

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0076182 (43) 공개일자 2016년06월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 31/02 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호 10-2014-0186059		
(22) 출원일자 2014년12월22일		(72) 발명자 박수진 서울특별시 강남구 역삼로 315-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호 정미화 인천광역시 남구 미추홀대로669번길 51-1, 2층
심사청구일자 2014년12월22일		(74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

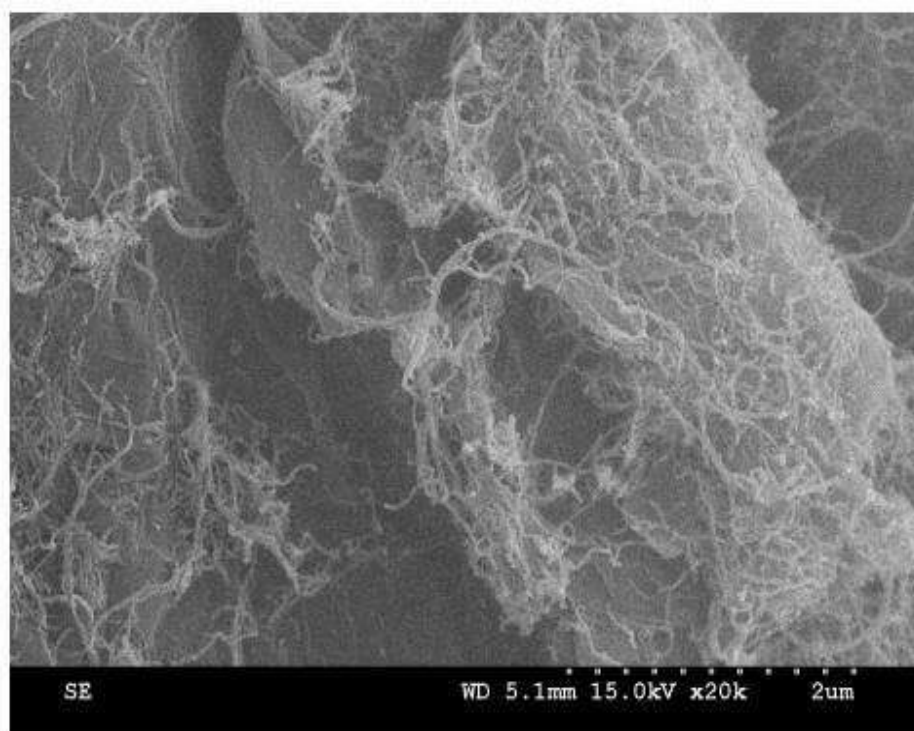
(54) 발명의 명칭 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법에 관한 것으로서, 화학적 박리법으로 제조된 그래핀 옥사이드에 탄소나노튜브를 도입하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조하고, 상기 제조된 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 환원가스 분위기에서 열처리하여 제조되는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법을 포함

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 옥사이드의 인력으로 인해 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막의 제조가 가능하며 여기에 환원가스 분위기에서 열처리를 통해 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조함으로써, 그래핀의 다층구조를 탄소나노튜브가 가교 역할을 하면서 전자 전달능력을 상승시켜, 전기화학적 능력이 향상된 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조함으로써, 제조된 그래핀 다층계면 사이에 탄소나노튜브가 연결하는 구조가 만들어지면서 높은 표면적을 가지는 독특한 구조 특성으로 인하여 다양한 분야에 응용이 가능하고 이로 인해 고부가가치를 창출하는 효과가 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드에 탄소나노튜브를 혼합시키는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에서 제조된 혼합물을 드랍 캐스팅(drop casting)하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조하는 단계; 및
- (4) 상기 (3)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 환원가스 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 흑연 분말을 이용하여 화학적 박리법에 의해 그래핀 옥사이드를 제조하는 것을 특징으로 하는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브를 혼합한 후 계면활성제를 첨가하여 초음파 처리 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (4)단계에서 열처리하는 아르곤 가스 또는 아르곤 가스 및 수소 가스가 혼합된 혼합 가스 분위기에서 700℃ 내지 1200℃ 의 온도로, 2 내지 6 시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법.

청구항 5

제 1항의 제조방법으로 제조된 그래핀/탄소나노튜브 복합막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 화학적 박리법으로 제조된 그래핀 옥사이드에 탄소나노튜브를 도입하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조하고, 상기 제조된 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 환원가스 분위기에서 열처리하는 과정을 통하여 제조되는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 탄소재료에 대한 연구가 다양한 분야에서 진행되고 있다. 그 중에서도 탄소재료의 뛰어난 전기화학적 특성을 이용한 연료 전지, 커패시터, 반도체 소재, 투명전극 및 방열 재료에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0003] 특히 현재 많은 연구가 진행되고 있는 그래핀은 탄소 원자들이 2차원 상에서 벌집모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 전도성 물질이다. 그래핀은 다른 탄소재료와는 다른 유용한 특성을 가지고 있는 바, 이는 그래핀 시트에서 전자가 이동할 경우 마치 전자의 질량이 존재하지 않는 것처럼 이동한다는 점이다. 이것은 전자가 진공 중의 빛이 이동하는 속도 즉, 광속으로 흐른다는 것을 의미한다. 또한 그래핀은 전자와 정공에 대하여 비정상적 반-정수 양자홀 효과(unusual half-integer quantum hall effect)를 가진다. 이러한 그래핀의 특성으로 인하여 그래핀 소재는 향후 탄소계 전기 소자 또는 탄소계 전자기 소자 등에 매우 효과적으로 이용될 수 있다. 그러나 산업적으로 활용하기 위해서는 단층으로 균일한 그래핀 박막을 구현하는 것이 관건인데 기존의 기술에서는 20~30% 의 다층 그래핀이 포함되는 문제점 때문에 단층의 균일한 그래핀에 비하여 낮은 전기 화학적 특성을 나타내며, 또한 순수하게 분말 형태로 사용할 수 없기 때문에 유기물 바인더를 이용한 추가적 가공이 필요하다.
- [0004] 이에 따라, 본 발명자들은 개선된 화학적 박리법을 통하여 그래핀 옥사이드를 제조하고, 상기 제조된 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브를 물리적으로 분산시키고 혼합한 후 얻어진 혼합물을 드랍 캐스팅하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조하고, 상기 제조된 복합막을 환원가스 분위기에서 열처리로 활성화시키는 과정을 통하여 매우 우수한 전기화학적 특성을 갖는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법에 관한 발명을 완성하였다.
- [0005] 관련 종래기술로는, 대한민국 등록특허 제10-1393096호(그래핀 옥사이드 박막의 제조방법 및 그래핀 옥사이드 박막), 대한민국 등록특허 제10-1391158(환원그래핀 복합체를 포함하는 복합막의 제조방법 및 이를 이용한 전도성 필름) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은, 화학적 박리법에 의하여 그래핀 옥사이드를 제조하고, 상기 제조된 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브를 물리적으로 분산 시키고 혼합한 후, 얻어진 혼합물을 드랍 캐스팅하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조하고, 상기 제조된 복합막을 환원가스 분위기에서 열처리하는 과정을 통하여 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조함으로써, 고표면적의 향상된 전기 화학적 특성을 가지며 기존의 유기 바인더나 용매를 사용하지 않아 친환경적인 공정이 가능한 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드에 탄소나노튜브를 혼합시키는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 제조된 혼합물을 드랍 캐스팅(drop casting)하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 환원가스 분위기에서 열처리하는 단계; 를 포함하는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 상기 (1)단계에서 흑연 분말을 이용하여 화학적 박리법에 의해 그래핀 옥사이드를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 상기 (2)단계에서 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브를 혼합한 후 계면활성제를 첨가하여 조음과 처리 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 (4)단계에서 열처리하는 아르곤 가스 또는 아르곤 가스 및 수소 가스가 혼합된 혼합 가스 분위기에서 700℃ 내지 1200℃ 의 온도로, 2 내지 6 시간 동안 진행되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 화학적 방법을 이용해 제조된 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브를 물리적 방법으로 분산한 뒤, 계면활성제와 혼합하여 2차 분산을 유도함으로써 탄소나노튜브의 함량과 분산율을 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0013] 또한, 그래핀 옥사이드의 인력으로 인해 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막의 제조가 가능하며 여기에 환원 가스 분위기에서 열처리를 통해 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조함으로써, 그래핀의 다층구조를 탄소나노튜브가 가고 역할을 하면서 전자 전달능력을 상승시켜, 전기화학적 능력이 향상된 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조할 수 있으며, 제조된 그래핀 다층계면사이에 탄소나노튜브가 연결하는 구조가 만들어지면서 높은 표면적을 가지는 독특한 구조 특성으로 인하여 다양한 분야에 응용이 가능하고 이로 인해 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

[0014] 또한, 기존의 유기 바인더나 용매를 사용하지 않아 친환경적인 복합막의 제조공정을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에서 제조한 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다.

도 2는 본 발명에서 제조한 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막(a)과 그래핀/탄소나노튜브 복합막(b)의 사진이다.

도 3은 본 발명에서 제조한 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 순환전류전압법에 의한 순환전류전압곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드에 탄소나노튜브를 혼합시키는 단계; (3) 상기 (2)단계에서 제조된 혼합물을 드랍 캐스팅(drop casting)하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 환원가스 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 제조방법을 제공한다.

[0018] 상기 (1)단계에서 흑연 분말을 이용하여 화학적 박리법에 의해 그래핀 옥사이드를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 (2)단계에서 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브를 혼합한 후 계면활성제를 첨가하여 초음파 처리 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 (4)단계에서 열처리하는 아르곤 가스 또는 아르곤 가스 및 수소 가스가 혼합된 혼합 가스 분위기에서 700℃ 내지 1200℃의 온도로, 2 내지 6 시간 동안 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제공한다.

[0022] 본 발명의 제조과정을 상세히 살펴보면, 상기 (1)단계에서 그래핀 옥사이드의 제조를 위한 화학적 박리법을 위해서는 먼저, 흑연을 준비하는데 흑연은 분말(powder), 박편(flake), 판상(plate)의 모든 형태가 이용가능하나, 흑연을 산화시키는 과정에서 분말인 경우가 반응의 수율이 높게 산출되기 때문에 분말 흑연을 사용하는 것이 바람직하다. 분말 흑연의 입자 크기는 평균 50 내지 500 μm 정도가 적당하고, 가장 바람직하게는 100 μm이다.

[0023] 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl) 및 이들의 혼합산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산 용액과 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4 \cdot nH_2O$), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8 \cdot nH_2O$), 하이포염소산 나트륨 수용액($NaClO(aq)$) 및 이들의 혼합 산화제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화제를 혼합한 혼합용액에 상기 분말 흑연을 넣고 12 내지 24 시간 기계적 교반을 통해 반응시킨다. 이후, 과산화수소를 통해 추가적으로 산화시키는 과정을 통하여 그래핀 옥사이드가 제조된다. 제조된 그래핀 옥사이드는 염산으로 여러 차례 세척하는데, 상기 세척과정은 그래핀 옥사이드에 존재하는 그래핀 옥사이드의 산화과정에서 사용된 과량의 금속 염을 제거하기 위한 것이며, 이는 다시 증류수로 수 차례 중성이 될 때까지 세척하고 원심분리기를 이용하여 분리해낸 후, 120℃ 이상에서 6 내지 24시간, 바람직하게는 12시간 동안 완전히 건조시킨다.

[0024] 다음으로, 상기 (1)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드를 증류수를 분산매로 하여 초음파 처리(ultrasonication)를 통해 분산시켜 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조한다. 그래핀 옥사이드를 분산시키기 위한 분산매는 증류수로 한정되지 아니하나, 본 발명에서는 가장 친환경적이라 사료되어 증류수를 사용하였고, 증류수의 온도를 0℃ 내지 10℃로 유지한 상태에서 초음파 처리하였다. 상기 과정에서 그래핀 옥사이드의 고분산을 위한 초음파 처리시간은 30분 내지 24시간이다. 초음파 처리시간이 30분 미만이면 그래핀 옥사이드의 분산이

고르지 못하며, 24시간을 초과하면 초음파의 고에너지로 인하여 그래핀 옥사이드가 그래핀으로 환원되어 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막의 제조가 어려워지게 되므로 상기 초음파 처리 시간은 30분 내지 24시간이 바람직하다. 또한, 그래핀 옥사이드의 분산시 분산매 100 중량부에 대하여 분산질인 그래핀 옥사이드의 함량은 0.01 내지 1 중량부를 첨가하여 분산시키는 것이 고분산을 위해서 바람직하다.

[0025] 다음으로, 그래핀 옥사이드에 도입할 탄소나노튜브를 준비하는데, 본 발명에서 사용되는 탄소나노튜브는 단층, 이중층 또는 다층까지 나노 직경의 섬유상을 가지는 다양한 형태의 탄소튜브, 탄소섬유 및 탄소셀 등을 포함할 수 있다. 탄소나노튜브도 상기 그래핀 옥사이드의 분산과정과 동일하게 증류수를 분산매로 하여 초음파 처리 (ultra-sonication)를 통해 분산시켜 탄소나노튜브 콜로이드 용액을 제조한다. 탄소나노튜브를 위한 분산매 역시 증류수로 한정되지 아니하고, 증류수의 온도를 0℃ 내지 10℃로 유지한 상태에서 초음파 처리하였다. 또한, 고분산을 위한 초음파 처리시간도 30분 내지 24시간으로 동일하고, 탄소나노튜브의 분산시에도 분산매 100 중량부에 대하여 분산질인 탄소나노튜브의 함량을 0.01 내지 1 중량부로 하여 분산시키는 것이 고분산을 위해서 바람직하다. 상기 분산시키는 과정을 통하여 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액과 탄소나노튜브 콜로이드 용액을 혼합하여 혼합 콜로이드 용액을 제조한다.

[0026] 상기 혼합 콜로이드 용액 제조시, 혼합되는 그래핀 옥사이드 대 탄소나노튜브의 중량비는 1:1 내지 100:1 이 되도록 한다. 상기 제조된 혼합 콜로이드 용액에 계면활성제를 첨가하고 초음파 처리하여 2차 분산시키는 과정을 실시함으로써, 보다 효율적인 분산을 유도한다. 이 때 그래핀 옥사이드 대 계면활성제의 중량비는 1:1 내지 10:1 이 되도록 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 계면활성제를 첨가하는 이유는 나노크기의 물질은 반데르발스 작용으로 인해 응집을 하려는 경향이 있기 때문에, 계면활성제는 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브의 응집을 저해하고 균일하게 확산시키기 위하여 첨가된다. 본 발명에 따른 계면활성제로는 소듐 도데실 설페이트(SDS), 소듐 옥틸벤젠 술포네이트(NaOBS), 소듐 도데실 벤젠 설페이트(SDBS), 트리톤 X-100(TRITON X-100), 소듐 도데실 설페이트(SDSA), 소듐 부틸벤조에이트(NaBBS), 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(DTAB), 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드(CTAB), 덱스트린(dextrin), 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드(PS-PEO) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.

[0027] 상기 계면활성제 첨가에 의한 2차 분산과정을 거친 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브의 혼합 콜로이드 용액을 드랍 캐스팅(drop casting) 방법에 따라 멤브레인 필터 위에 스포이드로 드랍한 후 80℃의 건조 오븐에서 3 내지 6 시간 동안 건조하고, 80℃의 진공 오븐에서 1 내지 3 시간 추가 건조한 후 멤브레인 필터를 제거하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 제조한다.

[0028] 상기 제조된 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 공기 또는 비활성 기체(아르곤 가스 또는 아르곤 가스와 수소 가스가 혼합된 혼합 가스)의 환원가스 분위기에서 700℃ 내지 1200℃ 의 온도로, 2 내지 6 시간 동안 열처리 한다. 상기 과정을 환원가스 분위기에서 진행하는 이유는 그래핀 옥사이드를 환원시켜 그래핀으로 만들기 위한 것이고, 열처리하는 그래핀의 활성화를 위한 것이다.

[0029] 상기 과정을 통하여 그래핀/탄소나노튜브 복합막이 제조된다. 이러한 과정은 그래핀 옥사이드와 계면활성제등을 간단한 방법으로 환원시킬 수 있다는 장점이 있으며, 복합막의 전기화학적 특성을 더욱 상승시키는 효과가 있다.

[0030] 상기 과정에서 제조된 열처리 전의 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막(a)과 열처리 후의 그래핀/탄소나노튜브 복합막(b)의 제조된 막 외형을 관찰한 결과, 도 2 에서 보는 바와 같이 환원가스 분위기에서 열처리 한 후, 약간의 수축은 있으나 막의 형태가 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0031] 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.

[0032] **실시예 1.**

[0033] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산 360 ml와 인산 40 ml의 혼합용액에 첨가한 후, 과망간산칼륨을 18 g 투입하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온에서 냉각 후, 추가로 과량의 과산화수소를 이용하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃ 에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다.

[0034] 다음으로, 제조된 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브(SWCNT)를 분산하기 위해 그래핀 옥사이드 0.4g을 400ml 증류수에 넣고 아이스 베스 안에서 10시간 동안 초음파 처리를 진행하여 고른 분산을 유도하였다. 같은 방법으로 탄

소나노튜브도 분산을 진행하여 콜로이드 용액을 각각 얻었다.

- [0035] 상기 과정으로 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액 400ml 에 탄소나노튜브 콜로이드 용액 4ml(그래핀 옥사이드 대 탄소나노튜브의 중량비는 100:1)와 트리톤 X-100(TRITON X-100) 4mg 을 혼합하여 아이스 배스 안에서 3시간 동안 2차 분산 과정을 위한 초음파 처리를 진행하였다. 상기 과정을 통하여 혼합 콜로이드 용액이 제조되었다.
- [0036] 상기 제조된 혼합 콜로이드 용액 5ml를 멤브레인 필터 위에 떨어트린 후 80℃ 건조 오븐에서 12시간 건조하였고, 80℃ 진공오븐에서 1시간 추가 건조 후 멤브레인 필터를 제거하여 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 수득하였다. 제조된 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막을 아르곤 가스와 수소 가스가 혼합된 혼합가스 분위기에서 분당 1℃ 의 속도로 승온시킨 900℃ 온도에서 5시간 동안 열처리함으로써 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조하였다.
- [0037] **실시예 2.**
- [0038] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 사용하는 탄소나노튜브의 종류를 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)로 하고, 그래핀 옥사이드 대 다중벽 탄소나노튜브의 중량비는 100:1 로 하여 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조하였다.
- [0039] **실시예 3.**
- [0040] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 계면활성제의 종류를 sodium dodecyl sulfate(SDS)로 하고, 상기 SDS를 2mg 혼합하여 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조하였다.
- [0041] **실시예 4.**
- [0042] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 사용하는 탄소나노튜브의 종류를 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)로 하고, 그래핀 옥사이드 대 다중벽 탄소나노튜브의 중량비는 10:1 로 하였다. 또한, 계면활성제의 종류를 sodium dodecyl sulfate(SDS)로 하고, 상기 SDS를 4mg 혼합하여 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조하였다.
- [0043] **실시예 5.**
- [0044] 상기 실시예 4과 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 옥사이드/탄소나노튜브 복합막의 열처리 온도를 500℃ 로 3시간 동안 진행하여 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조하였다.
- [0045] **비교예 1.**
- [0046] 흑연분말 1 g을 50℃ 에서 황산 360 ml와 인산 40 ml의 혼합용액에 첨가한 후, 과망간산칼륨을 18 g 투입하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 상온으로 냉각 후, 추가로 과량의 과산화수소를 이용하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수 차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드를 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃ 에서 12 시간 이상 완전히 건조하였다. 상기 과정으로 제조된 그래핀 옥사이드 0.4g 을 증류수 400ml에 넣고 아이스 배스 안에서 10시간 초음파를 진행하였다. 상기 과정으로 제조된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액 5 ml를 멤브레인 필터 위에 떨어트린 후 80℃ 건조 오븐에서 12시간 건조하였고, 80℃ 진공오븐에서 1시간 동안 추가 건조한 후 멤브레인 필터를 제거하여 그래핀 옥사이드 막을 얻어낸다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드 막을 아르곤 가스와 수소 가스가 혼합된 혼합가스 분위기에서 분당 1℃ 의 속도로 승온 시킨 400℃ 온도로 1시간 동안 열처리함으로써 그래핀 막을 제조하였다.
- [0047] **비교예 2.**
- [0048] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 옥사이드 대 탄소나노튜브의 중량비를 1:10 으로 하고, 열처리 온도를 500℃로 시간을 3시간 처리하여 그래핀/탄소나노튜브 복합막을 제조하였다.
- [0049] 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.
- [0050] **실험예 1. 본 발명에서 제조한 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 표면 구조 특성 관찰**
- [0051] 투과전자현미경(JEM-2100F, JEOL, Japan)을 통하여 본 발명에서 제조한 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 표면 구

조를 살펴보았다.

[0052] 그 결과, 도 1 에서 보는 바와 같이 그래핀 표면에 탄소나노튜브가 고르게 분포하고 있으며, 판상인 그래핀 표면에 튜브 형태인 탄소나노튜브가 연결되어 있는 것을 확인할 수 있다.

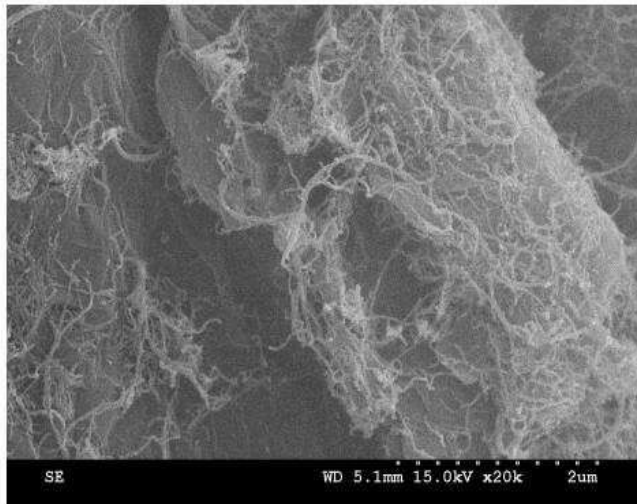
[0053] **실험예 2. 본 발명에서 제조한 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 전기화학적 특성 분석**

[0054] 순수 그래핀막과 본 발명에서 제조된 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 전기 화학적 특성을 비교하기 위하여 순환 전류전압법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 분석하였다. Working electrode 로 상기 제조된 복합막을 이용하였고, 상대전극과 레퍼런스 전극으로는 Pt 와 Ag/AgCl 을 각각 사용하였다. 그래핀의 전기화학적 특성 분석을 위하여 1 M 황산 전해질 용액을 사용하였고, scan rate를 10mV/s로 고정하여 측정하였다.

[0055] 그 결과, 도 3 에서 보는 바와 같이 CV 곡선 내의 면적이 순수 그래핀 막보다 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 면적이 약 두배이상 증가하는 것으로 확인되는데 CV 곡선내의 면적은 비축전용량과 관련이 있는 것으로 보고되고 있으므로 이를 통해 본 발명에서 제조한 그래핀/탄소나노튜브 복합막의 전기화학적 특성이 그래핀의 단일막보다 우수함을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



(a)

(b)

도면3

