

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 20일 (20.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/124937 A2

- (51) 국제특허분류:
D01F 1/10 (2006.01) D01D 1/02 (2006.01)
D01F 1/09 (2006.01) D02J 13/00 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001724
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 9일 (09.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0022833 2011년 3월 15일 (15.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY))** [KR/KR]; 서울특별시 성동구 행당동 17번지 한양대학교내, 133-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김선정 (KIM, Seon Jeong)** [KR/KR]; 서울특별시 성동구 행당 1동 한양대학교 산학기술관 312호, 133-071 Seoul (KR). **신민균**

(SHIN, Min Kyoon) [KR/KR]; 서울특별시 성동구 행당 1동 한양대학교 산학기술관 315호, 133-071 Seoul (KR). **김시형 (KIM, Shi Hyeong)** [KR/KR]; 서울특별시 성동구 행당 1동 한양대학교 산학기술관 314호, 133-071 Seoul (KR).

(74) 대리인: **특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM)**; 서울특별시 서초구 바우피로 225 한파음빌딩 4층, 137-130 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

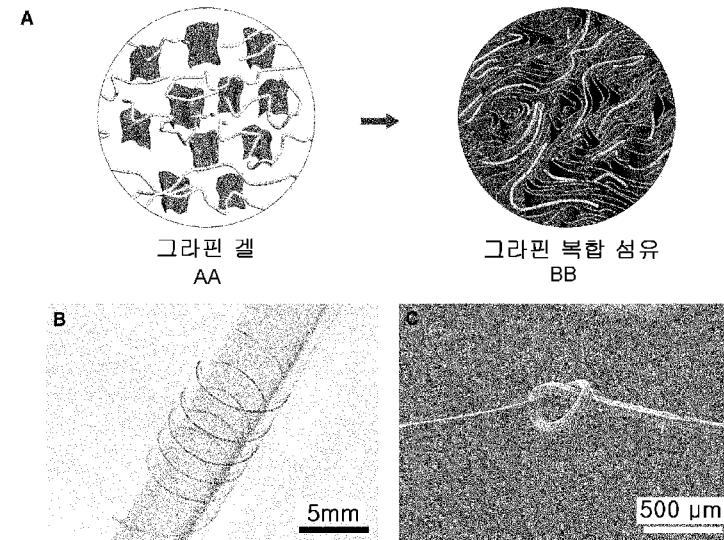
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: GRAPHENE CONJUGATE FIBER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 그래핀 복합 섬유 및 이의 제조 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a graphene conjugate fiber and a method for manufacturing same, and more particularly, to a conjugate fiber including graphene and a polymer, wherein a wrinkled structure of the graphene is maintained in a fiber state. The graphene conjugate fiber manufactured thereby has superior mechanical properties, is flexible, and has high utility by being manufactured as a fiber.

(57) 요약서: 본 발명은 그래핀 복합 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래핀과 고분자를 포함하는 복합 섬유로서, 섬유 상태에서 그래핀의 주름 구조(wrinkled structure)가 그대로 유지되는 것이 특징이며, 이에 따라 제조된 그래핀 복합 섬유는 기계적 특성이 뛰어나고, 유연성이 있으며, 섬유 상태로 제조되어 활용도가 높다.

AA ... Graphene gel
BB ... Graphene conjugate fiber

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

명세서

발명의 명칭: 그래핀 복합 섬유 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 그래핀을 포함하는 고분자 복합 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기계적 특성이 뛰어나며 유연성을 갖는 그래핀 복합 섬유 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래핀은 공유결합된 탄소원자의 2차원 나노구조체로서 놀라운 기계적, 전기적, 열적 특성을 나타낸다. 그래파이트로부터 박리된 단일층 또는 몇 층의 그래핀 플레이크(flake)는 고강도를 가지면서 플렉서블(flexible) 그래파이트를 초과하는 모듈러스를 갖는 벌키한 구조체(bulk structure)로 재구성되어 왔다.
- [3] 강도와 인성이 높은 그래핀 구조체에 대한 주요한 도전 과제는 밀집된 층 구조를 형성하려는 그래핀의 재적층(restacking)을 방지하여 그래핀의 고유한 활성 표면을 유지하는 것이다. 단일층 그래핀 또는 그래핀 플레이크는 두께에 대한 넓이 비가 높기 때문에 주름진 구조를 가지지만, 그래핀을 많이 포함하는 그래핀 페이퍼나 복합체는 통상 그래파이트와 유사한 밀집된 층 구조를 갖게 된다. 그래핀의 밀착된 층상 구조체는 그래핀 층간의 반데르발스력과 인장 강도를 낮추는(1% 이하) 그래핀의 짧은 길이 때문에 기계적 특성을 극대화하는데 있어 장애가 된다.
- [4] 따라서 그래핀을 상당한 농도로 포함하는 복합체에 있어서 그래핀 고유의 주름 구조가 유지되는 경우는 보고된 바 없으며, 그래핀 복합체를 섬유 상태로 개발한 경우도 알려져 있지 않다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 유연성을 가지면서, 강도, 인성, 탄성율 등의 기계적 특성이 뛰어난 그래핀 복합 섬유 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 그래핀과 고분자를 포함하는 복합 섬유로서, 섬유 내에서 그래핀의 주름 구조(wrinkled structure)가 그대로 유지되는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합 섬유를 제공한다.
- [8] 본 발명의 일실시예에 의하면 복합 섬유 중의 그래핀의 함량은 20 내지 90 중량%이고, 고분자의 함량은 10 내지 80 중량%인 것이 바람직하다. 이 범위에서 그래핀 복합 섬유는 주름 구조를 유지할 수 있다.
- [9] 본 발명에 따른 복합 섬유 중의 그래핀의 길이는 통상 100 내지 1000 nm 이다.
- [10] 본 발명의 일실시예에 의하면, 고분자는 폴리비닐알코올 또는 폴리(메틸

- 메타크릴레이트) 중에서 선택될 수 있다.
- [11] 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 유연성(flexible) 특성을 가지며, 이에 따라 매듭, 스프링 구조가 가능하고, 여러 가닥으로 직물도 제조할 수 있다.
- [12] 또한 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유의 인성값은 1 내지 5.5 MJ/m³이고, 기계적 강도는 100 내지 300 MPa이다. 또한 탄성계수는 5 내지 30 GPa이며, 저장탄성율은 20 내지 200 °C에서 1 내지 10 GPa이다.
- [13] 또한 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유의 직경은 30 내지 100 μm이다.
- [14] 한편 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유의 제조 방법은 a) 화학적으로 환원된 그래핀을 계면활성제와 함께 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 b) 상기 분산액을 고분자 용액에 혼입하여 습식 방사한 후 건조시킴으로써 섬유를 제조하는 단계를 포함하는 것이 특징이다.
- [15] 본 발명의 일실시예에 의하면, b) 단계에서 얻어진 섬유를 140 내지 160 °C의 고온에서 열처리하는 단계 또는 b) 단계에서 얻어진 섬유를 메탄올 또는 아세톤에 침지시켜 결정도를 향상시키는 과정을 더 포함할 수 있다.
- [16] 또한 본 발명의 일실시예에 의하면, 계면활성제는 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS), 도데실설포산나트륨(SDS), Triton X-100, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 중에서 선택하여 사용할 수 있으며, 이 중에서 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS)을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [17] 본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 그래핀은 화학적으로 환원된 그래핀을 사용하는 것이 바람직하며, 표면에 산(acid) 작용기를 갖도록 화학적으로 환원된 그래핀을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [18] 본 발명의 일실시예에 의하면, 화학적으로 환원된 그래핀은 히드라진을 이용하여 90 내지 100 °C에서 1 내지 24 시간 동안 그래핀 수분산액을 환원시켜 제조하여 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 섬유 내에서 그래핀의 주름 구조가 유지되어 종래의 그래핀 페이퍼, 그래핀 복합 필름, 플렉서블 그래파이트와 비교할 때 기계적 특성이 현저히 뛰어나다. 또한 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 유연성이 있어 매듭, 스프링 구조를 형성할 수 있으며, 직물 제조도 가능하기 때문에 여러 분야에 응용이 가능하다. 또한 이와 같은 그래핀 복합 섬유는 간단하고 경제적인 방법을 통해 수십 미터 이상의 연속 공정으로 대량 생산할 수 있어 실제 산업에 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명에 따른 방향성과 주름을 가진 그래핀 플레이크로 이루어진 섬유를 제조하는 과정을 보여주는 개요도이다.
- [21] 도 2는 본 발명에 따른 그래핀/PVA 섬유의 표면 및 횡단면 morphology를 보여주는 SEM 사진이다. (A)는 저배율 사진이고, (B)는 표면 사진이며, (C)는

- 섬유축에 따라 배향된 그래핀 섬유의 측면 사진이고, (D)는 그래핀/PVA 복합 섬유 중에서 주름 구조를 갖는 그래핀 플레이크를 보여주는 측면 사진이다.
- [22] 도 3은 XRD 데이터와 라만 데이터로서, 그래핀 플레이크의 층간 거리와 그래핀 플레이크 층의 숫자를 보여준다.
- [23] 도 4는 그래핀 복합 섬유의 기계적 특성을 보여주는 그래프로서, 도 4A는 순수한 그래핀/PVA 섬유의 응력 변형도(stress-strain curves) 곡선을 보여준다. (실선은 실온을 나타내고, 점선은 150 °C에서 측정된 값을 나타낸다.) 도 4B는 그래핀/PVA 섬유의 순환 응력 변형도 곡선(cyclic stress-strain curves)이다. 삽입된 그래프는 로딩(채워진 사각형) 또는 언로딩(빈 사각형)에 따라 순환 응력 변형도 곡선으로부터 계산된 스트레인의 증가에 따라 탄성율이 변한다는 것을 보여준다. 도 4C는 다른 조건에서 측정된 GF/PVA 섬유의 응력 변환도 곡선으로서, 섬유를 150 °C에서 열처리한 경우(실선)와 8시간 동안 메탄올에 담근 후 150 °C에서 열처리한 경우를 보여준다. D는 그래핀 옥사이드 페이퍼(빈 원), 환원된 그래핀 페이퍼(채워진 원), 이온-변형된 그래핀 페이퍼(채워진 사각형) 및 문헌에서 보고된 그래핀 44, 60 72 중량%를 포함하는 그래핀/PVA 필름(채워진 삼각형)와 비교했을 때, 순수 섬유(적색 채워진 사각형), 150 °C에서 열처리한 경우(적색 삼각형) 및 메탄올 처리된(적색 채워진 원) GF/PVA 섬유의 인성과 기계적 강도를 나타낸 그래프이다.
- [24] 도 5는 30%까지 열적으로 연신하기 전(A)과 후(B)의 그래핀/PVA의 2차원 검출 이미지 X-레이 데이터이다. 여기서 브로드한 고리는 PVA 사슬의 정렬은 PVA 사슬의 더 나은 정렬과 관련된 어떠한 변화도 보여주지 않았음을 나타낸다.
- [25] 도 6은 수용성 분산액으로부터 실리콘 기판상에 증착된 그래핀 플레이크의 AFM 이미지(A)과 SEM(B) 이미지이다.
- [26] 도 7은 순수한 그래핀/PVA 섬유의 탄젠트 델타 vs. 온도 (A) 및 저장탄성율 vs. 온도 (B) 그래프이다.
- [27] 도 8은 순수한 그래핀/PVA 섬유(검은색 선)과 PVA 분말(청색 선)의 TG-DTA 데이터를 보여주는 그래프이다.
- [28] 도 9A는 순수한 그래핀/PVA 섬유(점선), 150 °C에서 열처리된 그래핀/PVA 섬유 및 150 °C에서 열처리한 후 213 °C에서 어닐링한 그래핀/PVA 섬유의 응력변환도 곡선(테시선)이며, 도 9B는 그래핀/PVA 섬유(검은색 선)와 PVA 분말(청색 선)의 DSC 데이터 그래프이다.
- [29]

발명의 실시를 위한 형태

- [30] 이하에서, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [31] 도 1은 본 발명에 따라 방향성과 주름을 가진 그래핀 플레이크로 이루어진 섬유를 제조하는 과정을 보여주는 개요도이다. 그래핀 용액에서 섬유 제조에 이르는 각 과정에서 그래핀의 주름 구조를 유지하기 위해서, 그래핀의

재적층(restacking)을 방지할 수 있는 방법이 도입되었다.

- [32] 먼저 -COOH와 같은 작용기를 갖도록 화학적으로 변환된 그래핀 플레이크(RCCGFs)를 디메틸포름아미드(DMF) 중에 분산시켰다. 그래핀의 작용기에 의해 유도된 정전기적 반발력은 그래핀의 심각한 응집 없이 3달 이상 그래핀의 안정한 분산상태를 유지시킬 수 있었으며, 이는 다음 관계식을 만족시킨다.
- [33] $F_R \geq F_G + F_{V,D,W}$.
- [34] 상기 식에서, F_R , F_G 및 $F_{V,D,W}$ 는 각각 정전기적 반발력, 중력 및 그래핀 플레이크 간의 반데르발스력을 나타낸다. 전체 섬유의 제조 과정 동안의 그래핀 용액에서 일어나는 힘의 관계는 다음과 같다.
- [35] 1. 화학적으로 변환된 그래핀은 다음 조건에 의해 DMF 중에서 잘 분산된다.
- [36] 정전기적 반발력 \geq (반데르발스력) + (중력)
- [37] 2. 습식 방사 용액에 대해, 원심분리를 이용하여 DMF를 증류수로 교환할 때
- [38] 정전기적 반발력 \geq (반데르발스력) + (그래핀에 의한 중력) + (원심력)
- [39] 3. SDBS 계면활성제의 도움으로 증류수 중에 잘 분산시키는 단계
- [40] 정전기적 반발력 (그래핀 + SDBS) + 소니케이션에 의한 분산력 \geq (반데르발스력) + (그래핀에 의한 중력)
- [41] 상기 조건은 그래핀을 많이 로딩할 경우 시간의 증가에 따라 변화될 수 있으며, 이에 따라 응집 현상이 발생할 수 있다.
- [42] 4. 습식 방사 동안, PVA 사슬은 SDBS를 대체하고, PVA 사슬에 의해 짜인 주름진 그래핀은 전단류에 의해 유도된 전단력에 의해 그래핀 섬유 중에서 배향된다.
- [43] 5. 습식 방사 후에, 용액 중의 그래핀 겔은 정수압(hydrostatic force)을 겪는다. 정수압은 그래핀의 재적층에 큰 영향을 주지 않는다.
- [44] 6. 건조 과정
- [45] 중량과 관련된 힘(gravimetric force)이 건조과정 동안 적용되지만, 적층은 오직 축방향으로만 발생되며, 이에 따라 그래핀의 주름 구조가 유지된다.
- [46] 그래핀 플레이크 사이의 소수성 상호작용은 습식 방사 동안 섬유 제조에 필요하기 때문에, 화학적으로 변환된 그래핀 플레이크의 환원 정도가 중요하다. 다시 말해서, 그래핀 플레이크 또는 다소 덜 환원된 그래핀 플레이크는 친수성을 띄며, 이는 그래핀 플레이크 사이의 충분한 소수성 상호작용에 방해가 되기 때문에 겔-섬유 형성에 어려움이 있다.
- [47] 따라서, 그래핀을 적절히 환원시키는 것은 습식 방사에 의한 안정한 분산액과 조립체 제조에 있어 필수적이다. XPS 데이터로부터 측정된 환원된 그래핀 플레이크(RCCGF)의 탄소와 산소의 원자 비율은 각각 88.05 와 9.75%였다.
- [48] 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 초음파처리와 원심분리를 통해 그래핀/DMF 용액의 DMF와 증류수를 교환하고, 계면활성제의 도움으로 증류수에 잘 분산된 그래핀 용액을 준비하여 폴리비닐알코올(PVA) 응고조 내로

혼입함으로써 제조한다. 상기와 같이 고분자에 혼입된 그래핀 용액은 그래핀 플레이크에 결합된 계면활성제를 대체하는 PVA 사슬에 의해 둘러싸인 그래핀 플레이크의 소수성 상호작용을 통한 조립 과정에 의해 그래핀 겔-섬유로 변화되었으며, 이를 증류수로 세척하여 잉여 PVA를 제거했다.

[49] PVA 용액과 증류수 중에 있는 그래핀 겔-섬유에 정수압(hydrostatic forces)이 적용됨에도 불구하고, 그래핀 플레이크는 겔 중에서 주름 구조를 유지할 수 있는데, 이는 정수압(hydrostatic forces)의 크기가 x, y, z 방향에서 동일하게 때문이다. 결과적으로 공기 중에 수직으로 매달아서 그래핀 겔-섬유를 건조시키면, 주름 구조를 갖는 그래핀 기반의 섬유가 생성된다.

[50]

[51] 이하에서 실시예와 도면을 통해 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[52]

[53] **실시예 1: 환원되어 화학적으로 변환된 그래핀(RCCG) 용액의 제조**

[54] 도 1에 도시된 방법에 따라, 적량의 트리에틸아민 존재 하에 RCCG를 무수 디메틸포름아미드(DMF)에 분산시켜 안정한 그래핀 분산액을 얻었다. RCCG는 이전에 보고된 방법(Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotech.* 3, 101 (2008))에 따라, 과량의 히드라진을 사용하여 95 °C에서 2 시간에 걸쳐 CCG 수분산액을 환원시켜 수 그램의 양으로 얻었다. 환원반응의 결과, 그래핀이 수분산액에서 응집되었다. 응집된 그래핀 입자를 격렬히 교반시키면서 묽은 황산을 사용하여 pH 2 이하로 산성화한 후, 소결 깔때기로 옮겼다. 응집체를 세척액의 pH가 약 7이 될 때까지 다량의 Milli-Q 수로 깔때기 상에서 세척하였다. 얻어진 물질을 70 °C에서 48 시간 동안 진공 하에 건조하여 고체상의 RCCG를 얻었다. 건조된 RCCG 분말을 이용하여 농도 0.47~0.5 mg/mL의 RCCG/DMF 용액을 제조하였다. 제타사이저(zetasizer)로 측정한 결과, 그래핀 플레이크의 길이는 약 400 nm였다. 입자 크기와 제타포텐셜은 수개월 동안 안정하게 유지되었다. 분산액을 진공 여과시켜 얻은 페이퍼의 저항은 30~40 Ω/sq이었다.

[55]

[56] **실시예 2: 그래핀 플레이크/PVA 복합 섬유의 제조**

[57] DMF에 분산된 그래핀 플레이크 분산액을 원심분리법을 이용하여 용매를 DMF에서 증류수로 교체시키고, 초음파처리(ultrasonication)를 통해 GF/수용액을 도데실벤젠설포산 나트륨 (SDBS)과 혼합했다.

[58] 그래핀 분산액을 주사기(26 gauge)를 통해 PVA(분자량; 89,000 ~ 124,000, 가수분해; ~99%) 응고조 안으로 서서히 주입하여 균일한 그래핀/PVA 섬유를 연속적으로 제조했다.

[59] 하루 동안 응고조에 담가놓은 후, 증류수로 철저히 세척하고 실온 공기 중에서

수직으로 건조시켰다. PVA의 결정성을 증가시키기 위해, 150 °C에서 열처리하고, 8시간 동안 메탄올 중에 침지시켜 열적으로 연신되고 메탄올 처리된 GF/PVA를 얻었다.

[60]

[61] 실험예: 그래핀 복합 섬유의 특성 평가

[62] 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 충분한 유연성을 갖기 때문에, 쉽게 부러지는(brittle) 그래핀 페이퍼와 달리 기계적인 손상 없이 6.5mm의 작은 직경을 가진 유리 튜브 위에 감을 수 있었다. (도 1B) 또한 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 완전한 매듭을 형성하기는 어렵지만, 충분한 강도를 가지며, 유연성과 반경이 작은 매듭은 형성할 수 있다(도 1C). 완전한 매듭을 형성하는 것이 어려운 이유는 그래핀 플레이크의 짧은 길이와 주름진 그래핀 플레이크로 이루어진 그래핀 복합 섬유의 거친 표면에 의한 마찰력 때문이다. (도 2B, 2F)

[63] 도 2는 본 발명에 따른 그래핀/PVA 섬유의 표면 및 횡단면 morphology를 보여준다. 주름진 그래핀 플레이크는 섬유 축에 따라 배향되었으며(도 2C), 높은 다공성을 가진 꽃잎 모양을 형성했다(도 2D). 이것은 그래핀 플레이크가 심각한 재적층 현상 없이 섬유를 형성한다는 것을 의미한다. 본 발명자는 또한 150 °C에서 약 30%까지 그래핀/PVA를 늘린 후에도 섬유에서 주름 구조가 유지되는 것을 확인하였다.

[64] 또한 PVA에서의 그래핀 플레이크의 우수한 분산성은 XRD 데이터로부터 확인할 수 있다. 층과 층 사이의 거리(layer-to-layer distance: d -spacing)는 20-30% 열적 연신과정(thermal drawing) 전후에 약 28과 27 Å였다. d -스페이싱이 크다는 것은 수많은 히드록시기를 가진 친수성 PAV가 수소 결합을 통해 화학적으로 환원된 그래핀 플레이크의 친수성 경계(edge)에서 상호작용을 잘 한다는 것을 의미한다. 또한 d -스페이싱 변화가 작다는 것은 잘 분산된 주름 구조가 심각한 구조 변화에도 불구하고 유지된다는 것을 의미한다. 20-30%의 열적 연신은 PVA 사슬의 배향과 결정성에 있어 현저한 증가를 가져오지는 않았다.

[65] 본 발명에서는 그래핀 플레이크의 평균 크기와 그래핀 층들의 숫자를 분석했다. 그래핀 플레이크의 크기는 문헌[U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* 6, 864 (2010).]에 기재된 방식에 의해 다음 식에 따라 계산할 수 있다.

[66] $I_D/I_G = x/16 + 0.2$ ($x = 1/\langle w \rangle + 1/\langle L \rangle$)(2)

[67] 상기 식 (2)에서, I_D , I_G , $\langle w \rangle$ 및 $\langle L \rangle$ 는 각각 라만 스펙트럼의 D와 G 밴드 강도, 그래핀 플레이크의 넓이, 그래핀 플레이크의 길이이다.

[68] 상기 식 (2)로부터 계산된 그래핀 플레이크의 크기는 약 180nm였다. 이것은 실리콘(Si) 기판 상에 증착된 그래핀 플레이크의 크기(300-400nm) 보다 작은 값이다. 이 크기는 AFM과 SEM 데이터로부터 얻어졌다. (도 3 및 도 6 참조). 섬유에서 그래핀 플레이크의 크기가 더 작다는 것은 그래핀 플레이크가 주름져있다는 것을 보여주는 것이다. 한편 2700 cm^{-1} 근처의 라만 스펙트럼에서

보여지는 브로드한 2D 밴드는 섬유 중에서 주름진 그래핀 플레이크가 2 내지 4 층의 그래핀으로 이루어져 있음을 의미한다. 섬유는 어떤 피크 이동도 보여주지 않았으므로 그래핀 층의 숫자는 열적 산처리 후에 도 변하지 않았다고 생각된다.

- [69] 도 4A는 순수한 그래핀/PVA 섬유의 응력 변형도(stress-strain curves) 곡선을 보여준다. 실선은 실온을 나타내고, 점선은 150 °C에서 측정한 값을 나타낸다. 실온에서 순수한 그래핀/PVA 섬유의 평균 기계적 강도와 탄성률은 각각 125MPa와 8.8GPa였다. 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유의 기계적 강도는 종래 보고된 그래핀 페이퍼의 값과 유사하고, 플렉서블 그래파이트의 값(5-10 MPa) 보다는 훨씬 컸다. 또한 그래핀 복합 섬유의 인성은 그래핀 페이퍼의 값보다 훨씬 높았으며(도 4D, 표 1), 그래핀/PVA 섬유의 기계적 특성은 습식 방사에 의해 제조된 단일벽 탄소나노튜브/PVA 섬유의 값과 유사했다(기계적 강도: ~150MPa, 신축 모듈러스: 9-15GPa).
- [70] 한편 온도 증가에 따른 탄젠트 델타와 저장 탄성율로부터 결정된 순수한 그래핀/PVA 섬유의 T_g (유리전이온도) 및 T_b (결정이완온도)는 각각 ~80와 ~150 °C였다(도 7). 그래핀/PVA 섬유는 유리 전이 온도(near T_b) 위에서 25-35%까지 늘어났다. 유리전이온도 이상에서 그래핀/PVA 섬유가 많이 늘어나는 것은 PVA의 중량%이 약 70% 정도임에도 불구하고, 그래핀 플레이크의 주름진 구조에 의한 높은 다공성 때문이다(도 8).
- [71] 도 4B는 순수한 그래핀/PVA 섬유와 탄성율은 순환 응력 변형도 곡선(cyclic stress-strain curves)으로부터 계산된 스트레인에 따라 변한다는 것을 보여준다. 그래핀 섬유의 모듈러스는 로딩, 언로딩 사이클에 따라 2.2배와 4.7배까지 증가했다. 언로딩 사이클에 따른 모듈러스의 현저한 증가는 그래핀의 슬라이딩 모션의 회복을 어렵게 하는 그래핀의 주름 구조 때문으로 생각된다.
- [72] 그래핀/PVA 섬유의 순환 응력 변형도 곡선으로부터, 본 발명자는 연신 과정이 섬유의 기계적 특성을 증가시키는데 도움이 될 것이라고 생각할 수 있었다. 그래핀/PVA 섬유의 기계적 특성을 증가시키기 위해서, 섬유를 150 °C에서 열처리하고, 1시간 동안 어닐링했다. 열적으로 연신된 그래핀/PVA 섬유의 기계적 강도, 탄성율, 인성은 순수한 그래핀/PVA 섬유와 비교해서 각각 105, 120, 95% 증가했다. 또한 8시간 동안 메탄올에 담갔던 그래핀/PVA 섬유를 상기 조건에서 연신시키면, 4932 kJ/m³의 최대 인성값을 나타냈다. 이 값은 현재까지 알려진 어떤 종류의 그래핀계 물질보다 높은 값이다. 진공 여과에 의해 환원된 그래핀 플레이크로부터 제조된 그래핀 페이퍼는 220 °C에서 1시간 동안 어닐링했을 때 기계적 특성이 최대값을 가진다. 그러나 213 °C에서 어닐링시킨 그래핀/PVA 섬유의 기계적 특성은 PVA의 열적 변성 때문에 감소했다. (도 9).
- [73] 그래핀/PVA 섬유의 기계적 특성이 모든 그래핀계 물질들 보다 크지는 않았지만, 본 발명에 따른 그래핀/PVA 복합 섬유는 인성이 매우 우수함을 보여주었다. 특히 열적으로 연신된 그래핀/PVA 섬유는 그래핀 옥사이드 페이퍼나 그래핀 옥사이드 필름과 비교했을 때 훨씬 높은 강도와 인성을

보여주었다. (도 4D).

- [74] 정리하면, 열처리전 그래핀/PVA 복합 섬유는 기계적 강도는 100 - 150 MPa, 탄성계수는 5 - 10 GPa, 인성(toughness)은 1 - 2 MJ/m³였다. 그러나 150 °C에서 열처리한 경우 그래핀/PVA 복합 섬유의 기계적 강도는 250 - 300 MPa, 탄성계수는 15 - 30 GPa, 인성(toughness)은 4.5 - 5.5 MJ/m³로 향상되었고, 또한 메탄올 또는 아세톤을 처리한 그래핀/PVA 복합 섬유(그래핀 복합체 제조 후 메탄올에 12시간 담근 다음 다시 건조)의 기계적 강도는 100 - 200 MPa, 탄성계수는 5 - 10 GPa, 인성(toughness)은 3 - 4 MJ/m³로 향상되었다. 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 뛰어난 열안정성으로 인해 DMA(dynamic mechanical analyzer)를 이용하여 측정된 저장탄성율이 20 - 200 °C 온도 범위에서 1 - 10 GPa의 값을 나타냈으며, 150 °C에서 측정된 인장강도는 40 - 60 MPa, 탄성계수는 1 - 3 GPa의 값을 나타냈다. 또한 TG-DTA 실험결과 0 - 300 °C 범위에서 질량감소가 거의 없었는데 이에 따라 본 발명의 복합 섬유는 고온응용이 가능할 것으로 예상된다.

산업상 이용가능성

- [75] 본 발명에 따른 그래핀 복합 섬유는 기계적 특성이 매우 뛰어나며, 유연성이 있어 매듭, 스프링 구조를 형성할 수 있으며, 직물 제조도 가능하기 때문에 여러 분야에 응용이 가능하며, 간단하고 경제적인 방법을 통해 수십 미터 이상의 연속 공정으로 대량 생산할 수 있다.

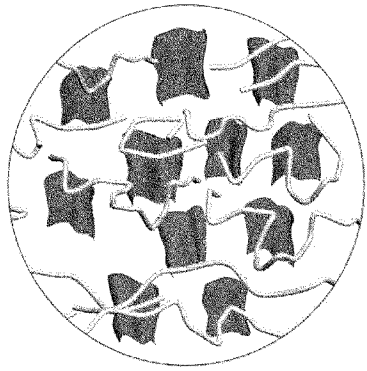
청구범위

- [청구항 1] 그라핀과 고분자를 포함하는 복합 섬유로서, 섬유 상태에서 그라핀의 주름 구조(wrinkled structure)가 그대로 유지되는 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 복합 섬유 중의 그라핀의 함량은 20 내지 90 중량%이고, 고분자의 함량은 10 내지 80 중량%인 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 복합 섬유 중의 그라핀의 길이는 100 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐알코올 또는 폴리(메틸 메타크릴레이트) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 유연성(flexible)을 갖는 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 매듭 또는 스프링 구조가 가능하고, 직물을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 복합 섬유의 인성(toughness) 값은 1 내지 5.5 MJ/m³인 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 복합 섬유의 기계적 강도는 100 내지 300 MPa인 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 복합 섬유의 탄성계수는 5 내지 30 GPa인 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 복합 섬유의 저장탄성율은 20 내지 200 °C에서 1 내지 10 GPa인 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유.
- [청구항 11] a) 그라핀을 계면활성제와 함께 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및
b) 상기 분산액을 고분자 용액에 혼입하여 습식 방사한 후 건조시켜 섬유를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그라핀 복합 섬유의 제조 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,

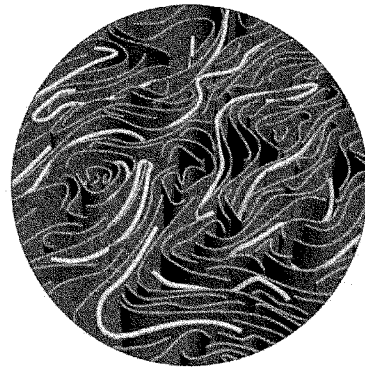
- b) 단계에서 얻어진 섬유를 c) 140 내지 160 °C의 고온에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합 섬유의 제조 방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
b) 단계에서 얻어진 섬유를 c) 메탄올 또는 아세톤에 침지시켜 결정도를 향상시키는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합 섬유의 제조 방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 그래핀은 화학적으로 환원된 그래핀인 것을 특징으로 하는 그래핀 복합 섬유의 제조 방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 화학적으로 환원된 그래핀은 표면에 산(acid) 작용기를 갖도록 화학적으로 환원된 그래핀인 것을 특징으로 하는 그래핀 복합 섬유의 제조 방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 화학적으로 환원된 그래핀은 히드라진을 이용하여 90 내지 100 °C에서 1 내지 24 시간 동안 그래핀 수분산액을 환원시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합 섬유의 제조 방법.
- [청구항 17] 제11항에 있어서,
상기 계면활성제는 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS), 도데실설포산나트륨(SDS), Triton X-100, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 그래핀 복합 섬유의 제조 방법.

[Fig. 1]

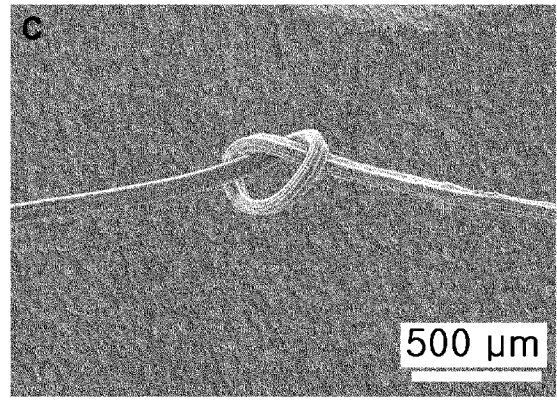
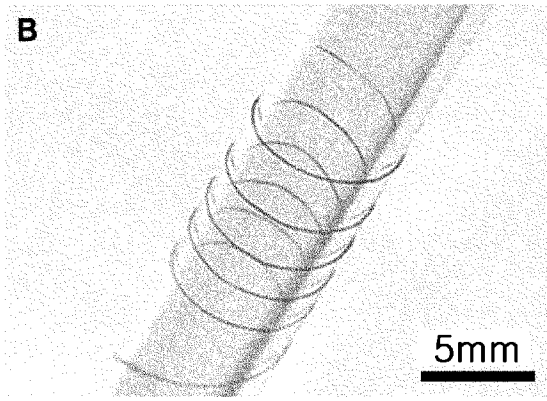
A



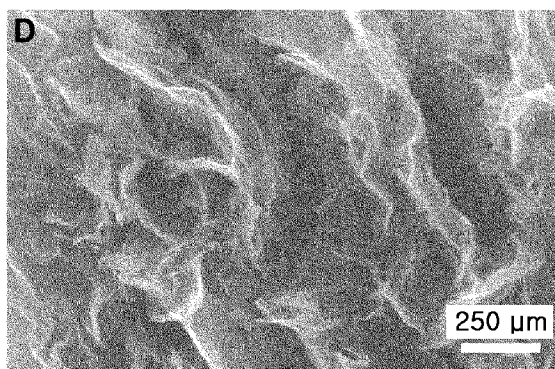
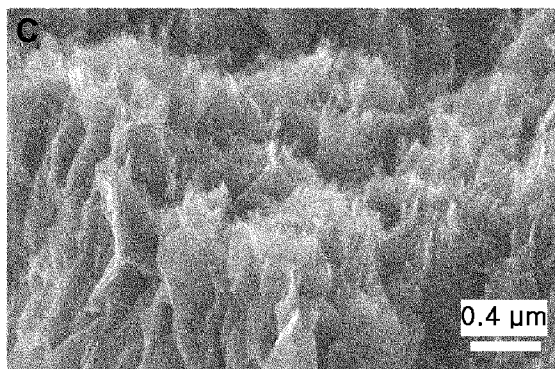
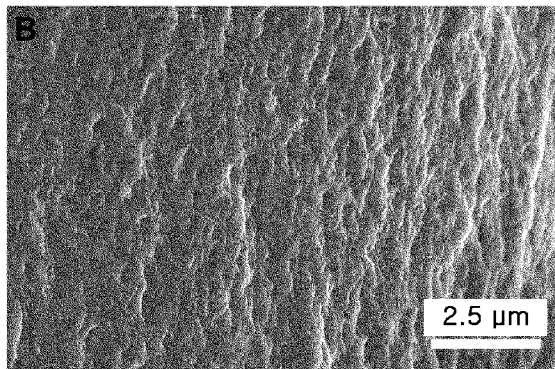
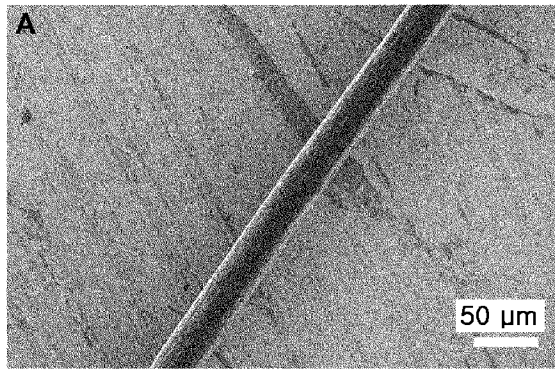
그래핀 겔



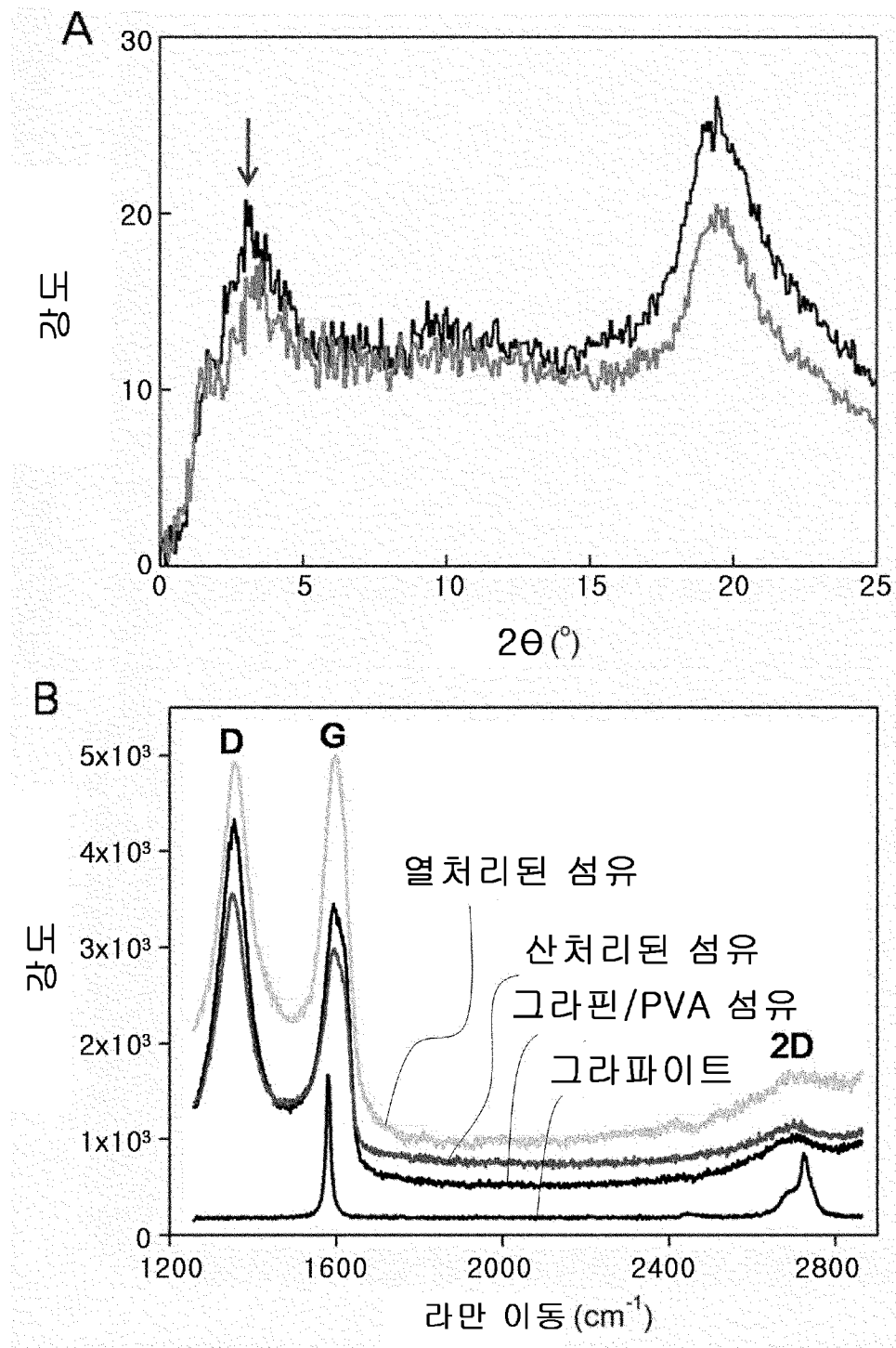
그래핀 복합 섬유



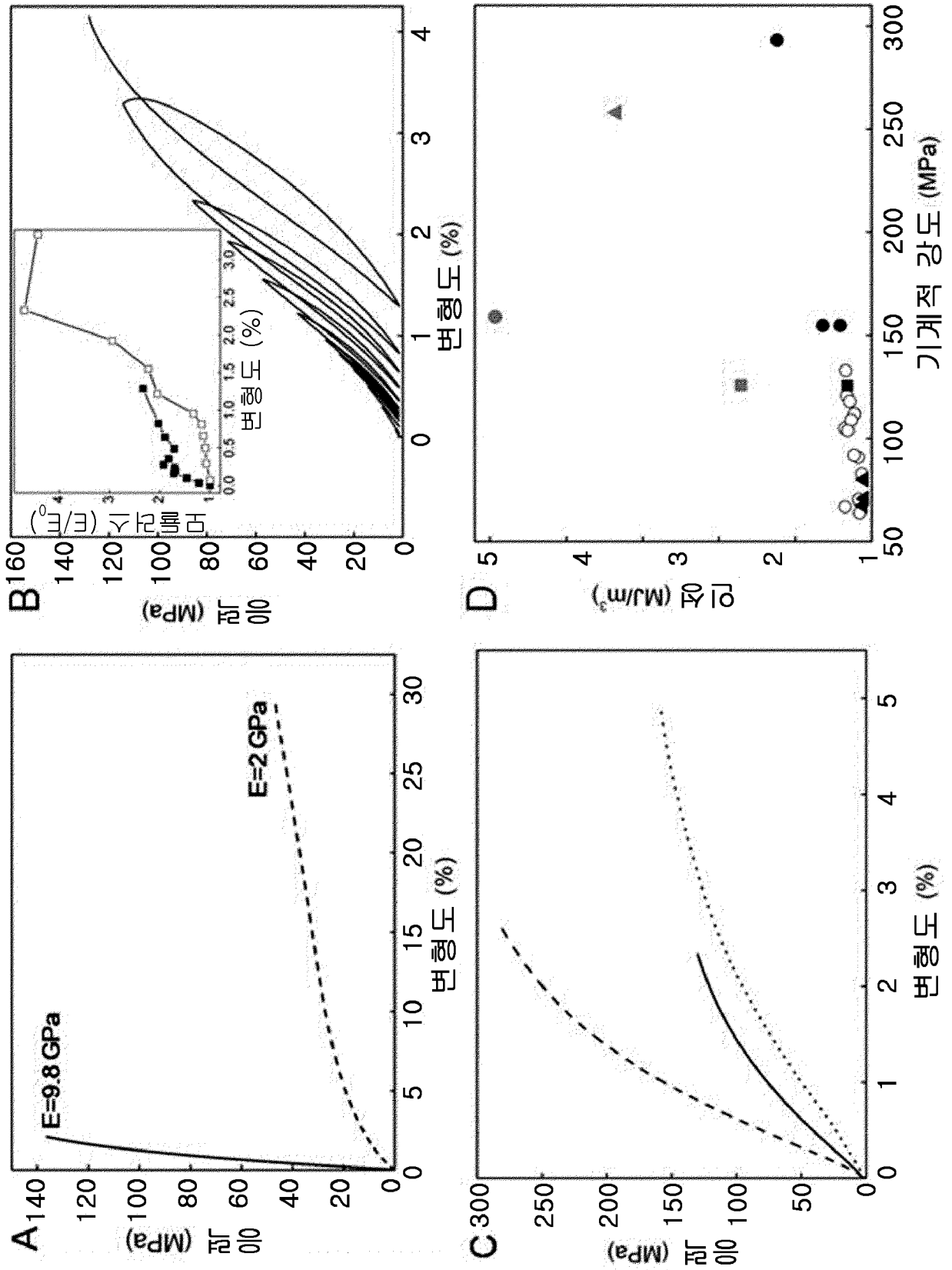
[Fig. 2]



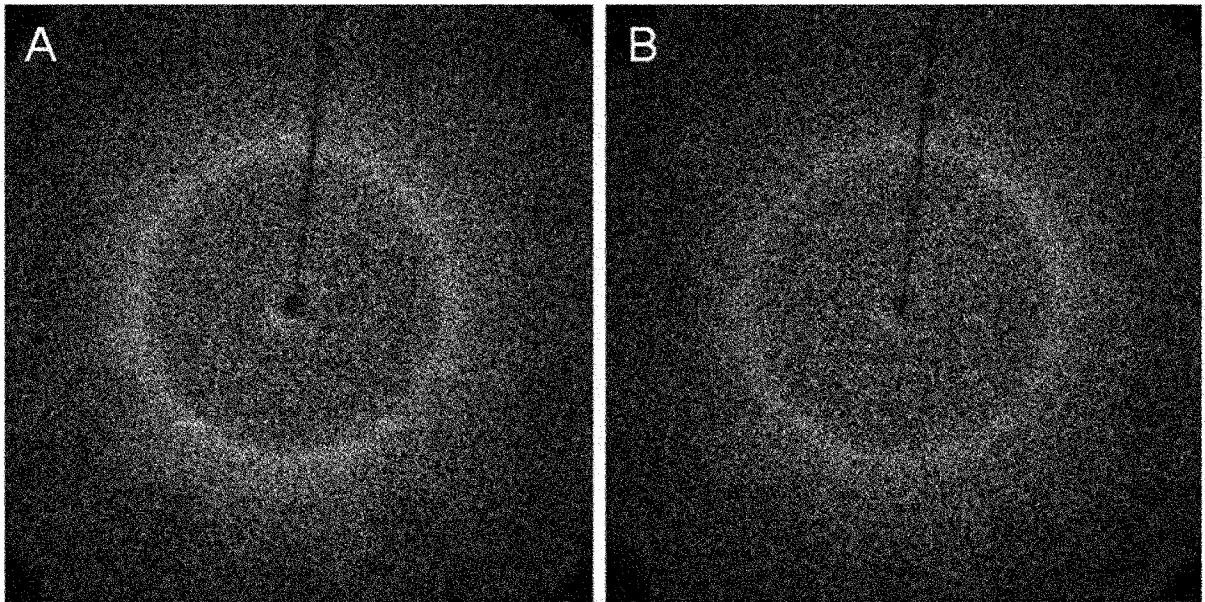
[Fig. 3]



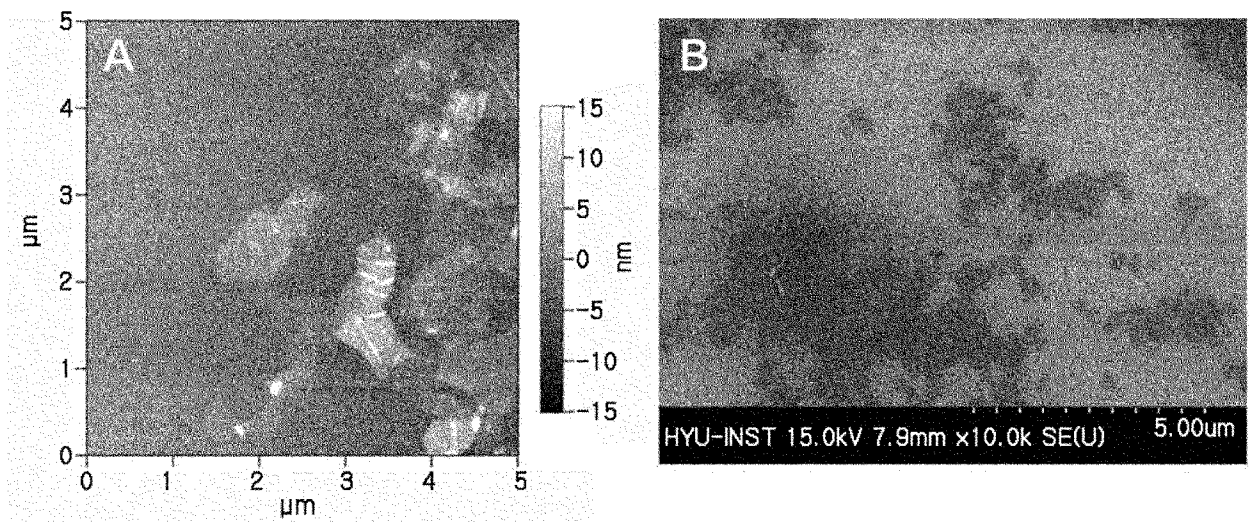
[Fig. 4]



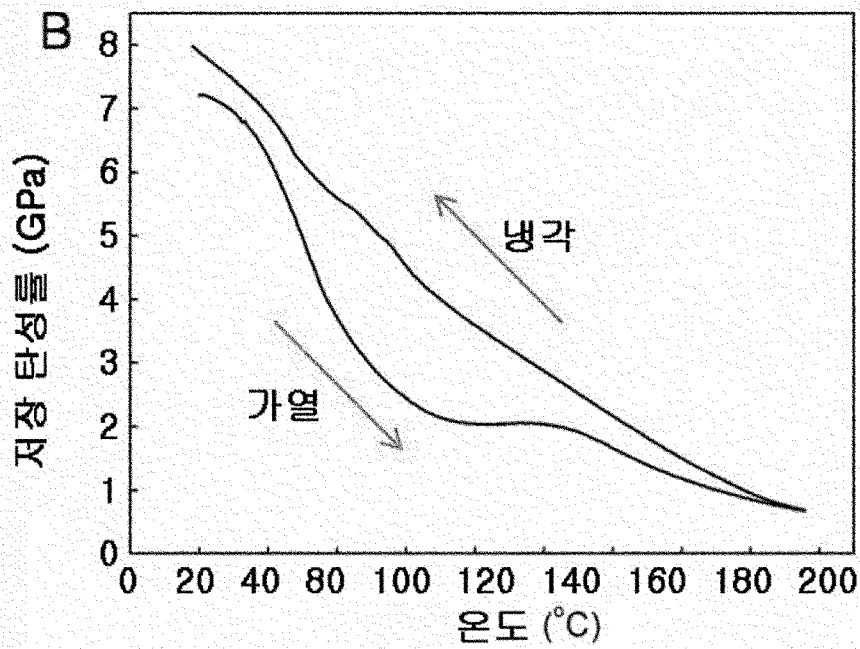
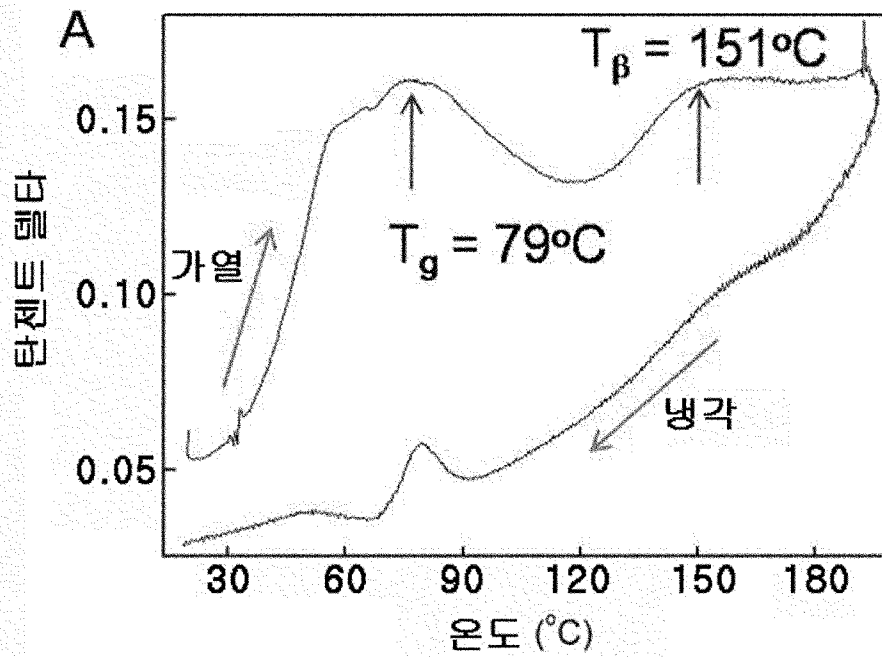
[Fig. 5]



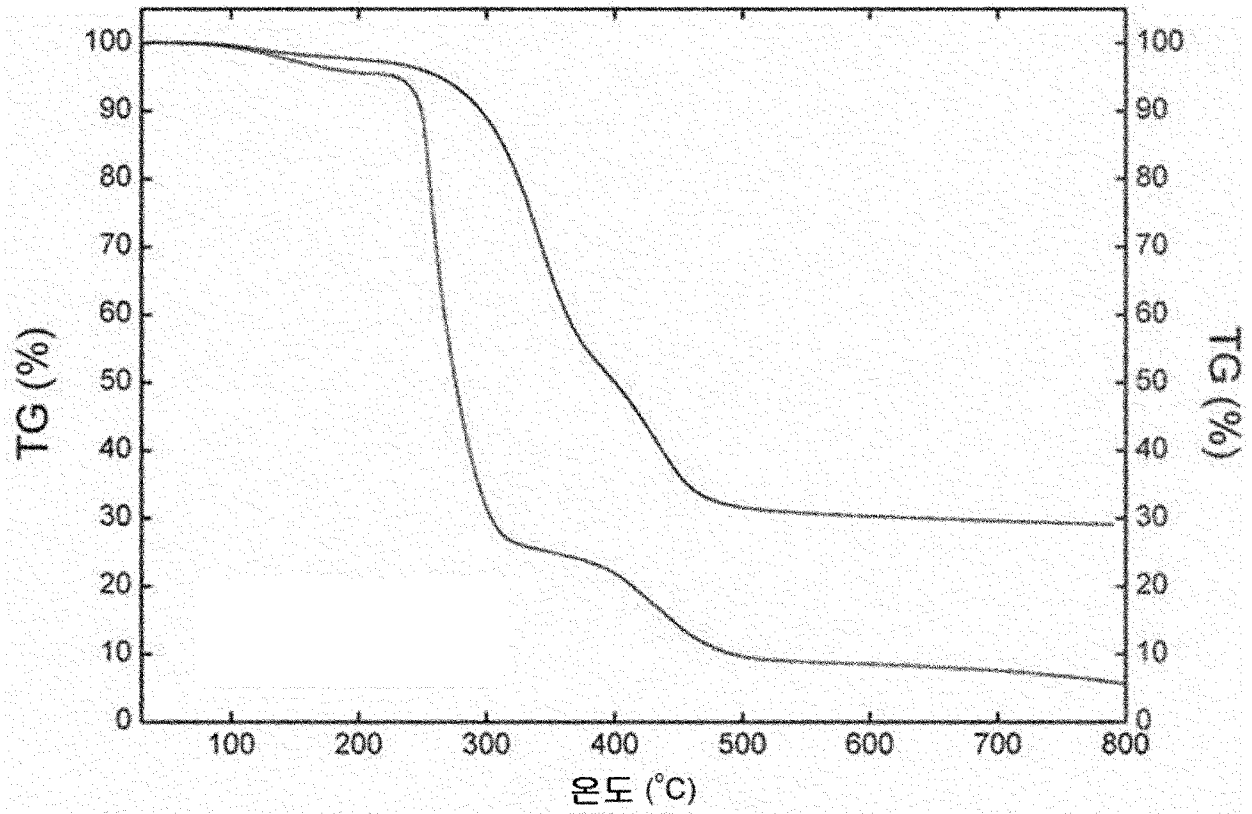
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

