

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0121294 (43) 공개일자 2013년11월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01B 31/02</i> (2006.01) <i>B01J 31/00</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 박기호 부산 북구 화명3동 2306번지 대림쌍용강변타운 708동 802호 울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29
(21) 출원번호 10-2012-0044357 (22) 출원일자 2012년04월27일 심사청구일자 2012년04월27일		(72) 발명자 박기호 부산 북구 화명3동 2306번지 대림쌍용강변타운 708동 802호 정한모 울산광역시 남구 무거동 1584번지 롯데캐슬아파트 105동 1002호 (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 7 항

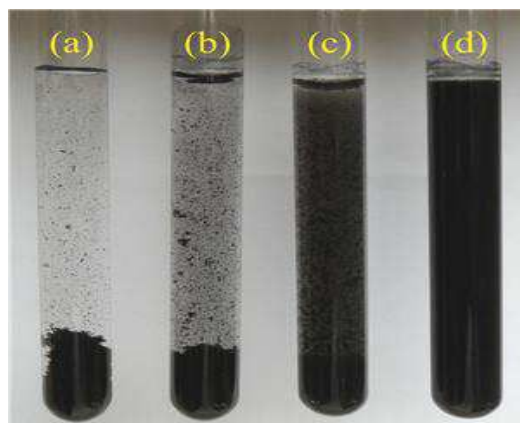
(54) 발명의 명칭 **그래핀을 친수성으로 개질하는 방법 및 개질된 그래핀을 포함하는 복합재료**

(57) 요약

본 발명은 산화흑연을 환원하여 제조한 그래핀이 친수성을 갖게 하는 개질기술에 관한 것으로, 그래핀을 아민과 반응시키고, 이어서 할로젠화탄화수소 반응시켜 그래핀 표면에 친수성 양이온인 암모늄 이온이 존재하는 친수성 그래핀으로 개질하는 방법을 제공한다.

본 발명에 의하여 제조된 친수성 그래핀은 물 속에서 안정적으로 분산되며, 친수성 고분자와의 나노복합재료 제조에 활용하는 경우, 그래핀이 효율적으로 분산되어 기능향상에 효과적으로 기여하여 전기전도성, 열전도성, 기계적 물성 등이 향상된 고성능 나노복합재료를 제조할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

다오 충 등

울산광역시 남구 무거동 산29번지 울산대학교19호
관 618호

박 진호

울산광역시 동구 서부동 성원상떼빌아파트 101-115

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 70008361

부처명 지식경제부

연구사업명 지역산업기술개발사업

연구과제명 환경규제대응 NP-Free type 고기능성 수분산 아크릴 점착제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 씨에스케미칼

연구기간 2010.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

1) 산 또는 염기 촉매 존재하에서 그래펜을 그래펜 기준으로 하여 50중량배 내지 1000중량배의 아민화합물 용액에서 교반가열하는 단계; 와 2) 상기 1) 단계를 마친 그래펜에 할로젠화 탄화수소를 가하는 단계로 이루어지는 그래펜을 친수성으로 개질하는 방법

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 그래펜은 산화흑연을 열충격 또는 환원제에 의하여 환원하여 제조하는 그래펜을 친수성으로 개질하는 방법

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 1) 단계에서 상기 아민화합물 용액을 그래펜 기준으로 200중량배 내지 300중량배를 사용하고 30~200 범위에서 가열하는 그래펜을 친수성으로 개질하는 방법

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 1) 단계에서 상기 아민화합물은 1차 아민 화합물이고 상기 2) 단계에서 상기 할로젠화 탄화수소는 염소, 브롬 또는 요오드의 포화탄화수소, 불포화탄화수소 또는 방향족 환을 포함하는 탄화수소인 그래펜을 친수성으로 개질하는 방법

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 할로젠화 탄화수소가 1 이상 25 이하의 탄소수를 갖는 그래펜을 친수성으로 개질하는 방법

청구항 6

고분자 100 중량부와 제1항의 방법으로 개질된 그래펜 분말 0.1 내지 10중량부를 포함하는 나노복합재료

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 고분자가 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 나노복합재료

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그래펜이 친수성을 갖게 하기 위한 변성기술과 친수성 그래펜의 활용에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 그래펜의 우수한 물성을 갖는 새로운 나노 소재로 최근 여러 분야에서 응용을 위한 연구가 진행되고 있다. 즉, 1 TPa의 모듈러스, 10^6 S/cm의 전기전도도, 5000 W/mK의 열전도도, $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 넓은 표면적 등 뛰어난 물성들은 다양한 분야에서 응용될 수 있다.

[0003] 2004년 이전까지만 해도 그래펜은 독립적으로 존재할 수 없는 물질로 알려져 있어 이론적 연구만이 수행되어 왔으나, 2004년 세계 최초로 맨체스터 대학의 Geim 그룹이 그래펜의 존재를 확인한 이후, 그래펜은 새로운 도전성 나노재료로 각광 받으면서 다양한 연구들이 세계적으로 행해지고 있다. 그래펜은 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 산화흑연을 환원시키는 방법, 전구체들을 기판 위에 흡착 재배열시켜 그래펜을 생성시키는 화학증착법, 흑연의 각 층을 기계적으로 분리하는 방법 등이 그래펜 제조에 활용된다. 이들 방법 중 산화흑연의 환원에 의한 그래펜 제조 방법은 공업적 대량 생산이 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 그래펜은 소수성 물질

이므로, 물 혹은 친수성 매질 속에서 안정적으로 분산하는 것이 쉽지 않다. 그러므로 친수성 매질 속에서 그래핀을 사용하는 다양한 용도에 맞는 그래핀을 얻기 위해서는 제조된 그래핀을 개질하여 친수성을 갖게 할 필요가 있다. 하지만 그래핀을 개질하여 친수성을 갖게 하는 경우 그래핀 고유의 우수한 물성들이 저하되는 경우가 많다. 따라서, 그래핀 고유의 물성의 저하를 최소화하면서 친수성을 갖게 하는 개질 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 친수성을 가지면서 그래핀 고유의 물성을 최대로 발현하는 고성능 그래핀을 얻기 위한 개질 기술을 제공하기 위한 것이다.

[0005] 또한, 본 발명은 친수성 그래핀을 활용하여 물성이 우수한 나노복합재료를 제조하는 기술을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명자들은 그래핀의 친수성 개질 시 그래핀의 물성 저하를 최소화하기 위하여, 산화흑연으로부터 제조한 그래핀 표면에 잔류하는 반응성기를 활용하여 친수성으로 개질하는 방법, 그리고 이 개질된 친수성 그래핀을 활용하여 고성능 나노복합재료를 제조하는 방법을 연구하고 본 발명의 내용을 완성하게 되었다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 의하여, 1) 산 또는 염기 촉매 존재하에서 그래핀을 그래핀 기준으로 하여 50중량배 내지 1000중량배의 아민화합물 용액에서 교반가열하는 단계; 와 2) 상기 1) 단계를 마친 그래핀에 할로젠화 탄화수소를 가하는 단계로 이루어지는 그래핀이 양이온인 암모늄 이온을 갖도록 친수성으로 개질하는 방법이 제공된다.

[0008] 또한, 본 발명에 의하여, 고분자 100 중량부, 상기 개질된 그래핀 분말 0.1 내지 10중량부를 포함하는 고성능 나노복합재료 조성물이 제공된다.

[0009] 상기 나노복합재료 조성물에서 조성 성분비는 고형물 기준이며 조성물 제조 시 사용되는 용매 및 분산액은 최종 나노복합재료에서 전부 증발 제거(건조)되는 것으로 간주한다.

[0010] 개질에 사용하는 그래핀은 산화흑연을 환원시켜 제조한 모든 그래핀을 포함한다. 산화흑연으로부터 제조한 대부분의 그래핀에는 산소를 포함하는 관능기들이 잔류하고 있고, 이를 활용하여 친수성으로 개질하면 그래핀 고유의 물성 저하를 최소화할 수 있다. 산화흑연을 환원시키는 데는 다양한 방법들이 활용될 수 있다. 예를 들면, 산화흑연을 순간적으로 고온으로 가열하여 산화흑연을 구성하는 층들을 팽윤 박리시켜 제조하는 열환원법, 산화흑연을 액체 매질에 분산시킨 후 하이드라진 등의 환원제를 사용하여 환원시키는 화학적 환원 방법 등이 있다. 열환원법에서는 산화 흑연을 순간적으로 300 이상의 고온으로 가열하면 산화에 의해 생성된 표면의 관능기들이 환원 분해되어 생성되는 이산화탄소와 같은 기체생성물들이 순간적으로 기화하면서 산화흑연의 각 층들이 박리되어 그래핀이 만들어진다. 박리에 사용된 산화흑연의 산화 정도에 따라 박리되는 정도가 달라지며, 추가의 초음파 처리로 박리 정도를 향상시킬 수도 있다. 산화흑연에 부착되었던 관능기들이 분해 이탈되면서 이산화탄소를 발생하고도 일부 산소를 포함하는 관능기로 존재한다. 이들 잔존 관능기는 에폭시기의 형태로 존재하는 것이 많은데, 이들을 활용하여 친수성 개질을 한다.

[0011] 상기 산화흑연은 흑연 분말을 질산, NaClO_3 , KClO_3 , KMnO_4 , 혹은 기타 산화제들을 단독 혹은 조합 사용하여 산화하여 제조하며, 전기화학적 방법으로 산화시켜 제조할 수도 있다. 산화흑연 분말 중 탄소/산소의 수의 비는 1~20/1 범위이나 산화정도에 따라 이보다 작거나 큰 값을 가질 수도 있다. 산화흑연 분말은 보통 층간 거리가 7 전후이므로 광각 X-선 회절 분석에서 $2\theta=13$ 주위에서 피크를 나타내나, 산화정도와 수분의 흡수 정도에 따라 그 값들은 달라질 수 있다.

[0012] 개질 반응은 그림 1에 나타난 바와 같이 제조한 그래핀을 산 혹은 염기 촉매 존재 하에서 아민화합물에 교반 가열하면서 수행한다. 이 과정에서 그림 1의 첫 단계 반응이 일어난다. 이때 아민화합물은 단독 혹은 적절한 용매에 분산하여 반응시킨다. 이 경우 아민화합물과 용매의 총 양은 그래핀의 50중량배 이상 사용하여 적절한 유동성을 갖고 경제성이 있으려면 1000중량배 미만으로 하는 것이 좋다. 적절하기는 200~300중량배 범위가 좋다. 1차 아민, 2차 아민 등을 사용할 수 있는데, 그래핀과의 입체 장애를 고려하면 1차 아민이 반응에 유리하다. 촉매 사용량은 아민화합물 양의 30% 미만인 것이 경제적이다. 반응온도는 높은 것이 반응 속도 면에서 유리

하나, 과다하게 높은 경우는 경제적이지 못하고 생성물의 안정성을 해칠 수 있으므로 30~200 범위가 적절하다. 아민과 반응시킨 그래펜은 할로젠화 탄화수소와 그림 1의 두 번째 단계 반응을 시켜, 암모니움 양이온을 갖는 친수성 그래펜을 제조한다. 할로젠화 탄화수소의 탄화수소기는 포화탄화수소, 불포화탄화수소, 방향족 환을 포함하는 탄화수소 등 다양한 것을 사용할 수 있다. 탄소의 수가 많은 경우 제조된 친수성 그래펜이 입체장애로 재응집되는 것을 최소화할 수 있으나, 친수성이 감소하는 문제가 있으므로 탄소수 25개 이하의 탄화수소가 좋다. 할로젠은 염소, 브롬, 요오드 모두가 가능하다.

[0013] 친수성 그래펜은 물, 친수성 용매, 친수성 고분자 등에 효과적으로 분산시켜 사용할 수 있으므로 다양한 응용에 활용할 수 있다. 예를들면 수용성 혹은 수분산성을 갖는 고분자 제품에 첨가하여 전기전도성, 열전도성, 기계적 물성이 향상된 나노복합재료를 제조할 수 있다.

[0014] 상기 고분자는 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리아미드 등 축합중합체, 폴리비닐알코올 등과 같은 부가중합체, 전분 등과 같은 천연고분자 등 모든 종류의 고분자를 포괄하며, 나노복합재료는 이들 고분자 이외에 안정제, 난연제 등 고분자의 성능 향상을 위한 첨가제를 포함할 수도 있다. 개질한 그래펜의 첨가량은 고분자 100 중량부를 기준으로 그래펜 분말 0.1 내지 10중량부를 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하여 친수성을 갖는 고성능 그래펜을 제조할 수 있으며, 이를 활용하여 그래펜이 효과적으로 분산되어 물성 향상 기여가 극대화된 그래펜/친수성 고분자 나노복합재료를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도1은 그래펜의 에탄올아민과의 반응, 이어진 *n*-브롬화부틸과의 반응을 도식적으로 나타낸 것

도2는 AAG의 XPS 스펙트럼

도3은 각각 그래펜이 물에 분산되어 있는 사진: (a) PG, (b) AGM, (c) AG, (d) AAG

도4는 각각 광학현미경으로 관찰한 나노복합재료 중 그래펜이 분산된 모양의 사진: (a) N10, (b) N20, (c) N30

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 하기의 실시 예에 의하여 본 발명을 예시하여 상세히 설명한다. 다만, 본 발명의 범위가 이러한 실시 예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.

[0018] 그래펜의 제조

[0019] 교반기, 온도계 등이 부착된 500 mL 반응조에 흑연분말 (팽창흑연, 평균입자크기 280 m) 10 g과 발연질산 200 mL를 투입하여 0 를 유지하면서 교반하여 섞고, 이어서 염소산칼륨 85 g을 2 시간에 걸쳐 천천히 투입한 뒤, 상온에서 24 시간 동안 교반하면서 흑연을 산화시켰다. 산화된 흑연은 여과하여 거르고, pH가 6 정도 될 때까지 증류수로 세척하였다. 여과된 산화 흑연은 100 진공에서 2 일간 건조하였다. 원소분석 결과 원자 조성은 $C_{10}O_{3.45}H_{1.58}$ 이었다.

[0020] 상기 방법으로 제조된 건조한 산화흑연을 석영관에 넣고 질소 가스를 흘린 후 1100의 전기로에 1 분간 투입하여, 흑연의 각 층이 얇은 박판 형태의 대부분 박리된 그래펜을 얻었다. 그래펜의 원자 조성은 $C_{10}O_{0.78}H_{0.38}$ 이었으며, 입자 평균 크기는 8.3 m 이었으며 BET 법으로 질소흡착 거동으로부터 측정한 표면적은 $428 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0021] 실시예 1: (친수성 그래펜의 제조)

[0022] 그림 1의 첫 번째 단계 반응을 위해, 그래펜 1 부를 150 부의 에탄올아민에 분산시키고 30 분간 초음파를 가한 후, 촉매인 염화암모늄 23 부를 가한 뒤, 질소 분위기에서 120 에서 2 일간 교반하면서 반응시켰다. 반응된 그래펜은 여과하고 물과 아세톤으로 세척한 후, 40 진공에서 2 일간 건조하였다. 원료 그래펜은 PG로, 에탄올아민과 반응시킨 그래펜은 AG로 명명하였다.

[0023] 이어서 그림 1의 두 번째 단계 반응을 위해, 1 부의 AG를 100 부의 *n*-브롬화부틸에 분산시키고 30 분간

초음파를 가한 후, 90 질소 분위기에서 2 일간 반응시켰다. 반응한 그래펜을 여과하고 물과 아세톤으로 세척한 후, 40 진공에서 2일간 건조하였다. 이렇게 반응시킨 그래펜을 AAG라고 명명하였다.

[0024] 비교예 1: (친수성 그래펜의 제조)

[0025] 촉매인 염화암모늄을 첨가하지 않고 상온에서 반응시킨 것을 제외하고는 실시예 1의 첫 번째 단계와 동일한 방법으로 그래펜과 에탄올아민을 반응시키고, 반응된 그래펜을 세척 건조하였다. 이렇게 얻어진 그래펜을 AGM으로 명명하였다.

[0026] 실시예 2 (나노복합재료의 제조)

[0027] AAG를 물에 5 mg/mL로 분산시키고 45 분간 초음파를 가한 후, 폴리비닐알코올 (PVA)를 10 중량%로 녹인 수용액과 섞은 후 추가로 하루 동안 교반하여 섞었다. 이 혼합액을 테프론 접시에 부은 후 상온에서 3 일간 방치하여 물을 증발시키고, 이어서 60 진공에 2 일간 방치하여 물을 완전히 제거하여 AAG/PVA 나노복합재료를 제조하였다. 100 부의 PVA 당 AAG의 함량이 0.4 부, 0.7 부, 1.0 부, 2.0 부, 3.0 부인 나노복합재료를 각각 N4, N7, N10, N20, N30으로 명명하였다.

[0028] 평가분석

[0029] 표 1에 그래펜들의 원소 분석 결과를 나타내었는데, PG는 탄소, 산소, 수소로 구성되어 있는데 반해 AG는 질소를 포함하며 PG보다 산소, 수소의 함량이 증가함을 볼 수 있다. 이는 그래펜과 에탄올아민이 반응하였기 때문으로 생각된다. 또한 AAG는 *n*-브롬화부틸과의 반응에 의해 AG에 비해 탄소와 수소의 함량이 증가했음을 볼 수 있다. 한편 PG 대비 AGM의 원소 구성의 변화는 AG만큼 뚜렷하지 못함을 볼 수 있는데, 이는 AGM에 물리적 흡착 혹은 화학반응으로 부착되어 있는 에탄올아민의 양이 많지 않음을 보여준다.

[0030] 그래펜들을 XPS로 분석한 결과를 그림 2와 표 2에 나타내었는데, 그림 2에서 AAG는 532.7 eV에서 O_{1s} 피크, 400.0 eV에서 N_{1s} 피크, 284.3 eV에서 C_{1s} 피크, 그리고 68.5 eV에서 Br_{3d} 피크를 가짐을 볼 수 있다. 이에 반해 AG의 XPS 스펙트럼에서는 Br_{3d}의 피크를 관찰할 수 없었으며, PG는 N_{1s} 피크와 Br_{3d} 피크 모두를 가지지 않았다. 이러한 결과들은 그림 1에 나타난 반응에서 예측된 결과와 일치한다. 또 표 2에서 에탄올아민과의 반응에 의해 O_{1s}/C_{1s}의 피크 비 값이 증가함을 볼 수 있다. 표 2에 탄소의 C_{1s} 피크를 284 eV 부근의 탄소끼리 결합한 탄소 (C-C 탄소)의 피크, 286 eV 부근의 산소와 단일 결합한 탄소 (C-O 탄소)의 피크, 288 eV 부근의 산소와 이중 결합한 탄소 (C=O 탄소)의 피크로 분리한 결과를 나타내었는데, PG에 비해 AG는 에탄올아민과의 반응에 의해 C-O 탄소가 C-N 탄소가 많아지면서 C-C 탄소가 감소함을 볼 수 있다. 또 AAG에서는 *n*-브롬화부틸과의 반응에 의해 C-C 탄소가 다시 증가함을 볼 수 있다. 그림 2에 나타난 바와 같이 N_{1s}의 비대칭적 모양의 피크는 중성 질소와 양이온성 질소의 기여로 나눌 수 있다. 양이온성 질소뿐만 아니라 중성 질소가 존재한다는 사실은, 표 2에서 Br_{3d}/N_{1s} 비 값이 1 보다 작다는 사실과 함께 모든 질소가 *n*-브롬화부틸과 반응하지는 못하였음을 보여준다.

[0031] 그래펜을 물 속에 0.1 mg/mL로 분산하고 45 분간 초음파를 가한 후, 상온에서 하루 동안 방치한 후 그래펜의 분산상태를 사진으로 찍어 그림 3에 나타내었다. 그림 5에서 PG 보다는 AGM, AGM 보다는 AG의 물에서의 분산이 나아짐을 볼 수는 있으나, 세 가지 시료 모두에서 거의 대부분의 그래펜은 가라앉아 있다. 이에 반해 AAG는 6 개월 이상 물 속에서 안정적으로 분산되어 있었다. 이러한 결과는 AAG는 표면에 양이온이 존재하므로 친수성과 정전기적 반발력으로, 또 큰 관능기가 부착되어 있으므로 입체장애로 인하여 엉키지 않고 물 속에서 안정적으로 분산되어 있음을 보여준다.

[0032] AAG/PVA 나노복합재료에서 AAG의 분산 상태를 보기 위하여, 30 m 두께의 필름으로 캐스팅한 후, 광학현미경으로 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었는데, 그래펜이 균일하게 분산되어 있음을 볼 수 있다.

[0033] 표 3에는 AAG/PVA 나노복합재료의 인장 물성을 측정하여 나타내었는데, 그래펜의 함량이 증가함에 따라 모듈러스와 항복응력이 크게 증가하여 N10에서는 1 부의 그래펜 첨가에 의해 PVA 보다 모듈러스가 2 배 이상 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 그래펜이 친수성인 PVA 중에 안정적으로 분산되어 효과적으로 보강효과를 발현

함을 보여준다.

표 1

그래핀의 원소 조성

시료	조성
PG	$C_{10}O_{0.78}H_{0.38}$
AGM	$C_{10}O_{0.83}H_{0.62}N_{0.03}$
AG	$C_{10}O_{0.96}H_{1.19}N_{0.13}$
AAG	$C_{10}O_{0.92}H_{1.32}N_{0.12}$

표 2

그래핀의 XPS 분석 결과

시료	O_{1s}/C_{1s} 피크 세기 비	Br_{3d}/N_{1s} 피크 세기 비	C_{1s} 분석							
			C-C 탄소			C-O 그리고 C-N 탄소			C=O 탄소	
			피크 (eV)	면적 (%)		피크 (eV)	면적 (%)		피크 (eV)	면적 (%)
PG	0.123	-	284.6	64.9		286.0	25.9		288.5	9.2
AG										
AAG	0.147	-	284.4	59.6		285.6	32.9		288.5	7.5
	0.144	0.467	284.4	62.3		285.7	30.6		288.5	7.1

표 3

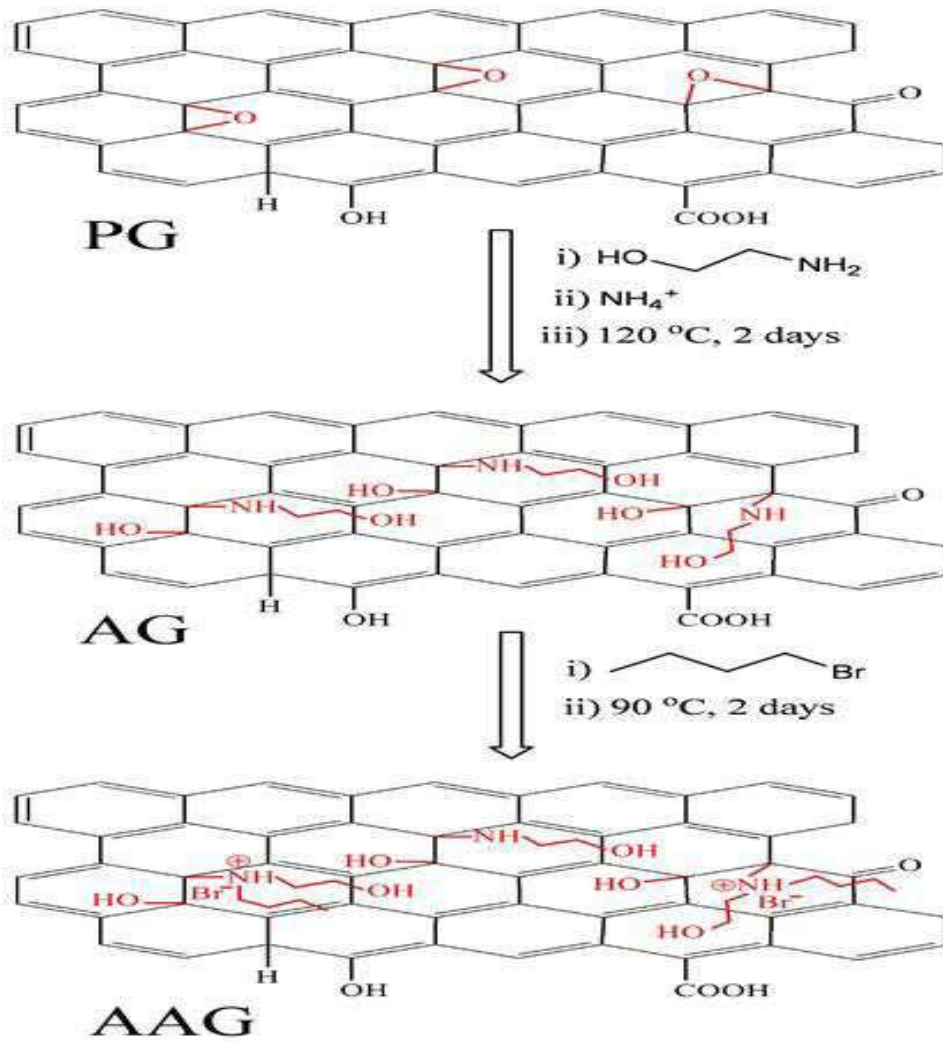
그래핀/PVA 나노복합재료의 인장 물성

샘플	모듈러스 (MPa)	항복응력 (MPa)	신도 (%)
----	---------------	---------------	-----------

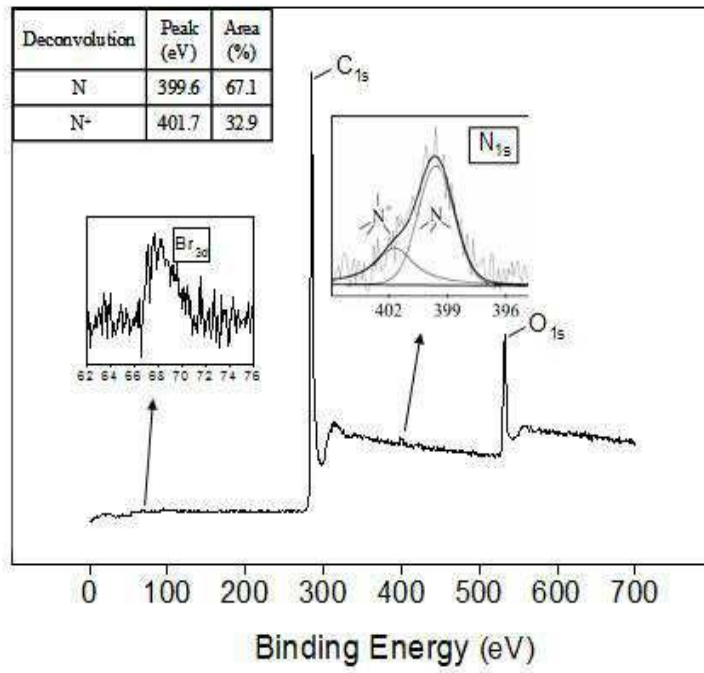
PVA	616 ± 38	30.1 ± 2.2	208 ± 26
N4	875 ± 25	35.6 ± 1.7	132 ± 17
N7	1296 ± 41	44.7 ± 2.5	142 ± 25
N10	1454 ± 32	52.7 ± 1.9	125 ± 19
N20	1864 ± 45	65.8 ± 2.8	40 ± 15
N30	1855 ± 51	51.7 ± 3.1	15 ± 6
N10A	1360 ± 49	49.1 ± 1.4	91 ± 16
N20A	1498 ± 43	61.8 ± 3.3	33 ± 9
N30A	1331 ± 57	48.6 ± 2.9	10 ± 4

도면

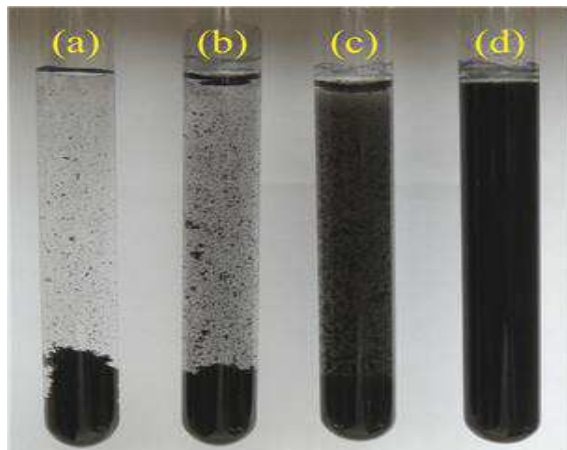
도면1



도면2



도면3



도면4

