(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0029854
(43) 공개일자 2013년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *H01B 1/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0093211
(22) 출원일자 2011년09월16일
심사청구일자 2011년09월16일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이진우
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
이상복
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김기문

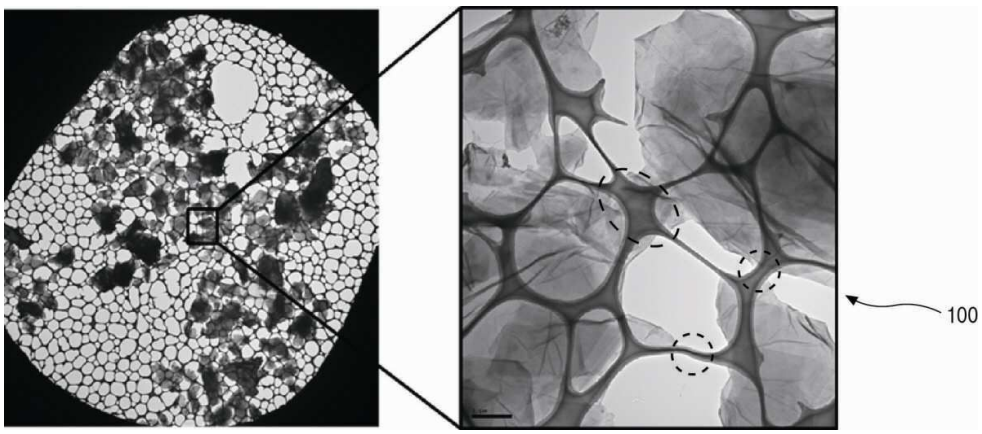
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **대면적 그래핀 시트 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트는, 모서리부에 활성화된 작용기를 구비하는 다수의 산화그래핀과, 상기 다수 산화그래핀의 작용기와 반응하는 작용기를 다수 구비하여 다수 산화그래핀의 모서리가 결합되도록 하는 브릿지를 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이원오

경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)

이제욱

경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)

변준형

경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)

김병선

경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)

특허청구의 범위

청구항 1

모서리부에 활성화된 작용기를 구비하는 다수의 산화그래핀과,

상기 다수 산화그래핀의 작용기와 반응하는 작용기를 다수 구비하여 다수 산화그래핀의 모서리가 결합되도록 하는 브릿지를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 산화그래핀의 활성화된 작용기는,

carbodiimide 인 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 브릿지는,

1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), dimethylaminopyridine (DMAP), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), N-hydroxyl succinimide (NHS) 중 둘 이상의 촉매를 이용한 에스터화 반응에 의해 상기 산화그래핀의 활성화된 작용기와 결합하는 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트.

청구항 4

산화그래핀을 준비하는 산화그래핀준비단계와,

상기 산화그래핀의 모서리부에 위치한 작용기를 활성화하여 분산하는 산화그래핀활성화단계와,

산화그래핀이 분산된 용액에 브릿지를 투입하는 브릿지투입단계와,

상기 브릿지와 산화그래핀의 작용기를 반응시켜 결합함으로써 대면적 그래핀 시트를 제조하는 산화그래핀결합단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 산화그래핀활성화단계는,

상기 산화그래핀 모서리의 carboxylic acid를 carbodiimide로 활성화하는 과정임을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 브릿지투입단계는,

1,3-dicyclohexylcarbodiimide(DCC), dimethylaminopyridine(DMAP), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC), N-hydroxyl succinimide(NHS) 중 둘 이상의 촉매를 용액에 투입하는 과정임을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 산화그래핀결합단계에서,

상기 브릿지의 작용기는 hydroxyl기, amino기 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 산화그래핀결합단계 이후에는,

상기 대면적 그래핀 시트를 용액으로부터 분리하는 분리단계와,

분리된 대면적 그래핀 시트를 세척하는 세척단계와,

세척된 대면적 그래핀 시트를 건조하는 건조단계가 더 실시됨을 특징으로 하는 대면적 그래핀 시트의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 대면적 그래핀 시트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀의 모서리부의 작용기만 선택적으로 활성화하고, 활성화된 작용기와 반응하는 작용기가 다수 구비된 브릿지를 더 구성하여 그래핀 모서리부의 작용기와 결합되도록 한 대면적 그래핀 시트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀(graphene)은 탄소 원자들이 2차원 상에서 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 전도성 물질이다. 3차원으로 쌓이면 흑연, 1차원적으로 말리면 탄소나노튜브, 공 모양이 되면 0차원 구조인 풀러렌(fullerene)을 이루는 물질로서 다양한 저차원 나노 현상을 연구하는데 중요한 모델이 되어 왔다.

[0003] 그래핀은 구조적, 화학적으로도 매우 안정할 뿐 아니라 매우 뛰어난 전도체로서 실리콘보다 100배 빠르게 전자를 이동시키고 구리보다도 약 100배 가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있다는 것으로 예측되었다.

[0004] 이러한 그래핀의 특성은 2004년 흑연으로부터 그래핀을 분리하는 방법이 발견되면서 그동안 예측되어 왔던 특성들이 실험적으로 확인되었고 이는 지난 수년간 전 세계의 과학자들을 많은 연구를 진행하고 있다.

[0005] 그래핀은 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 1차원 또는 2차원 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다는 장점이 있으며, 이를 활용하면 반도체-도체 성질을 조절할 수 있을뿐 아니라 탄소가 가지는 화학결합의 다양성을 이용해 센서, 메모리 등 광범위한 기능성 소자의 제작도 가능하다.

[0006] 2008년에는 MIT에서 선정한 세계 100대 미래기술로 선정되기도 했으며, 최근 국내에서도 한국과학기술평가원 및 삼성경제연구소가 그래핀 관련기술을 10년 이내 우리의 삶의 뒤바꿀 10대 기술로 선정하기도 했다.

[0007] 국내 그래핀 관련 연구는 근래에 소규모 국가과제가 시작되었을 정도로 아직 초기단계이며 미국, 일본, 유럽 등에 비해 크게 뒤쳐져 있는 상황이다.

[0008] 이상에서 언급한 그래핀의 뛰어난 전기적/기계적/화학적 성질에 따라 다음의 세가지 제조 방법에 따라 대면적의 그래핀을 제조하고 있다.

[0009] 첫번째는 top-down 방식의 기계적 박리 (mechanical exfoliation) 방법이다. 이 방법은 스카치 테잎 등을 이용하여 흑연으로부터 그래핀을 벗겨내는 것을 의미한다.

[0010] 즉, 흑연으로부터 그래핀 한 층을 벗겨내는 것이기 때문에, 상대적으로 좋은 품질의 그래핀을 만들 수 있다. 따라서, 물리학자들이 수행한 그래핀의 물리적, 전기적 성질들과 관련된 기초적인 연구에 적합하였다. 하지만, 이 방법은 고비용과 낮은 수율로 인해 비효율적이며, 다량의 그래핀을 얻을 수가 없는 문제점이 있다.

[0011] 두번째 방법은 epitaxial growth와 CVD로서, 탄화실리콘 (silicon carbide) 등의 기판에서 수직 성장을 통한 직접 성장 방법이며, 대한민국 공개특허 제10-2011-0006644호, 대한민국 공개특허 제10-2011-0038721호에 개시되어 있다.

[0012] 이 방법은 그래핀 기반의 전자 회로 (electronic circuit)에 응용가능성이 높게 나타나고 있으나 CVD와 같은 생산성이 낮고 높은 비용이 요구되는 공정이 필수적이다.

[0013] 세번째는 화학적인 방법으로서, 대표적으로는 흑연으로부터 산화그래핀을 만들고, 이를 다시 그래핀으로 환원하는 방법이다.

[0014] 따라서, 이러한 방법을 통칭 "oxidation- exfoliation-reduction"으로 부를 수 있다. 용액 상에서 이루어지는 화학적 방법은 경제적인 가격으로 그래핀을 대량 생산하기 위해 반드시 필요하다.

[0015] 뿐만 아니라, 이러한 화학적인 방법은 그래핀을 이용한 심화된 화학 반응 연구 및 실제적 응용을 위한 다른 물

질 (고분자, 나노입자 등)과의 나노복합체 (nano-composite) 제조를 위해서 매우 중요하다.

[0016] 그러나 입자 형태의 흑연에서부터 제조되는 태생적 한계로 인해 대면적의 그래핀을 제조하기 어려운 문제점이 있다.

[0017] 또한 화학적 산화법에 의해 박리된 산화그래핀은 환원 공정이 필수적인데 현재 가장 많이 사용되는 방법은 hydrazine을 이용하거나 고온에서 산화그래핀을 열처리하는 방법이다.

[0018] 그러나, 기존의 산화그래핀 입자는 상기 환원법을 적용해도 입자 간 경계에서는 화학적 연결고리를 형성하지 못하기 때문에 그 경계느 전도도 및 기계적 물성 측면에서 결함으로 작용한다는 단점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 그래핀의 모서리부의 작용기만 선택적으로 활성화하고, 활성화된 작용기와 반응하는 작용기가 다수 구비된 브릿지를 더 구성하여 그래핀 모서리부의 작용기와 결합되도록 한 대면적 그래핀 시트 및 이의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트는, 모서리부에 활성화된 작용기를 구비하는 다수의 산화그래핀과, 상기 다수 산화그래핀의 작용기와 반응하는 작용기를 다수 구비하여 다수 산화그래핀의 모서리가 결합되도록 하는 브릿지를 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0021] 상기 산화그래핀의 활성화된 작용기는, carbodiimide 인 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 브릿지는, 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC),dimethylaminopyridine (DMAP), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), N-hydroxyl succinimide (NHS) 중 둘 이상의 촉매를 이용한 에스터화반응에 의해 상기 산화그래핀의 활성화된 작용기와 결합하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트의 제조 방법은, 산화그래핀을 준비하는 산화그래핀준비단계와, 상기 산화그래핀의 모서리부에 위치한 작용기를 활성화하여 분산하는 산화그래핀활성화단계와, 산화그래핀이 분산된 용액에 브릿지를 투입하는 브릿지투입단계와, 상기 브릿지와 산화그래핀의 작용기를 반응시켜 결합함으로써 대면적 그래핀 시트를 제조하는 산화그래핀결합단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 산화그래핀활성화단계는, 상기 산화그래핀 모서리의 carboxylic acid를 carbodiimide로 활성화하는 과정임을 특징으로 한다.

[0025] 상기 브릿지투입단계는, 1,3-dicyclohexylcarbodiimide(DCC), dimethylaminopyridine(DMAP), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC), N-hydroxyl succinimide(NHS) 중 둘 이상의 촉매를 용액에 투입하는 과정임을 특징으로 한다.

[0026] 상기 산화그래핀결합단계에서, 상기 브릿지의 작용기는 hydroxyl기, amino기 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 산화그래핀결합단계 이후에는, 상기 대면적 그래핀 시트를 용액으로부터 분리하는 분리단계와, 분리된 대면적 그래핀 시트를 세척하는 세척단계와, 세척된 대면적 그래핀 시트를 건조하는 건조단계가 더 실시됨을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은 그래핀의 모서리부에 있는 작용기만을 활성화하고, 그래핀 모서리부의 작용기와 결합 가능한 다수 작용기를 가진 브릿지를 더 구성하여 브릿지에 의해 그래핀이 화학적으로 결합되도록 하여 대면적을 갖도록 한 대면적 그래핀 시트 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0029] 따라서 화학적인 방법을 통해서도 응집되지 않은 대면적을 가지는 그래핀 시트의 제조가 가능하며 대량으로 생산할 수 있는 이점이 있다.

[0030] 또한, 두께 방향의 응집이 억제되고 모서리부가 서로 결합된 형태의 시트 형상을 가지므로 구조적 및 기능적 특

성을 극대화할 수 있게 되어 복합재료에 적용이 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1 은 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트의 투과전자현미경 사진.

도 2 는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트의 제조 방법을 나타낸 공정 순서도.

도 3 은 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트의 제조 방법을 나타낸 개요도.

도 4 는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트와 산화그래핀을 비교한 광학현미경 사진.

도 5 는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트와 그래핀을 적층하여 전기전도도를 측정한 데이터.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하 첨부된 도 1을 참조하여 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트에 대하여 설명한다.

[0033] 도 1에는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트의 투과전자현미경 사진이 도시되어 있다.

[0034] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0035] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0036] 첨부된 도 1과 같이 본 발명에 의한 그래핀 시트(100)는 산화그래핀(120)의 모서리부에 활성화된 작용기와, 산화그래핀(120)의 작용기와 반응하는 작용기를 가지는 브릿지(140)를 이용하여 다수 산화그래핀(120)이 서로 겹치지 않고 모서리부만 서로 연결된 상태가 되도록 하여 대면적을 갖도록 구성된다.

[0037] 본 발명의 실실예에서 상기 산화그래핀(120)의 활성화된 작용기는, carbodiimide 가 채택되었고, 상기 브릿지(140)는, 1,3-dicyclohexylcarbodiimide(DCC),dimethylaminopyridine(DMAP), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC), N-hydroxyl succinimide(NHS) 중 둘 이상의 촉매를 이용한 에스터화반응에 의해 상기 산화그래핀(120)의 활성화된 작용기와 결합하게 된다.

[0038] 이하 상기와 같이 구성되는 그래핀 시트를 제조하는 방법을 첨부된 도 2 및 도 3을 참조하여 설명한다.

[0039] 도 2에는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트의 제조 방법을 나타낸 공정 순서도가 도시되어 있고, 도 3에는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트의 제조 방법을 나타낸 개요도가 도시되어 있다.

[0040] 먼저 도 2와 같이 상기 그래핀 시트(100)는, 산화그래핀(120)을 준비하는 산화그래핀준비단계(S100)와, 상기 산화그래핀(120)의 모서리부에 위치한 작용기를 활성화하여 분산하는 산화그래핀활성화단계(S200)와, 산화그래핀(120)이 분산된 용액에 브릿지(140)를 투입하는 브릿지투입단계(S300)와, 상기 브릿지(140)와 산화그래핀(120)의 작용기를 반응시켜 결합함으로써 대면적 그래핀 시트(100)를 제조하는 산화그래핀결합단계(S400)를 순차적으로 실시하여 제조된다.

[0041] 그리고, 상기 산화그래핀결합단계(S400) 이후에는 대면적 그래핀 시트(100)를 용액으로부터 분리하는 분리단계(S500)와, 분리된 대면적 그래핀 시트(100)를 세척하는 세척단계(S600)와, 세척된 대면적 그래핀 시트(100)를 건조하는 건조단계(S700)가 더 실시될 수 있다.

[0042] 상기 산화그래핀준비단계(S100)는 그라파이트를 전처리한 후 얻어지는 산화그래핀(120)을 준비하는 과정으로 본 발명의 실시예에서 산화그래핀(120)을 제조하는 과정은 다음과 같다.

[0043] **(산화그래핀 제조)**

[0044] 우선 흑연 입자를 전처리 하기 위하여 황산 (H_2SO_4) 50㎖를 90° C로 가열하고, 과황산칼륨 ($K_2S_2O_8$) 10g과 오산화인 (P_2O_5) 10g을 넣은 후, 80℃까지 온도를 내린다.

[0045] graphite powder 12g를 넣고 80℃에서 4~5시간 동안 stirring 시킨다. 이 황산용액을 초 순수 (Deionized

water) 1ℓ로 희석시키고 12시간 정도 stirring한 후 필터 하여 전처리 된 graphite를 준비한다.

[0046] 전처리 후 실제 산화를 위해 오산화인을 물 80㎖에 녹이고 황산 480㎖를 넣어주고 전 처리된 graphite 4g을 넣은 후 과망간산칼륨($KMnO_4$) 24g 넣어준다.

[0047] 이때 용액의 색이 검정색에서 흑녹색으로 변화는 것을 확인할 수 있다. 12시간 정도 stirring 한 후 1시간 동안 sonication을 하고 물 (H_2O) 600㎖를 넣는다. 이때 용액이 흑녹색에서 보라색으로 변화는 것을 확인할 수 있다.

[0048] 과산화수소(H_2O_2) 15㎖ 넣고 나면 보라색 용액이 연한 노란색 계통으로 변하며, 이 용액을 일주일동안 stirring을 하면서 sonication을 간간히 진행한다. 일주일 동안 stirring 한 후 산화되지 않고 남아있는 graphite를 제거하기 위해서 체로 용액을 2번 걸러낸다.

[0049] 또한 걸러낸 용매 속의 망간(Mn)을 제거하기 위하여 염산 (HCl) 200㎖, 에탄올 (Ethanol) 200㎖, 물 200㎖넣고 stirring 한 후, 원심 분리하여 산화그래핀(120)층을 얻어낸다.

[0050] 이 과정을 2번 정도 실시한다. 최종적으로 중화를 위해 수득한 산화그래핀(120)을 물로 씻어낸 후 다시 메탄올과 에테르 혼합용액을 넣고 산성에서 중성이 될 때까지 반복한다. 그 후 중화된 산화그래핀(120) 용액에서 원심분리하여 용매를 제거한 후에 진공 오븐 안에서 약 24시간 건조하여 산화그래핀(120)을 얻었다.

[0051] 상기 산화그래핀준비단계(S100) 이후에는 산화그래핀활성화단계(S200)가 실시된다.

[0052] 상기 산화그래핀활성화단계(S200)는 산화그래핀(120) 모서리에 존재하는 carboxylic acid를 carbodiimide로 활성화하는 과정으로, carboxylic acid와 브릿지(140)의 작용기 사이의 반응 수율을 향상시키기 위함이다.

[0053] 상기 산화그래핀활성화단계(S200) 이후에는 브릿지투입단계(S300)가 실시된다. 상기 브릿지투입단계(S300)는 본 발명의 실시예에서 다수의 hydroxyl 작용기를 가지는 diol을 용액에 투입하는 과정이다.

[0054] 상기 브릿지투입단계(S300) 이후에는 산화그래핀결합단계(S400)가 실시된다. 상기 산화그래핀결합단계(S400)는 브릿지투입단계(S300)에서 투입된 브릿지(140)의 작용기와 산화그래핀(120)의 모서리에 구비된 carboxylic acid 작용기를 에스터화반응(esterification)을 실시하여 결합하는 과정이다.

[0055] 상기 산화그래핀결합단계(S400) 이후에는 전술한 바와 같이 원심분리법 등을 이용하여 대면적의 그래핀 시트(100)를 용액으로부터 분리하는 분리단계(S500)와, 수득된 그래핀 시트(100)를 세척하는 세척단계(S600)와, 세척된 그래핀 시트(100)를 건조하는 건조단계(S700)를 순차적으로 실시할 수 있다.

[0056] 이하에서는 산화그래핀(120)의 모서리부 선택적 활성화 및 모서리 결합을 위한 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도 1 및 도 4를 참조하여 설명한다.

[0057] 도 4에는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트(100)와 산화그래핀(120)을 비교한 광학현미경 사진이 도시되어 있다.

[0058] [실시예 1]

[0059] 본 발명의 실시예에서는 전술한 바와 같이 양쪽 끝에 반응성 작용기를 가진 화학 물질을 bridge로 이용하여 산화그래핀(120)의 모서리를 연결하는 방법을 적용하였다.

[0060] 이 bridge 화학 물질은 산화그래핀(120)의 모서리에 존재하는 carboxylic acid와 결합 할 수 있으며 반응 수율을 향상시키기 위해 산화그래핀(120) 모서리의 carboxylic acid는 carbodiimide로 활성화시켜 결합 반응을 진행하였다.

[0061] 보다 상세하게는 양쪽 끝에 hydroxyl 작용기를 가지고 있는 diol을 bridge로 이용하여 산화그래핀(120)의 모서리를 연결하였다.

[0062] diol의 hydroxyl 작용기와 산화그래핀(120)의 모서리에 있는 carboxylic acid를 결합하기 위하여 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)와 dimethylaminopyridine (DMAP)를 촉매로 이용하는 esterification을 실시하였다.

[0063] 산화그래핀(120) 모서리 결합 반응을 위해 먼저 산화그래핀(120) 0.1g, diol 1g, DMAP 0.12g을 무수 DMF 80 mL에 넣고 48시간 동안 초음파 처리를 하여 완전히 분산시킨다.

[0064] DCC 2.3g을 무수 DMF 20㎖에 녹인 후, 이를 상기 산화그래핀(120)이 분산된 용액에 dropping funnel을 이용하

여 투입한다. 반응은 상온에서 12 시간동안 stirring을 하면서 진행하며 반응 완료 후 물/에탄올(5:5) 혼합 용매를 이용하여 불순물을 제거하고 원심분리를 반복하여 결과물을 세척한다. 결과물은 40℃, 진공 조건에서 16시간 건조하여 수득한다.

[0065] [실시예 2]

[0066] 산화그래핀(120) 모서리에 있는 carboxylic acid와 bridge 화학 물질 결합하기 위해 N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC)와 N-hydroxyl succinimide(NHS)를 촉매로 이용하는 esterification을 실시하였다.

[0067] Bridge 화학 물질은 diamine을 적용하였다. Diamine 결합 반응을 위해 Schlenk flask에 증류수 100㎖에 산화그래핀(120) 100㎎을 넣고 2시간 동안 sonication하여 잘 분산 시킨다. 이 산화그래핀(120) 수용액에 50 mM EDC 0.955g과 10mM NHS 0.575g를 넣고 stirring하여 녹인다.

[0068] diamine 5㎖를 추가적으로 투입하고 상온에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응 완료 후 edge 결합된 산화그래핀(120)은 원심분리를 이용하여 물과 에탄올로 4~5회 정도 washing하고 건조하여 수득하였다.

[0069] 상기한 실시예에 따라 제조된 대면적 그래핀 시트(100)의 모서리 결합 반응을 확인하기 위해 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 산화그래핀(120)의 나노 구조를 관찰해 본 결과 도 1과 같이 단일층의 산화그래핀(120) 입자들이 서로 연결(점선부 참조)되어 전체적으로 수백 마이크로 크기의 거대 면적을 이루는 것을 볼 수 있다.

[0070] 또한 이 결합 부분을 확대한 오른쪽 이미지를 살펴보면 산화그래핀(120)들이 단순히 겹쳐있는 것이 아니라 모서리 부분이 융합되어 산화그래핀(120) 간에 서로 화학적으로 연결된 것을 확인할 수 있다.

[0071] 좀 더 넓은 영역에서 산화그래핀(120)의 결합 상태 및 면적을 알아보기 위하여 광학현미경을 통하여 순수한 산화그래핀(120)과 모서리가 결합된 산화그래핀(120)을 비교 관찰해 보았다.

[0072] 첨부된 도 4와 같이 화학적 결합을 하지 않은 산화그래핀(좌측 사진)의 경우는 수 마이크로부터 크게는 수십 마이크로미터 크기의 산화그래핀 입자들이 균일하게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

[0073] 그러나 모서리가 결합된 산화그래핀(우측 사진)은 전 영역을 모두 커버하고 있지는 않지만 수 마이크로의 작은 산화그래핀(120)들이 전체적으로 연결되어 수백 마이크로미터의 거대한 영역을 형성하고 있는 것을 알 수가 있다. 상기 결과들을 통해 대면적 그래핀 시트(100)를 제조하였다.

[0074] 한편, 도 5는 본 발명에 의한 대면적 그래핀 시트(100)와 그래핀을 적층하여 전기전도도를 측정한 데이터이다.

[0075] 즉, 제조된 대면적 산화그래핀(120)을 용매에 분산 시켜서 유리 기판 위에 spin coating 또는 drop casting한 후 용매를 천천히 증발시켜 산화그래핀(120) 층을 일정한 두께로 기판 위에 형성하였다.

[0076] 비교를 위해 neat 산화그래핀(비교예) 역시 동일 조건으로 기판 위에 형성하였다. 형성된 산화그래핀은 열처리를 통해 환원시켰으며 다양한 온도에서 그래핀의 전기전도도를 측정하였다. 전기 전도도는 4-point probe를 사용하여 면저항을 측정하고 두께를 이용하여 환산하여 계산하였다.

[0077] 전기전도도 측정 결과에 의하면, 단일 플레이크 입자 형태의 그래핀이 물리적으로 접촉 또는 적층되어 이루어진 층은 그 연결 부위의 접촉 저항에 의해 전기전도도가 낮은 값을 나타내었다.

[0078] 그러나 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 대면적 그래핀 시트(100)로 이루어진 층은 그 연결 부위가 화학적으로 결합되어 있기 때문에 비교예와 비교할 때 상대적으로 높은 전기전도도 값을 나타냄을 확인하였다.

[0079] 이러한 본 발명의 범위는 상기에서 예시한 실시예에 한정하지 않고, 상기와 같은 기술범위 안에서 당업계의 통상의 기술자에게 있어서는 본 발명을 기초로 하는 다른 많은 변형이 가능할 것이다.

[0080] 예를 들어 본 발명의 실시예에서는, 양쪽에 hydroxyl 작용기가 있거나 amine 작용기가 달린 bridge 화학 물질을 적용하였으나, 화학적으로 결합이 가능한 범위 내에서 3개 이상의 반응성 작용기를 가진 bridge 화학 물질이 사용될 수도 있음은 자명하다.

[0081] 또한 본 발명의 실시예에서는, 산화그래핀 edge의 carboxylic acid를 활성화하기 위해 DCC/DMAP 또는 EDC/NHS가 적용되었으나, carboxylic acid를 화학적으로 활성화 할 수 있는 범위에서 다양하게 변경 적용이 가능함은 물론이다.

[0082] 또한 본 발명의 실시예에서는 산화그래핀을 적용하였으나, 일부분 환원된 산화그래핀을 적용할 수도 있음은 당

연하다.

부호의 설명

[0083] 100. 그래핀 시트

120. 산화그래핀

140. 브릿지

S100. 산화그래핀준비단계

S200. 산화그래핀활성화단계

S300. 브릿지투입단계

S400. 산화그래핀결합단계

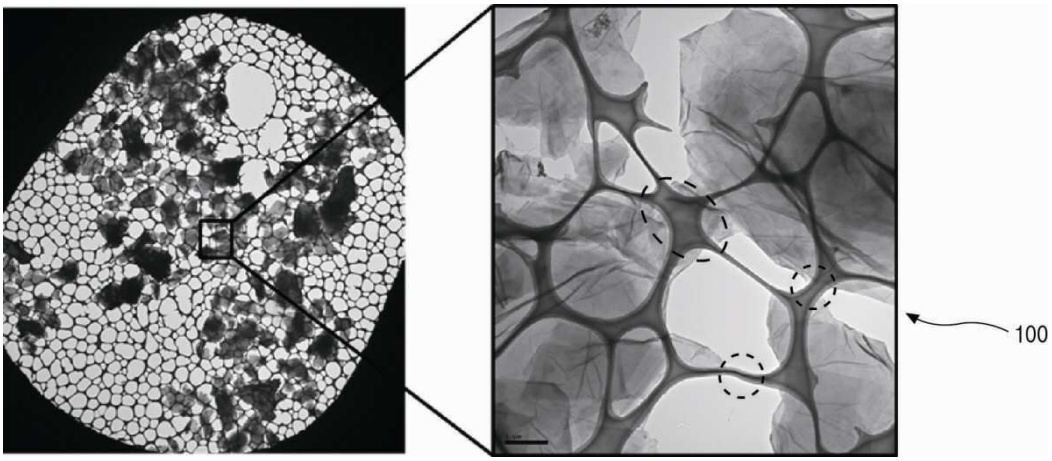
S500. 분리단계

S600. 세척단계

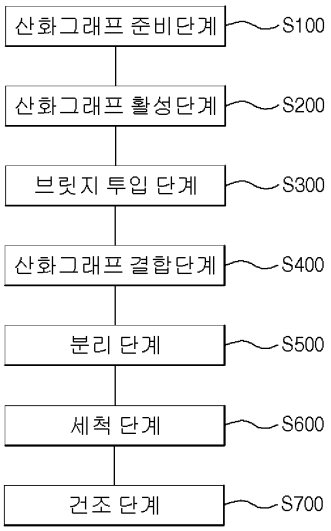
S700. 건조단계

도면

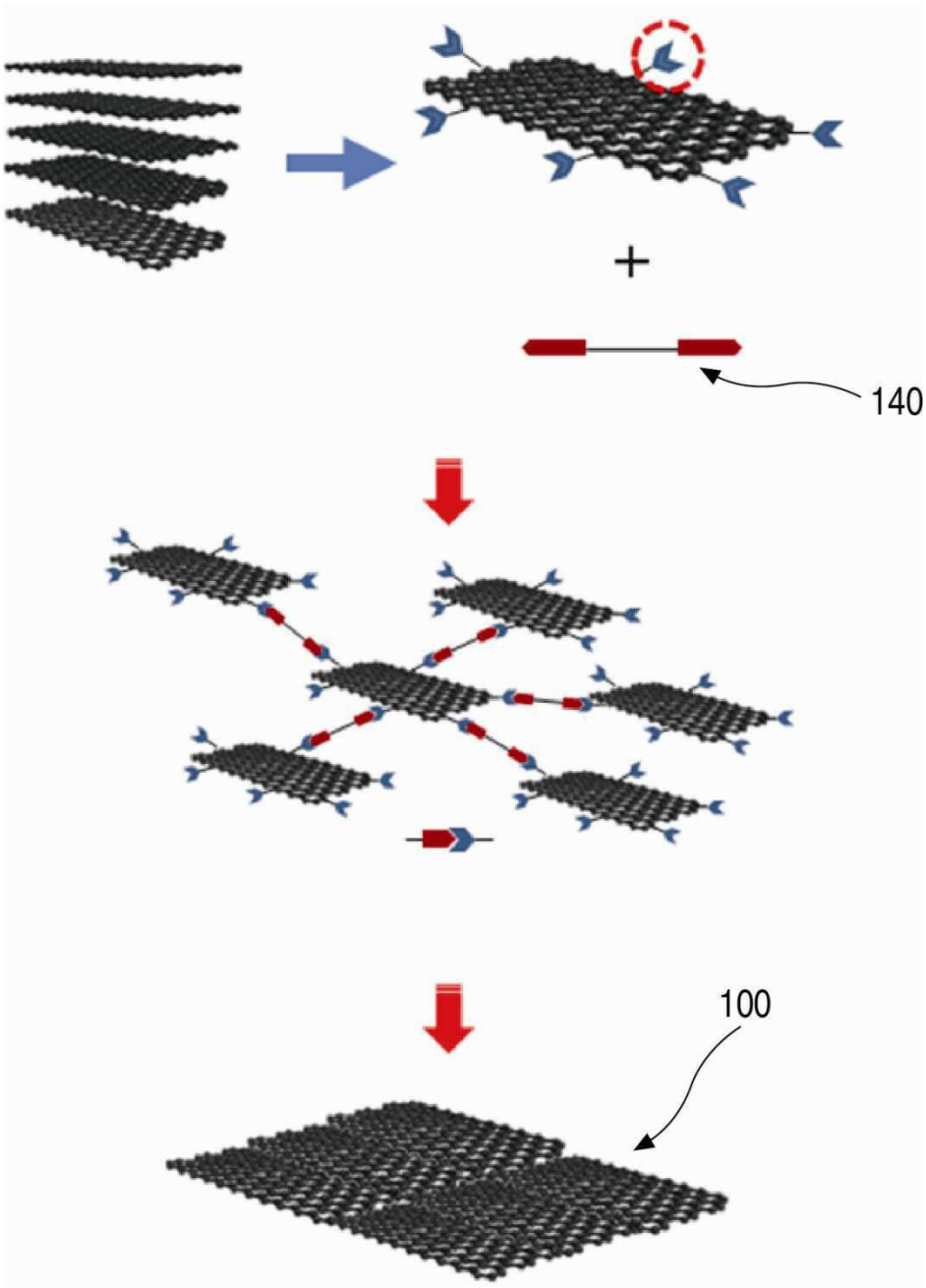
도면1



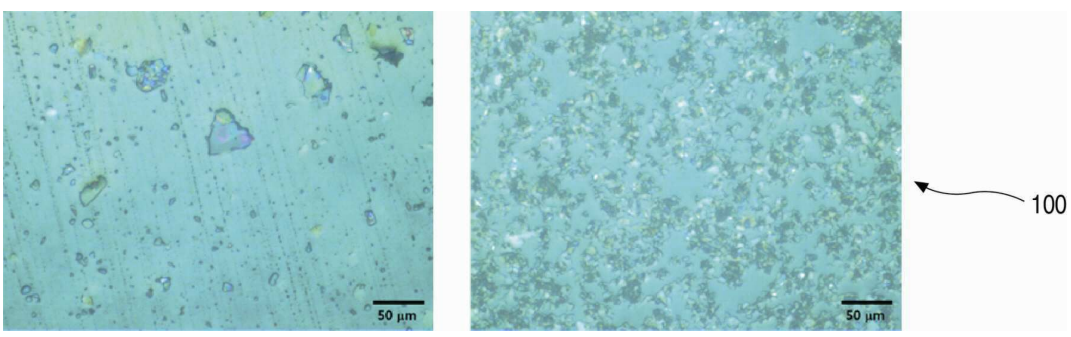
도면2



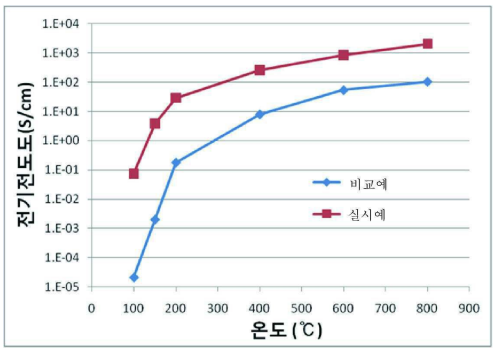
도면3



도면4



도면5


1.E+04
1.E+03
1.E+02
1.E+01
1.E+00
1.E-01
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
전기전도도(S/cm)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
온도(℃)
비교예
실시예