

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 8일 (08.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/195311 A2

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/07 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/005519
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 25일 (25.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0076346 2015년 5월 29일 (29.05.2015) KR
- (71) 출원인: 전남대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 61186 광주시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 윤현석 (YOON, Hyeonseok); 61461 광주시 동구 증심천로 89 번길 16, 103 동 1401 호, Gwangju (KR).
심현우 (SHIM, Hyeon Woo); 61040 광주시 북구 설죽로 517-7, 2 층, Gwangju (KR). 안기진 (AHN, Ki Jin);

62024 광주시 서구 학생독립로 9 번길 8, 101 동 810 호, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아이엠 (IAM PATENT & LAW FIRM); 06135 서울시 강남구 봉은사로 224, 402 호 (역삼동, 혜전빌딩), Seoul (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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 역내 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,

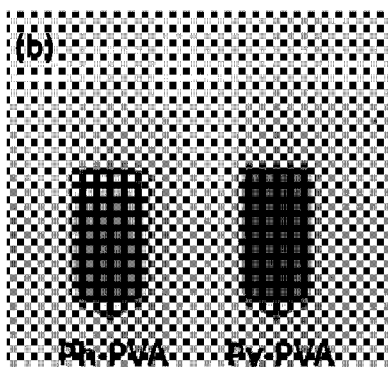
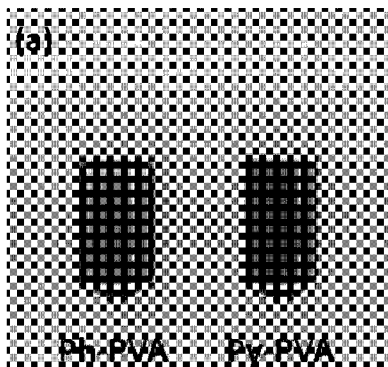
[다음 쪽 계속]

(54) Title: SYNTHETIC WATER-SOLUBLE POLYMER FOR DISPERSION STABILIZER OF GRAPHENE, HIGHLY STABLE COLLOIDAL GRAPHENE SOLUTION COMPRISING SAME POLYMER, AND GRAPHENE HYDROGEL AND GRAPHENE AEROGEL COMPRISING SAME GRAPHENE SOLUTION

(54) 발명의 명칭 : 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자, 그 고분자를 포함하는 고안정성 콜로이드 그래핀용액, 그 그래핀용액을 포함하는 그래핀하이드로겔 및 그래핀에어로겔

(57) Abstract: The present invention relates to graphene, and more specifically, to a synthetic water-soluble polymer for a dispersion stabilizer of graphene, a highly stable colloidal graphene solution comprising the same polymer, and graphene hydrogel and graphene aerogel comprising the same graphene solution.

(57) 요약서: 본 발명은 그래핀에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자, 그 고분자를 포함하는 고안정성 콜로이드 그래핀용액, 그 그래핀용액을 포함하는 그래핀하이드로겔 및 그래핀에어로겔에 관한 것이다.





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).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자, 그 고분자를 포함하는 고안정성 콜로이드 그래핀용액, 그 그래핀용액을 포함하는 그래핀하이드로겔 및 그래핀에어로겔

기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자, 그 고분자를 포함하는 고안정성 콜로이드 그래핀용액, 그 그래핀용액을 포함하는 그래핀하이드로겔 및 그래핀에어로겔에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 그래핀은 구리의 100배 이상의 우수한 전기전도도를 가지며, 구리 또는 알루미늄의 10배 이상의 우수한 열전도도 및 우수한 기계적 물성으로 인하여 전자제품에의 적용을 위하여 그래핀 박막의 제조와 관련하여 많은 연구가 진행되고 있다.
- [4] 그래핀은 물리적, 화학적, 기계적으로 매우 우수한 특성을 갖는 물질로써 코팅 등의 방식을 통해 전기화학적인 분야 이외에도 매우 폭 넓은 분야에서 소재의 성능을 향상시키고 기능성을 부여하는데 큰 역할을 하기 때문에 제조와 응용에 관련하여 많은 연구가 진행되고 있다.
- [5] 그래핀 박막은 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 제조될 수 있다. 물리적인 방법의 경우 그래파이트로부터 그래핀을 분리시키는 것이 매우 간단하고 결함을 발생시키지 않아 물성이 좋은 반면, 단일층 그래핀을 제조하기 힘들며 그래핀이 제조된 후 재응집 현상(restacking or aggregation)이 발생하여 콜로이드 형태 시 그 분산성 및/또는 안정성이 매우 낮은 문제점이 존재한다.
- [6] 물리적인 방법의 경우 물리적인 힘을 가하여 그래파이트로부터 그래핀을 박리시키는 원리를 이용한다. 단순한 물리적인 방법을 이용하는 경우에는 공정이 간단하고 결함을 발생시키지 않는 반면, 지속적인 단일층의 그래핀을 제조하기 어렵고, 박리된 그래핀의 재응집 현상이 발생하여 그래핀의 분산안정성이 낮다는 문제점이 있으며, 대부분의 용매가 유기용매이기 때문에 비용적인 측면에서 대량생산이 어렵다는 단점이 있다.
- [7] 화학적인 방법을 이용한 그래핀 제조방법은 산화와 환원반응을 통해 그래파이트로부터 그래핀 시트를 분리해 내는 원리를 이용한다. 산화, 환원반응을 통한 화학전인 방법을 이용하는 경우에는 산화반응을 통해 그래파이트로부터 그래핀 시트를 제조하는데 용이하지만, 완벽한 환원반응이 이루어지기 어렵기 때문에 박리된 그래핀의 분산안정성이 저하되어 재응집이 일어난다는 것과 화학반응으로 인한 그래핀 시트의 손상이 발생한다는 단점이 있다.

- [8] 현재 단일층의 그래핀을 제조하는 대표적인 방법은 메탄, 수소, 아르곤 등의 가스를 이용하여 구리등과 같은 촉매 의 역할을 하는 금속의 표면에서 탄소 원자를 성장시키는 화학적기상증착법이다. 그러나 이 방법은 메탄에서 탄소원자를 얻기 위하여 고온에서 진행되어야 함으로 그에 따른 그래핀 시트의 손상이 발생하며, 촉매로써 구리와 같은 금속을 사용하기 때문에 비용적인 측면에서 단점이 있다.
- [9] 이러한 문제점들로 인해 그래핀이 가지고 있는 물리적, 화학적, 기계적으로 매우 우수한 특성에도 불구하고 재현성, 비용 측면 등에서의 문제로인해 그래핀의 응용이 제한되고 있기 때문에, 그래핀의 손상과 제조의 비용적 측면의 부담이 최소화되고 대량생산이 가능한 그래핀 제조 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.
- [10] 종래에는 단일층 그래핀과 멀티레이어 그래핀을 모두 그래핀이라는 용어로 혼용해서 사용하고 있으나, 엄밀한 의미에서 단일층 그래핀이 진정한 그래핀이고, 멀티레이어 그래핀은 그래파이트에 해당한다. 비교적 간단한 접근법인 물리적인 방법을 통해 그래파이트로부터 탄소 원자 한 층으로 구성된 그래핀을 분리해 내기는 기술적으로 상당히 어려운 점이 많다. 이를 극복하기 위해 개발된 화학적인 방법 또한 그래핀 산화물 형태에서는 단일층 형태로 존재하지만 환원 과정에서 재응집이 일어난다. 현재 단일층 그래핀 생산이 용이한 합성법은 구리와 같은 촉매 상에서 탄소 원자를 성장시키는 화학증착법이다. 그러나 이 방법을 통해 안정성 있는 그래핀 용액을 제조하는 것은 사실상 불가능하다.
- [11] 그래핀 층 형성 방법 중 가장 널리 쓰이고 있는 방법은 이중학(Adv. Mater, 2010)이 제시한 여과 및 전달 방법(Filtration and transfer method)이다. 그러나 그래핀의 여과시 AAO라는 특수한 멤브레인을 요구하고, 공정단계가 많고, 원하는 기판에 전달을 해야 한다는 단점이 있다. 전달 공정 시 형성된 그래핀 층의 부서짐이 일어나기 쉽고, 전달 없이 파우더 상으로 얻는 경우에는 전극에 로딩하기 위해 바인더가 요구되는 단점이 있다.
- [12] 최근 Liyun chen(small, 2011)이 제안한 그래핀 옥사이드로부터의 전착은 전달 방법에 비해 공정이 간단하고 기판에 직접 그래핀 층을 형성한다는 장점이 있다. 그러나 옥사이드를 형성하기 위한 산화공정은 환원 후 그래핀 결점의 원인이 되는 단점이 있다.
- [13] 한편, 그래핀은 전도성고분자(Conducting Polymer: CP) 또는 무기 입자와 화합되는 경우에 에너지 저장 및 컨버전 어플리케이션을 위한 매력적인 전극 물질로 인식되고 있다. 그래핀/CP 복합물의 제조에서의 주된 도전은 그래핀 층의 형성 및 폴리머 매트릭스 내의 그래핀의 나노미터 수준 확산을 실현하는 능력에 있다. 이는 전기화학적 특성을 개선하는데 필수적이다. 그래핀 시트는 π - π 상호작용 때문에 쉽게 응집한다. 그리고 이 응집은 그래핀의 새로운 특성을 좋지 않게 한다.

- [14] 이러한 문제들을 극복하기 위해, 화학 처리에 의해 개조되거나 작용기화된 그래핀이 화학/전기화학 중합, 공유/비공유 결합 및 인시츄 중합-환원/디도핑-리도핑 과정에 의해 제조된 그래핀/CP 복합체를 위해 사용되고 있다.
- [15] 기존의 화학적 방법으로 그래파이트를 분산시켜 만든 그래핀 옥사이드(GO)는 불순물이 많고 그래핀의 물성에 좋지 않은 영향을 미치므로, 기존 방법과 달리 그래핀을 물리적방법으로 분산시킴으로써 그래핀의 물성 변화를 일으키지 않으면서도 안정성 있는 단일층 그래핀 용액 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 따라서, 본 발명의 목적은 그래파이트에서 분리된 그래핀이 극성용매에서 균일하게 분산된 상태를 유지할 수 있도록 수용성고분자를 백본으로 하여 합성된 새로운 구조의 그래핀분산안정제용 합성수용성고분자를 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명의 다른 목적은 합성수용성고분자를 그래핀 분산안정제로 포함함으로써 비열처리, 물리적인 방식만을 통해 유기 용매가 아닌 극성용매 예를 들어 수용액상에서 그래핀 시트를 제조한 후, 그래핀의 리스태킹을 방지할 수 있어 단일층 그래핀의 콜로이드 분산성 및 안정성이 탁월한 특성을 갖는 고안정성 콜로이드 그래핀용액을 제공하는 것이다.
- [19] 본 발명의 또 다른 목적은 산업전반에 걸쳐 다양하게 적용이 가능하면서도 고안정성 콜로이드 그래핀용액에 포함된 합성수용성고분자를 가교시킴으로써 형성할 수 있어 공정의 단순화 및 저가형 소재 사용으로 인한 비용감소 효과를 누릴 수 있어 환경친화적인 특성을 갖는 그래핀하이드로겔을 제공하는 것이다.
- [20] 본 발명의 또 다른 목적은 그래핀하이드로겔을 동결건조하여 제조된 그래핀에어로겔 및 그래핀 에어로겔을 활용한 흡착제 및 전도성 분리막을 제공하는 것이다.
- [21] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[22]

과제 해결 수단

- [23] 상술된 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 1개 이상의 소수성작용기가 부가된 구조, 친수성작용기 중 1개 이상이 소수성작용기로 치환된 구조 또는 1개 이상의 소수성작용기가 부가되고 친수성작용기 중 1개 이상이 소수성작용기로 치환된 구조를 갖는 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자를 제공한다.

- [24] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 수용성고분자는 폴리비닐알코올[Poly(vinyl alcohol)], 덱스트란(Dextran), 전분(Starch), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone), 폴리아크릴릭엑시드(Polyacrylic acid), 폴리스타이렌설포닉엑시드[Poly(styrenesulfonic acid)], 폴리실릭익엑시드[Poly(silicic acid)], 폴리포스포릭엑시드[Poly(phosphoric acid)], 폴리에틸렌설포닉엑시드[Poly(ethylene sulfonic acid)], 폴리말레익엑시드[Poly(maleic acid)], 폴리아마인스(Polyamines), 폴리아크릴아마이드(Poly acrylamide), 폴리비닐피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone), 및 폴리에틸렌글리콜(Poly Ethylene Glycol)로 구성된 그룹에서 선택된 1개 이상이다.
- [25] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 소수성 작용기는 알콕시기, 플루오레닐기, 카바줄기, 니트릴기, 티오펜기, 벤조티오펜기, 니트로기, 아릴기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 플루오레닐기, 비페닐기, 트라이페틸기, 터페닐기, 스틸벤기, 나프틸기, 비나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플로오레닐기, 아세나프타세닐기, 트리헤닐렌기, 플로오란텐기, 페닐기, 파이레닐기로 구성된 그룹에서 선택된 1개 이상이다.
- [26] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 소수성 작용기는 아로마틱 링을 포함하는 구조이다.
- [27] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자에 의해 그래핀이 극성용매에 균일하게 분산된 것을 특징으로 하는 고안정성 콜로이드 그래핀 용액을 제공한다.
- [28] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자는 0.1중량% 내지 80중량%로 포함된다.
- [29] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 극성용매는 물이다.
- [30] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자를 준비하는 단계; 및 상기 준비된 합성수용성고분자와 흑연입자를 극성용매에 첨가한 후 물리적 처리를 수행하는 단계;를 포함하는 고안정성 콜로이드 그래핀용액 제조방법을 제공한다.
- [31] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 물리적 처리는 초음파, 볼밀링, 호모지나이저 중 어느 하나로 10초 내지 120분 동안 이루어진다.
- [32] 본 발명은 상술된 고안정성 콜로이드 그래핀 용액에 포함된 합성수용성고분자를 가교반응시켜 형성된 그래핀 하이드로겔을 제공한다.
- [33] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 가교반응은 상기 고안정성 콜로이드 그래핀 용액 90 내지 99.9중량% 및 가교제 0.1 내지 10중량%를 포함하여 이루어진다.
- [34]
- [35] 또한, 상술된 어느 한 항의 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자를 준비하는 단계; 상기 준비된 합성수용성고분자와 흑연입자를 극성용매에 첨가한 후

물리적 처리를 수행하여 고안정성 콜로이드 그래핀용액을 준비하는 단계; 및 상기 준비된 그래핀용액에 가교제를 첨가하여 상기 합성수용성고분자를 가교반응시켜 가교반응물을 형성하는 단계;를 포함하는 그래핀 하이드로겔 제조방법을 제공한다.

- [36] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 가교반응물을 형성한 후 가교반응시 사용된 촉매를 포함한 잔여물질을 제거하는 단계를 더 포함한다.
- [37] 또한, 본 발명은 상술된 그래핀 하이드로겔에 포함된 수분을 제거하여 형성된 그래핀 에어로겔을 제공한다.
- [38] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 수분은 상기 그래핀 하이드로겔을 동결건조하여 제거된다.
- [39] 또한, 본 발명은 상술된 그래핀 에어로겔에 전해질을 흡수시켜 형성된 전극용 분리막을 제공한다.
- [40] 또한, 본 발명은 상술된 그래핀 에어로겔을 포함하는 흡착제를 제공한다.
- [41]

발명의 효과

- [42] 먼저, 본 발명의 그래핀분산안정제용 합성수용성고분자에 의하면 그래파이트에서 분리된 그래핀이 극성용매에서 균일하게 분산된 상태를 유지할 수 있다.
- [43] 또한, 본 발명의 고안정성 콜로이드 그래핀용액은 그래핀분산안정제로 작용할 수 있는 합성수용성고분자를 포함함으로써 비열처리, 물리적인 방식만을 통해 유기 용매가 아닌 극성용매 예를 들어 수용액상에서 그래핀 시트를 제조한 후, 그래핀의 리스태킹을 방지할 수 있어 단일층 그래핀의 콜로이드 분산성 및 안정성이 탁월한 특성을 갖는다.
- [44] 또한, 본 발명의 그래핀하이드로겔은 산업전반에 걸쳐 다양하게 적용이 가능하면서도 고안정성 콜로이드 그래핀용액에 포함된 합성수용성고분자를 가교시킴으로써 형성할 수 있어 공정의 단순화 및 저가형 소재 사용으로 인한 비용감소 효과를 누릴 수 있어 환경친화적인 특성을 갖는다.
- [45] 또한, 본 발명은 그래핀하이드로겔을 동결건조하여 제조된 그래핀에어로겔을 다양하게 산업전반에 적용할 수 있는데, 특히 그래핀 에어로겔을 활용한 흡착제 및 전도성 분리막을 제공할 수 있다.
- [46]

도면의 간단한 설명

- [47] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 합성수용성고분자인 PH-PVA의 합성 개략도이고, 도 1b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 합성수용성고분자인 PH-DT의 합성 개략도이며, 도 1c는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 합성수용성고분자인 Py-PVA의 합성 개략도이고, 도 1d는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 합성수용성고분자인 Py-DT의 합성 개략도이며, 도 1e는 PVA 및

- DT에 소수성기인 PH- 및 Py- 작용기를 부착하기 전과 후의 UV 가시광성 흡수 스펙트럼이고, 도 1f는 EPP 및 아미노피렌의 UV 가시광성 흡수 스펙트럼이다.
- [48] 도 2는 본 발명의 또 다른 실시예에서 합성수용성고분자 농도에 따라 제조된 고안정성 콜로이드 그래핀용액의 상태를 나타낸 사진이다.
- [49] 도 3a 내지 도 3e는 본 발명의 또 다른 실시예에서 5중량%의 합성수용성고분자가 포함된 상태의 고안정성 콜로이드 그래핀용액의 AFM 결과이미지이다.
- [50] 도 4a 내지 도 4e는 본 발명의 또 다른 실시예에서 10중량%의 합성수용성고분자가 포함된 상태의 고안정성 콜로이드 그래핀용액의 AFM 결과이미지이다.
- [51] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에서 5중량% PH-PVA로 얻어진 그래핀 편 의 라만스펙트럼 결과이미지이다.
- [52] 도 6a는 본 발명의 고안정성 콜로이드 그래핀용액으로부터 그래핀 하이드로겔 및 그래핀 에어로겔을 제조하는 과정을 나타낸 사진이고, 도 6b 내지 도 6d는 본 발명의 또 다른 실시예에서 얻어진 그래핀 하이드로겔의 기계적 특성에 대한 실험결과 사진들이다.
- [53] 도 7a는 서로 다른 농도에서의 메틸렌블루의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼들이고, 도 7b는 도 7a의 스펙트럼으로부터 유래된 calibration curve이며, 도 7c는 본 발명의 또 다른 실시예에서 메틸렌블루용액에 본 발명의 그래핀 에어로겔 처리 전후의 색깔변화 및 UV가시광선흡수스펙트럼을 나타낸 사진이다.
- [54] 도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에서 본 발명의 전극용 분리막이 포함된 고체상태 슈퍼캐패시터의 0.5 전류 밀도 g^{-1} 에서 기록된 전형적인 정전류 충방전 및 장기 사이클링 성능을 기록한 그래프이다.

[55]

발명의 실시를 위한 형태

- [56] 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. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [57] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [58] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는

동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

- [59] 본 발명은 그 기술적 특징이 그래파이트에서 분리된 그래핀이 극성용매에서 균일하게 분산된 상태를 유지할 수 있도록 수용성고분자를 백분으로하여 합성된 새로운 구조의 그래핀분산안정제용 합성수용성고분자, 그 합성수용성고분자를 포함함으로써 그래핀의 리스태킹을 방지할 수 있어 그래핀의 콜로이드 분산성 및 안정성이 탁월한 특성을 갖는 고안정성 콜로이드 그래핀용액, 상기 그래핀용액으로 형성된 하이드로겔 및 이를 포함하는 다양한 응용제품에 있으므로 이점을 고려하여 본 발명을 설명한다.
- [60] 즉, 종래 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법 특히 삽입물(intercalants)을 이용한 흑연의 박리(exfoliation)는 항상 분리된 그래핀 조각들에 잔류 삽입물이 남는다. 고분자 삽입물의 제거는 매우 작은 분자들의 제거보다는 더 어렵고 합성된 그래핀의 유용성을 저해할 가능성이 높은 문제가 있었다. 하지만 본 발명은 이러한 문제점을 해결하여 합성수용성고분자에 의해 안정화된 그래핀 편의 수성분산액을 얻을 수 있으며, 이러한 수성분산액은 그래핀의 리스태킹을 방지하기 위해 삽입물로 사용된 합성수용성고분자를 제거하지 않고 직접 응용할 수 있는 것에 그 기술적 특징이 있다. 즉, 수성분산액에 포함된 합성수용성고분자를 가교시켜 하이드로겔을 형성하고, 하이드로겔로부터 에어로겔을 만들어서 이를 응용할 수 있기 때문이다.
- [61] 먼저, 본 발명의 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자는 1개 이상의 소수성작용기가 부가된 구조, 친수성작용기 중 1개 이상이 소수성작용기로 치환된 구조 또는 1개 이상의 소수성작용기가 부가되고 친수성작용기 중 1개 이상이 소수성작용기로 치환된 구조를 갖는다.
- [62] 이와 같이, 수용성고분자에 1개 이상의 소수성작용기가 도입된 합성수용성고분자는 극성용매 특히 수용액상에서 쉽게 용해될 뿐만 아니라 도입된 소수성작용기를 통해 그래핀과 용이하게 결합할 수 있는 장점을 갖게 된다. 따라서, 본 발명의 합성수용성고분자가 용해된 극성용매 예를 들어 수용액 상태에서 물리적처리에 의해 흑연으로부터 그래핀 시트가 형성되면, 그래핀시트 사이에 합성수용성고분자가 끼어 들어가 그래핀 시트의 π - π 상호작용을 차단하여 그래핀 시트의 리스태킹을 방지할 수 있으므로 그래핀이 균일하게 분산된 고안정성 콜로이드 그래핀 용액을 얻을 수 있다.
- [63]
- [64] 여기서, 수용성고분자는 공지된 수용성고분자가 모두 사용될 수 있으나, 폴리비닐알코올[Poly(vinyl alcohol)], 덱스트란(Dextran), 전분(Starch), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone), 폴리아크릴릭엑시드(Polyacrylic acid), 폴리 스타이렌설포닉엑시드[Poly(styrenesulfonic acid)], 폴리실릭익엑시드[Poly(silicic acid)], 폴리포스포릭엑시드[Poly(phosphoric acid)], 폴리에틸렌설포닉엑시드[Poly(ethylene sulfonic acid)],

폴리말레익엑시드[Poly(maleic acid)], 폴리아마인스(Polyamines), 폴리아크릴아마이드(Poly acrylamide), 폴리비닐피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone), 및 폴리에틸렌글리콜(Poly Ethylene Glycol)로 구성된 그룹에서 선택된 1개 이상일 수 있다.

[65] 또한, 수용성고분자에 도입되는 소수성 작용기는 알콕시기, 플루오레닐기, 카바줄기, 니트릴기, 티오펜기, 벤조티오펜기, 니트로기, 아릴기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 플루오레닐기, 비페닐기, 트라이페틸기, 터페닐기, 스틸벤기, 나프틸기, 비나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플로오레닐기, 아세나프타세닐기, 트리헤닐렌기, 플로오란텐기, 페닐기, 파이레닐기로 구성된 그룹에서 선택된 1개 이상일 수 있다.

[66] 특히, 그래핀의 특성을 고려하면 소수성 작용기가 아로마틱 링을 포함하는 구조인 것이 바람직할 수 있을 것이다.

[67]

[68] 다음으로, 본 발명의 고안정성 콜로이드 그래핀용액은 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자에 의해 그래핀이 극성용매에 균일하게 분산된 것으로서, 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자는 0.1중량% 내지 80중량%, 그래핀 0.005 내지 40중량%, 및 나머지 중량의 용매를 포함할 때 가장 안정적으로 고안정성 콜로이드형태를 유지할 수 있음을 실험적으로 확인하였다.

[69] 한편, 본 발명의 고안정성 콜로이드형태의 그래핀 용액은 가용성 전도성 고분자 용액과 그래파이트를 물 또는 유기용매에 첨가한 후 1분 내지 60분 동안 물리적 처리를 수행하게 되면 용이하게 제조할 수 있다. 여기서 물리적 처리는 초음파 처리 또는 볼밀링(ball milling)을 포함할 수 있으며, 그래파이트로부터 단일층 그래핀을 분리할 수 있다.

[70]

[71] 다음으로, 본 발명의 고안정성 콜로이드 그래핀용액 제조방법은 상술된 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자를 준비하는 단계 및 준비된 합성수용성고분자와 흑연입자를 극성용매에 첨가한 후 물리적 처리를 수행하는 단계를 포함한다.

[72] 여기서 흑연입자는 그래핀의 원료물질로서 실질적으로 그래핀이 다층적으로 응집되어 있어 두께가 어느 정도 두꺼운 것을 의미하는데, 순수한 흑연 또는 팽창(exfoliated)된 흑연을 포함한다.

[73] 물리적 처리는 초음파 처리 또는 볼밀링(ball milling) 또는 호모지나이저(homogenizer)를 포함할 수 있으며, 그래파이트와 팽창된 그래파이트로부터 그래핀을 분리할 수 있다. 특히, 물리적 처리는 10초 내지 120분, 바람직하게는 1분 내지 60분, 더욱 바람직하게는 10분 내지 30분 동안 수행될 수 있는데, 이러한 물리적 처리를 통해 간단하면서도 물성에 결함이 없는 그래핀으로 분리될 수 있다.

- [74] 일례로, 합성수용성고분자와 흑연을 물에 첨가한 후 10초 내지 120분 동안 물리적 처리를 수행하게 되면 고안정성 콜로이드 그래핀용액을 용이하게 제조할 수 있게 된다.
- [75] 이러한 본 발명의 고안정성 콜로이드 그래핀용액 제조방법에 의하면 손상이 최소화된 많은 양의 단일층 그래핀을 용이하게 제조할 수 있다.
- [76]
- [77] 다음으로, 본 발명의 그래핀 하이드로겔은 고안정성 콜로이드 그래핀 용액에 포함된 합성수용성고분자를 가교반응시켜 형성되는데, 가교반응은 상기 고안정성 콜로이드 그래핀 용액 90 내지 99.9중량% 및 가교제 0.1 내지 10중량%를 포함하여 이루어질 수 있다. 본 발명에서 사용되는 가교제는 수용성고분자를 가교시킬 수 있는 공지된 모든 가교제가 사용될 수 있는데, 후술하는 실시예에서는 황산축매하에서 Glutaraldehyde가 사용되었다.
- [78]
- [79] 다음으로, 본 발명의 그래핀 에어로겔은 그래핀 하이드로겔에 포함된 수분을 제거하여 형성되는데, 수분은 공지된 모든 방법으로 제거될 수 있으나, 특히 그래핀 하이드로겔을 동결건조하여 제거될 수 있다. 이와 같이 형성된 그래핀에어로겔은 흡착제나 전도성분리막 등 다양한 제품에 응용가능하다.
- [80]
- [81] 실시예 1.
- [82] 그래핀분산안정제용 합성수용성고분자 준비
- [83] 1. Phenoxy-PVA제조
- [84] 도 1a에 도시된 바와 같이 수용성고분자인 PVA에 소수성기를 도입하기 위해 EPP(1,2-epoxy??phonoxypropane)를 다음과 같이 반응시켜 Phenoxy-PVA를 제조하였다.
- [85] 6.0 g의 PVA는 먼저 40 °C에서 200 ml의 1 M NaOH 용액에 용해하고 4.1 g의 EPP를 상기 용액에 첨가하였다. 반응은 24 시간 동안 계속했다. 반응 종료 후, 생성된 생성물을 과량의 메탄올을 첨가하여 침전시키고, 여과하여 Phenoxy-PVA (PH-PVA)얻었다.
- [86]
- [87] 2.Phenoxy-Dextran 의 제조
- [88] 도 1b에 도시된 바와 같이 수용성고분자인 텍스트란(Dextran)에 소수성기를 도입하기 위해 EPP를 다음과 같이 반응시켜 Phenoxy-Dextran(PH-DT)을 제조하였다. PH-DT의 합성 절차는 PH-PVA 유사하다.
- [89] 6.0 g의 DT는 24 시간 동안 40°C로 1 M NaOH 용액 200 ml에서 11.1×10^{-1} g의 EPP와 반응시켰다. 이어서, 반응용액에 과량의 메탄올을 첨가하여 PH-DT를 침전시켰다.
- [90]
- [91] 3. Pyrene-PVA의 제조

- [92] 도 1c에 도시된 바와 같이 수용성고분자인 PVA에 소수성기를 도입하기 위해 다음과 같이 반응시켜 Pyrene-PVA(Py-PVA)를 제조하였다.
- [93] 먼저, 6.0 g의 PVA를 100ml의 NMP에 용해하고 24 시간 동안 60 °C에서 8.3×10^{-1} g DMAP의 존재 하에서 6.9×10^{-1} g 숙신산 무수물과 에스테르화 반응을 통해 카복실레이트화 시켰다. 이소프로필 알코올 용액을 사용하여 생성물인 카복실레이트된 PVA를 상기 용액 내에서 침전시켰다. 생성물은 후속 반복 여과 과정을 통해 정제하고, 25°C로 진공에서 건조시켰다. 피레닐 기의 부착을 위해, 얻어진 카르복실레이트 된 PVA 6.5g과 12.5×10^{-1} g의 아미노 피렌, 1.6 g의 DMTMM 및 0.2 ml의 DIPEA를 24 시간 동안 25 °C로 증류수에서 반응시켰다. 최종생성물인 Py-PVA는 과량의 이소프로필 알코올을 사용하여 얻었다.
- [94]
- [95] 4. Pyrene-Dextran의 제조
- [96] 도 1d에 도시된 바와 같이 수용성고분자인 Dextran에 소수성기를 도입하기 위해 다음과 같이 반응시켜 Pyrene-Dextran(Py-DT)을 제조하였다.
- [97] DT 6.0 g과 18.5×10^{-2} g 숙신산 무수물 및 22.6×10^{-2} g DMAP를 60°C로 24 시간 동안 100 mL의 NMP에서 반응시켰다. 그 후 얻어진 카르복실레이트된 DT를 침전시키고 여과를 통해 수거하여 진공에서 건조시킨 후, 과량의 이소프로필 알콜로 세척하였다. 피렌을 카복실레이트된 DT(0.4 g)에 100 ml의 증류수에서 DMTMM (0.5 g) 및 DIPEA (3.2×10^{-1} g)을 채택한 상태로 같은 커플링 화학을 사용하여 공유결합하도록 부착시켰다. 이소프로필알콜이 최종제품 DT-Py를 얻기 위해 사용되었다.
- [98]
- [99] 실험예 1
- [100] 실시예1에서 얻어진 합성수용성고분자 PH-PVA, PH-DT, Py-PVA, Py-DT에 대해 소수성기가 도입되었는지 여부를 확인하기 위해 UVvisible spectroscopy를 실험하고 그 결과를 도 1e에 나타내었다.
- [101]
- [102] 도 1e에 도시된 바와 같이, 수용성고분자에 페닐 및 피레닐 작용기가 도입되었음을 확인할 수 있다. 특히, 도 1f에 도시된 EPP 및 아미노피렌의 자외선-가시 광선스펙트럼과 비교하면 이를 명확하게 알 수 있다. PH-PVA 및 PH-DT의 스펙트럼에서 페닐기의 흡수 피크는 200 ~ 300 nm의 적색 시프팅이 나타났다. 아미노 피렌의 흡수 피크는 대략 300-400nm에서 발생했다. 아미노피렌의 용해도가 매우 낮으므로, 물에서 고강도 흡수 스펙트럼을 얻을 수 없다. 그러나, 수용성 중합체인 PVA 및 DT에 피렌의 부착이 물에 용해되게 만들 것이다. 그 결과, Py-PVA 및 Py-DT의 스펙트럼에서 300 ~ 600 nm에서 강한 흡수 밴드가 관찰되는 것을 알 수 있다.
- [103]
- [104] 실시예 2

- [105] 고안정성 콜로이드 그래핀 용액 준비
- [106] 실시예 1에서 얻어진 PH-PVA, Py-PVA, Py-DT를 각각 증류수 5 mL에 5중량% 및 10중량% 농도로 첨가한 후 용해시켰다. 완전 용해가 된 이후에 0.0009g의 exfoliated graphite(시그마 - 알드리치)를 넣고 ultrasonic을 이용하여 60 %의 진폭에서 30분 동안 분산시켰다. 그 후 최종 검은 용액은 불안정한 그래핀 또는 잔류 흑연을 포함하여 별도의 불순물을 분리하기 위하여 10 분 동안 1,000 rpm으로 원심 분리되었다.
- [107]
- [108] 실험예 2
- [109] 실시예 2에서 얻어진 PH-PVA 및 Py-PVA를 포함하는 4개의 고안정성 콜로이드 그래핀 용액을 관찰하고 그 결과사진을 도 2에 나타내었다. 도 2에서, (a)는 합성수용성분자가 5중량% 첨가된 것이고, (b)는 합성수용성고분자가 10중량% 첨가된 것이다.
- [110] 도 2로부터, 수용액에서 합성수용성고분자와 흑연의 초음파처리만으로 원심분리후에도 균일하게 불투명한 검은 분산액이 제조되었음을 알 수 있다.
- [111]
- [112] 실험예 3
- [113] 원자력 현미경(AFM)을 사용하여 실시예2에서 얻어진 6개의 고안정성 콜로이드 그래핀 용액에서 수용액에 분산된 그래핀 편 특성 관찰하고 그 결과이미지를 5중량%는 도 3a 내지 도 3e에, 10중량%는 도 4a 내지 도 4e에 나타내었다. 이 때, 도 3a 및 도 4a는 PVA, 3b 및 4b는 PH-PVA, 3c 및 4c는 Py-PVA, 3d 및 4d는DT, 3e 및 4e는 Py-DT의 결과이미지이다.
- [114] 예상과 같이, 더 불투명한 검은 용액은 서로 다른 크기와 두께의 많은 그래핀 조각이 포함되어 있다. 그래핀 시트의 적층 수와 크기는 합성수용성고분자의 화학 구조 및 농도에 의존하는 것으로 판단된다. 또한, 같은 농도의 자연 그대로의 PVA는 자연 그대로의 DT보다 큰 크기의 더 나은 분산 그래핀 조각을 얻을 수 있음을 관찰할 수 있었다. 특히, 합성수용성고분자의 농도가 증가한 10 중량%에서, 그래핀 편이 모두 얇고 커져 보이는 것을 관찰할 수 있다.
- [115]
- [116] 실험예 4
- [117] 그래핀 편 품질에 대한 정보를 더 관찰하기 위해 실시예 2에서 준비된 5중량% PH-PVA에 포함된 그래핀 층의 적층수를 라만 스펙트럼으로 관찰하고, 그 결과는 도 5에 도시하였다.
- [118] 대표적인 스펙트럼은 도 5의 (a)에 도시되어 있다. 작은 D 피크는 이중층의 스펙트럼에서 관찰된다. 그러나, D 피크는 적층수가 증가함에 따라 점점 감소되고, 6 내지 10 층 편 스펙트럼에서 완전히 사라진다. 이것은 비-SP² 공유 작용 및 결합을 측정하는 D 피크에 그래핀 가장자리가 기여할 가능성 때문이다.
- [119] 도 5의 (b)에 도시된 바와 같이, 2D 피크는 그래핀 층의 적층수에 따라

변화한다. 2D 피크의 모양에서 변화는 박편에서 그래핀 층수가 AB 배열로 적층되어 있음을 확인해 준다. 따라서, 본 발명의 실험 조건에서, 사용된 합성수용성고분자가 효율적으로 흑연을 심각하게 SP^2 탄소 결합 네트워크를 저하시키지 않고 그래핀 조각으로 절단 할 수 있고, 산화그래핀을 환원시키는 방법과는 대조적으로, 수용액에서 그들을 안정화할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[120]

[121] 실시예 3

[122] 그래핀 하이드로겔 준비

[123] 실시예 1에서 얻어진 Py-PVA 0.56 g을 증류수 5 mL에 첨가한 후 용해시켰다. 완전 용해가 된 이후에 0.0009g의 exfoliated graphite를 넣고 ultrasonic을 이용하여 30분 동안 분산 시켜 고안정성 콜로이드 그래핀 용액을 얻었다. 그 후 상기 고안정성 콜로이드 그래핀 용액 5mL에 가교제로서 Glutaraldehyde 1 wt%(0.011 mL)를 첨가하고 직후에 촉매로서 0.08 M H_2SO_4 (2.4 mL)를 첨가하여 잘 교반시켰다. 교반 후 즉시 주형에 부어 넣고 상온에서(80°C 이내의 온도 범위) 12시간 동안 가교 반응을 지속시켰다. pH가 일정하게 될 때까지 겔화 후, 하이드로 겔을 과량의 증류수로 세정 하여 황산 같은 잔여물질 등을 제거한 후 도 6a에 도시된 사진과 같은 하이드로겔을 얻었다.

[124]

[125] 실험예 5

[126] 실시예 3에서 얻어진 그래핀 하이드로겔의 물리적 특성을 기계적 강도, 물을 매개로 한 수축-팽창정도 및 SEM으로 각각 조사하고 그 결과를 도 6b 내지 도 6d에 나타내었다.

[127]

[128] 그래핀 하이드로겔은 용액에 분산된 합성수용성고분자인 Py-PVA의 가교 결합에 의한 중합체 사슬 네트워크 내부에 그래핀 편이 삽입된 형태로써 주형에서 분리되더라도 주형에 의해 몰드된 상태를 유지할 수 있는 기계적 특성을 가지고 있었다.

[129] 도 6b의 사진은 그래핀 하이드로겔이 양호한 기계적 강도를 갖는 것을 보여주는데, 특히, 높이의 50% 보다 더 압축한 후에도 어떤 구조적 피로 없이 압축하기 전 원형으로 회복되는 것을 알 수 있다.

[130] 도 6c의 사진은 물을 매개로 할 때 그래핀 하이드로겔의 팽창된 상태 및 수축된 상태를 보여주는데, 그래핀 하이드로겔은 물의 흡수에 의해 상당히 큰 부피변화가 가능함을 알 수 있다.

[131] 또한, 도 6d에 도시된 SEM 이미지는 하이드로 겔에 형성된 가시적 구멍을 보여준다. 하이드로겔의 가교 밀도(NC^{-1})는 0.08이었다.

[132]

[133]

- [134] 실시예 4
- [135] 그래핀 에어로겔 준비
- [136] 실시예 3에서 얻어진 하이드로겔을 FTS Dura-Stop/Dura-Top freeze dryer (Kinetics, FTS)로 24 시간 동안 -45 °C로 진공에서 처리하는 동결 건조를 통해 하이드로겔의 수분을 완전히 제거한 후 에어로겔을 얻었다.
- [137]
- [138] 실험예 6
- [139] 실시예 4에서 얻어진 그래핀 에어로겔이 가진 다공성, 높은 표면적 및 화학적 분자간 상호작용으로 인해 염료 오염물질제거제로서 작용할 수 있는지 알아보기 위해, 그래핀 에어로겔 0.45 g을 10 ml의 1 mM의 메틸렌 블루 용액에 첨가 하였다. 그 후 그래핀 에어로겔이 첨가된 메틸렌블루용액을 실온에서 2 시간 동안 자력을 이용하여 교반 하였다. 메틸렌 블루의 농도는 용액 '665 nm의 피크 강도로부터 산출 하고 그 결과를 도 7c에 나타내었다.
- [140] 도 7a는 서로 다른 농도에서의 메틸렌블루의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼들이고, 도 7b는 도 7a의 스펙트럼으로부터 유래된 calibration curve이다.
- [141] 도 7c에 도시된 바와 같이 메틸렌블루 용액의 청색(665 nm에서 메틸렌 블루의 흡착)은 그래핀 에어로겔을 처리한 후 사라졌다. 헤테로 방향족 화합물인 메틸렌 블루는 높은 화학적 친화력에 의해 자발적으로 그래핀 에어로겔에 포함된 그래핀 조각에 흡착되는 것으로 예측된다. 따라서, 본 발명의 그래핀 에어로겔은 수용액 상에 존재하는 염료에 대해 거의 100%의 유효 제거효율을 보여주는 것을 알 수 있다.
- [142]
- [143] 실시예 5
- [144] 전극용 분리막 준비
- [145] 실시예 4에서 준비된 에어로겔을 1시간 동안 1 M H₂SO₄ electrolyte에 침지하여 전극용 분리막을 준비하였다. 즉, 본 발명의 그래핀 에어로겔은 기계적으로 강한 특성을 가지므로 산성 전해질 (H₂SO₄)을 겔에 함유시켜 전극용 분리막을 제조할 수 있다.
- [146]
- [147] 실험예 7
- [148] 2 개의 탄소 나노 섬유 (CNF) 전극은 동일한 크기 (8mm×15mm)로 제조 하였다. 실시예 5에서 얻어진 전극용 분리막을 CNF 전극재료 사이에 조립하여 고체 슈퍼커패시터를 다음과 같이 제조하였다. 두 개의 스테인레스 스틸 호일(두께 0.001 in)은 집전체로서 이용되었고, 최종적으로 슈퍼커패시터는 폴리프로필렌 필름으로 감싸졌다. PVA-only/ H₂SO₄ 겔 전해질이 대조군으로 사용되었다. 이들을 대상으로 정전류 충방전 실험을 수행하고 그 결과를 도 8에 도시하였다. 정전류 충전/방전 곡선은 0.5 g⁻¹의 전류 밀도를 얻었다.
- [149] 도 8에 도시된 바와 같이, 대조군인 PVA-only/겔 전해질(84.2±5.2 Fg⁻¹)과

비교하여 본 발명의 전극용분리막의 사용($107.5 \pm 3.1 \text{ Fg}^{-1}$)은 보다 높은 용량 및 10,000 사이클 이상의 우수한 장기 사이클 안정성을 허용하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 발명의 전극용 분리막에 포함된 그래핀이 겔의 이온 전도도를 향상시키기 때문인 것으로 예측된다.

[150]

[151] 이러한 실험결과들은 본 발명에서 제조된 합성수용성고분자를 이용하여 고안정성 콜로이드 그래핀용액을 쉽게 제조할 수 있으며, 그래핀용액에 가교제를 첨가하여 제조된 하이드로 겔 및 이를 동결 건조하여 제조된 에어로겔의 다양한 활용성을 보여준다. 특히 하이드로겔 및 에어로겔의 주요 특성은 삽입되는 그래핀의 함량, 중합체 매트릭스의 다양성 및 겔의 가교 밀도에 의해 제어 될 수 있음을 보여준다.

[152]

[153] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속한다.

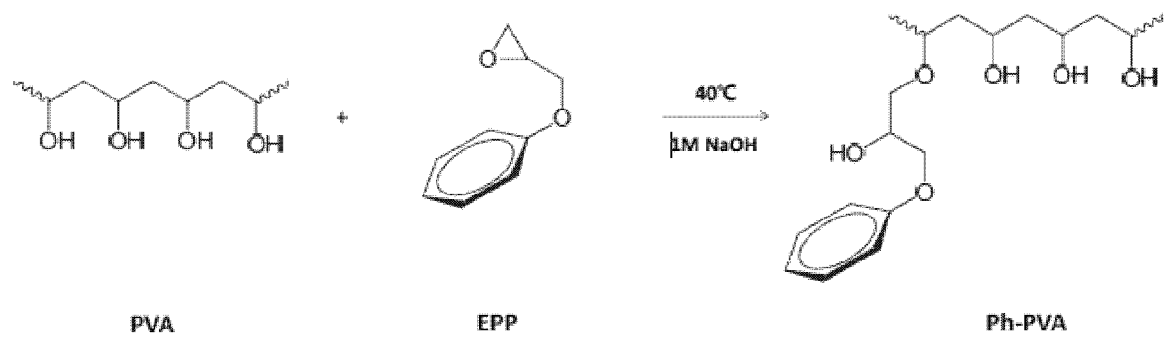
[154]

청구범위

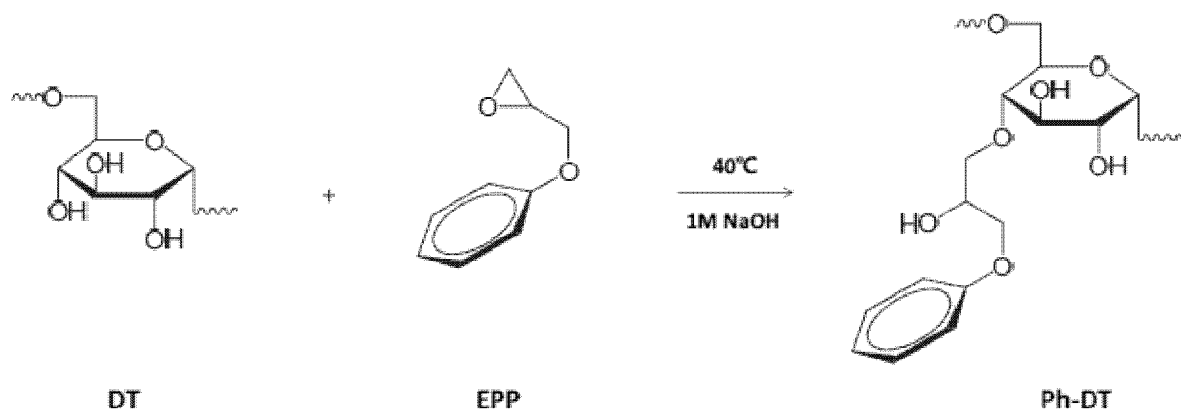
- [청구항 1] 1개 이상의 소수성작용기가 부가된 구조, 친수성작용기 중 1개 이상이 소수성작용기로 치환된 구조 또는 1개 이상의 소수성작용기가 부가되고 친수성작용기 중 1개 이상이 소수성작용기로 치환된 구조를 갖는 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 수용성고분자는 폴리비닐알코올[Poly(vinyl alcohol)], 덱스트란(Dextran), 전분(Starch), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 폴리아크릴아마이드(Polyacrylamide), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone), 폴리아크릴릭엑시드(Polyacrylic acid), 폴리스타이렌설포닉엑시드[Poly(styrenesulfonic acid)], 폴리실릭익엑시드[Poly(silicic acid)], 폴리포스포릭엑시드[Poly(phosphoric acid)], 폴리에틸렌설포닉엑시드[Poly(ethylene sulfonic acid)], 폴리말레익엑시드[Poly(maleic acid)], 폴리아마인스(Polyamines), 폴리아크릴아마이드(Poly acrylamide), 폴리비닐피롤리돈(Poly vinyl pyrrolidone), 및 폴리에틸렌글리콜(Poly Ethylene Glycol)로 구성된 그룹에서 선택된 1개 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 소수성 작용기는 알콕시기, 플루오레닐기, 카바졸기, 니트릴기, 티오펜기, 벤조티오펜기, 니트로기, 아릴기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 플루오레닐기, 비페닐기, 트라이페틸기, 터페닐기, 스틸벤기, 나프틸기, 비나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플로오레닐기, 아세나프타세닐기, 트리헥세닐기, 플로오란텐기, 페닐기, 파이레닐기로 구성된 그룹에서 선택된 1개 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 소수성 작용기는 아로마틱 링을 포함하는 구조인 것을 특징으로 하는 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자.
- [청구항 5] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자에 의해 그래핀이 극성용매에 균일하게 분산된 것을 특징으로 하는 고안정성 콜로이드 그래핀 용액.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자는 0.1중량% 내지 80중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 고안정성 콜로이드 그래핀 용액.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서,

- 상기 극성용매는 물인 것을 특징으로 하는 고안정성 콜로이드 그래핀 용액.
- [청구항 8] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자를 준비하는 단계; 및
상기 준비된 합성수용성고분자와 흑연입자를 극성용매에 첨가한 후 물리적 처리를 수행하는 단계;를 포함하는 고안정성 콜로이드 그래핀용액 제조방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 물리적 처리는 초음파, 볼밀링, 호모지나이저 중 어느 하나로 10초 내지 120분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고안정성 콜로이드 그래핀용액 제조방법.
- [청구항 10] 제 5 항의 고안정성 콜로이드 그래핀 용액에 포함된 합성수용성고분자를 가교반응시켜 형성된 그래핀 하이드로겔.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 가교반응은 상기 고안정성 콜로이드 그래핀 용액 90 내지 99.9중량% 및 가교제 0.1 내지 10중량%를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래핀 하이드로겔.
- [청구항 12] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 그래핀 분산안정제용 합성수용성고분자를 준비하는 단계;
상기 준비된 합성수용성고분자와 흑연입자를 극성용매에 첨가한 후 물리적 처리를 수행하여 고안정성 콜로이드 그래핀용액을 준비하는 단계; 및
상기 준비된 그래핀용액에 가교제를 첨가하여 상기 합성수용성고분자를 가교반응시켜 가교반응물을 형성하는 단계;를 포함하는 그래핀 하이드로겔 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 가교반응물을 형성한 후 가교반응시 사용된 촉매를 포함한 잔여물질을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 하이드로겔 제조방법.
- [청구항 14] 제 10 항의 그래핀 하이드로겔에 포함된 수분을 제거하여 형성된 그래핀 에어로겔.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 수분은 상기 그래핀 하이드로겔을 동결건조하여 제거되는 것을 특징으로 하는 그래핀 에어로겔.
- [청구항 16] 제 14 항의 그래핀 에어로겔에 전해질을 흡수시켜 형성된 전극용 분리막.
- [청구항 17] 제 14 항의 그래핀 에어로겔을 포함하는 흡착제.

[도1a]

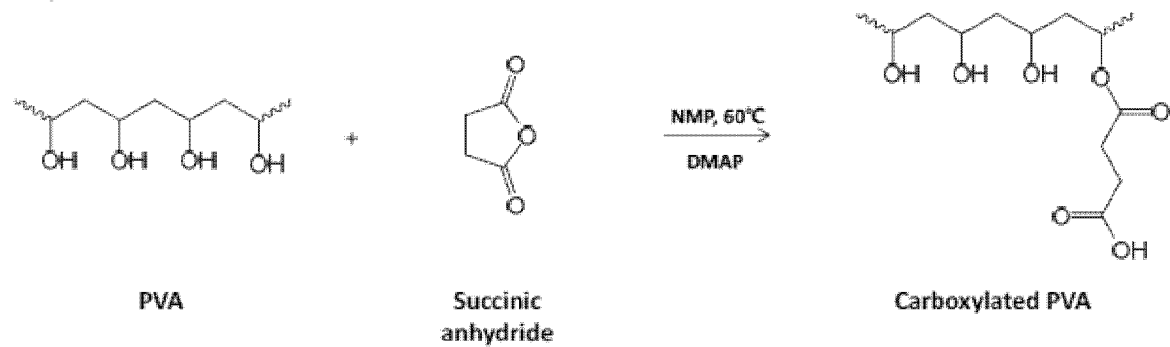


[도1b]

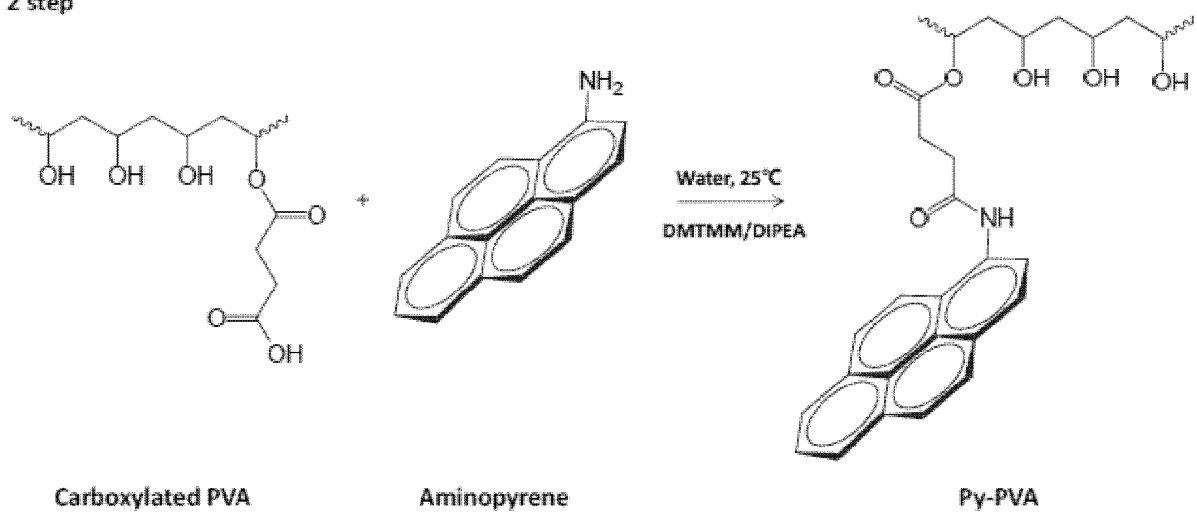


[도1c]

1 step

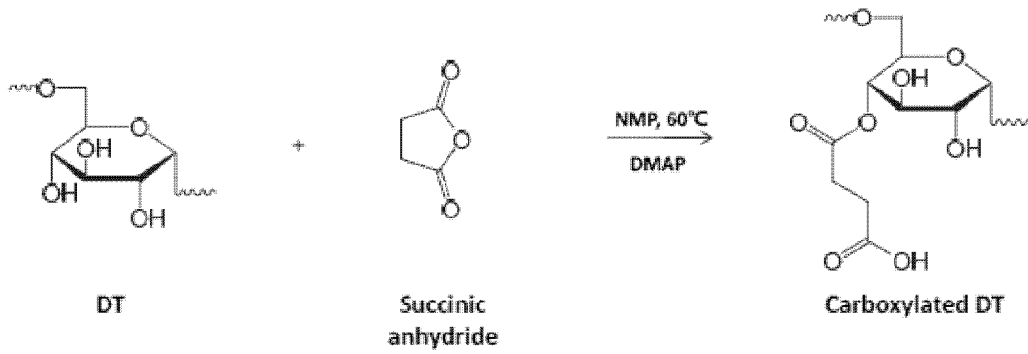


2 step

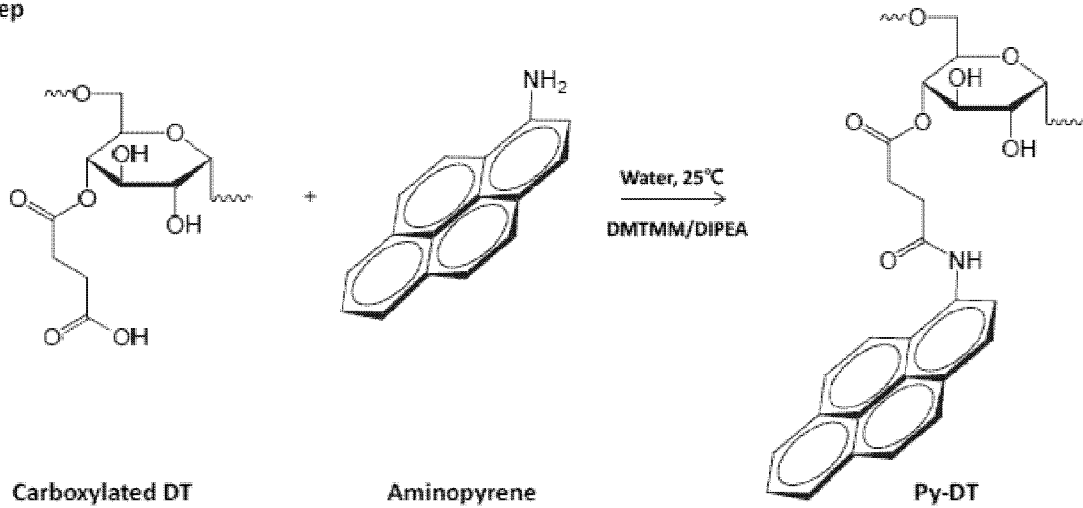


[도1d]

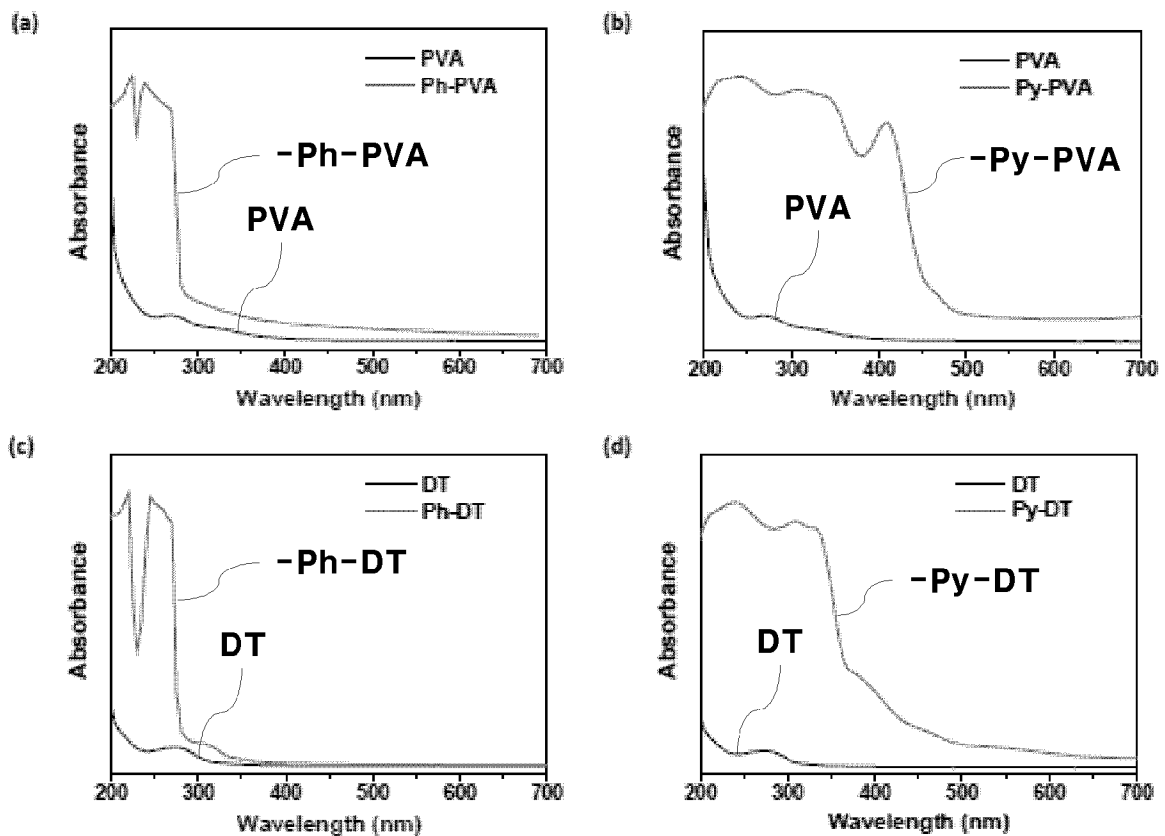
1 step



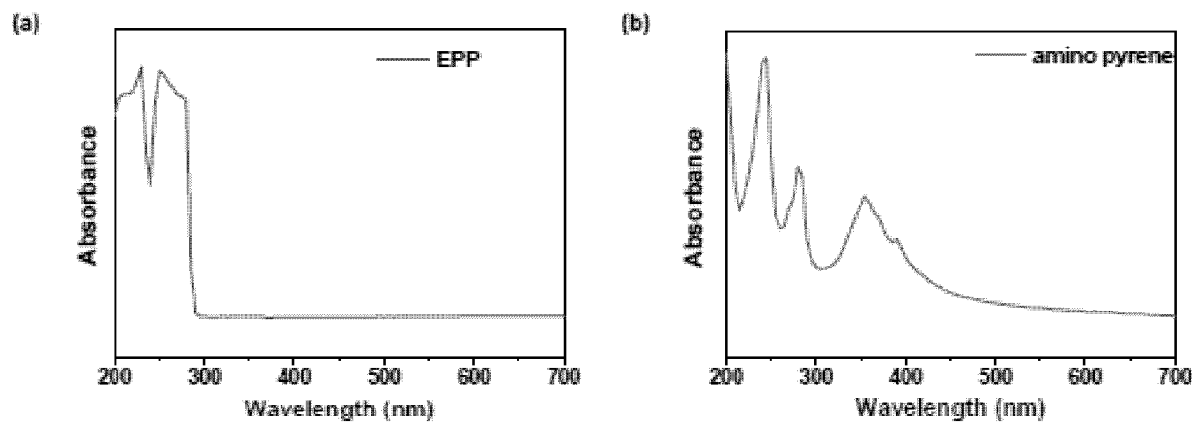
2 step



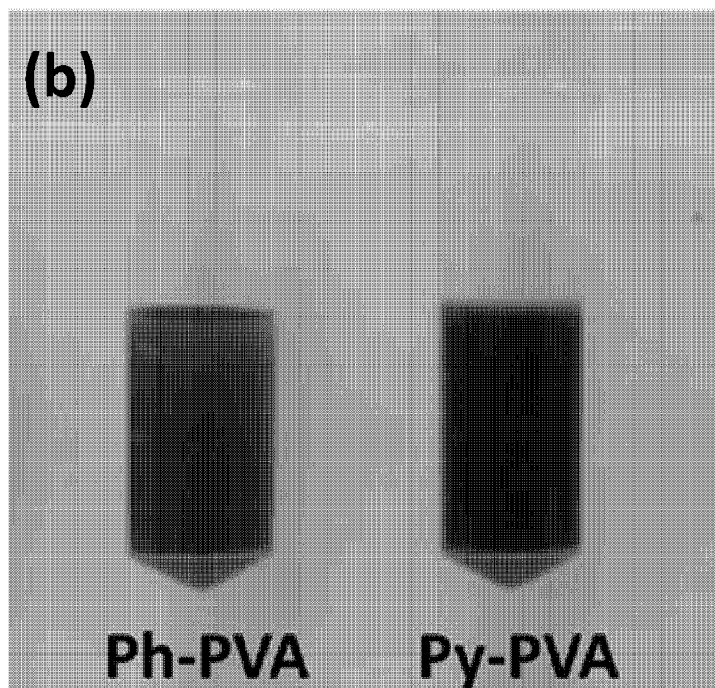
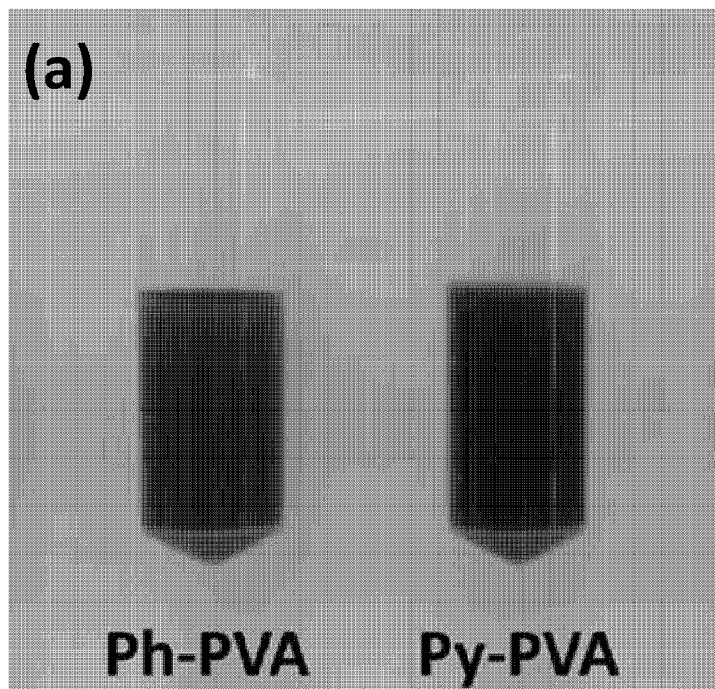
[도1e]



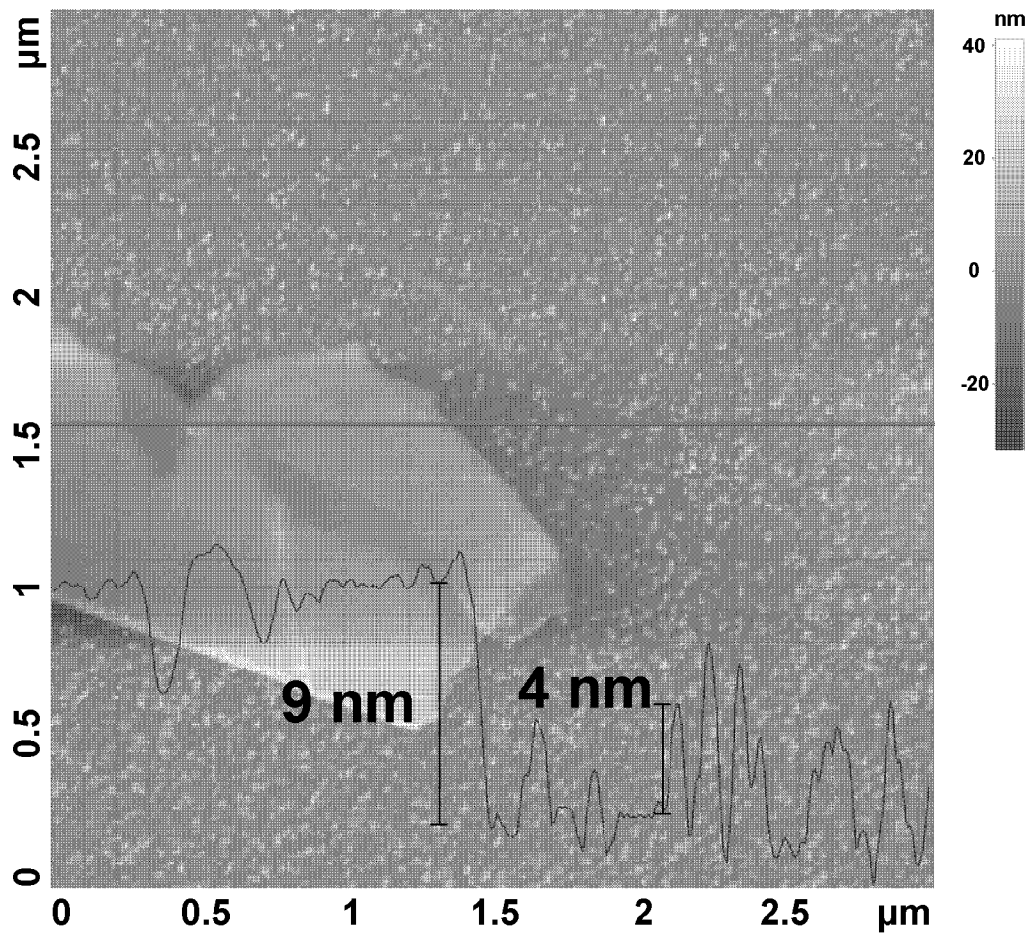
[도1f]



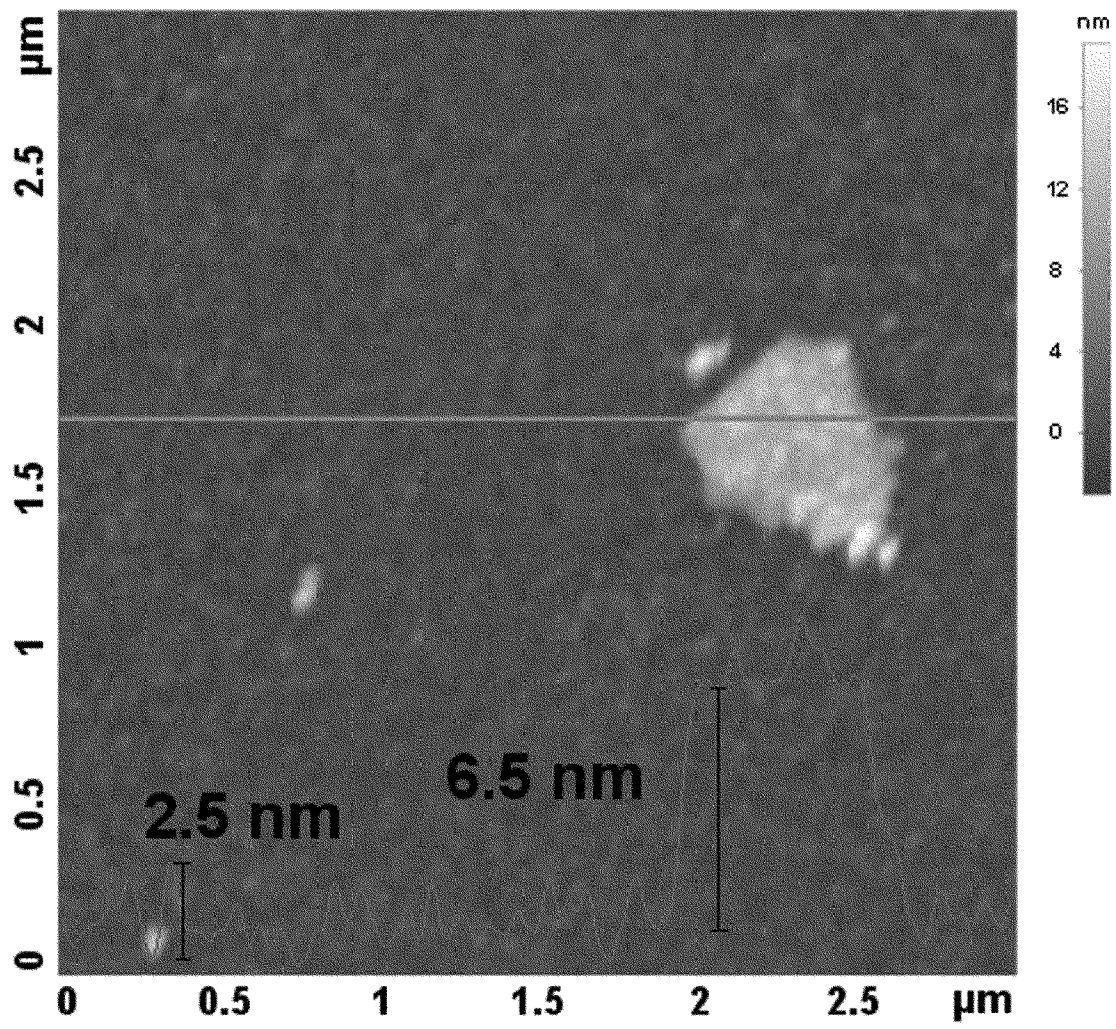
[도2]



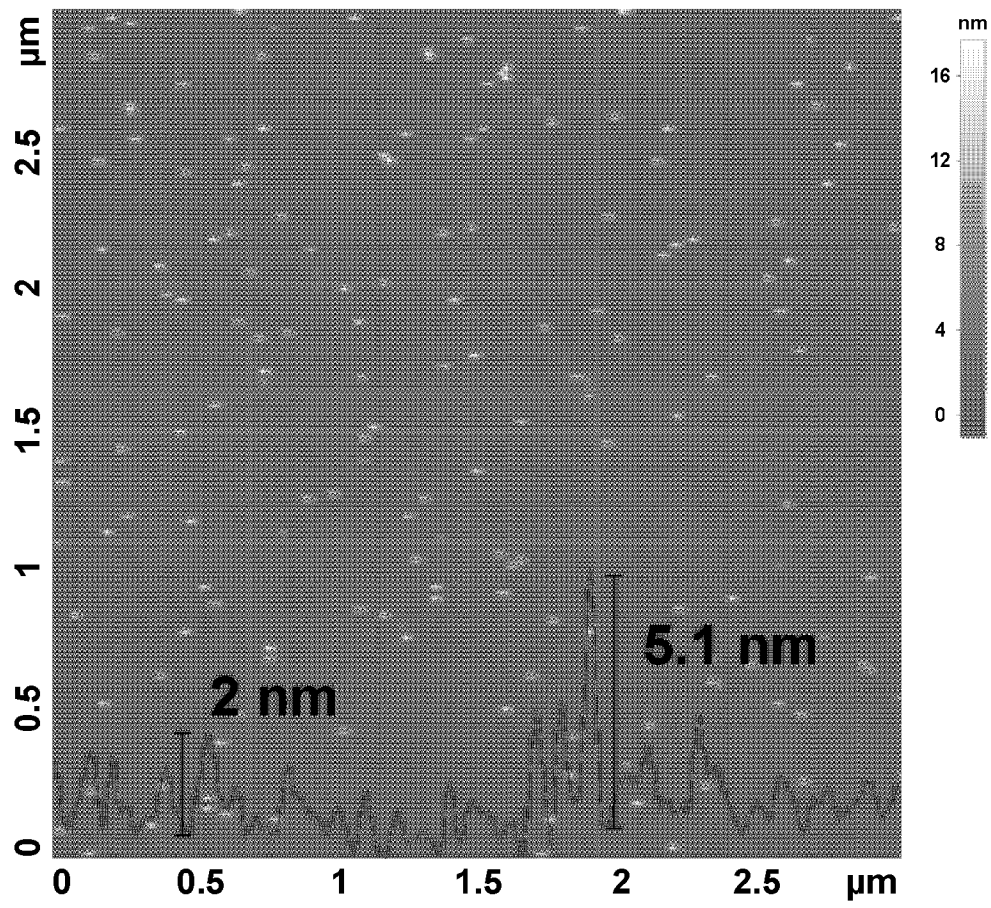
[도3a]



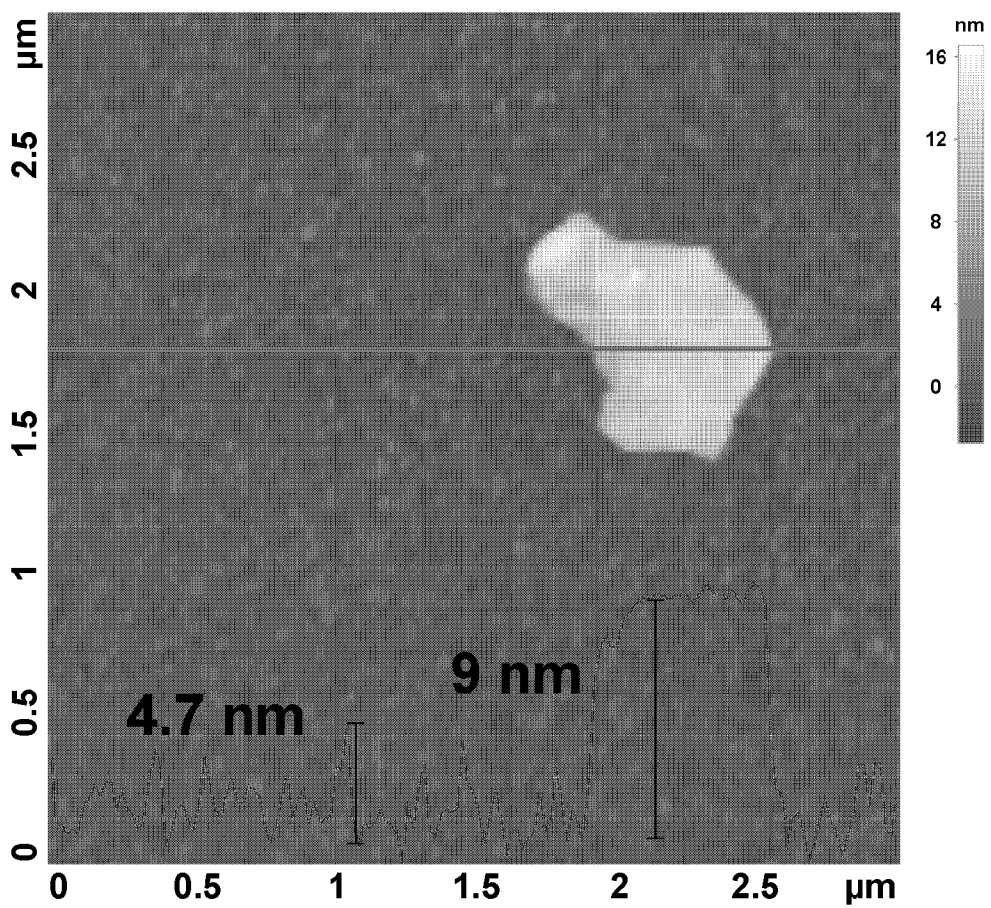
[도3b]



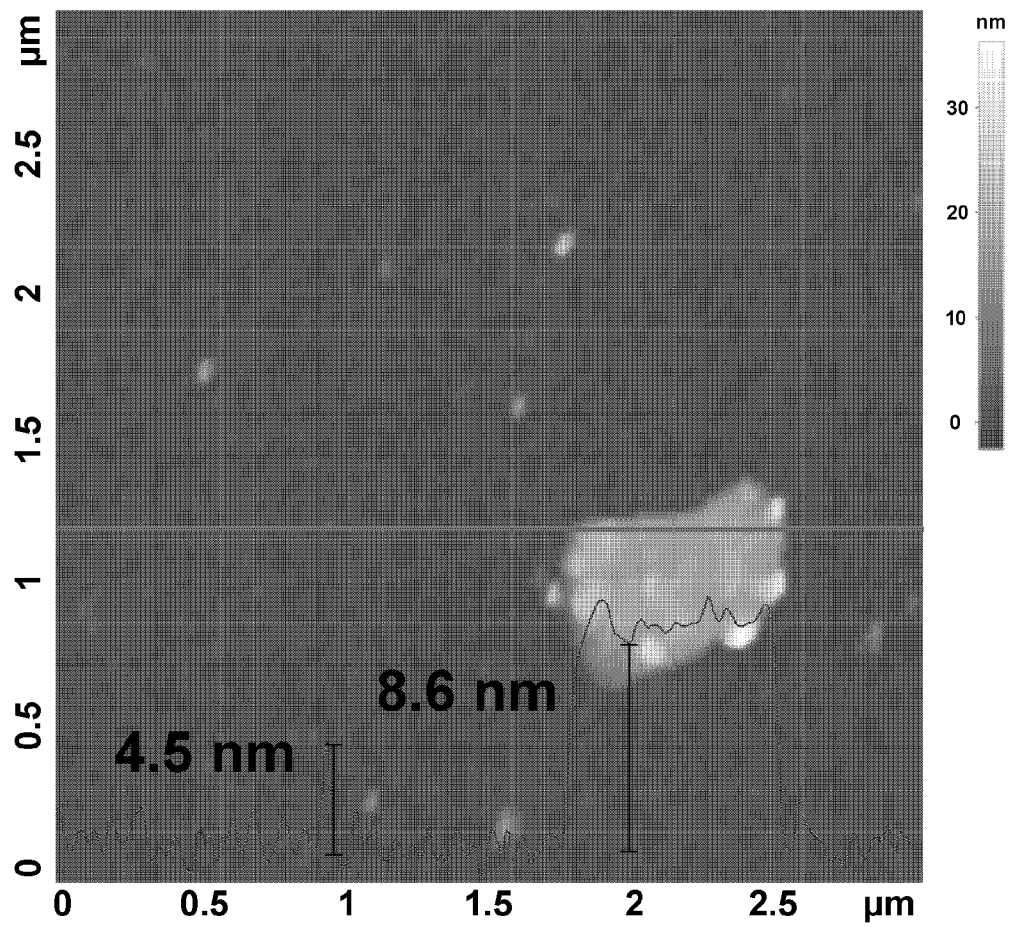
[도3c]



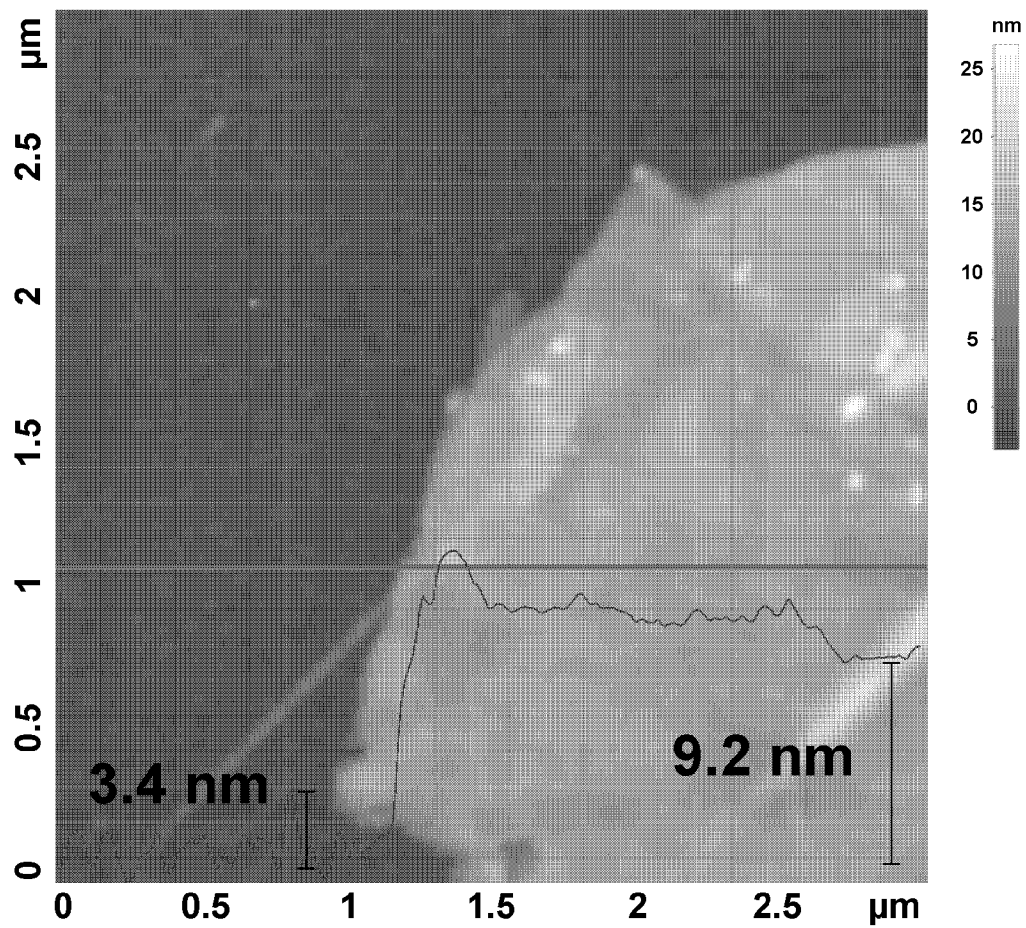
[도3d]



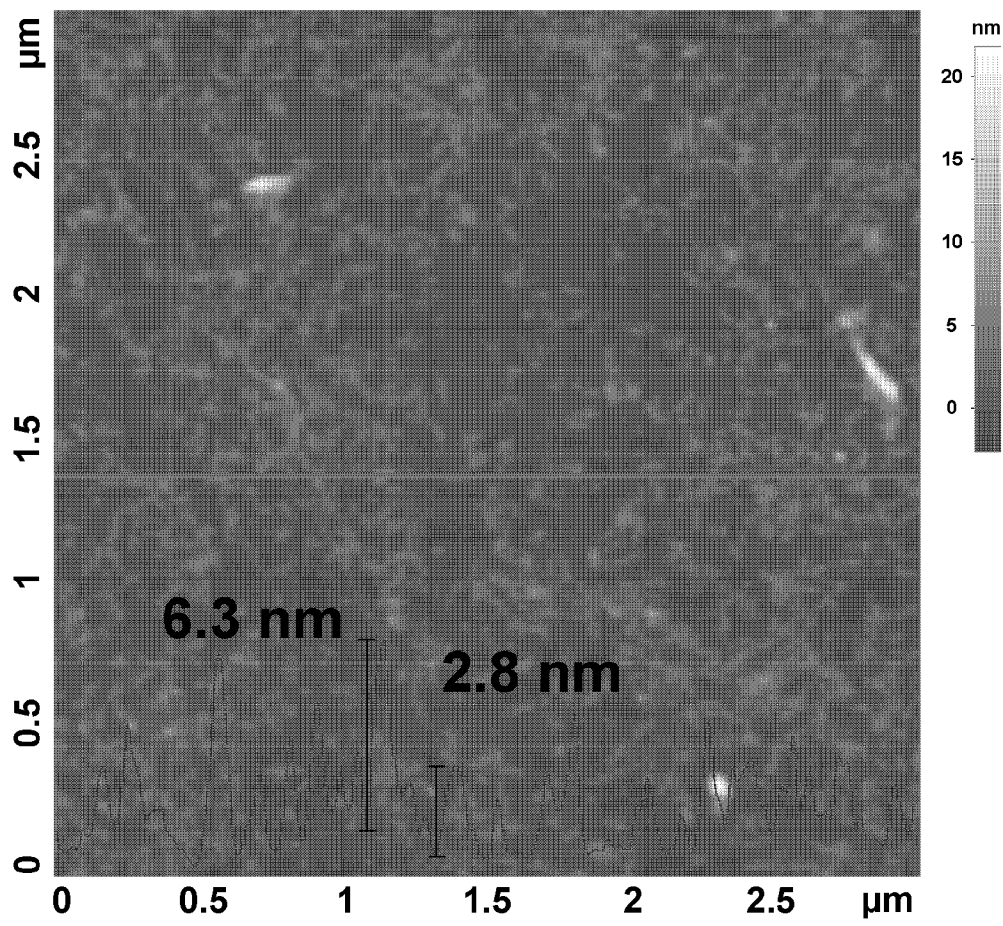
[도3e]



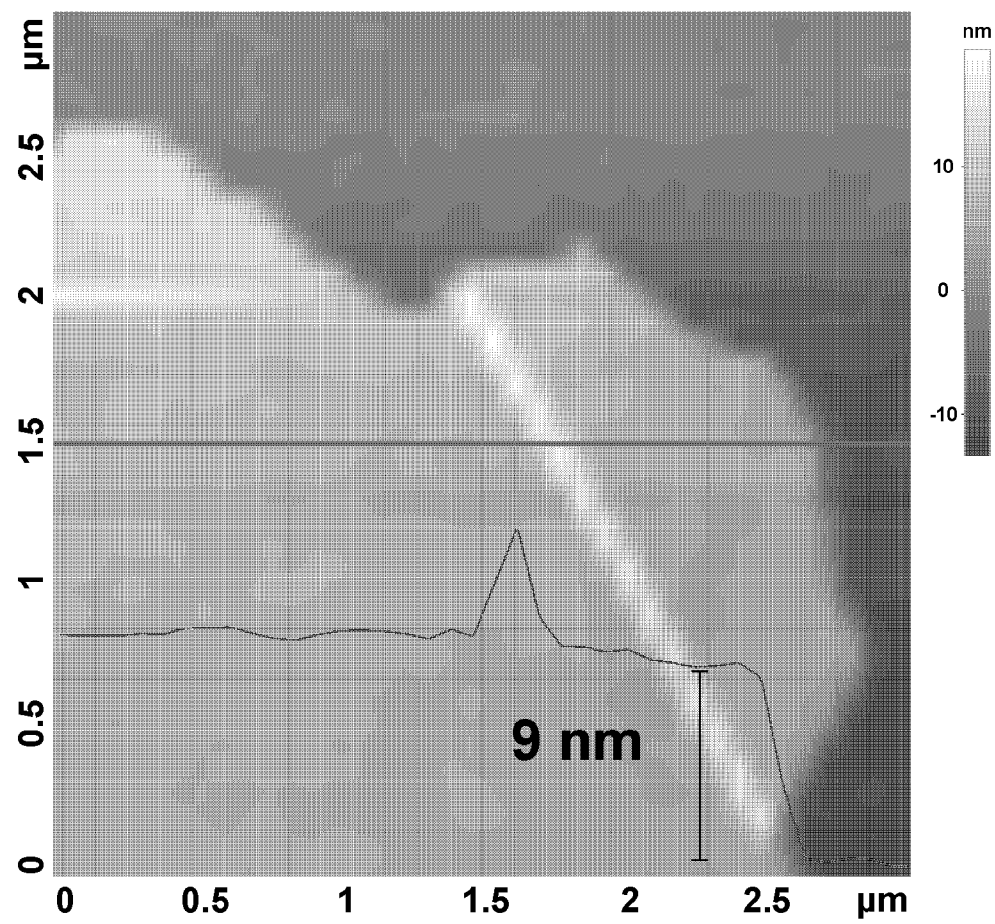
[도4a]



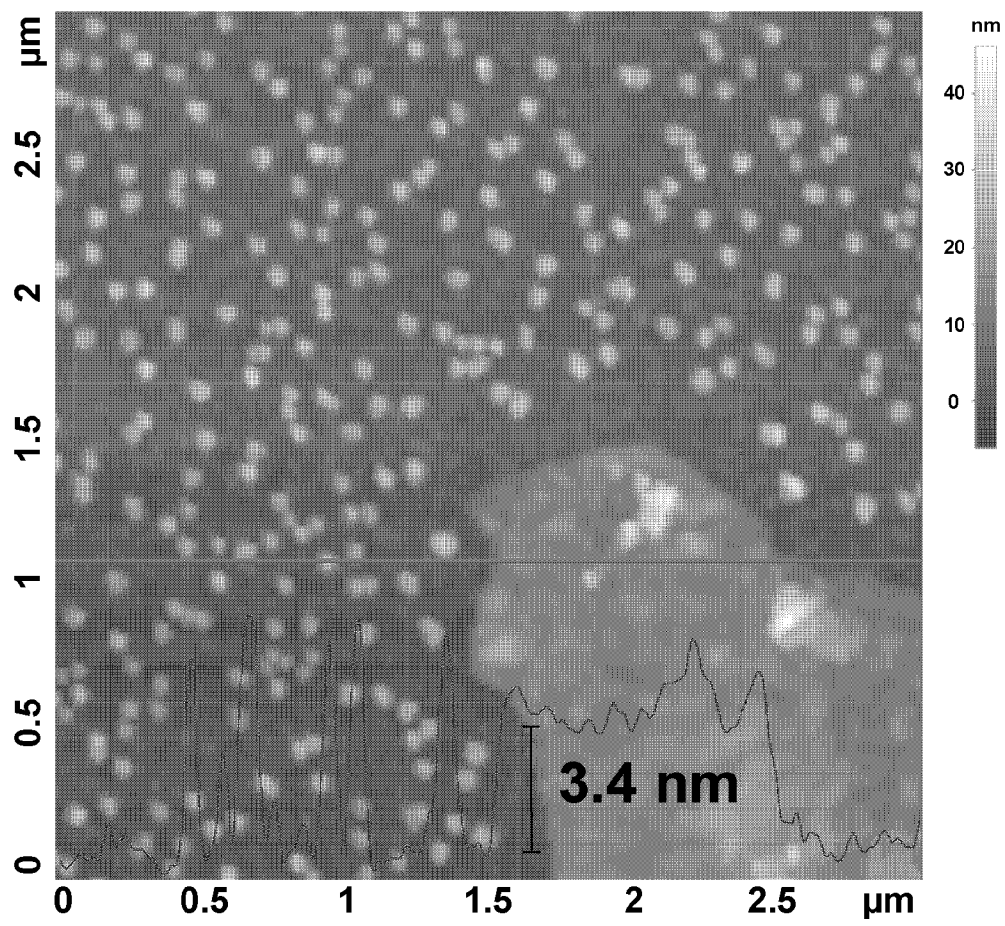
[도4b]



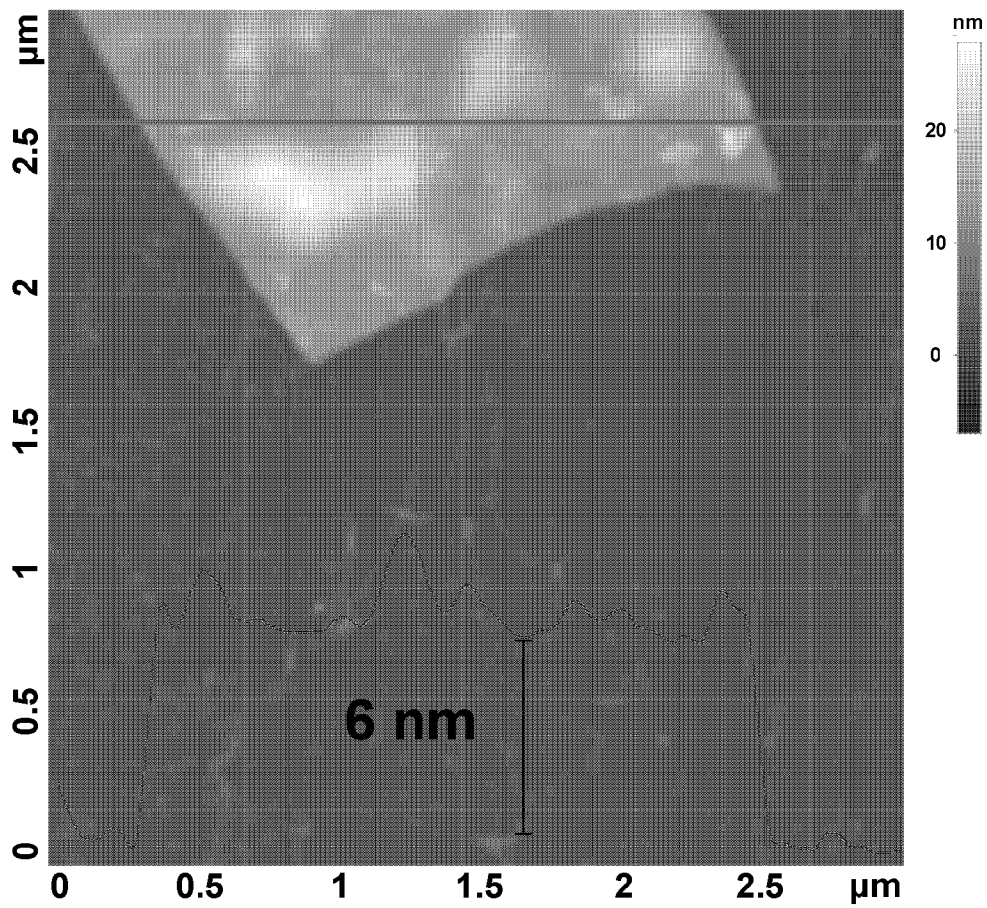
[도4c]



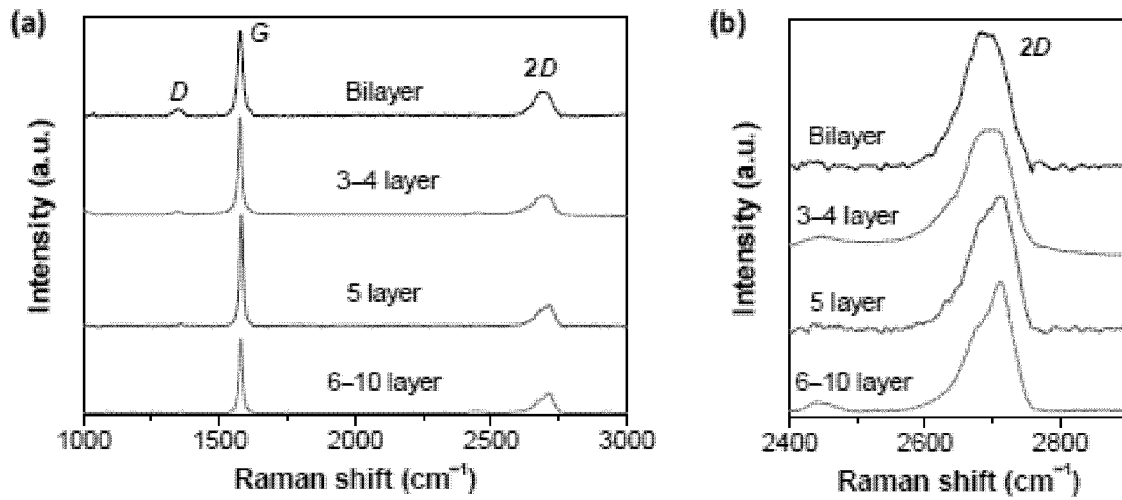
[도4d]



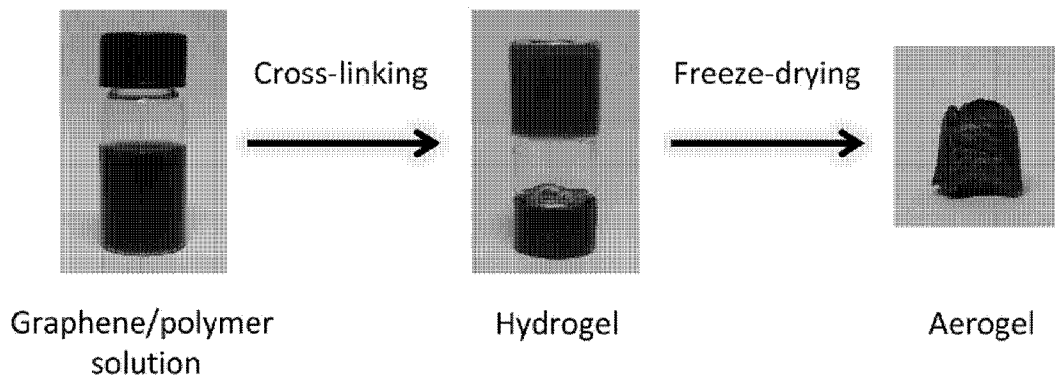
[도4e]



[도5]

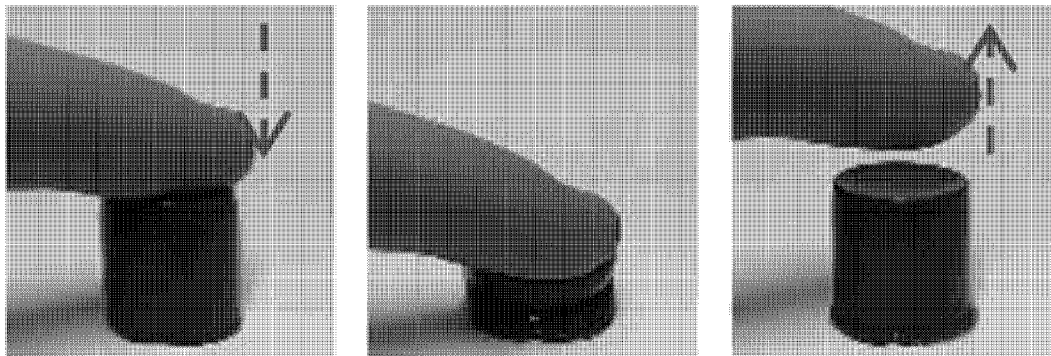


[도6a]



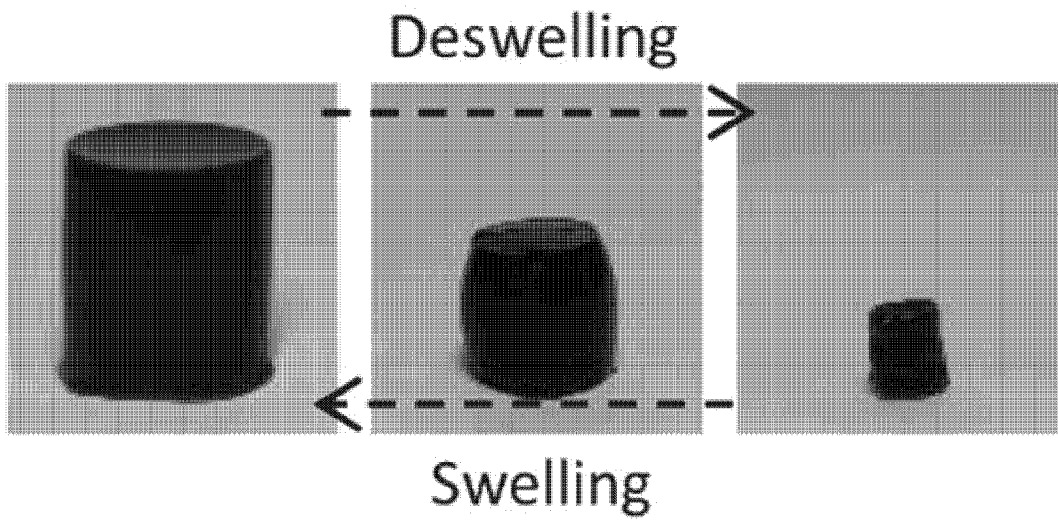
[도6b]

Compression

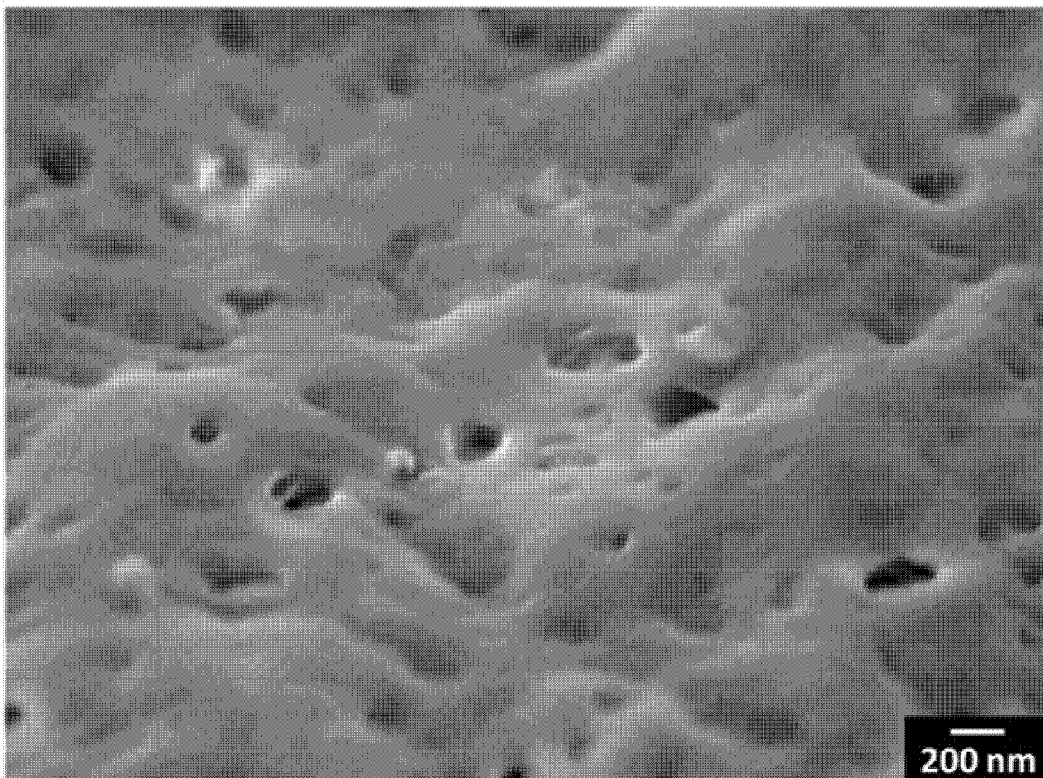


Release

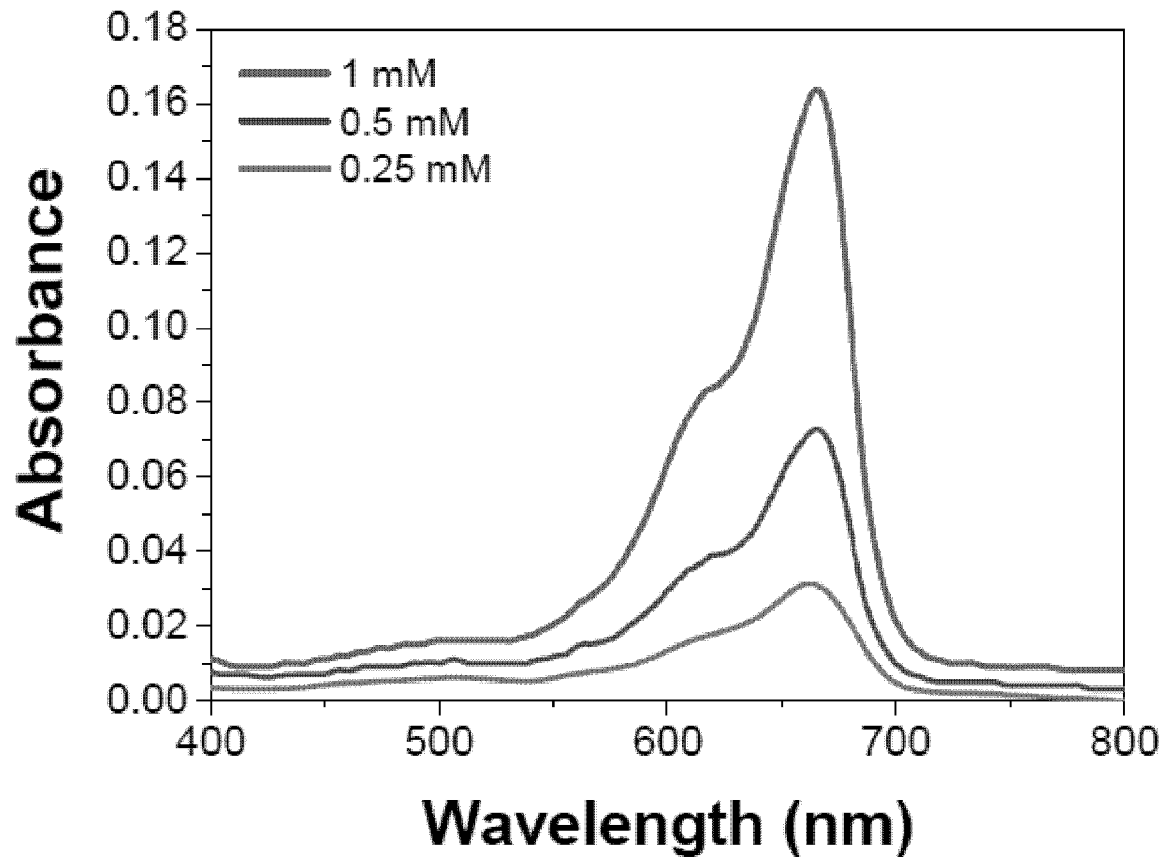
[도6c]



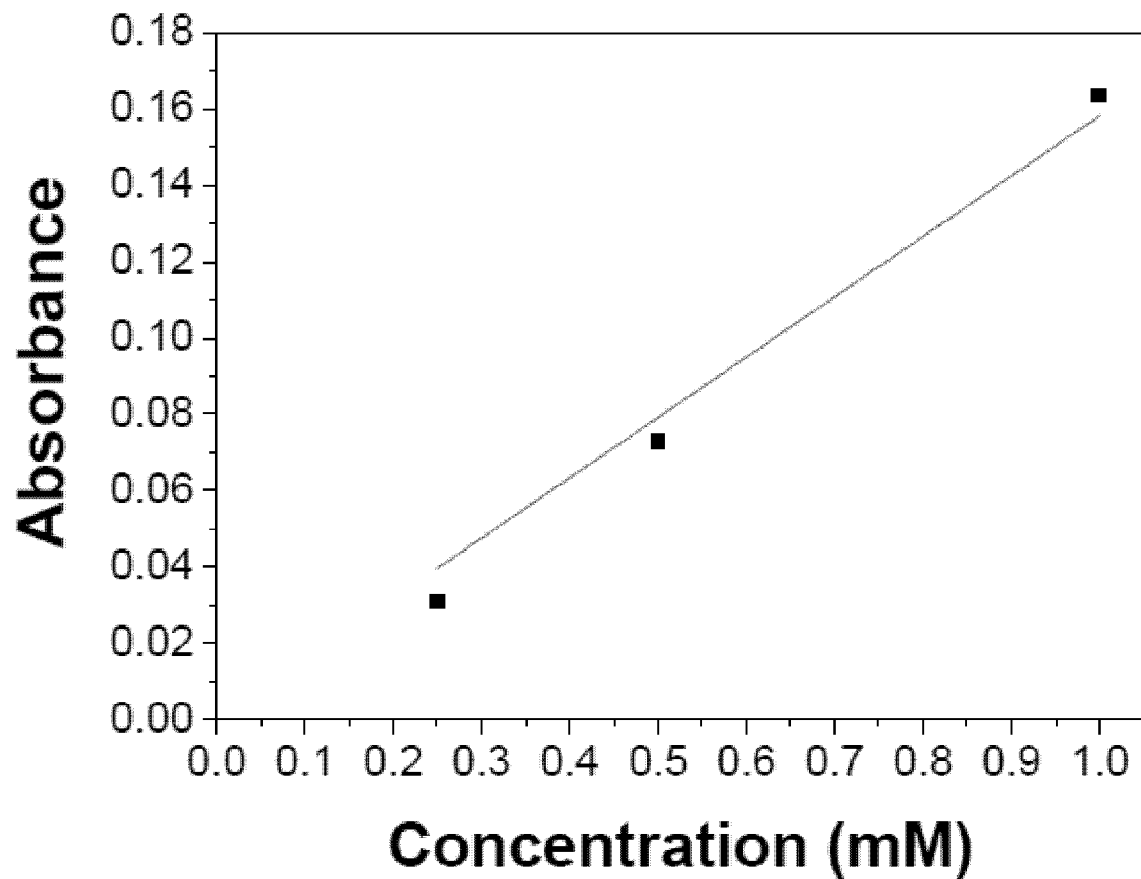
[도6d]



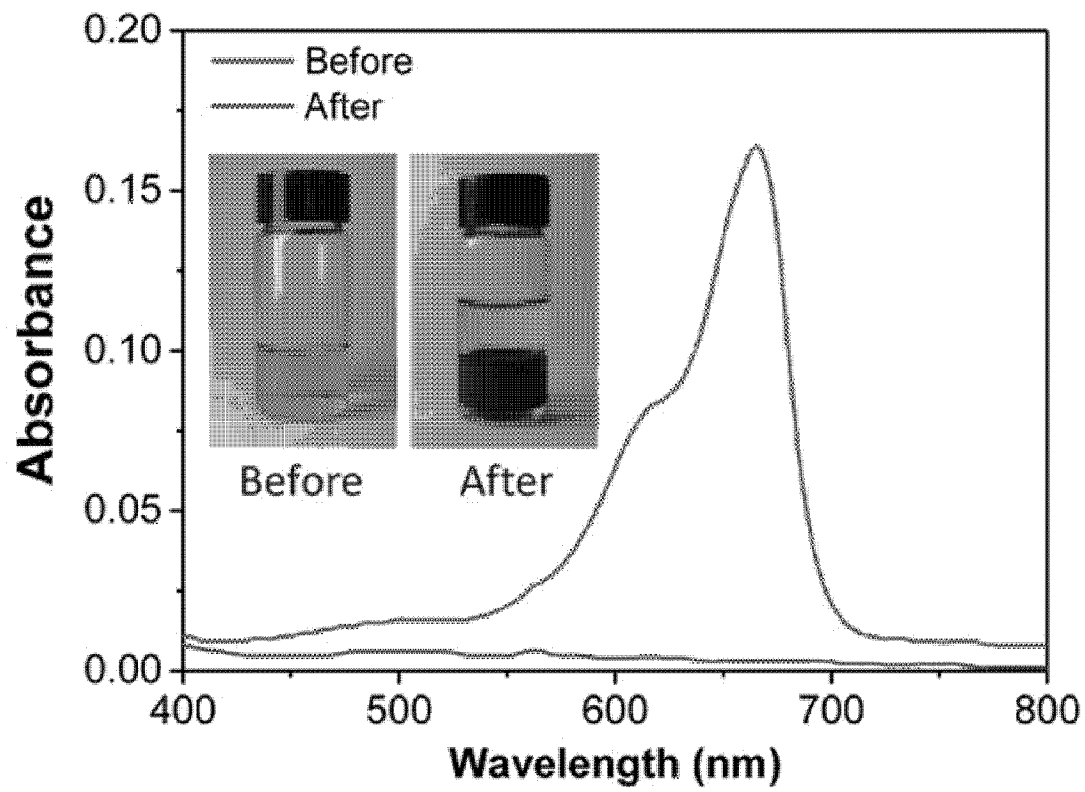
[도7a]



[도7b]



[도7c]



[도8]

