



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0008057
(43) 공개일자 2017년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D06M 11/74 (2006.01) *B01D 39/00* (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D06M 11/74 (2013.01)
B01D 39/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0099307

(22) 출원일자 2015년07월13일

심사청구일자 2015년07월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호

정미화

인천광역시 남구 미추홀대로669번길 51-1, 2층

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 8 항

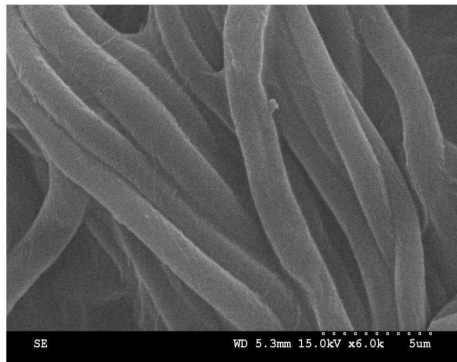
(54) 발명의 명칭 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법과 이에 의해 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체 및 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체

(57) 요약

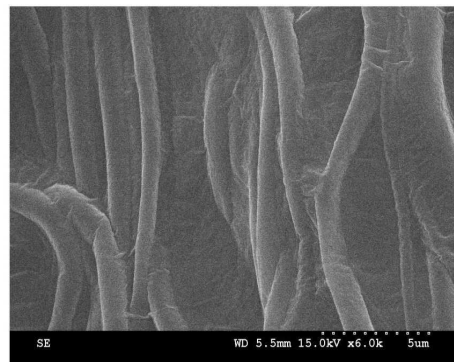
본 발명은 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법과 이에 의해 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체 및 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체에 관한 것에 관한 것으로서, 상기와 같은 본 발명에 따르면, 유기섬유에 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 코팅시키고 열처리 하는 간단한 공정에 의해 뛰어난 기계적 물성과 전기 화학적 특성을 갖는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법과 탄화섬유/그래핀 복합체 및 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 탄화섬유/그래핀 복합체는 섬유 표면의 그래핀 구조로 인하여 우수한 물성을 지니는 복합체로써 난연 섬유 및 전자파 차폐를 위한 섬유로 활용될 수 있고, 수처리용 나노 필터, 에너지 저장용 전극 담체, 각종 촉매의 담체 및 지지체 등 다양한 분야에서 응용이 가능하여 고부가가치를 창출할 수 있다.

대표도 - 도1

(a)



(b)



(52) CPC특허분류

B01J 32/00 (2013.01)

C01B 31/043 (2013.01)

H01M 4/805 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 화학적 박리법을 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계;
- (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 콜로이드를 제조하는 단계;
- (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드를 유기섬유의 표면에 코팅시켜 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하는 단계; 및
- (4) 상기 제조된 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 탄화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계에서 상기 초음파 처리는 주기적으로 휴지 시간을 주면서 30 내지 120 분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계에서 제조된 상기 그래핀 옥사이드 콜로이드를 24 내지 48 시간 동안 침전시킨 후 상등액을 분리하여 사용하는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (3)단계에서 상기 유기섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 나일론(Nylon), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리스타이렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에테르설폰(PES), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리페닐설파이드(PPS) 및 방향족 폴리에스테르계로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 원료를 용융 방사하여 제조되는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (3)단계와 상기 (4)단계 사이에 상기 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 건조시키는 단계를 더 포함하고, 상기 건조시키는 단계는 상온에서 1차 건조시킨 후 100 ℃ 내지 200 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 2차 건조시키는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (4)단계에서 상기 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 탄화시키는 단계는 700 ℃ 내지 1200 ℃에서 공기 또는 비활성 기체 분위기로 2 내지 6 시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체.

청구항 8

하기의 단계에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체.

- (1) 화학적 박리법을 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계;
- (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 콜로이드를 제조하는 단계; 및
- (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드를 유기섬유의 표면에 코팅시키는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법과 이에 의해 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체 및 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기섬유와 그래핀 옥사이드를 이용하여 제조되며 뛰어난 물성을 갖는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법과 이에 의해 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체 및 상기 복합체의 제조과정에서 수득되는 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기섬유 제조 기술에 있어서 유기섬유는 섬유 축 방향으로 최대의 역학 특성이 얻어지도록 공유결합으로 연결된 분자사슬이 모두 섬유축 방향으로 배열된 완전히 늘어난 사슬구조를 가지고 있다. 이 때문에 원료가 되는 고분자의 분자 설계로 시작되는 중합 기술이나 섬유화 프로세스에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 특히 주로 엔지니어링 플라스틱으로 제조되는 산업용 섬유들은 고전적인 텍스타일 제품 외에 타이어 코드에서부터 자동차 및 기계 부품, 전기 전자 부품 등으로까지 다양하게 사용되고 있다.

[0003] 최근 섬유 소재는 자동차의 연료필터, 내장재, 안전벨트를 비롯하여, 에너지 저장을 위한 세퍼레이터, 항공 우주 분야의 초경량, 내열, 난연 섬유 및 정보통신 시스템 분야의 광섬유 등 모든 산업 분야에서 다양한 형태로 사용되고 있는 바, 나노 섬유에서 슈퍼 섬유에 이르기까지 고강도, 고탄성, 방열, 경량, 전자파 차폐 등의 고기능성을 갖는 뛰어난 소재의 섬유를 개발하기 위한 노력이 지속되고 있다.

[0004] 한편, 그래핀은 인공 나노 물질로서, 육각형의 탄소 구조가 가지는 전자배치로 인하여 단위 면적당 구리나 실리콘보다 100배 이상 전류를 빠르게 전달할 수 있으며, 열전도성과 기계적 강도 역시 다른 물질들에 비해 뛰어난 성질을 나타내고, 신축성이 뛰어나 다양한 형태의 변형에도 전기 전도성이 유지되는 우수한 특성을 지닌다. 이와 같이 우수한 물성을 갖는 그래핀을 산업용 섬유에 적용하고자 하는 시도가 많이 이루어져 왔으나, 그래핀은 용매에 녹지 않는 단점 때문에 그래핀이 함유된 섬유를 제조하는데 있어서 많은 제한을 받고 있다. 구체적인 종래 기술로 환원된 산화 그래핀을 분산시킨 후 여기에 고분자를 혼합하여 방사하는 기술이 있지만 이는 일반적인 섬유 소재에는 적용하기 어려우며 또한, 그래핀 용액을 계면활성제 등으로 분산시켜 섬유에 처리하는 방법이 사용되고 있으나 이와 같은 기술은 균일한 분산이 어렵고, 공정이 복잡하다는 문제점이 있다. 따라서 단순한 공정만으로도 다양한 섬유 소재와 그래핀을 복합화할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.

[0005] 관련 종래 기술로는, 대한민국 공개특허 제10-2014-0064700호(환원그래핀 산화물이 코팅된 섬유사 및 그 제조방법), 대한민국 공개특허 제10-2013-0069604호(그래핀 리본 섬유들의 방사 방법) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 단순한 공정의 경제적인 방법에 의해 그래핀과 섬유 소재를 복합화 함으로써 뛰어난 기계적 물성과 전기 화학적 특성을 갖는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법과 이에 의해 제조되는 탄화섬유/그래핀 복합체 및 상기 복합체의 제조과정에서 수득되는 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 화학적 박리법을 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 콜로이드를 제조하는 단계; (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드를 유기섬유의 표면에 코팅시켜 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 제조된 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 탄화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 바람직하게는, 상기 (2)단계에서 상기 초음파 처리는 주기적으로 휴지 시간을 주면서 30 내지 120분 동안 수행할 수 있다.
- [0009] 바람직하게는, 상기 (2)단계에서 제조된 상기 그래핀 옥사이드 콜로이드를 24 내지 48 시간 동안 침전시킨 후 상등액을 분리하여 사용할 수 있다.
- [0010] 바람직하게는, 상기 (3)단계에서 상기 유기섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 나일론(Nylon), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리스타이렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에테르설폰(PES), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리페닐설파이드(PPS) 및 방향족 폴리에스테르계로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 원료를 용융 방사하여 제조될 수 있다.
- [0011] 바람직하게는, 상기 (3)단계와 상기 (4)단계 사이에 상기 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 건조시키는 단계를 더 포함하고, 상기 건조시키는 단계는 상온에서 1차 건조시킨 후 100 °C 내지 200 °C에서 1 내지 5 시간 동안 2차 건조시킬 수 있다.
- [0012] 바람직하게는, 상기 (4)단계에서 상기 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 탄화시키는 단계는 700 °C 내지 1200 °C에서 공기 또는 비활성 기체 분위기로 2 내지 6 시간 동안 열처리할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 (1) 화학적 박리법을 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 콜로이드를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드를 유기섬유의 표면에 코팅시키는 단계에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 유기섬유에 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 코팅시키고 열처리 하는 간단한 공정에 의해 뛰어난 기계적 물성과 전기 화학적 특성을 갖는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법과 탄화섬유/그래핀 복합체 및 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제공할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따라 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체는 섬유 표면의 그래핀 구조로 인하여 우수한 물성을 지니는 복합체로써 난연 섬유 및 전자과 차폐를 위한 섬유로 활용될 수 있고, 수처리용 나노 필터, 에너지 저장용 전극 담체, 각종 촉매의 담체 및 지지체 등 다양한 분야에서 응용이 가능하여 고부가가치를 창출할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법은 소량의 그래핀만으로도 우수한 물성을 갖는 복합체를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1에서 (a)는 본 발명에서 제조된 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이고, (b)는 본 발명에서 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사

진이다.

도 2에서 (a) 및 (b)는 본 발명에서 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체의 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 3은 본 발명에서 제조된 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체 및 탄화섬유/그래핀 복합체의 순환전류전압곡선을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 본 발명은 (1) 화학적 박리법을 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 콜로이드를 제조하는 단계; (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드를 유기섬유의 표면에 코팅시켜 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 제조된 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 탄화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명에서 탄화섬유(Carbonized fiber)는 유기섬유를 불활성 분위기 하에서 탄화한 섬유상 물질의 총칭을 의미한다. 상기 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법을 각 단계별로 상세히 살펴보면 하기와 같다.

[0022] 상기 (1) 단계에서 개선된 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하는 과정은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl) 및 이들의 혼합산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산(acid) 용액과 흑연 분말을 혼합하여 12 내지 24 시간 동안 기계적 교반을 통하여 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 교반 시간이 12시간 미만일 경우 층간의 사이가 충분히 벌어지지 않아 그래핀 옥사이드로 제조되는 다음 단계에서의 산화 반응물이 떨어지는 문제점이 발생하고, 교반 시간이 24시간을 초과 할 경우 충분히 반응 시간을 주었기 때문에 효율은 더 이상 높아지지 않는 바, 상기 산(acid)용액과 흑연 분말을 혼합하여 교반하는 시간은 12 내지 24 시간이 바람직하다.

[0023] 상기 과정에 의해 제조된 산(acid) 처리된 흑연에 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4$ · nH_2O), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8$ · nH_2O), 하이포염소산 나트륨 수용액($NaClO$ (aq)) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화제를 첨가하여 12 내지 24 시간 동안 기계적 교반을 통해 반응시키는 것이 바람직하다.

[0024] 상기 (1) 단계에서 제조된 그래핀 옥사이드를 과산화수소를 이용하여 추가적으로 산화시킨 후, 염산으로 수 차례 세척하는 것이 바람직하다. 상기 세척 과정은 그래핀 옥사이드에 존재하는 산화 과정에서 사용된 과량의 금속염을 제거하기 위한 것이며, 이는 다시 증류수로 수 차례 중성이 될 때까지 세척하여 원심분리기를 이용하여 분리해 낸 후, 120 ℃ 이상에서 바람직하게는 6 내지 24 시간, 더욱 바람직하게는 12 시간 동안 완전히 건조시킬 수 있다.

[0025] 상기 (2)단계에서 상기 초음파 처리는 주기적으로 휴지 시간을 주면서 30 내지 120분 동안 수행할 수 있다. 초음파 처리시 주기적으로 휴지 시간을 주는 것은 연속적으로 초음파 처리 할 경우 그래핀 옥사이드의 표면이 주름지게 되며 전기적 특성이 감소하고 또한 강한 에너지로 인한 열화로 인해 그래핀으로 환원되어지는 현상이 발생하기 때문이다. 초음파 처리 시간이 30분 미만일 경우 층간 사이의 박리 현상이 발현되지 않는 문제점이 발생하며, 초음파 처리 시간이 120분 초과되는 경우 휴지 시간이 주어지더라도 고 에너지와 열이 발생하기 때문에 그래핀 옥사이드의 물성이 감소되는 문제점이 발생한다. 따라서 초음파 처리 시간은 30 내지 120분 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0026] 이와 같이 제조된 상기 (2)단계의 그래핀 옥사이드 콜로이드를 24 내지 48 시간 동안 침전시킨 후 상등액만을 분리하여 사용할 수 있다.

[0027] 상기 (3)단계에서 상기 유기섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 나일론(Nylon), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리스타이렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에테르설폰(PES), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리페닐설파이드(PPS) 및 방향족 폴리에스테르계로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 원료를 용융 방사하여 제조될 수 있으나, 이에 한정되지 아니하고 대중적으로 제조되고 있는 모든 종류의 유기섬유를 사용할 수 있다.

[0028] 준비된 유기섬유 표면에 상기 (2)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액으로 딥 코팅(dip-coating)하

여 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제조한 후, 상기 (3)단계와 상기 (4)단계 사이에 상기 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 건조시키는 단계를 더 포함하고, 상기 건조시키는 단계는 상온에서 1차 건조시킨 후 100 ℃ 내지 200 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 2차 건조시킬 수 있다. 이와 같이 낮은 온도에서 1차 건조 후, 보다 높은 온도에서 2차 건조시키는 이유는 유기섬유 표면에 그래핀 옥사이드의 표면 젖음성을 보다 높이기 위함이며 또한, 이러한 과정을 거치는 이유는 그래핀을 유기섬유 표면에 안정적으로 코팅하기 위함이다.

[0029] 상기 (4)단계에서 상기 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 탄화시키는 단계는 700 ℃ 내지 1200 ℃에서 공기 또는 비활성 기체(아르곤 가스 또는 아르곤 가스와 수소 가스가 혼합된 혼합 가스) 분위기로 2 내지 6 시간 동안 열처리 할 수 있다. 상기 탄화 온도가 700 ℃ 미만이면 완전 탄화가 어려울 수 있는 반면, 1200 ℃를 초과하여 너무 높은 경우 고온에 따른 상승효과가 그다지 크지 않으며 고온으로 인한 에너지 소비가 많으므로 높은 생산 단가의 문제점이 발생한다. 따라서 탄화시키는 온도는 700 ℃ 내지 1200 ℃인 것이 바람직하고, 상기 온도에서 2 내지 6 시간 동안 열처리를 수행하는 경우에 물성의 저하 없이 최적의 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조가 가능하다.

[0030] 이와 같은 본 발명의 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법은 기존의 섬유 방사 시스템에 적용될 수 있는 큰 장점을 갖는다. 즉, 섬유 방사의 연속 공정 중에 그래핀 옥사이드 콜로이드 상태를 통과하고 열풍 건조 후 마지막 공정에서 그래핀 옥사이드 콜로이드를 열적으로 부분 환원시키는 공정을 거치게 되므로 기존의 섬유 방사 시스템의 연속 공정과 접목이 용이하고 또한 고분자 원료와 그래핀을 혼합하여 방사하는 방식이 아닌 섬유 표면에 그래핀을 코팅시키는 방식이므로 공정이 간단하고, 소량의 그래핀만으로도 우수한 물성을 갖는 섬유와 그래핀 복합체의 제조가 가능하여 매우 경제적인 장점을 갖는다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 상술한 탄화섬유/그래핀 복합체의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 탄화섬유/그래핀 복합체를 제공한다.

[0032] 또한, 본 발명은 (1) 화학적 박리법을 이용하여 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 콜로이드를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드를 유기섬유의 표면에 코팅시키는 단계에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제공한다.

[0033] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0034] 실시예 1.

[0035] 흑연 분말 1 g을 상온에서 황산 400 mL에 투입한 후 12 시간 동안 강하게 교반한 후 30 ℃를 유지하며 과망간산 칼륨을 3 g을 투입하여 6 시간 동안 기계적으로 교반 하였다. 상기 과정에 의해 제조된 그래핀 옥사이드를 상온으로 냉각 후, 추가로 과량의 과산화수소를 이용하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화 과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산 용액을 이용하여 수 차례 세척하였다.

[0036] 상기 세척된 그래핀 옥사이드를 증류수에서 1~2회 세척한 후, 동결 건조기를 이용하여 건조시킨 후 그래핀 옥사이드 1g 당 500 mL의 증류수를 첨가하여 증류수 상에서 1초 초음파를 가하고 1초의 휴지 시간을 주면서 1시간 동안 초음파 분산을 실시하였다. 다음으로, 24 시간 동안 침전 시킨 후 침전물을 제외하고 상등액만을 취하여 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조하였다.

[0037] 다음으로, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 섬유를 준비하여 섬유 표면을 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액으로 딥 코팅한 후, 1차로 상온 건조 후 150 ℃에서 2 시간 동안 2차로 열 건조를 진행하여 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하였다.

[0038] 앞서 제조된 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 아르곤 : 수소가스가 9 : 1의 부피비로 혼합된 혼합 가스 상에서 1 ℃/min의 승온속도로 900 ℃에서 4 시간 동안 열처리 하여 탄화섬유/그래핀 복합체를 제조하였다.

[0039] 이와 같이 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체는 높은 비표면적, 높은 전기 화학적 특성 그리고 기존의 탄소 소재에 비해 향상된 전기 분해능을 갖는다.

[0040] 실시예 2.

[0041] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 유기섬유를 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 섬유로 하여 유기섬유/그

래핀 옥사이드 복합체와 탄화섬유/그래핀 복합체를 제조하였다.

실시예 3.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 옥사이드 1g 당 250 mL의 증류수를 첨가하여 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하였고, 2차 건조 없이 탄화섬유/그래핀 복합체를 제조하였다.

실시예 4.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 1g 당 750 mL의 증류수를 첨가하여 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하였고, 1 °C/min의 승온속도로 700 °C에서 4 시간 동안 열처리 하여 탄화섬유/그래핀 복합체를 제조하였다.

비교예 1.

흑연 분말 1 g을 상온에서 황산 400 mL에 투입한 후 12 시간 동안 강하게 교반한 후 30 °C를 유지하며 과망간산 칼륨을 3 g 투입하여 6 시간 동안 기계적으로 교반 하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 상온으로 냉각 후, 추가로 과량의 과산화수소를 이용하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화 과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수 차례 세척하였다. 이후, 증류수에서 1~2회 세척한 후, 120 °C에서 12 시간 이상 완전 건조하여 그래핀 옥사이드를 제조하였다.

비교예 2.

흑연 분말 1 g을 상온에서 황산 200 mL에 투입한 후 6 시간 동안 강하게 교반한 후 30 °C를 유지하며 과망간산 칼륨을 3 g 투입하여 12 시간 동안 기계적으로 교반 하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과량의 과산화수소를 이용하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화 과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산 용액을 이용하여 수 차례 세척하였다. 이후, 증류수에서 1~2회 세척한 후, 120 °C에서 12 시간 동안 완전 건조하여 그래핀 옥사이드를 제조하였다. 이렇게 건조된 그래핀 옥사이드를 아르곤 가스 상에서 1 °C/min의 승온속도로 700 °C에서 2시간 열처리 하여 그래핀을 제조하였다.

비교예 3.

폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 섬유를 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액 처리 없이 아르곤 : 수소가 9:1의 부피 비로 혼합된 혼합 가스 상에서 1 °C/min의 승온속도로 900 °C에서 4 시간 동안 열처리 하여 탄화섬유를 제조하였다.

측정예 1. 본 발명에서 제조된 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체와 탄화섬유/그래핀 복합체의 표면 관찰

주사전자현미경(S-4300, Hitachi, Japan)을 통해 본 발명에서 제조한 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체와 탄화섬유/그래핀 복합체의 표면을 관찰하였고, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

도 1에서 (a)는 유기섬유 표면에 그래핀 옥사이드를 코팅하고 1차 건조 후 측정한 이미지이고, (b)는 유기섬유/그래핀 옥사이드 복합체를 900 °C에서 열처리 한 후 측정한 이미지이다. 도 1의 (a)에서 보는 바와 같이, 1차 건조 후에는 유기섬유의 탄화가 진행되지 않아 그래핀이 표면에 균일하게 코팅되어 있음을 확인할 수 있으며, 도 1의 (b)와 같이 열처리 후에는 유기섬유의 탄화 작용으로 인해 유기섬유에 약간의 수축이 관찰되어지나 표면의 그래핀은 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 도 2의 (a) 및 (b)의 이미지는 모두 900 °C에서 열처리 후 탄화된 탄화섬유를 잘라 단면을 본 이미지로 유기섬유의 탄화로 인해 유기섬유가 있던 곳에 기공이 관찰되며, 표면에 코팅된 그래핀은 그대로 형태를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.

측정예 2. 본 발명에서 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체의 전기화학적 특성 분석

2-1. 순환전류전압법에 의한 분석

본 발명에서 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체의 전기 화학적 특성 분석은 tree cell 방법을 이용하였다. 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체 슬러리를 제조하여 Ni form 에 1cm × 1cm 크기로 도포 후 건조하여 Working electrode로 이용하였고 상대전극과 레퍼런스 전극으로는 Pt와 Ag/AgCl을 각각 사용하였다. 그래핀의 전기화학적 특성 분석을 위하여 6 M 수산화칼륨 전해질 용액을 사용하였고, scan rate를 10 mV/s로 고정해서 측정하였다.

그 결과, 도 3에 도시된 순환전류전압곡선(cyclic voltammogram, CV)을 살펴보면, 도 3에 도시된 순환전류전압곡선에서 CV 곡선내의 면적은 비축전용량과 관련이 있으며, 유기섬유를 도입하지 않은 비교예2에 비해서 유기섬

유를 도입하여 측정된 실시예1의 경우 순환전류전압곡선의 면적이 약 2배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 유기섬유를 도입하지 않는 경우는 그래핀 옥사이드에 열처리를 진행하면서 그래핀 옥사이드의 층간 간격의 감소가 진행되나, 유기섬유 표면에 그래핀 옥사이드를 코팅하여 진행하는 경우에 있어서는 유기섬유의 탄화로 인하여 기공이 발생하고, 더불어 층간 간격도 유지되기 때문에 도 3의 결과와 같이 CV 곡선내의 면적이 증가하는 것으로 사료된다.

2-2. 전기전도도 측정

본 발명에서 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체의 전기 화학적 특성을 분석하기 위해 표면저항측정기(LORESTA-GP, Mitsubishi Chemical)를 이용하여 10회 측정 후 평균을 내었다. 상기 측정기는 $10^{-3} \sim 10^{+7} \Omega/\text{sq}$ 범위의 표면저항 측정할 수 있다.

[표 1] 본 발명에서 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체의 전기전도도

샘플명	저항(Ω)	표면저항($\Omega/\square$)	비저항($\Omega \cdot \text{cm}$)	전기전도도(S/cm)
실시예 1	0.116×10^{-3}	5.257×10^{-4}	0.373×10^{-7}	1.902×10^6
실시예 2	0.515×10^{-3}	2.334×10^{-3}	2.334×10^{-6}	4.285×10^5
실시예 3	0.410×10^{-3}	1.858×10^{-3}	1.858×10^{-6}	5.382×10^5
실시예 4	0.718×10^{-3}	3.254×10^{-3}	1.056×10^{-5}	1.568×10^4
비교예 1	-	-	-	-
비교예 2	1.648×10^{-2}	7.567×10^{-2}	8.683×10^{-4}	1.126×10^3
비교예 3	-	-	-	-

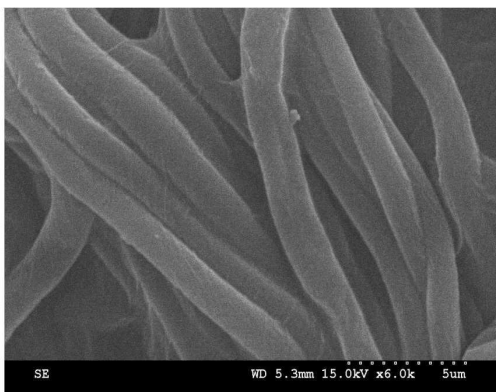
표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에서 제조된 탄화섬유/그래핀 복합체는 비교예를 통하여 제조된 그래핀 옥사이드, 그래핀 및 탄화섬유와 같은 단일의 물질에 비하여 월등히 높은 전기전도도 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

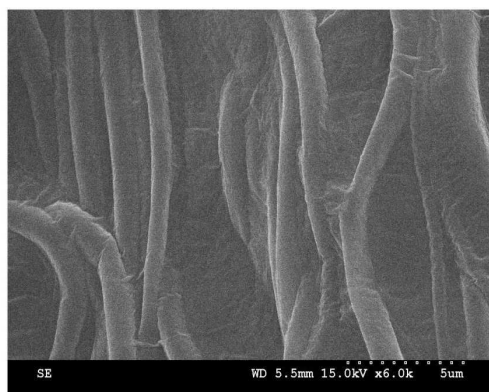
도면

도면1

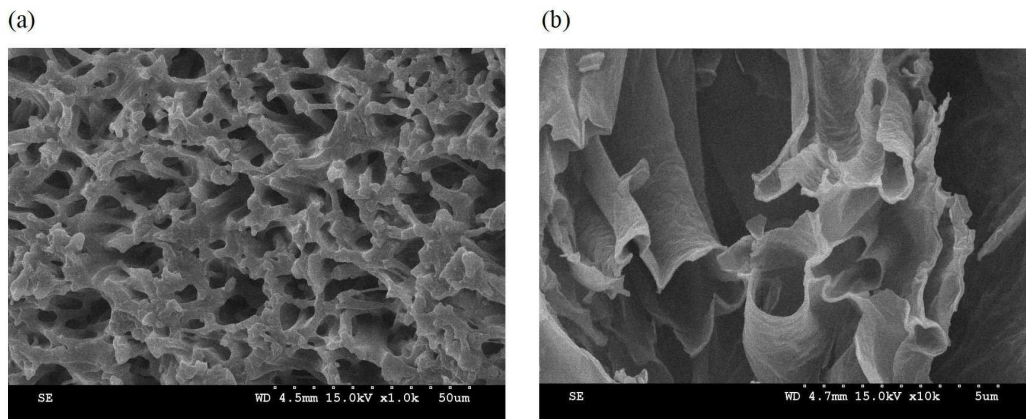
(a)



(b)



도면2



도면3

