤조페놀, 소듐아세나플레나이드, 페로센, 리튬알루미늄하이드라이드, 리튬트리스(터부복시)알루미늄하이드라이드보란, 9-보라바이시클로[3.3.1]노난, 디소부틸알루미늄하이드라이드 중 1종 이상의 환원제를 사용하여 그래핀 옥사이드를 환원시키는 방법을 사용한다. 그러나, 상기 환원제들을 사용하여 환원시킨 그래핀 옥사이드는 상당 수의 산소를 포함하는 작용기들이 잔류할 수 있으므로 효과적으로 환원시키는 데 한계가 있을 수 있다.
- [0015] 이에, 본 발명자들은 화학적 박리법을 이용하여 제조된 그래핀 옥사이드를 환원시킬 수 있는 방법을 연구하던 중, 그래핀 옥사이드 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3)을 첨가하여 환류시키는 방법은 그래핀 옥사이드에 결합된 산소를 포함하는 작용기들을 효과적으로 환원시킬 수 있고, 상기 방법을 통해 제조된 그래핀 옥사이드는 탄소/산소의 비가 20 - 45를 나타내는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-1084975호(등록일:2011.11.14)
 (특허문헌 0002) 대한민국공개특허 제10-2011-0115389호(공개일:2011.10.21)
 (특허문헌 0003) 대한민국등록특허 제10-1109961호(등록일:2012.01.18)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 목적은 액상공정을 이용하여 탄소/산소의 원자비가 20 - 45인 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 목적은 상기 방법으로 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기의 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- [0020] 그라파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0021] 상기 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3)을 첨가하여 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드를 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 그래핀 옥사이드 분산용액에 일정량의 암모니아 보레인을 첨가하여 환류시킴으로써, 그래핀 옥사이드에 결합된 산소를 포함하는 작용기들을 효과적으로 환원시킬 수 있을 뿐만 아니라, 상기 방법으로 제조된 환원된 그래핀 옥사이드는 탄소/산소의 원자비가 20 - 45로 환원정도가 우수하여 투명전극, 축전지의 전극, 리튬이차전지의 전극으로 유용하게 사용할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 화학적 박리법을 통해 제조된 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하는 방법을 거시적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 - 3에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드, 그라파이트 옥사이드(GO) 및 흑연의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드, 그라파이트 옥사이드 및 흑연의 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은,

- [0026] 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0027] 상기 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3)을 첨가하여 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 이하, 본 발명에 따른 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계이다.
- [0030] 상기 그래파이트 옥사이드는 흑연을 당업에서 통상으로 사용하는 방법으로 산화시킨 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 그래파이트 옥사이드는 황산, 질산과 같은 강산을 이용하여 흑연을 산화시켜 제조될 수 있고, 염화칼륨, 과황산칼륨, 질산암모늄세륨, 과산화수소, 과요오드산, 과망간산칼륨, 중크롬산칼륨과 같은 강한 산화제를 이용하여 흑연을 산화시켜 제조될 수 있다. 상기 그래파이트 옥사이드의 산화정도는 흑연의 산화반응 온도에 따라 달라질 수 있다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 그래파이트 옥사이드를 박리시키기 위한 용매로는 물, 에탄올, 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 아세톤 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 산소를 포함하는 작용기를 제공하여 그래파이트 옥사이드의 각각의 면을 용이하게 박리시킬 수 있는 용매라면 이에 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 박리시키는 방법으로는 그래파이트 옥사이드를 용매에 첨가하여 초음파조사를 조사하거나 교반시키는 방법을 사용할 수 있으며, 이로부터 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조할 수 있다.
- [0033] 예를 들면, 그래파이트 옥사이드에는 흑연이 산화되는 과정에서 산소류의 작용기들이 결합되어 있어 본 발명에서 사용되는 산소를 포함하는 작용기를 갖는 용매들과 친화력이 뛰어난 특징이 있다. 따라서, 상기 그래파이트 옥사이드를 용매하에서 초음파조사 또는 교반시켜 박리시키게 되면, 그래파이트 옥사이드를 구성하는 면과 면사이에 용매가 용이하게 삽입되고, 용매로부터 제공받은 산소를 포함하는 작용기들이 각각의 면과 결합됨으로써 각각의 면이 박리될 수 있다. 이때, 상기 그래파이트 옥사이드로부터 박리된 각각의 면을 그래핀 옥사이드로 정의한다.
- [0034] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3)을 첨가하여 환류시키는 단계이다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 암모니아 보레인은 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들을 환원시켜 그래핀 옥사이드의 물리적성질을 복원시키는 역할을 한다. 또한, 상기 암모니아 보레인은 종래 대표적으로 사용되었던 하이드라진보다 그래핀 옥사이드를 더욱 효과적으로 환원시킬 수 있어 탄소/산소의 원자비가 20 - 45인 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 암모니아 보레인은 그래파이트 옥사이드 중량에 대하여 0.1 - 4 배로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 암모니아 보레인이 그래파이트 옥사이드 중량에 대하여 0.1 배 미만으로 첨가되는 경우에는 환

원반응이 잘 수행되지 않는 문제가 있다. 또한, 암모니아 보레인이 그래파이트 옥사이드 중량에 대하여 4 배를 초과하여 첨가되는 경우에는 추가로 사용된 암모니아 보레인의 양에 비하여 그래핀 옥사이드의 환원정도가 크게 달라지지 않으므로 비효율적으로 사용되는 문제가 있다.

[0037] 본 발명에 따른 제조방법에서는 상기 암모니아 보레인이 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 환류시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 제조한다.

[0038] 상기 환류는 암모니아 보레인과 그래핀 옥사이드를 지속적으로 접촉시키기 위해 수행되는 동작이다. 상기 환류를 통해 암모니아 보레인과 그래핀 옥사이드가 접촉하면서, 그래핀 옥사이드 표면에 결합된 산소를 포함하는 작용기들이 환원되어 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있다.

[0039] 상기 환류는 100 - 130 °C 에서 12 시간 - 24 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 환류가 100 °C 미만에서 수행되는 경우에는 암모니아 보레인에 의한 그래핀 옥사이드의 환원반응이 수행되기 어렵거나, 반응시간이 과도하게 길어지는 문제가 있고, 130 °C 를 초과하는 온도에서 수행되는 경우에는 증기가 과도하게 생성되어 장시간 가동시 안전의 문제가 있다. 상기 환류 반응온도는 사용되는 환류액에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 환류액으로써 물을 사용하는 경우에는 암모니아 보레인이 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 100 °C에서 환류시킬 수 있다.

[0040] 상기 환류과정에서 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드는 용액 내에서 침전되므로 용액부분이 투명해지는 것으로 반응이 완결된 것을 판단할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 제조방법은 상기 단계 2 이후에 환원된 그래핀 옥사이드를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0042] 상기 환원된 그래핀 옥사이드의 회수는 냉각, 여과, 세척 및 건조단계 순으로 수행될 수 있다.

[0043] 상기 단계 2의 용액 내에 생성된 환원된 그래핀 옥사이드는 표면이 불안정하여 환원된 그래핀 옥사이드 간에 작용하는 반데르발스 힘에 의해 과도하게 응집할 수 있으므로 상온으로 서서히 냉각시키는 것이 바람직하다.

[0044] 상기 단계 2의 용액을 냉각시킨 후, 당업계에서 사용되는 통상의 여과방법을 사용하여 상기 단계 2에서 생성된 환원된 그래핀 옥사이드를 여과할 수 있다. 상기 여과된 환원된 그래핀 옥사이드는 제조과정 중에 사용된 용매, 미반응 암모니아 보레인 등과 같은 불순물을 포함할 수 있다.

[0045] 따라서, 여과된 환원된 그래핀 옥사이드를 물과 같은 용매를 사용하여 세척하여 불순물을 제거하여 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드의 순도를 높일 수 있다.

[0046] 상기 세척된 환원된 그래핀 옥사이드를 진공하에서 10 - 12 시간 동안 건조시키는 것이 바람직하며, 이로부터 최종생성물인 탄소/산소 원자비가 20 - 45인 환원된 그래핀 옥사이드를 얻을 수 있다.

[0047] 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 회수하는 방법은 당업계에서 통상적으로 사용하는 방법을 이용하여 수행할 수 있으며, 상기 언급한 방법만으로 한정되지 않는다.

- [0048] 따라서, 본 발명에 따른 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 그래핀 옥사이드 분산용액에 일정량의 암모니아 보레인을 첨가하여 환류시킴으로써, 그래핀 옥사이드에 결합된 산소를 포함하는 작용기들을 효과적으로 환원시킬 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 환원된 그래핀 옥사이드를 제공한다. 상기 환원된 그래핀 옥사이드는 탄소/산소의 원자비가 20 - 45 로 환원정도가 우수하고 표면적이 넓어 전하이동 특성이 향상되므로 고출력 에너지 저장 전극의 재료로 활용될 수 있는 장점이 있다.
- [0050] 이하, 본 발명의 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0051] <실시예 1> 환원된 그래핀 옥사이드의 제조 1
- [0052] 단계 1. 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계
- [0053] 100 ml 둥근 플라스크에 그래파이트 옥사이드 50 mg, 물 16.7 ml 및 교반용 막대자석(stirring bar)을 넣은 후, 초음파 세정기(ultrasonic cleaner, 제조사:Branson Ultrasonics Cooperation, 제조원:멕시코)를 이용하여 초음파를 조사하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하였다.
- [0054] 단계 2. 암모니아 보레인을 첨가하여 환류시키는 단계
- [0055] 상기 단계 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3 , Sigma Adlrich) 103 mg을 교반을 수행하면서 천천히 혼합시킨다. 상기 암모니아 보레인이 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 130 °C로 예열된 오일조에 넣고 12 시간 동안 환류시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.
- [0056] <실시예 2> 환원된 그래핀 옥사이드의 제조 2
- [0057] 단계 1. 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계
- [0058] 250 ml 둥근 플라스크에 그래파이트 옥사이드 500 mg, 물 167 ml 및 교반용 막대자석(stirring bar)을 넣은 후, 초음파 세정기(ultrasonic cleaner, 제조사:Branson Ultrasonics Cooperation, 제조원:멕시코)를 이용하여 초음파를 조사하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하였다.
- [0059] 단계 2. 암모니아 보레인을 첨가하여 환류시키는 단계
- [0060] 상기 단계 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 분산용액에 암모니아 보레인(ammonia borane, BH_3NH_3 , Sigma Adlrich) 514 mg을 교반을 수행하면서 천천히 혼합시킨다. 상기 암모니아 보레인이 첨가된 그래핀 옥사이드 분산용액을 130 °C로 예열된 오일조에 넣고 12 시간 동안 환류시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하였다(도 2).
- [0061] <실시예 3> 환원된 그래핀 옥사이드의 제조 3
- [0062] 상기 실시예 1의 단계 2에서 그래핀 옥사이드 분산용액에 암모니아 보레인 5 mg을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.
- [0063] <비교예 1> 환원된 그래핀 옥사이드의 제조 4
- [0064] 실시예 1의 단계 2에서 환원제로서 암모니아 보레인을 대신하여 하이드라진 166.7 μ l 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 환원된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

[0065] <실험예 1> X-선 광전자 분광기 분석

[0066] (1) 스펙트럼 분석

[0067] 본 발명에 따른 암모니아 보레인에 의한 환원효과를 알아보기 위해, X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, 제조사:Thermo Fisher Scientific, 제조원:영국)를 이용하여 본 발명에 따른 실시예 1 - 3에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드, 그라파이트 옥사이드(GO) 및 흑연의 스펙트럼을 분석하였고, 그 결과들도 3에 나타내었다.

[0068] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 - 3의 환원된 그래핀 옥사이드는 sp^2 혼성 탄소에 해당하는 피크(284.6 eV)가 나타났고, 그라파이트 옥사이드에서 나타나는 산소가 포함된 작용기(수산기, 에폭시기, 케톤기, 카르복실기 등)들에 대한 피크(286 - 290 eV)가 제조과정시 사용된 암모니아 보레인의 양이 많아짐에 따라 현저히 낮아짐을 나타내었다.

[0069] 이로부터, 본 발명의 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 암모니아 보레인을 환원제로 사용함으로써 환원정도가 우수한 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0070] (2) 성분의 함량 분석

[0071] 본 발명에 따른 암모니아 보레인에 의한 환원효과를 알아보기 위해, X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)를 이용하여 본 발명에 따른 실시예 1 - 3 및 비교예 1에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드, 및 그라파이트 옥사이드를 구성하는 성분의 함량을 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	그라파이트 옥사이드
C1s(원자 %)	90.83	89.26	89.35	83.51	68.01
N1s(원자 %)	-	0.87	-	3.02	-
O1s(원자 %)	7.37	9.86	9.9	13.47	30.85
C1s/O1s	12.32	9.053	9.025	6.199	2.205
N1s/(C1s+N1s+O1s)	-	0.0087	-	0.0302	-

[0073] (C1s : 탄소를 포함하는 화합물, N1s: 질소를 포함하는 화합물, O1s: 산소를 포함하는 화합물)

[0074] 상기 표 1을 참조하면, 비교예 1의 하이드라진을 사용하여 환원시킨 그래핀 옥사이드의 탄소를 포함하는 화합물/산소를 포함하는 화합물의 비는 6.199를 나타내었다. 반면에, 본 발명에 따른 실시예 1 - 3의 환원된 그래핀 옥사이드의 탄소를 포함하는 화합물/산소를 포함하는 화합물 비는 각각 12.32, 9.053 및 9.025를 나타내었다. 구체적으로, 상기 실시예 1 - 3의 환원된 그래핀 옥사이드는 비교예 1의 그래핀 옥사이드보다 환원정도가 우수함을 나타내었으며, 제조과정시 사용된 암모니아 보레인의 양이 증가함에 따라서 그래핀 옥사이드의 환원정도가 더욱 향상됨을 나타내었다.

[0075] 또한, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드는 미량의 질소가 검출되었다. 이는, 그래핀 옥사이드가 환원되는 과정에서 환원제 내 질소가 그래핀 옥사이드에 도핑되는 것으로 판단할 수 있다. 한 편, 본 발명의 실시예 2의 환원된 그래핀 옥사이드는 비교예 1의 환원된 그래핀 옥사이드에 비교하여 질소를 포함하는 화합물의 함유량이 현저히 적으므로 순도가 높은 것을 알 수 있다.

[0076] 이로부터, 본 발명의 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 암모니아 보레인을 환원제로 사용함으로써 환원정도가 우수할 뿐만 아니라 고순도의 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0077] <실험예 2> 원소분석 실험

[0078] 본 발명에 따른 암모니아 보레인에 의한 환원효과를 알아보기 위해, 실시예 2 및 비교예 1의 환원된 그래핀 옥사이드와 그래파이트 옥사이드에 대하여 원소분석 실험을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0079] 상기 원소분석 실험은 원소분석 장치(FlashEA 1112, 제조사:Thermo Finnigan, 제조원:이탈리아)를 이용하여 장치 내에 잔류하는 공기 중의 산소 및 이산화탄소를 제거한 후, 시료를 연소시켜 발생하는 기체의 양으로 탄소, 질소, 산소 및 수소의 질량을 측정하는 방법을 이용하였다.

표 2

	실시예 2	비교예 1	그래파이트 옥사이드
수소 (중량%)	0.6400	0.3478	3.043
탄소 (중량%)	88.20	79.91	44.81
질소 (중량%)	0.6650	2.734	-
산소 (중량%)	2.876	8.628	45.82
총합	92.38	91.62	93.79
탄소/산소 원자비	40.86	12.34	1.303

[0081] 상기 표 1을 참조하면, 탄소/산소 원자비가 1.303인 그래파이트 옥사이드와 비교하여, 실시예 2의 환원된 그래핀 옥사이드의 탄소/산소 원자비는 40.86을 나타낸 반면에, 비교예 1의 하이드라진을 사용하여 제조된 환원된 그래핀 옥사이드의 탄소/산소 원자비는 12.34를 나타내었다.

[0082] 이로부터, 본 발명의 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 암모니아 보레인을 환원제로 사용함으로써 종래 그래핀 옥사이드를 환원시키는데 대표적으로 사용되었던 환원제보다 환원정도가 매우 우수한 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0083] <실험예 3> 열중량 분석

[0084] 본 발명에 따른 암모니아 보레인에 의한 환원효과를 알아보기 위해, 열중량 분석기(Thermogravimetry Analysis, TGA, 제조사:NETZSCH, 제조원:독일)를 이용하여 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 환원된 그래핀 옥사이드, 그래파이트 옥사이드 및 흑연의 온도에 대한 질량변화를 측정하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0085] 도 4를 참조하면, 흑연은 산소를 포함하는 작용기들을 포함하고 있지 않으므로 전체 온도범위에서 질량 감소가 거의 없음을 알 수 있다.

[0086] 그래파이트 옥사이드는 100 °C 이하, 150 - 200 °C 및 450 - 600 °C 에서 질량이 급격히 감소하였다. 100 °C 이하에서는 온도가 증가함에 따라 그래파이트 옥사이드 내에 포함된 물 분자들이 증발하면서 질량이 감소된 것으로 판단되고, 150 °C 이상의 온도구간에서는 온도가 증가함에 따라 그래파이트 옥사이드 내에 반응성이 좋은 산소를 포함하는 작용기들이 열분해 되면서 질량이 감소된 것으로 판단된다.

[0087] 반면에, 상기 그래파이트 옥사이드를 환원시킨 실시예 2 및 비교예 1의 환원된 그래핀 옥사이드는 전체 온도구간에서 질량이 감소되는 폭이 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

[0088] 구체적으로, 비교예 1의 하이드라진을 사용하여 환원시킨 그래핀 옥사이드는 500 °C 미만에서는 온도가 증가함에 따라 그래핀 옥사이드의 질량이 서서히 감소하고, 500 °C 이상에서는 그래핀 옥사이드의 질량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

[0089] 반면에, 실시예 2의 암모니아 보레인을 사용하여 환원시킨 그래핀 옥사이드는 200 °C 미만에서 온도가 증가함에 따라 질량변화가 거의 나타나지 않으며, 전체 온도구간에서 온도가 증가함에 따라 질량이 서서히 감소하는 것을 알 수 있다.

[0090] 이로부터, 본 발명의 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 암모니아 보레인을 환원제로 사용함으로써 종래 그래핀 옥사이드를 환원시키는데 대표적으로 사용되었던 환원제보다 환원정도가 매우 우수하여

흑연과 유사한 열적안정성을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0091] <실험예 4> BET 분석

[0092] 본 발명에 따른 실시예 2의 암모니아 보레인에 의한 환원된 그래핀 옥사이드의 표면적을 측정하기 위해 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석법을 이용하여 측정하였다.

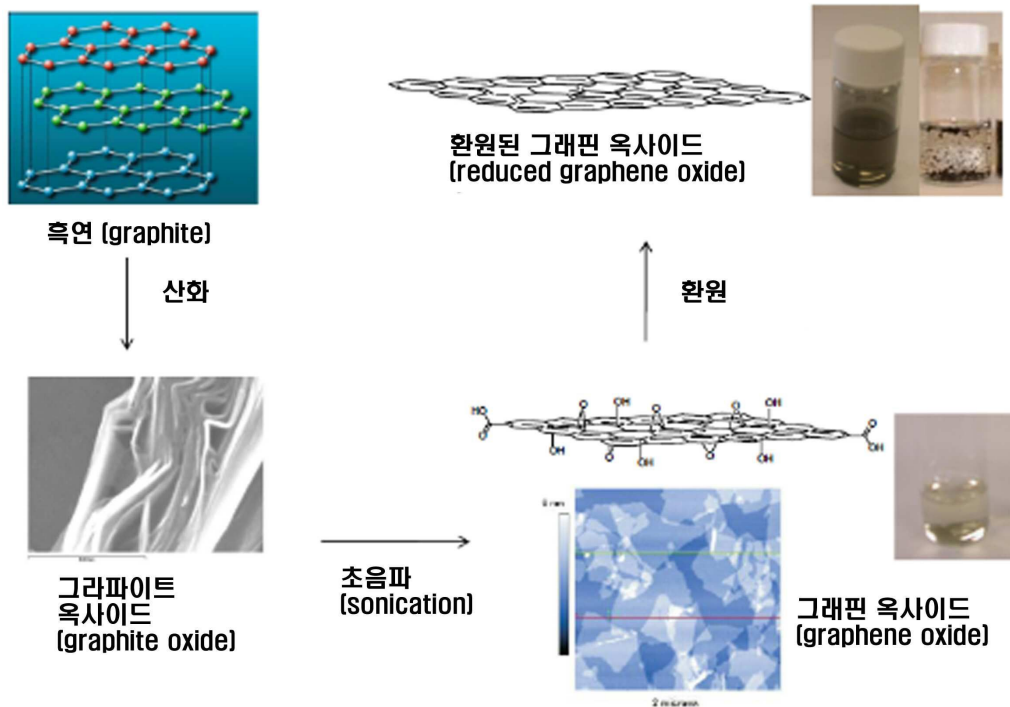
[0093] 환원된 그래핀 옥사이드가 넓은 표면적을 갖는다면, 전하이동 특성이 향상되므로 고출력 에너지 저장 전극의 재료로 활용될 수 있는 장점이 있다. 따라서, 환원된 그래핀 옥사이드가 넓은 표면적을 갖는 것은 중요하다고 할 수 있다.

[0094] 본 발명에 따른 암모니아 보레인을 사용하여 환원시킨 환원된 그래핀 옥사이드의 표면적은 $391.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 측정되었다.

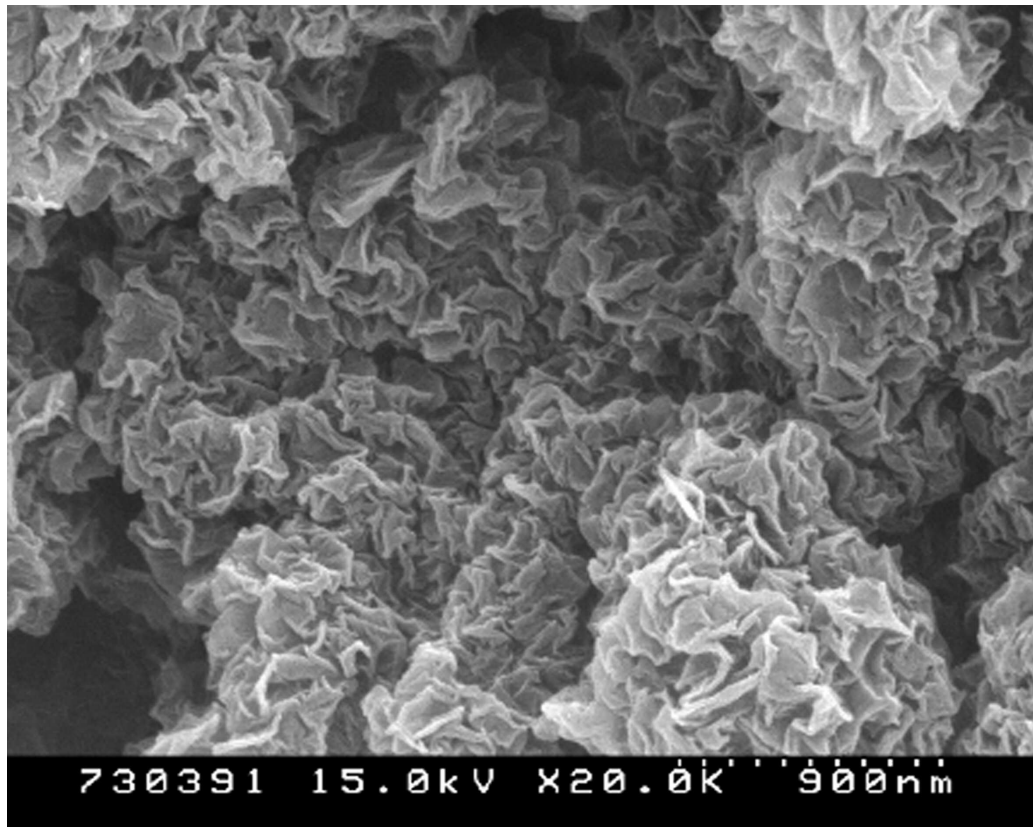
[0095] 이로부터, 그래핀 재료들의 표면적이 대부분 $300 - 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 판단할 때, 본 발명의 액상공정을 이용한 환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법은 암모니아 보레인을 환원제로 사용함으로써 저렴한 그라파이트 옥사이드로부터 그래핀과 동등한 성능의 환원된 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

도면

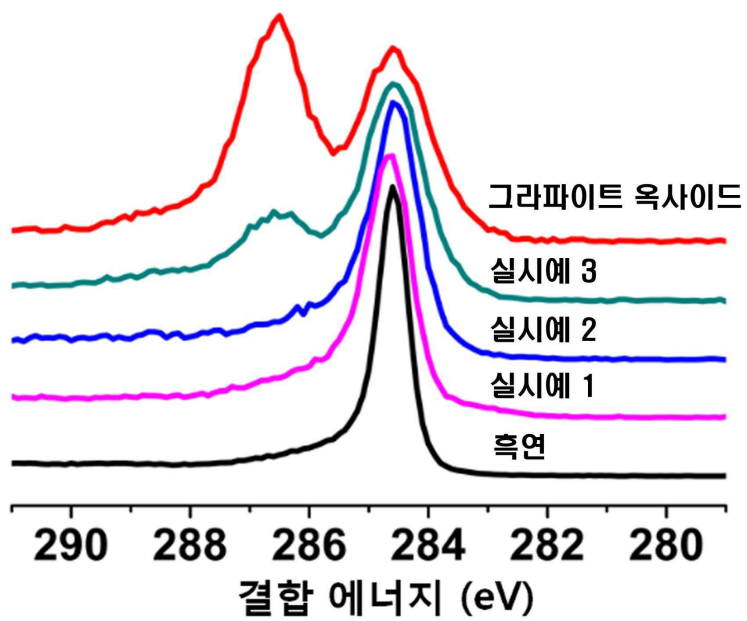
도면1



도면2



도면3



도면4

