

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 10월 17일 (17.10.2019) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

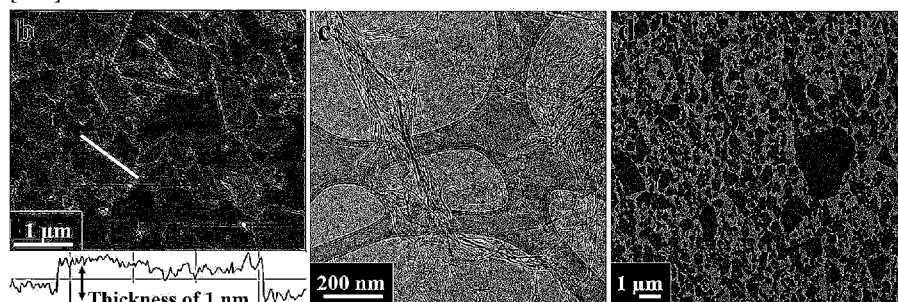
WO 2019/198985 A2

- (51) 국제특허분류: C01B 32/198 (2017.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/004056
- (22) 국제출원일: 2019년 4월 5일 (05.04.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0040874 2018년 4월 9일 (09.04.2018) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가경로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 이선숙 (LEE, Sun Sook); 34888 대전시 중구 태평로 35, 206-2002, Daejeon (KR). 안기석 (AN, Ki-Seok); 34021 대전시 유성구 배울2로 19, 909동 902호, Daejeon (KR). 임종선 (LIM, Jongsun); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 111동 103호, Daejeon (KR). 명성 (MYUNG, Sung); 35243 대전시 서구 둔산북로 175, 4동 1102호, Daejeon (KR). 송우석 (SONG, Woosok); 34117 대전시 유성구 신성로68번길 60, 302호, Daejeon (KR). 윤여홍 (YOON, Yeoheung); 35205 대전시 서구 문예로 174, 106동 1105호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRAPHENE OXIDE

(54) 발명의 명칭: 산화그래핀 제조방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing graphene oxide comprising a step of performing heat treatment by mixing graphite and metal carbonate. The method for producing graphene oxide according to the present invention has an advantage of producing graphene oxide in a short time without using a strong acid. In addition, the present invention has an advantage of capable of producing single layer graphene oxide, which was difficult to find in production of graphene oxide except prior Hummer's method. Furthermore, a product included in an oxide produced primarily includes metal ions, and therefore, the present invention has an advantage of capable of easily cleaning impurities.

(57) 요약서: 본 발명은 흑연과 금속 탄산염을 혼합하여 열처리하는 단계를 포함하는 산화그래핀 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 의한 산화그래핀 제조방법은 강산을 이용하지 않으면서도 단시간 내에 산화그래핀을 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 종래 Hummer's method를 제외한 산화그래핀의 제조에서 찾아보기 어려웠던 단층 산화그래핀을 제조할 수 있는 장점이 있으며, 나아가, 1차적으로 생성된 산화물에 포함되는 생성물은 금속 이온을 포함하여, 불순물의 세정이 쉬운 장점이 있다.

[다음 쪽 계속]

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 산화그래핀 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속 탄산염을 이용하여 산화그래핀을 제조하는 산화그래핀 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀은 탄소원자가 sp^2 결합으로 벌집 형태의 구조를 갖는 신소재를 의미한다. 이러한 그래핀은 투명성, 전기전도성, 열전도성 및 두께 대비 기계강도가 우수한 장점이 있으며, 표면적 또한 넓은 장점이 있다. 이러한 장점에 따라 그래핀은 첨단 전자소자, 센서, 슈퍼 커패시터 및 태양전지 등의 다양한 첨단분야에 활용되고 있어, 관련 연구가 활발히 수행되고 있다.
- [3] 이러한 그래핀의 생산 방법은 크게 기계적 박리법, 화학기상증착법, 에피택셜성장법, 화학적 환원방법이 있다. 이들 중 저렴한 비용으로 상대적으로 대량 생산이 가능한 방법은 화학적 환원법이다. 구체적으로 화학적 환원법은 흑연을 산화시켜 산화그래핀을 제조한 뒤, 이를 다시 환원함으로써 환원 산화그래핀(Reduced graphene oxide, RGO)을 생산할 수 있으며, 공정의 특성상 그래핀의 대량 생산이 용이한 장점이 있다.
- [4] 종래 산화그래핀을 제조하기 위한 방법으로는 Hummer법(Hummer's method) 또는 Brodie법(Brodie's method)가 있으며, 최근에는 Hummer법을 개량한 개량 Hummer법(Modified Hummer's method)를 이용하는 것이 통상적이었다.
- [5] 그러나 기존의 방법을 이용하는 경우, 진한 황산 또는 질산 상에서 산화반응을 수행하여 고농도의 황산 처리가 문제될 수 있으며, 진한 황산과 물과의 발열반응에 의해 폭발 위험이 있고, 많은 양의 폐수가 발생하는 이유로 정제공정이 매우 복잡해지는 문제점이 있다.
- [6] 이에, 선행기술(CARBON 2013, 64, pp. 225~229)에서는 개선된 개량 Hummer법을 제공하는 것을 목적으로 하나, 여전히 진한 황산을 이용하여 환경문제를 유발하는 문제점이 있다.
- [7] [선행기술문헌]
- [8] [비특허문헌]
- [9] CARBON 2013, 64, pp. 225~229

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 목적은 고농도의 산성용액을 이용하지 않으면서도 산화그래핀을 제조할 수 있는 산화그래핀 제조방법을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은 단시간 내에 산화그래핀을 경제적으로 제조할 수 있는 산화그래핀 제조방법을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 또 다른 목적은 불순물이 쉽게 세정되어 세정과정에서 간소화되며, 불순물을 거의 포함하지 않는 산화그래핀 제조방법을 제공하는 것이다.

[13] 본 발명의 또 다른 목적은 건식공정으로 액체상 폐기물의 배출을 최소화한 산화그래핀 제조방법을 제공하는 것이다.

[14] 본 발명의 또 다른 목적은 단층의 산화그래핀을 제조할 수 있는 산화그래핀 제조방법을 제공하는 것이다.

[15] 본 발명의 또 다른 목적은 결함이 최소화된 고품질의 산화그래핀 및 환원 산화그래핀을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[16] 본 발명에 따른 산화그래핀의 제조방법은 흑연과 금속 탄산염을 혼합하여 열처리하는 단계를 포함한다.

[17] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에 있어, 상기 열처리하는 단계는 건식 공정으로 수행될 수 있다.

[18] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에 있어, 상기 열처리하는 단계의 열처리는 500 내지 1200 °C에서 수행될 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에 있어, 상기 열처리단계에서 혼합되는 흑연 : 금속 탄산염의 중량비는 1:1 내지 10일 수 있다.

[20] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에 있어, 상기 금속 탄산염에 포함되는 금속은 1족 금속일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에 있어, 상기 열처리단계는 10분 이상 수행될 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에 있어, 상기 열처리단계 후 생성된 1차 산화물을 0.5 내지 5 중량% 무기산 수용액으로 세정하는 세정단계를 더 포함할 수 있다.

[23] 본 발명은 또한 산화그래핀을 제공하며, 본 발명에 따른 산화그래핀은 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.

[24] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화그래핀은 산화그래핀에 포함된 탄소/산소 원자 비율이 1.75 이상일 수 있다.

[25] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화그래핀 제조방법에서 상기 산화그래핀은 물 1 ml에 분산된 산화그래핀 1 mg을 기준으로 한 제타전위가 -20 내지 -50 mV일 수 있다.

[26] 본 발명은 또한 환원 산화그래핀 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 환원 산화그래핀 제조방법은 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법으로 제조된 산화그래핀을 환원하는 단계를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

발명의 효과

[27] 본 발명은 흑연과 금속 탄산염을 건식공정 하에서 열처리함으로써 고농도의 산성용액을 이용하지 않으면서도, 단시간 내에 산화그래핀을 제조할 수 있는

장점이 있다. 또한, 종래 Hummer's method를 제외한 산화그래핀의 제조에서 찾아보기 어려웠던 단층 산화그래핀을 제조할 수 있는 장점이 있다. 나아가, 1차적으로 생성된 산화물에 포함되는 생성물은 금속 이온을 포함하여, 불순물의 세정이 쉬운 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명의 실시예에 의해 제조된 산화그래핀의 표면을 분석하여 도시한 것이다.
- [29] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 산화그래핀의 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 분석을 도시한 것이다.
- [30] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 산화그래핀의 라만 스펙트럼을 도시한 것이다.
- [31] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 산화그래핀의 X선 회절 스펙트럼(XRD)을 도시한 것이다.
- [32] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 산화그래핀의 열 안정성을 도시한 것이다.
- [33] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 산화그래핀의 FT-IR을 측정하고 도시한 것이다.
- [34] 도 7은 본 발명의 실시예, 비교예 및 이들을 각각 열처리를 통해 환원하여 제조된 환원그래핀으로 제조된 접촉각, 반사율 및 흡광도를 측정하고 이를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 이하 본 발명에 따른 산화그래핀 제조방법에 대해 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [36] 또한 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [37] 본 발명에서 특별한 언급 없이 사용된 % 및 비(ratio)의 단위는 중량% 및 중량비를 의미하며, 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [38] 본 발명에 따른 산화그래핀의 제조방법은 흑연과 금속 탄산염을 혼합하여 열처리하는 단계를 포함한다.
- [39] 본 발명은 산화그래핀의 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 산화그래핀의 제조방법은 흑연과 금속 탄산염을 혼합하여 열처리하는 단계를 포함한다.
- [40] 본 발명에 따른 산화그래핀 제조방법은 황산, 질산 또는 인산 등과 같은 강산을 이용하지 않으면서도, 단시간 내에 산화그래핀의 제조가 가능하고, 불순물의

제거가 용이한 장점이 있다.

[41] 구체적으로, 종래 널리 알려진 Hummer's method 등은 진한 황산과 같은 용매 상에서 산화반응을 수행함으로써, 폐액으로 배출되는 진한 황산의 처리가 어렵고, 이를 희석하는 과정에서 환경문제를 유발하는 문제점이 있다. 나아가, 통상적으로 사용되는 Hummer's method 등은 최소 2시간, 통상적으로 8 시간 이상의 긴 반응시간을 필요로 하여, 산화그래핀의 합성에 장시간이 소요되는 문제점이 있으며, 진한 황산을 용매로 이용하는 경우 제조되는 산화그래핀에 황이 0.05 내지 0.5 % 가량 불순물로 포함될 수 있는 문제점이 있다.

[42] 그러나 본 발명에 의한 산화그래핀 제조방법은 강산을 필요로 하지 않아 폐액의 처리 문제가 발생하지 않으며, 산화그래핀의 생산 시 추가적으로 발생하는 폐액 처리 비용을 절감할 수 있다. 또한, 짧은 시간동안의 열처리로도 산화그래핀의 제조가 가능하여 단기간 내에 다량의 산화그래핀을 생산할 수 있는 장점이 있다. 나아가 본 발명에 의한 산화그래핀 제조방법은 흑연의 열처리 후 포함되는 불순물이 금속 산화물이어서, 비교적 세정이 용이하여, 세정과정의 일부 생략으로도 순도 높은 산화그래핀을 생산할 수 있는 장점이 있다.

[43] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에서 상기 열처리하는 단계는 건식 공정으로 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법은, 상술한 강산 용매 없이 건식 공정으로 산화 반응을 수행함으로써 강산에 의한 환경 오염문제를 예방하고, 폐액을 최소화할 수 있는 장점이 있다.

[44] 또한, 종래 산화 그래핀의 제조로 Hummer's method가 다수 이용된 것은, 강산을 이용한 환경문제 등에도 불구하고 단층의 산화그래핀을 제조할 수 있는 장점이 있기 때문이었다. 그러나 본 발명에 의한 산화 그래핀 제조방법은 건식 공정으로 강산 폐수의 배출 없이도, 단층의 산화그래핀을 제조할 수 있는 장점이 있으며, 이러한 단층의 산화 그래핀으로 추후 제조되는 환원 산화그래핀의 비표면적 및 전기 전도도 등의 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[45] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에서 상기 열처리 하는 단계의 열처리는 500 내지 1200 °C, 구체적으로는 600 내지 1000 °C, 더욱 구체적으로는 700 내지 900 °C일 수 있다. 상술한 온도 범위에서 산화그래핀의 합성 효율을 향상시키면서도, 지나치게 고온에 의한 산화그래핀의 생산효율 저하를 예방할 수 있는 장점이 있다.

[46] 상기 열처리 단계에서 분위기(atmosphere)는 산소를 포함하는 분위기라면 제한받지 사용될 수 있으며, 비한정적인 일 예로 공기일 수 있다.

[47] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에서, 상기 열처리단계에서 혼합되는 흑연 : 금속 탄산염의 중량비는 1:1 내지 10, 구체적으로는 1:1 내지 6, 더욱 구체적으로는 1:1 내지 4일 수 있다. 상술한 범위에서 산화그래핀의 생산 수율을 높이면서도, 과도한 금속 탄산염 함량으로 추후 제조되는 산화그래핀에 불순물이 함유되는 문제를 예방할 수 있다. 나아가 금속 탄산염에 포함되는 금속은 1족 금속일 수 있으며, 구체적으로는 리튬, 나트륨 및 칼륨에서 선택되는

하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 더욱 구체적으로 금속 탄산염은 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 및 K_2CO_3 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 이는 제1종 금속 탄산염의 일 예일뿐이므로, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에서, 열처리단계는 흑연의 산화반응에 의해 산화그래핀을 생성할 수 있는 시간 동안 제한 없이 수행할 수 있으며 일례로 10분 이상 수행될 수 있다. 종게는 10분 내지 120분, 더욱 종게는 20 내지 80분간 수행될 수 있으나 이는 바람직한 일예일뿐 이에 제한받지 않는다. 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법은 종래 알려진 산화그래핀 제조방법과 달리, 80분 이하의 단시간 반응으로도 종래 강산을 이용한 경우 대비 물성 저하가 발생하지 않는 산화그래핀을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[49] 다시 말해, 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법은 흑연과 금속 탄산염을 혼합하여 단시간 내에 열처리하는 단계를 포함함으로써 강산을 이용하지 않으면서도, 간단한 방법으로 산화그래핀의 제조가 가능한 장점이 있다.

[50] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화 그래핀 제조방법에서, 상기 열처리단계에서 투입되는 흑연은 다양한 입도 범위에서 산화 그래핀 제조반응을 수행할 수 있으며, 본 발명이 흑연의 입도 범위에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 흑연의 입도는 10 내지 40000 μm , 더욱 구체적으로는 30 내지 2000 μm 일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 열처리단계에서 투입되는 금속 탄산염은, 본 발명의 공정 특성 상 반응온도에서 용융되므로, 입자 크기에 제한 없이 산화 그래핀의 제조가 가능하며, 비제한적인 일 예로, 10 내지 40000 μm , 더욱 구체적으로는 30 내지 2000 μm 일 수 있으나, 이에 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.

[51] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법은 상기 열처리하는 단계 후 열처리를 거쳐 생성된 1차 산화물을 세정하는 세정단계를 더 포함할 수 있다. 이때 세정은 물, C1 내지 C4의 알코올 및 산 수용액에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 이용할 수 있으며, 통상적으로 세정에 이용되는 용액인 경우 제한 없이 이용이 가능하다. 더욱 종게는, 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법은, 1차 산화물 내에 포함될 수 있는 불순물인 금속 산화물을 용해하여 제거하기 위한 관점에서 약산성의 세정액을 통해 세정단계를 수행할 수 있다. 구체적으로 상기 1차 산화물에 포함될 수 있는 불순물인 금속 산화물은 Li_2O , Na_2O 및 K_2O 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 염기성의 상술한 금속 산화물의 제거를 위하여 약산성의 세정용액을 이용할 수 있다. 이때 약산성의 세정용액에 포함되는 산 화합물은 구체적으로, 산화그래핀에 불순물이 잔류하는 문제를 예방하기 위하여 염산, 질산, 황산 또는 인산 등의 무기산을 이용할 수 있으나 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 더욱 종게는, 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법에서 상기 세정단계는 0.5 내지 5 중량%,

종계는 0.5 내지 3 중량%의 무기산 수용액을 통하여 세정을 수행할 수 있으며, 나아가 물과 무기산 수용액을 번갈아가면서 세정에 이용할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[52] 본 발명은 또한 산화그래핀을 제공하며, 본 발명에 의한 산화그래핀은 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.

[53] 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀은 탄소/산소 원자 비율이 0.1 내지 3.0, 더욱 구체적으로는 0.15 내지 2일 수 있다. 또한 pH가 5 내지 6 인 조건에서 산화그래핀의 수용액상의 제타 전위는 -20 내지 -50 mV일 수 있다. 바람직하게는 -30 내지 -50, 보다 바람직하게는 -40 내지 -50일 수 있으나 이에 제한받지 않는다. 이는 종래 다수 이용되던 Hummer's method 또는 Modified Hummer's method를 이용해 제조된 산화그래핀과 대비하여, 표면 전위가 유사한 값을 나타내는 것으로 산화반응을 통해 산소 함유 작용기가 그래핀에 도입되었음을 의미한다. 즉, 단시간 내에 강산을 이용하지 않고 산화그래핀을 제조하더라도 종래 방법과 대비하여 제타 전위가 동등한 수준의 산화그래핀이 제조될 수 있고, 이를 통해 전자소자, 코팅소재, 섬유 등 다양한 물품에 용이하게 적용 가능한 소재로 활용될 수 있음을 시사한다.

[54] 본 발명은 또한 환원 산화그래핀 제조방법을 제공하며, 본 발명에 의한 환원 산화그래핀 제조방법은 본 발명의 일 실시예에 의한 산화그래핀 제조방법으로 제조된 산화그래핀을 환원하는 단계를 포함한다. 이때 환원은 통상적으로 이용되는 산화그래핀의 환원방법인 경우 제한 없이 이용이 가능하며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[55] 이하 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래에서 설명하는 실시예는 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 실시예에 한정되지 않는다.

[56] [실시예 1]

[57] 평균입도가 2000 μm 인 흑연 0.5 g과 Li_2CO_3 2.0 g을 알루미늄 도가니에 넣고 잘 섞어준다. 혼합된 흑연과 금속 탄산염 혼합물을 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열처리한다. 열처리가 끝난 반응물을 물에 녹이고, 물로 원심분리를 이용하여 한차례 세척한 후, 1 중량% 염산으로 한번 세척한다. 다시 물로 세 번 원심분리를 이용하여 세척하고, 세척이 완료된 산화그래핀을 상온에서 건조시키거나, 물에 분산된 상태로 보관한다.

[58] [실시예 2]

[59] 실시예 1과 같은 방법으로 제조하되, Li_2CO_3 대신 Na_2CO_3 를 동량 혼합하여 산화그래핀을 제조하였다.

[60] [실시예 3]

[61] 실시예 1과 같은 방법으로 제조하되, Li_2CO_3 대신 K_2CO_3 를 동량 혼합하여 산화그래핀을 제조하였다.

[62] [비교예 1]

- [63] Brodie's method를 이용하여 산화그래핀을 제조하였으며, 상세한 조건은 표 1로 정리하였다.
- [64] [비교예 2]
- [65] Hummer's method를 이용하여 산화그래핀을 제조하였으며, 상세한 조건은 표 1로 정리하였다.
- [66] [비교예 3]
- [67] 진한 황산을 용매로 이용하며, 과망간산칼륨을 산화제로 이용하는 Modified Hummer's method를 이용하여 산화그래핀을 제조하였으며, 상세한 조건은 표 1로 정리하였다.
- [68] [비교예 4]
- [69] 진한 황산을 용매로 이용하며, 과망간산칼륨 및 질산나트륨을 산화제로 이용하는 Modified Hummer's method를 이용하여 산화그래핀을 제조하였으며, 상세한 조건은 표 1로 정리하였다.
- [70] [실험예 1]
- [71] <탄소/산소 원자비율(C/O ratio) 측정>
- [72] 실시예 1 및 비교예 1 내지 4에 의해 제조된 산화그래핀을 원소 분석을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 표 1로 나타내었다.
- [73] 이때, 원소 분석기는 Flash 1112, Thermo Fisher Scientific, Germany를 사용하여 측정하였으며, Dynamic flash combustion method 에 의한 각 원소들을 각각 산화하여 TCD detector로 정량하고, 각 원소들은 Column을 통과하여 분리가 되고 산화 그래핀에 포함되어 있는 C, O, H, N 등의 양(%)를 결정하여 원소의 비율을 계산하였다.
- [74] 표 1을 참고하면, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 산화그래핀의 탄소/산소 원자비율은 진한 황산 등의 산 용매를 사용한 경우와 크게 차이가 나지 않음을 확인할 수 있다.
- [75]

[표1]

	용매	산화제	반응시간	불순물	폐액 배출량	탄소/산소 원자비율
실시예 1	-(건식공정)	Li_2CO_3	30분	Li_2O	약 3 L	1.82
실시예 2	-(건식공정)	Na_2CO_3	30분	Na_2O	약 3 L	0.67
실시예 3	-(건식공정)	K_2CO_3	30분	K_2O	약 3 L	0.18
비교예 1	H_2SO_4 , HNO_3	KClO_3	10 시간	ClO_2	약 10 L	2.16
비교예 2	H_2SO_4	NaNO_3 , KMnO_4	2-8 시간	$\text{NO}_x, \text{Mn}_2\text{O}_7$	약 10 L	2.25
비교예 3	H_2SO_4	KMnO_4	8 시간	Mn_2O_7	약 10 L	1.68
비교예 4	H_2SO_4	NaNO_3 , KMnO_4	120 시간	$\text{NO}_x, \text{Mn}_2\text{O}_7$	약 10 L	2.23

[76] [실험예 2]

[77] <제타전위 측정>

[78] 실시예 1 및 비교예 3에 의해 제조된 산화그래핀의 제타전위를 633nm의 He-Ne 레이저를 이용한 표면 전위 측정기(Zetasizer 3000HS, Malvern; 10mW)를 통해 측정하였다. 구체적으로 실시예 1 및 비교예 3의 산화그래핀을 각각 물에 1mg/mL 농도로 분산된 조건(pH=5.5)에서 제타전위를 측정하였으며, 그 결과를 표 2로 나타내었다.

[79] [표2]

	제타 전위(mV)
실시예 1	-43.5
비교예 3	-44.2

[80] 표 2를 참고하면, 통상적으로 이용되는 Modified Hummer's method를 이용한 경우와 대비하여 제타 전위에서 큰 차이를 나타내지 않음을 확인할 수 있으며, 이를 토대로 강산을 사용하지 않으면서도 유사한 물성의 산화그래핀을 생산할 수 있음을 확인할 수 있다. 나아가, 실시예와 같이 약산을 이용한 간단한 세척만으로도 순도 높은 산화그래핀을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[81] [실험예 3]

[82] <산화그래핀의 표면 분석>

- [83] 실시예 1에 의한 방법으로 제조된 산화그래핀의 표면을 AFM(원자력 현미경), TEM(투과전자현미경) 및 SEM(주사 전자현미경)으로 분석하고 도 1로 나타내었다.
- [84] 도 1을 참고하면, 본 발명의 실시예 1에 의한 방법으로 제조된 산화 그래핀이 단층으로 형성됨을 확인할 수 있으며, 이는 종래 Hummers method를 제외한 다른 방법에서는 도출하기 어려운 효과로, 단층의 산화 그래핀 제조로 추후 환원 후 더욱 물성이 우수한 그래핀을 제조할 수 있음을 예측할 수 있다.
- [85] [실험예 4]
- [86] <산화그래핀의 특성 분석>
- [87] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 3에 의한 방법으로 제조된 산화그래핀을 C1s XPS(Thermo scientific, ESCA Probe), Raman 분석(Renishaw, 514 nm, Ar⁺ionlaser), X선 회절분석(Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer with Cu K α radiation at a scanning rate of 5°C min⁻¹), 열안정성 분석 및 FT-IR(FT-IR-2501PC, SHIMADZU)을 통해 분석하고 각각 도 2 내지 도 6으로 나타내었다.
- [88] 도 2 내지 6에서, 1M₂X는 실시예 1, 2M₂X는 실시예 2, 3M₂X는 실시예 3을 의미하며, 2-1M₂X, 2-2M₂X, 2-3M₂X는 흑연 : Na₂CO₃의 중량비를 달리하여 실험한 것으로, 2-1M₂X는 1:1, 2-2M₂X는 1:2, 2-3M₂X는 1:3의 혼합비로 혼합된 것을 의미한다.
- [89] [실험예 5]
- [90] <접촉각, 반사율 및 흡광도 측정>
- [91] 실시예 1과 비교예 3에서 얻어진 MSGO와 H-GO를 400°C 열처리로 환원하여 각각 환원산화그래핀(MSrGO H-rGO)을 얻고, 이를 시트상으로 형성하여, 이들의 접촉각, 반사율 및 흡광도를 측정하고 도 7로 나타내었다.
- [92] 도 2의 결과를 참조해보면, 실시예 1에 의해 제조된 산화그래핀은 비교예 3에 의해 제조된 산화그래핀과 대비하여 탄소-탄소 이중결합이 피크가 산화반응에 의해 형성된 탄소-산소 결합의 피크와 분명히 구분된 형태를 보여주고 있다. 이러한 구분한 형태로 볼 때, 비교예 3은 다양한 형태의 산소 함유 작용기가 폭넓게 그래핀 분자 상에 포함되어 있음을 보여주고 있고, 실시예 1에서는 산소 함유 작용기가 특정 작용기로 제한되어 종류가 보다 적다는 것을 시사하고 있다. 또한, 실시예 1의 산화물에 해당하는 부분의 피크 값이 낮은 것을 볼 때, 비교예 3 대비 상대적으로 산화된 탄소의 숫자는 적으면서도, 그래핀에 표면 영역에 해당하는 탄소-탄소 이중결합의 비율은 높은 것을 확인할 수 있다. 한편, 고농도의 산성용액을 사용하지 않는 실시예 1을 통해서 제조된 산화그래핀이 종래 Hummer's method를 이용하여 제조된 산화 그래핀과 대비해 물성적인 면에서도 유사한 것을 확인할 수 있다.
- [93] 도 3의 결과를 참조해보면, 실시예 1에 의해 제조된 산화 그래핀이 Hummer's method를 이용하여 제조된 산화 그래핀과 가장 유사한 라만 흡광피크를

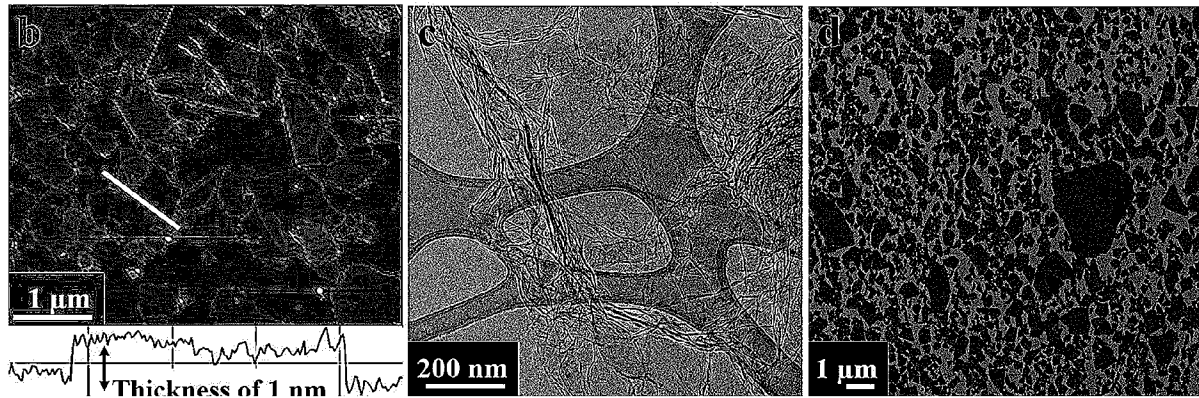
나타내고 있다.

- [94] 도 4의 XRD 결과를 참조해보면, 층간에 산소 작용기가 도입됨에 따라 층간 박리가 발생하여 약 10° 부근에서 산화 그래핀에서 특징적으로 나타나는 회절 피크를 확인할 수 있다. 따라서 도 2 내지 도 4의 결과를 종합해 볼 때 본 발명은 종래 Hummer's method과 동등한 수준으로 단층 수준의 산화그래핀을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [95] 도 5의 열안정성 실험 결과를 참조해 보면, 실시예 1에 의해 생성된 산화그래핀이 비교예 3의 종래 Hummer's method를 이용하여 제조된 산화 그래핀과 가장 유사한 거동을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [96] 도 6의 FT-IR 실험 결과를 참조해 보면, 실시예 1 및 비교예 3은 산소 함유 작용기에 의한 다양한 흡광 피크를 공통적으로 보여주고 있으며, 이러한 결과는 상기 도 2 내지 도 4의 결과와 일치하는 것이다. 그러나 실시예 1에 의해 제조된 산화그래핀은 비교예 3에 의해 제조된 산화그래핀과 대비하여 탄소-탄소 이중결합이 피크가 산화반응에 의해 형성된 탄소-산소 결합의 피크와 좀더 구분된 형태를 보여주고 있다. 이러한 구분한 형태로 볼 때, 비교예 3은 다양한 형태의 산소 함유 작용기가 포함되어 있음에 비해 실시예 1에서는 산소 함유 작용기가 특정 작용기로 제한되어 종류가 보다 적다는 것을 시사하고 있으며, 이러한 결과는 도 2의 결과와 일치하는 것이다.
- [97] 도 7의 결과로 볼 때, 비교예 3 대비 실시예 1에서 제조된 산화 그래핀의 접착각이 높은 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 각각 이들을 환원하여 환원산화그래핀을 형성한 경우에도 비슷한 경향으로 나타남을 확인할 수 있다.
- [98] 반사율 및 흡광도 측면에서 볼 때 본 발명의 실시예에 의해 제조된 산화 그래핀을 환원하여 제조한 환원산화그래핀이 반사율이 낮으면서, 흡광도가 높음을 확인할 수 있다. 흡광도가 높으면서 반사율이 낮은 검정 안료는 디스플레이 패널에 black matrix 로 적용 할 수 있을 것으로 보여진다.

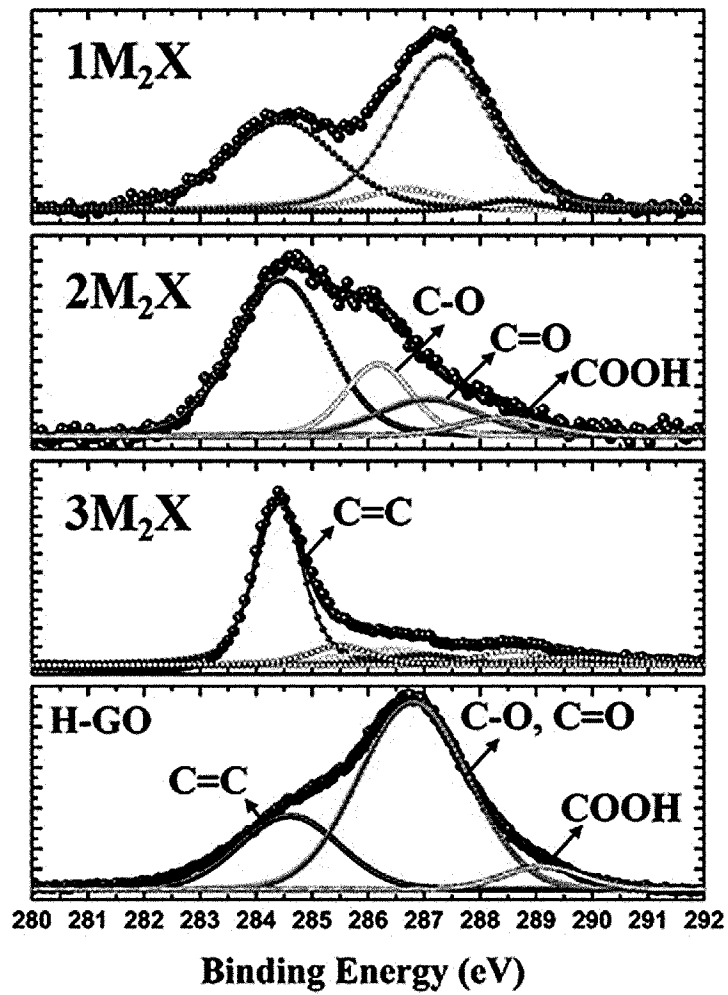
청구범위

- [청구항 1] 흑연과 금속 탄산염을 혼합하여 열처리하는 단계를 포함하는 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는 건식 공정으로 수행되는 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 열처리하는 단계의 열처리는 500 내지 1200 °C에서 수행되는 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 열처리단계에서 혼합되는 흑연 : 금속 탄산염의 중량비는 1:1 내지 10인 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속 탄산염에 포함되는 금속은 1족 금속인 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 열처리단계는 10분 이상 수행되는 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 열처리단계 후 생성된 1차 산화물을 0.5 내지 5 중량% 무기산 수용액으로 세정하는 세정단계를 더 포함하는 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 산화그래핀.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 산화그래핀은 산화그래핀에 포함된 탄소/산소 원자 비율이 1.75 이상인 산화그래핀.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 산화그래핀은 물 1 ml에 분산된 산화그래핀 1 mg을 기준으로 한 제타전위가 -20 내지 -50 mV인 산화그래핀.
- [청구항 11] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 산화그래핀을 환원하는 단계를 포함하는 고비표면적의 환원 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 의한 환원 산화그래핀을 포함하는 도전성 잉크 조성물.

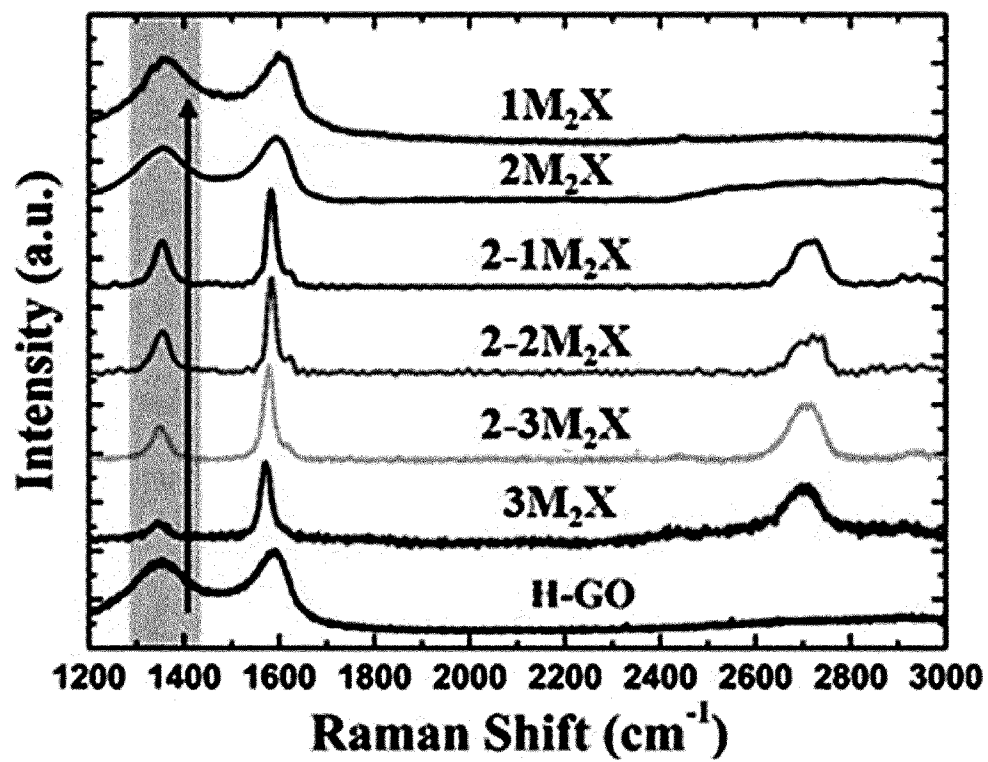
[도1]



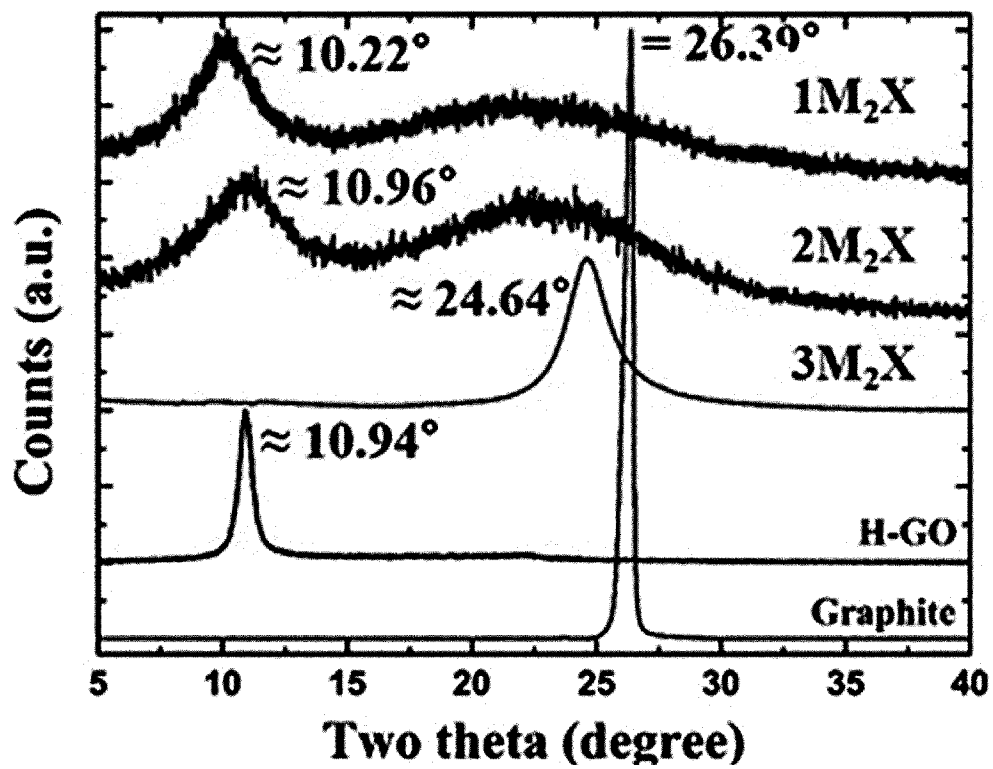
[도2]



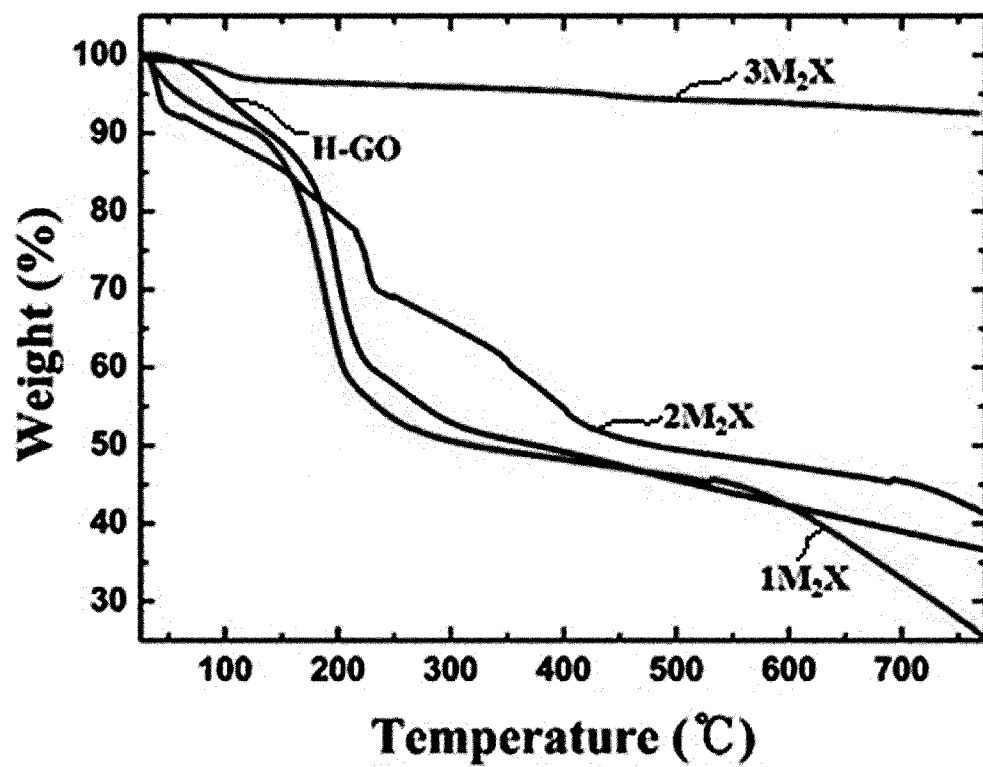
[도3]



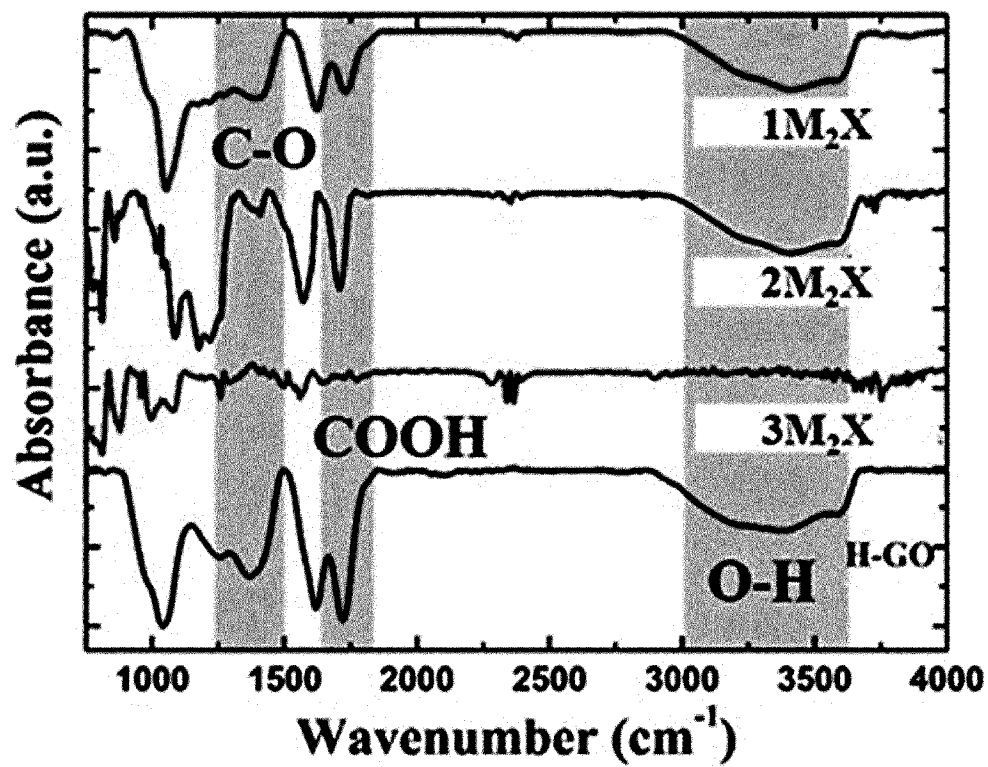
[도4]



[도5]



[도6]



[도7]

