

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2017년 11월 9일 (09.11.2017)



(10) 국제공개번호

WO 2017/191887 A1

(51) 국제특허분류:

- D01F 9/12 (2006.01) D01F 1/09 (2006.01)
- D01F 8/00 (2006.01) C01B 32/182 (2017.01)
- D01D 1/02 (2006.01) C01B 32/158 (2017.01)
- D01D 5/06 (2006.01) D02G 3/44 (2006.01)
- D01D 10/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001238

(22) 국제출원일: 2017년 2월 4일 (04.02.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2016-0055046 2016년 5월 4일 (04.05.2016) KR

(71) 출원인: 재단법인차세대융합기술연구원 (AICT) [KR/KR]; 16229 경기도 수원시 영통구 광교로 145, Gyeonggi-do (KR). 주식회사 퓨리텍 (PURITECH CO., LTD.) [KR/KR]; 17745 경기도 평택시 산단로 63-16, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 박상윤 (PARK, Sang Yoon); 06213 서울시 강남구 역삼로 315-1 개나리SK뷰 503동 202호, Seoul (KR). 신민균 (SHIN, Min Kyoon); 22705 인천시 서구 검암로9번길 17 103-202 (아느칸빌), Incheon (KR). 김혁준 (KIM, Hyuk Joon); 16512 경기도 수원시 영통구 광교중앙로 247 3202동 105호(휴먼시아), Gyeonggi-do (KR). 여창수 (YEO, Chang Su); 02161 서울시 중랑구 면목로76길 19, Seoul (KR). 조윤제 (CHO, Yun Jae); 06339 서울시 강남구 개포로 644, Seoul (KR). 조강래 (CHO, Kang Rae);

17731 경기도 평택시 추당로 58-78 1005동 201호(하늘채), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 사광영 (SA, Kwang Young); 06255 서울시 강남구 도곡로 147 5층 (비봉빌딩), 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, 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.

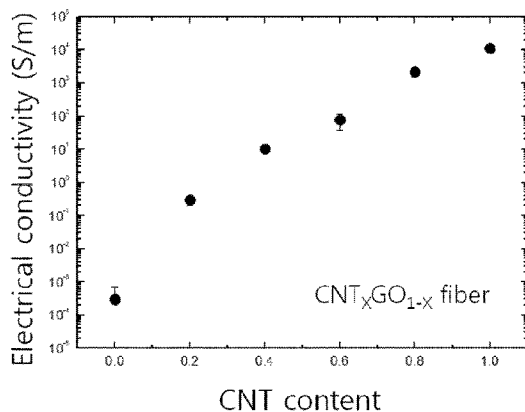
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRAPHENE OXIDE/CARBON NANOTUBE COMPOSITE FIBER, GRAPHENE OXIDE/GRAPHENE COMPOSITE FIBER OR GRAPHENE OXIDE/GRAPHENE/CARBON NANOTUBE COMPOSITE FIBER USING WET SPINNING PROCESS

(54) 발명의 명칭: 습식 방사공정을 이용한 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법

[도 4]



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing graphene oxide/carbon nanotube composite fiber, graphene oxide/graphene composite fiber or graphene oxide/graphene/carbon nanotube composite fiber, the method comprising the steps of: a) preparing graphene oxide/carbon nanotube dispersion solution, graphene oxide/graphene dispersion solution or graphene oxide/graphene/carbon nanotube dispersion solution; b) producing a gel fiber by spinning the dispersion solution into a coagulating bath including at least one type of first coagulation component selected from the group consisting of CTAB, chitosan, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, and KOH, and at least one type of second coagulation component selected from the group consisting of polyvinyl alcohol (PVA), polymethylmethacrylate (PMMA), polyethyleneimine (PEI), polyvinyl pyrrolidone (PVP) and polyethylene oxide (PEO); and c) drying the gel fiber.

WO 2017/191887 A1

**(57) 요약서:** 본 발명은 a) 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액, 그래핀산화물/그래핀 분산액 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 분산액을 준비하는 단계; b) 상기 분산액을 CTAB, 키토산, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, KOH 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1응고성분, 및 폴리비닐알코올(PVA), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리비닐 피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 제2응고성분을 포함하는 응고욕에 방사시켜 겔 섬유를 제조하는 단계; 및 c) 상기 겔 섬유를 건조하는 단계를 포함하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법을 제공한다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 습식 방사공정을 이용한 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 습식 방사공정을 이용하여 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 그래핀(Graphene), 탄소나노튜브(Carbon-Nanotube, 이하 'CNT')와 같은 나노탄소계열 물질은 전기적 특성, 열적 특성, 유연성, 기계적 강도가 매우 우수하여 차세대 전자 재료, 방열 재료, 초고강도 구조 재료로 주목받고 있는 첨단 소재이다.
- [3] 그래핀은 탄소 원자들이  $sp^2$  혼성으로 육각형 벌집 모양을 이루는 2차원 평면 구조의 탄소 동소체로서, 단층 그래핀의 두께는 탄소원자 1개의 두께인 0.2 ~ 0.3 nm이고, 단층 그래핀은 물론, 10층 이하, 바람직하게는 2, 3층 정도의 적층 그래핀 구조 역시 통상적인 그래핀의 범주에 속한다.
- [4] 그래핀의 제조 방법으로는 화학기상증착법(CVD), 에피택셜 성장법(Epitaxial Growth), 비산화 박리법(Nonoxidative Exfoliation), 화학적 박리법(Chemical Exfoliation) 등이 알려져 있다. 이 중 화학기상증착법, 에피택셜 성장법, 비산화 박리법은 고품질의 순수 그래핀을 얻을 수 있는 장점이 있으나, 그래핀의 수율이 낮아 대량생산이 어렵고, 제조 비용이 높은 단점이 있어 현재 그 사용에 큰 제한이 있다.
- [5] 한편, 화학적 박리법은 도 1에 도시된 바와 같이 흑연을 강산(질산, 황산 등)으로 산화하고, 기계적(초음파 분쇄 또는 호모게나이저 분쇄)으로 박리시켜 산소관능기가 형성된 그래핀산화물(Graphene Oxide, 'GO')[도 1(a)]로 만든 다음, 일련의 화학적 환원(reduction)[도 1(b)] 및/또는 열적 환원 과정[도 1(c)]을 통해 산소관능기를 제거하여 그래핀[도 1(d)]을 제조하는 방법으로, 순수 그래핀과 구별되도록 '환원된 그래핀산화물(reduced GO, 'rGO')'로 호칭한다. 상기 '환원된 그래핀산화물(rGO)'는 그래핀의 산화 및 환원을 거치는 과정에서 그래핀 표면에 다소의 탄소 결함(carbon defecion)이 발생되고, 산소관능기의 완전한 제거가 어려워 순수 그래핀에 비해서는 전기전도도 특성이 다소 떨어지지만, 대량 생산이 가능하고, 제조 비용이 낮다는 점과 순수 그래핀에 견주어 전기전도도, 열전도도에서 큰 차이가 없다는 점에서 현재 가장 널리 이용되고 있다.
- [6] 그래핀산화물(rGO)은 산화과정에서 생성되는 산소관능기들로 인해 그래핀과는 전혀 다른 전기적 특성을 가진다. 그래핀 자체는 탄소동소체이므로

비극성, 소수성을 띠고, 상온에서 구리보다 100배 높은 전기전도성을 가지는 데 반해, 그래핀산화물은 표면/가장자리에 형성된 산소관능기들(에폭시, 하이드록시, 카르복시기 등)로 인해 극성, 친수성을 띠며, 절연체 또는 극히 낮은 전기전도, 열전도 특성을 지닌다.

- [7] 그래핀산화물(GO)은 비록 '환원된 그래핀산화물(rGO)'의 중간체에 속하지만, 그래핀산화물에 형성된 산소관능기로 인해 표면 개질이 용이할 뿐 아니라, 기능성 물질의 접합이 가능하여 생물학적 응용에 유망한 물질로 평가되고 있다. 예컨대, 그래핀산화물 표면에 핵산, (단일사슬) DNA, RNA, 압타머, 펩티드, 단백질, 항체, 성장인자, 효소 등의 생체분자 또는 고분자를 접합시킴으로써, 타겟물질의 검출(전기적 신호 또는 형광, 소광)에 이용할 수 있다.
- [8] 탄소나노튜브(CNT)는 탄소 원자들이  $sp^2$  혼성으로 육각형 벌집 모양을 이루는 원기둥 나노구조의 탄소 동소체로서, 벽을 이루고 있는 결합 수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled CNT, 'SWNT'), 이중벽 탄소나노튜브(Double-walled CNT, 'DWNT'), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled CNT, 'MWNT')로 구분된다.
- [9] 탄소나노튜브 제조법은 화학기상증착법, 아크 방전법, 레이저 증발법, 플라즈마 토치법, 이온 충격법 등이 알려져 있다. 이들 중 화학기상증착법은 탄소 나노튜브의 대량 생산과 성장 제어가 가능한 장점이 있다.
- [10] 그래핀과 탄소나노튜브는 높은 전기전도성과 비표면적을 가지므로 슈퍼캐패시터, 센서, 배터리, 액추에이터 용도의 전극(전극 활물질), 터치패널, 플렉서블 디스플레이, 고효율 태양전지, 방열필름, 코팅 재료, 바닷물 담수화 필터, 이차전지용 전극, 초고속 충전기 등 다양한 분야에 이용되고 있다.
- [11] 근래들어 그래핀, 그래핀산화물, 탄소나노튜브의 존재와 물리적 특성이 알려지면서 이들을 이용하여 섬유 또는 복합 섬유로 제작하려는 다양한 연구들이 진행되고 있다. 특히 습식 방사공정을 이용한 연구들이 활발히 이루어지고 있다.
- [12] 도 2는 그래핀산화물의 습식 방사법(a) 및 습식 방사공정에서 그래핀산화물(또는 그래핀, 탄소나노튜브)이 정렬되는 과정(b)을 나타내는 모식도이다.
- [13] 도 2를 참조하여 설명하면, 그래핀산화물 방사용액은 방사구금(토출노즐)을 통해 응고욕으로 토출되어 응집되는 데, 그래핀산화물의 정렬과정은 시린지 속에 무방향성과 무질서하게 위치한 그래핀산화물이 미세 내경의 방사 노즐을 따라 이동하면서 유체간의 전단응력(shear stress)에 의해 노즐의 축 방향으로 정렬되고(I), 응고욕에 토출된 후 정렬된 그래핀산화물은 응고욕에서 용매 교환(solvent change)과정을 통해 자기조립에 의해 겔 섬유(gel fibers)가 형성되고(II), 상기 겔 섬유는 일련의 연신, 수세, 건조 과정을 거쳐 그래핀산화물 섬유로 제조된다. 상기 제조된 그래핀산화물 섬유는 전기적 특성을 위해 그래핀산화물 섬유를 열적 또는 화학적 환원 처리하는 추가 공정을 거친다. 그래핀, 탄소나노튜브의 습식 방사공정 역시 상술한 그래핀산화물

방사공정과는 큰 차이가 없으나, 후술하는 바와 같이 응고육 특성이 완전히 달라 종래 공지된 습식 방사법으로는 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유 제조가 사실상 불가능하다.

[14] 습식 방사공정에서는 방사용액의 종류 및 특성과, 이에 적합한 응고육 성분, 조성의 선정이 매우 중요한 데, 그래핀과 탄소나노튜브는 비극성, 비수용성으로 비슷한 응고육 특성을 가지는 반면, 그래핀산화물은 극성, 수용성으로 그래핀, 탄소나노튜브와는 전혀 다른 응고육 특성을 가진다.

[15] 그래핀, 탄소나노튜브의 응고육 특성

[16] 그래핀, 탄소나노튜브는 비극성, 소수성을 띠고, 층간 반데르발스력에 의해 서로 응집되므로 물에 전혀 용해되지 않고, 대부분의 유기용매에도 잘 용해되지 않는다. 따라서 계면활성제와 초음파 처리를 통해 그래핀, 탄소나노튜브 분산액을 제조하여 방사용액으로 이용한다.

[17] 그래핀, 탄소나노튜브의 응고(응집) 성분으로는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 수용성 고분자가 알려져 있다. 그래핀 방사용액 또는 탄소나노튜브 방사용액이 노즐을 통해 응고육에 방사되면, 상기 수용성 고분자는 방사 섬유 상에 침투하여 계면활성제를 대체하여 섬유상에 고분자 매트릭스를 형성함으로써 그래핀 섬유, 탄소나노튜브 섬유, 보다 정확히는 그래핀/고분자 복합섬유, 탄소나노튜브/고분자 복합섬유가 제조된다.

[18] 대한민국 특허공개 제10-2012-0105179호는 a) 그래핀(환원된 그래핀 또는 환원된 그래핀산화물)을 계면활성제와 함께 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 b) 상기 분산액을 고분자(PVA) 용액에 혼입하여 습식 방사한 후 건조시켜 섬유를 제조하는 단계를 포함하는 그래핀/PVA 복합섬유 제조 방법을 개시하고 있다.

[19] 대한민국 특허공개 제10-2012-0107026호는 상기 특허에서 제조된 그래핀/PVA 복합섬유에 추가적으로 열처리하거나 강산으로 처리하여 PVA 고분자를 제거하여 그래핀 섬유를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[20] 대한민국 특허등록 제10-1182380호는 그래핀/탄소나노튜브 분산액을 PVA 응고육에 방사시켜 그래핀/탄소나노튜브/PVA 복합섬유를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 상기 그래핀은 그래핀산화물(GO)이 아닌, 환원된 그래핀산화물(rGO) 또는 화학적으로 개질된 환원된 그래핀산화물(RCCG)이 이용한다.

[21] 탄소나노튜브 섬유의 습식 방사공정은 하기와 같이 여러 문헌에 개시되어 있다.

[22] Vigolo 등은 계면활성제(1.0wt% 도데실설펜산나트륨(SDS))를 이용하여 0.35wt% SWNT 분산액을 만든 다음, 5wt% 폴리비닐알코올(PVA)/중류수 응고육에 방사시켜 탄소나노튜브 섬유를 최초로 제조하였다(Vigolo, B. et al.

Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science* 290, 1331-1334 (2000)).

- [23] Munoz 등은 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS), 도데실설포산리튬(LDS)의 계면활성제를 이용하여 SWNT 분산액을 만든 다음, 폴리에틸렌이민(PEI)/중류수 응고욕에 방사시켜 SWNT/PEI 섬유를 제조하였다(*Adv. Mater.* 2005, 17, No.8, April 18). 제조된 SWNT/PEI 섬유는 SWNT/PVA 복합섬유에 비해 전기전도성이 100배 증가되는 것이 확인되었다.
- [24] Winey 등은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)을 응고매로 하는 CNT 복합필름 제조 방법을 개시하였다(Winey et al., *Macromolecules*, 2004, 37, 9048).
- [25] Smalley 등은 PVA/PVP을 응고매로 하는 CNT 복합필름 제조 방법을 개시하였다.
- [26] 그래핀산화물의 응고욕 특성
- [27] 상술한 그래핀, 탄소나노튜브와 달리, 그래핀산화물의 응고욕으로는 CTAB, 키토산, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, KOH 등이 알려져 있고, 이들 중에서도 CTAB이 주로 이용된다.
- [28] 그래핀산화물의 응집과정은 CTAB 등 양전하로 대전된 분자를 이용한 비용매 침전(non-solvent precipitation), 환원제(NaOH)를 이용한 분산 불안정(dispersion destabilization)(*Nat. Comm.* 2011, 2, 571.), CaCl<sub>2</sub> 등을 이용한 2가 이온(Ca<sup>2+</sup>)에 의한 그래핀산화물 가교(ionic cross-linking)(*Adv. Mater.* 2013, 25, 188.), 키토산 등을 이용한 고분자전해질 착물화(polyelectrolyte complexation)(*Adv. Func. Mater.* 2013, 23, 5345.) 등이 알려져 있다.
- [29] 상기에서 주목할 점은 그래핀산화물과 그래핀/탄소나노튜브는 서로 응고욕 특성이 달라 종래 공지의 습식 방사공정으로는 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/(그래핀+탄소나노튜브) 복합섬유 제조가 불가능하다는 것이다.
- [30] 예를 들어, 그래핀산화물의 응고매인 CTAB은 탄소나노튜브에서는 반대로 분산제 역할을 하므로, 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액을 CTAB 응고욕에 방사할 경우 그래핀산화물은 응고되지만 탄소나노튜브는 응고되지 않고, 분사되어 정량비를 갖는 그래핀산화물/탄소나노튜브 섬유화(겔화)가 발생되지 않는다. 반면, PVA는 탄소나노튜브, 그래핀의 응고매로 작용하지만, 그래핀산화물에서는 반대로 분산제 역할을 하므로, 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액을 PVA 응고욕에 방사할 경우 탄소나노튜브, 그래핀은 응고되지만 그래핀산화물은 응고되지 않아 역시 섬유화(겔화)가 발생되지 않는다.
- [31] 전술한 바와 같이 그래핀, 탄소나노튜브는 전기전도성, 열전도성이 매우 우수하여 제조되는 섬유 역시 전기전도도, 열전도도가 매우 우수하다. 이와 반대로 그래핀산화물은 전기전도성, 열전도성이 낮아 제조되는 섬유 역시 절연체이거나 낮은 전기전도도, 열전도를 가진다.

- [32] 따라서, 그래핀산화물과 탄소나노튜브(또는 그래핀)로 이루어진 복합섬유는 GO와 CNT의 함량비에 따라 전기전도도, 열전도도를 제어할 수 있으며, 인장강도, 탄성도, 신율등의 기계적 특성을 극대화할 수 있다. 그리고 rGO, CNT는 초음파처리 과정 중, 불가피하게 결함, 입경크기 감소가 발생하는데 비해, 습식공정에 사용되는 GO는 평균입경이 수십 um내외로 큰 GO를 사용하므로 기계적 특성이 우수하고, 환원시 전기전도도가 우수하다.
- [33] 또한, 그래핀산화물은 그래핀, 탄소나노튜브에 비해 생체분자(핵산, 압타머, 효소 등), 고분자 등 다양한 기능성 물질의 도입이 가능한 반면, 전기전도성을 위해서는 추가적인 화학적/열적 환원공정 또는 후처리 공정이 요구되는 데, 이러한 환원공정, 후처리 공정에 의해 상기 기능성 물질이 분해되거나 파괴되어 기능이 감쇄되거나 상실된다. 따라서, 상술한 환원공정, 후처리 공정없이도 높은 전기전도성을 가지는 섬유 개발이 요구된다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [34] 본 발명은 습식 방사법을 이용하여 소정의 전기전도도, 열전도도, 기계적 특성을 가지는 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유를 제조하는 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

### 과제 해결 수단

- [35] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,
- [36] a) 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액, 그래핀산화물/그래핀 분산액 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 분산액을 준비하는 단계; b) 상기 분산액을 CTAB, 키토산,  $\text{CaCl}_2$ , NaOH, KOH 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1응고성분, 및 폴리비닐알코올(PVA), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 제2응고성분을 포함하는 응고욕에 방사시켜 겔 섬유를 제조하는 단계; 및 c) 상기 겔 섬유를 건조하는 단계를 포함하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법을 제공한다.
- [37] 상기 분산액에서 그래핀산화물:탄소나노튜브의 함량(wt%)비는 제한되지는 않으나 1:4 ~ 4:1인 것이 바람직하다.
- [38] 상기 분산액에서 그래핀산화물:그래핀의 함량(wt%)비는 제한되지는 않으나 1:4 ~ 4:1인 것이 바람직하다.
- [39] 상기 분산액에서 그래핀산화물:(그래핀+탄소나노튜브)의 함량(wt%)비는 제한되지는 않으나 1:4 ~ 4:1이고, 상기 그래핀:탄소나노튜브 함량(wt%)비는 제한되지는 않으나 1:4 ~ 4:1인 것이 바람직하다.

- [40] 상기 분산액에서 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브 전체 농도는 0.1 ~ 2wt%인 것이 바람직하다.
- [41] 상기 응고욕에서 CTAB 농도는 0.03~0.1wt%, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, KOH 농도는 3~10wt%, PVA, PMMA, PEI, PVP, PEO 농도는 2~40wt%인 것이 바람직하다.
- [42] 상기 그래핀산화물은 타겟물질 검출능을 가지는 기능성 물질이 도입된 그래핀산화물인 것을 수 있다. 상기 기능성 물질은 핵산, DNA, RNA, 압타머, 펩티드, 단백질, 항체, 성장인자, 효소, 형광물질, 소광물질일 수 있다.
- [43] 상기 그래핀 또는 탄소나노튜브를 분산시키기 위한 계면활성제는, 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS), 도데실설포산나트륨(SDS), 리그노설포산나트륨(SLS), 라우레스설포산나트륨(SLES), 라우릴 에테르 설포산나트륨(SLES), 미레스설포산나트륨(Sodium myreth sulfate), 도데실설포산리튬(LDS)의 친수성 설포산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를 가지는 음이온성 계면활성제, 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 세틸트리메틸암모늄클로라이드(CTAC), 세틸피리디늄클로라이드(CPC), 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(DTAB), 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 테트라트리메틸암모늄 브로마이드(TMB), 디옥타데실디메틸암모늄브로마이드(DODAB), 디메틸디옥타데실암모늄클로라이드(DODMAC)의 양이온 계면활성제, 또는 Tween 20, 40, 60, 80, Triton X-100, 글리세롤알킬에스테르(Glycerol alkyl esters), 글리세릴라우릴에스테르(Glyceryl laurate esters), 폴리에틸렌글리콜소르비탄알킬에스테르(Polyoxyethylene glycol sorbitan alkyl esters), 폴리에틸렌글리콜옥타데실에테르의 비이온성 계면활성제가 이용될 수 있다.
- [44] 상기 건조된 복합섬유는 화학적 또는 열적 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [45] 본 발명에 따라 제조된 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유는 추가적인 환원공정 또는 후처리 공정없이도 전기전도도, 열전도도 특성을 가질 뿐 아니라, 그래핀산화물과 탄소나노튜브(또는 그래핀)의 함량에 따라 제조되는 복합섬유의 전기전도도, 열전도도 특성은 선형의 증가 곡선을 나타내므로, 소정의 목적하는 전기전도도, 열전도도를 가지는 복합섬유의 제조가 가능하다.
- [46] 또한, 본 발명에 그래핀산화물은 그래핀, 탄소나노튜브에 비해 생체분자(핵산, 압타머, 효소 등), 고분자 등 다양한 기능성 물질의 부착이 가능하므로, 추가적인 환원과정에 따른 기능성 물질의 분해, 파괴없이 높은 전기전도성을 가진 복합섬유의 제조가 가능하다.

## 도면의 간단한 설명

- [47] 도 1은 화학박리법에 따른 그래핀산화물(GO)으로부터 '환원된 그래핀산화물(rGO)'을 생성하는 과정을 나타낸 그래핀 구조의 모식도이다.
- [48] 도 2는 그래핀산화물의 습식 방사법(도 2a) 및 습식 방사공정에서 그래핀산화물(또는 그래핀, 나노탄소튜브)이 정렬되는 과정(도 2b)을 나타내는 모식도이다.
- [49] 도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유의 전자주사현미경(SEM)사진으로, (a)는 단면사진, (b)는 이의 확대 사진이다.
- [50] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유와 비교예 3에 따라 제조된 그래핀산화물 섬유, 비교예 4에 따라 제조된 탄소나노튜브 섬유의 전기전도도를 측정한 그래프이다.

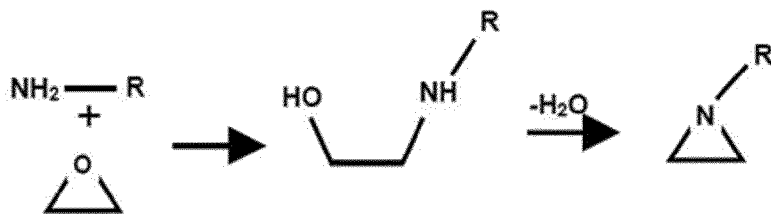
## 발명의 실시를 위한 형태

- [51] 본 발명자들은 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브 분산액을 방사용액으로 하여 습식 방사공정을 연구하던 중, 그래핀산화물의 응고매(제1응고성분)와 탄소나노튜브, 그래핀의 응고매(제2응고성분)를 모두 포함하는 응고욕에 습식 방사할 때, 놀랍게도 섬유화(겔화)가 발생되어 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유가 효과적으로 제조되는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [52] 본 발명에 따른 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유 제조 방법은,
- [53] a) 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액, 그래핀산화물/그래핀 분산액 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 분산액을 준비하는 단계; b) 상기 분산액을 CTAB, 키토산, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, KOH 으로 구성된 균에서 선택되는 1종 이상의 제1응고성분 및 폴리비닐알코올(PVA), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO)으로 이루어진 균에서 선택되는 제2응고성분을 포함하는 응고욕에 습식 방사시켜 겔 섬유를 제조하는 단계; 및 c) 상기 겔 섬유를 건조하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [54] **그래핀산화물(GO)**
- [55] 본 발명에 있어서, 그래핀산화물(GO)은 화학적 박리법을 이용하여 제조된다.
- [56] 그래핀산화물은 강산을 이용해 흑연을 산화시켜 그래핀 층간에 산소관능기가 도입된 팽창 산화흑연을 만들고, 용액 상에서 초음파분쇄나 급속가열을 하는 것으로 제조된다.
- [57] Staudenmaier와 Hamdi는 황산/질산 혼합물을 이용하여 산화흑연을 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 현재 대부분의 그래핀산화물은 농황산(fuming sulfuric

acid)에 질산나트륨/염소산칼륨을 섞은 혼합물을 이용하여 흑연을 산화시키는 Hummers 방법 또는 이의 변형 방법을 주로 이용하여 제조된다.

- [58] 그래핀산화물은 그래핀의 표면 또는/및 말단에 에폭시기, 하이드록시기, 말단에 카르복시기 또는 카르보닐기 등 다양한 산소관능기 그룹이 형성된 구조를 가진다.
- [59] 상기 그래핀산화물은 절연체를 가지며, 산화 정도, 특성에 따라 낮은 전도성을 가지나, 그래핀 또는 탄소나노튜브에 비해서는 극히 미미한 수준이다.
- [60] 본 발명에 따른 그래핀산화물은 기능성 물질이 부착된 그래핀산화물을 포함한다. 상기 기능성 물질은 예컨대, 바이오센서 분야에서 타겟물질의 검출을 위해 이용하는 다양한 감지물질이다. 상기 기능성 물질은 핵산, DNA, RNA, 압타머, 펩티드, 단백질, 항체, 성장인자, 효소, 형광물질, 소광물질, 생체분자, 기능성 고분자일 수 있다. 상기 기능성 물질은 그래핀산화물의 관능기와 결합되어 형성될 수 있다. 상기 감지물질이 타겟물질과 결합 또는 반응하면 전기적 신호 또는 형광(또는 소광)을 관찰함으로써 특정 핵산, 단백질, 성장인자와 같은 중요한 생체분자를 성공적으로 검출할 수 있게 된다. 상기 기능성 물질에 따른 전기적 신호는 본 발명에 따른 복합섬유의 전기전도성 물질인 그래핀, 탄소나노튜브를 통해 전달됨으로써 낮은 전기적 신호에도 불구하고 높은 검출력을 제공할 수 있다.
- [61] 한편, 본 발명에 따른 그래핀산화물은 화학적으로 개질된 그래핀산화물을 포함할 수 있다. 그래핀산화물의 화학적 개질은 예컨대, 유기 단분자들을 그래핀산화물의 산소관능기(에폭시기, 하이드록시기, 카르복시기 등)들과 반응시켜 제조될 수 있다. 아민기를 가지는 유기 단분자는 하기 반응식에 보이는 바와 같이 그래핀산화물의 에폭시기와 반응하여 유기 단분자가 그래핀산화물에 도입된다(Polymer(Korea), Vol. 35, No. 3, pp 265-271, 2011).

[62]



- [63] 이소시아네이트로 기능기화된 그래핀산화물은 극성용매에서 분산성이 크게 향상되는 것으로 보고된다(S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Carbon, 44, 3342 (2006)).
- [64] 상기 그래핀산화물은 상기 산소관능기 그룹에 의해 극성, 친수성을 띠므로 물, 유기용매, 물/유기용매와 같은 극성용매에 잘 분산된다.
- [65] 상기 그래핀산화물의 용매로는 증류수, 디메틸포름아미드, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, n-부탄올, tert-부틸알코올, 이소프로필알코올, n-프로판올, 에틸아세테이트, 디메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란 등이 이용될 수

있으나, 이 중에서 증류수 또는 증류수/유기용매가 바람직하다.

[66] 그래핀산화물 농도는 방사용액 대비 1 ~ 20 mg/mL(0.1 ~ 2wt%)인 것이 바람직하나 이에 한정되지는 않는다. 본 발명의 방사용액에서 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브 전체 농도는 0.1 ~ 2wt%인 것이 바람직하다.

[67] 그래핀(Graphene, rGO 포함)

[68] 본 발명에 따른 그래핀은 기계적 박리법, 화학기상증착법(CVD), 에피택셜 성장법(Epitaxial Growth), 비산화 박리법(Nonoxidative Exfoliation) 등으로 제조될 수 있으나, 상술한 그래핀산화물을 고온열처리 또는 화학적으로 환원시켜 제조되는 환원된 그래핀산화물(rGO)을 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 그래핀으로는 화학적으로 개질된 그래핀(Chemically converted graphene, CCG), 화학적으로 개질된 환원 그래핀(rCCG)도 이용될 수 있다. 본 발명에 따른 그래핀은 환원된 그래핀산화물(rGO)인 것이 더욱 바람직하다.

[69] 상기 환원공정에서 열처리, 화학적 환원처리는 이미 다양한 방법이 공지되어 있다. 그래핀산화물의 대표적 환원제로는 하이드라진, 소듐 하이드라진, 하이드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate) 등의 하이드라진계, 하이드로퀴논(hydroquinone), 소듐 보로하이드라이드( $\text{NaBH}_4$ ), 아스코빅산(ascorbic acid), 글루코스(glucose) 등이 이용될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[70] 그래핀(또는 환원된 그래핀산화물)은 비극성 또는 매우 약한 극성, 소수성을 가지므로 계면활성제를 이용하여 용매에 분산시킨다. 상기 계면활성제로는 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS), 도데실설포산나트륨(SDS), 리그노설포산나트륨(SLS), 라우레스설포산나트륨(SLES), 라우릴 에테르 설포산나트륨(SLES), 미레스설포산나트륨(Sodium myreth sulfate), 도데실설포산리튬(LDS)의 친수성 설포산기( $\text{SO}_3^-$ )를 가지는 음이온성 계면활성제, 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 세틸트리메틸암모늄클로라이드(CTAC), 세틸피리디늄클로라이드(CPC), 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(DTAB), 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 테트라트리메틸암모늄 브로마이드(TMB), 디옥타데실디메틸암모늄브로마이드(DODAB), 디메틸디옥타데실암모늄클로라이드(DODMAC)의 양이온 계면활성제, 또는 Tween 20, 40, 60, 80, Triton X-100, 글리세롤알킬에스테르(Glycerol alkyl esters), 글리세릴라우릴에스테르(Glyceryl laurate esters), 폴리에틸렌글리콜소르비탄알킬에스테르(Polyoxyethylene glycol sorbitan alkyl esters), 폴리에틸렌글리콜옥타데실에테르의 비이온성 계면활성제가 이용될 수 있다. 본 발명에서는 제한되지는 않으나 친수성 설포산기( $\text{SO}_3^-$ )를 가지는 음이온성 계면활성제를 이용하여 수분산시키는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 그래핀을 효과적으로 분산하기 위하여 초음파 처리가 추가될 수 있다.

[71] 상기 그래핀 또는 그래핀산화물은 시트 조각 형태로 존재하는 데, "그래핀

플레이크"(Graphene flake), "그래핀 시트", "그래핀 결정"으로 지칭될 수 있다. 본 발명에 따른 그래핀 플레이크의 평균 직경은 수  $\mu\text{m}$  이상이고, 그래핀 또는 그래핀산화물의 층수가 3층 이하인 것이 바람직하다.

[72] 그래핀 농도는 방사용액 대비 1 ~ 20 mg/mL(0.1 ~ 2wt%)인 것이 바람직하나 이에 한정되지는 않는다. 본 발명의 방사용액에서 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브 전체 농도는 0.1 ~ 2wt%인 것이 바람직하다.

[73] **탄소나노튜브(Carbon-Nanotube, CNT)**

[74] 본 발명에 있어서, 탄소나노튜브(CNT)는 단일벽 탄소나노튜브(SWNT, Single-walled CNT), 이중벽 탄소나노튜브(DWNT, Double-walled CNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWNT, Multi-walled CNT)이 가능하나, 전기전도성과 기계적 특성을 고려하여 SWNT가 더욱 바람직하다. CNT는 화학기상증착법(CVD), 아크 방전법, 레이저 증발법 등 공지의 방법을 통해 제조될 수 있다.

[75] 탄소나노튜브는 비극성이며, CNT 측벽 상호에 강한 반데르발스력(van der Waals forces)을 가지므로 물과 같은 극성용매, 유기용매에는 잘 용해되거나 분산되지 않는다. 따라서 CNT의 효과적인 분산을 위해 계면활성제와 초음파를 이용하여 분산하는 것이 바람직하다.

[76] 상기 계면활성제로는 상술한 그래핀 분산을 위한 계면활성제들이 동일하게 이용될 수 있다.

[77] 상기 계면활성제 농도는 CNT 분산에 있어 중요하다. 계면활성제의 농도가 낮으면 분산 안정성이 떨어지고, 너무 높으면 삼투압은 depletion-induced aggregation을 일으킨다. 상기 분산액에서 CNT와 계면활성제의 wt% 비율은 1:2~1:3 인 것이 바람직하나, 계면활성제의 종류에 따라 변동될 수 있다.

[78] CNT의 농도는 방사용액 대비 1 ~ 30 mg/mL(0.1 ~ 3wt%)이 것이 바람직하난 이에 한정되지는 않는다. CNT 농도는 더욱 바람직하게는 3 ~ 20 mg/mL(0.1 ~ 2 wt%)이고, 가장 바람직하게는 5 ~ 10 mg/mL(0.5 ~ 1.0wt%)이다. 본 발명의 방사용액에서 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브 전체 농도는 0.1 ~ 2 wt%인 것이 바람직하다.

[79] CNT 분산액의 용매로는 물(증류수), 물/유기 혼합 용매일 수 있다.

[80] 본 발명에 따른 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액, 그래핀산화물/그래핀 분산액, 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 분산액은 목적하는 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브와 계면활성제를 물 또는 물/유기용매에 넣고 동시에 분산, 초음파 처리하여 제조될 수 있으나, 그래핀산화물 분산액, 그래핀 분산액, 탄소나노튜브 분산액을 각각 제조한 후, 서로 혼합하는 것으로 제조될 수 있다.

[81] 또한, 그래핀과 탄소나노튜브를 함께 상술한 계면활성제를 이용하여 물 또는 물/유기용매에 분산시켜 그래핀/탄소나노튜브 분산액을 제조한 다음, 그래핀산화물 분산액과 혼합하는 것으로 제조될 수도 있다.

[82] 상기 분산액은 방사용액으로 사용된다. 상기 방사용액의 농도는 분산액을 적절히 희석하는 것으로 제조될 수도 있다.

- [83] 상기 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액에서 그래핀산화물(GO):탄소나노튜브(CNT)의 성분비는 4:1 ~ 1:4, 바람직하게는 3:2 ~ 2:3, 더욱 바람직하게는 1:1이다. 성분 별로 각각의 분산액을 제조한 후, 분산액의 양을 조절하여 혼합하는 것으로 이들 성분비는 계산될 수 있다.
- [84] 상기 그래핀산화물/그래핀 분산액에서 그래핀산화물(GO):그래핀(rGO)의 성분비는 4:1 ~ 1:4, 바람직하게는 3:2 ~ 2:3, 더욱 바람직하게는 1:1이다.
- [85] 상기 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 분산액에서 그래핀산화물:(탄소나노튜브+그래핀)의 성분비는 4:1 ~ 1:4, 바람직하게는 3:2 ~ 2:3, 더욱 바람직하게는 1:1이고, 그래핀:탄소나노튜브의 성분비는 4:1 ~ 1:4, 바람직하게는 3:2 ~ 2:3, 더욱 바람직하게는 1:1이다.
- [86] 본 발명에 따른 응고욕은 CTAB, 키토산, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, KOH 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1응고성분 및, 폴리비닐알코올(PVA), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 제2응고성분을 동시에 응고매로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [87] 상기 제1응고성분은 그래핀산화물의 응고매로, 제2응고성분은 그래핀 또는 탄소나노튜브의 응고매로 알려져 있으나, 상기 제1응고성분과 제2응고성분의 혼합물을 응고욕으로 시도한 예는 없다.
- [88] 상기 제1응고성분 중에서 CTAB은 양이온성 계면활성제이나 그래핀산화물의 응고매로서 가장 널리 알려져 있다. CaCl<sub>2</sub>는 2가 이온(Ca<sup>2+</sup>)에 의해 그래핀산화물이 서로 가교되어 응집되는 것을 알려져 있다(*Adv. Mater.*2013, 25, 188.). NaOH, KOH는 환원제로서 그래핀산화물의 환원을 통한 응집을 발생시키는 것으로 알려져 있다(*Nat. Comm.* 2011, 2, 571.). 키토산은 고분자전해질 착물화(polyelectrolyte complexation)에 의해 그래핀산화물을 응집하는 것으로 알려져 있다(*Adv. Func. Mater.*2013, 23, 5345.)
- [89] 상기 제2응고성분의 나노탄소튜브, 그래핀의 응고욕으로는 다양한 문헌에 공지되어 있다. Vigolo 등은 계면활성제(1.0wt% 도데실설포산나트륨(SDS))를 이용하여 0.35wt% SWNT 분산액을 만든 다음, 5wt% 폴리비닐알코올(PVA)/증류수 응고욕에 방사시켜 탄소나노튜브 섬유를 최초로 제조하였다(Vigolo, B. et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science* 290, 1331-1334 (2000)).
- [90] Munoz 등은 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS), 도데실설포산리튬(LDS)의 계면활성제를 이용하여 SWNT 분산액을 만든 다음, 폴리에틸렌이민(PEI)/증류수 응고욕에 방사시켜 SWNT/PEI 섬유를 제조하였다(*Adv. Mater.* 2005, 17, No.8, April 18). 제조된 SWNT/PEI 섬유는 SWNT/PVA 복합섬유에 비해 전기전도성이 100배 증가되는 것이 확인되었다.

- [91] Winey 등은 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)을 응고매로 하는 CNT 복합필름 제조 방법을 개시하였다(Winey et al., *Macromolecules*, 2004, 37, 9048).
- [92] Smalley 등은 PVA/PVP을 응고매로 하는 CNT 복합필름 제조 방법을 개시하였다.
- [93] 상기 제1응고성분 및 제2응고성분은 수용성을 띠며, 본 발명의 응고욕은 상기, 제1응고성분 및 제2응고성분을 증류수에 용해시켜 제조될 수 있다. 또한, 응고욕의 용매로는 디메틸포름아미드, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, n-부탄올, tert-부틸알코올, 이소프로필알코올, n-프로판올, 에틸아세테이트, 디메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란 등의 유기 용매가 이용될 수 있다. 본 발명에서 응고용 용매로는 증류수가 바람직하나 이에 제한되지는 않는다.
- [94] 상기 제1응고성분 및 제2응고성분의 응고액 농도는 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브의 종래 습식 방사공정에서 공지된 응고욕 농도(함량wt%)에서 이용될 있다.
- [95] 예를 들어, 응고욕에서 CTAB 농도는 0.03~0.1wt%, 바람직하게는 0.05wt%(0.5 mg/mL)이며, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, KOH은 3~10wt%, PVA, PMMA, PEI, PVP, PEO는 2~40wt%, 바람직하게는 5~10wt%이나, 이에 제한되지는 않는다.
- [96] 방사용액 중의 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브의 성분비에 따라 응고욕의 제1응고성분과 제2응고성분의 함량은 달라질 수 있다. 방사용액 중 그래핀산화물의 함량이 높으면 응고욕 중 제1응고성분의 함량이 증가할 수 있으며, 그래핀, 탄소나노튜브 함량이 높으면 응고욕 중 제2응고성분의 함량이 증가되는 것이 바람직하다.
- [97] 상기 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액, 그래핀산화물/그래핀 분산액, 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 분산액은 상기 제1응고성분만을 포함하는 응고욕, 상기 제2응고성분만으로 이루어진 응고욕에서는 섬유화(겔화)가 일어나지 않아 섬유가 형성되지 않는 반면, 상기 제1응고성분과 제2응고성분을 포함하는 응고욕에서는 섬유화가 일어나는 것이 본 발명에서 확인되었다.
- [98] 본 발명에 따르면 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유에서 그래핀산화물:(그래핀+탄소나노튜브)의 함량비에 따라 복합섬유의 전기전도도는 크게 달라지는 것이 확인되었다. 본 발명에서 그래핀산화물의 함량이 높을수록 제조된 복합섬유의 전기전도도는 낮아지는 경향을, 그래핀산화물의 함량이 작을수록 제조된 복합섬유의 전기전도도를 증가하였다.
- [99] 본 발명에 따른 복합섬유는 별도의 그래핀산화물의 환원공정 없이 전기전도 특성을 가진다. 따라서, 핵산, DNA, RNA, 압타머 등의 기능성 물질이 도입된 그래핀산화물을 사용하는 경우 이들 기능성 물질이 화학적, 열적 환원공정에 의해 파괴, 또는 분해되지 않으면서 전기전도의 특성을 가질 수 있게 한다.
- [100] 다만, 본 발명의 그래핀산화물이 기능성 물질이 없는 경우에는 본 발명의 복합섬유는 공지의 열적 환원 방법 또는 화학적 환원 방법을 통해 추가

환원공정을 거칠 수 있다. 상기 열적 환원 방법은 제한되지는 않으나, 상온에서 200 ~ 1000 °C로 0.1 ~ 10 °C/분의 속도로 승온하여 이루어질 수 있다. 상기 화학적 환원 방법은 히드라진(hydrazine), 요오드화수소산(Hydroiodic acid), 브롬화수소산(hydrobromic acid), 수소화붕소나트륨(sodiumborohyride), 수소화리튬알루미늄(lithium aluminum hydride) 그리고 황산(sulfuric acid) 등 공지의 환원제를 이용하여 이루어질 수 있다.

[101] 이하 실시예를 통하여 본 발명에 따른 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유 제조 방법을 상세히 설명한다.

[102] 재료 준비

[103] 그래핀산화물(GO) 분산액 제조

[104] 흑연 플레이크 2.4 g을 과황산포타슘 2.0g, 오산화인 2.0g이 용해된 황산 10mL에 넣은 후 80°C에서 72시간 동안 반응시켰다. 상기 흑연을 희석시킨 후 진공 여과를 통해 수득한 후, 24시간동안 진공에서 상온 건조시킴으로써 팽창 흑연(expanded graphite)를 수득하였다. 수득된 팽창 흑연을 92mL의 황산에 분산시킨 후, 과망간산포타슘 12.0g을 녹여 35°C에서 2시간 30분동안 반응시킨 다음 증류수 1.0L를 전체 분산액의 온도가 45°C를 넘지 않도록 30분간 첨가한 후, 30% 과산화수소수 20mL를 첨가함으로써 반응을 종결시켰다. 상기 반응 혼합물을 10,000rpm의 속도로 10분간 원심분리시킨 후 1.0M 염산 수용액을 첨가하여 원심분리하는 과정을 3회 이상 반복하고, 물을 첨가하여 13,000rpm의 속도로 40분간 원심분리하는 과정을 5회 이상 반복하고, 건조하여 그래핀산화물을 수득하였다. 상기 수득된 그래핀산화물 1g을 증류수 200 mL에 넣고 용해하여 0.5wt% GO 수분산액을 수득하였다.

[105] 그래핀(rGO) 분산액 제조

[106] 상기와 같이 방법으로 그래핀산화물 수분산액을 준비한 다음, 여기에 과량의 하이드라진을 넣고 80°C에서 2시간 동안 환원시켜 응집된 그래핀을 수득하였다. 상기 응집된 그래핀에 진한 황산을 첨가하여 180°C에서 12시간 동안 반응시켜 환원시키고, 수세, 건조 과정을 거쳐 환원된 그래핀산화물(rGO)를 얻었다. 증류수 100 mL에 상기 수득된 rGO 0.5g 및 도데실벤젠설포산나트륨(SDBS) 0.25g을 넣고 30분간 초음파 처리를 하여 0.5wt% rGO 수분산액을 제조하였다.

[107] 탄소나노튜브(SWNT) 분산액 제조

[108] 증류수 100mL에 SWNT 0.5g 및 계면활성제 SDBS 0.25g을 넣고, 30분간 초음파 처리하여 0.5wt% SWNT 수분산액을 제조하였다.

[109] 응고액 제조

[110] CTAB 응고액, PVA 응고액, CaCl<sub>2</sub> 응고액을 각각 제조한 다음, 이들을 혼합하여 CTAB/PVA 혼합 응고액, CaCl<sub>2</sub>/PVA 혼합 응고액을 제조하였다. 응고액 혼합시 증류수 증가에 따른 성분 함량이 감소되는 것을 감안하여 0.10wt% CTAB, 10wt% PVA, 10wt% CaCl<sub>2</sub> 함량으로 준비하여 혼합 응고액에

이용하였다.

- [111] 증류수 2L에 CTAB 2g을 넣고 용해시켜 0.10wt% CTAB 응고액을 제조하였다.
- [112] 증류수 2L에 PVA 222g을 넣고 용해시켜 10wt% PVA 응고액을 제조하였다.
- [113] 증류수 2L에 CaCl<sub>2</sub> 222g을 넣고 용해시켜 10wt% CaCl<sub>2</sub> 응고액을 제조하였다.
- [114] 실시예 1 내지 4 : CTAB/PVA 응고육을 이용한 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유의 제조
- [115] 하기 표 1에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 0.5wt% GO 수분산액과 0.5wt% SWNT 수분산액을 GO:SWNT = 4:1, 3:2, 2:3, 1:4로 각각 혼합하여 GO/SWNT 수분산액을 제조하여 방사용액으로 사용하였다.
- [116] 하기 표 1에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 0.10wt% CTAB 응고액과 10wt% PVA 응고액을 혼합하여 CTAB/PVA 응고육을 준비하였다.
- [117] 상기 제조된 각각의 GO/SWNT 분산액을 5mL 시린지에 투입한 후 내경 0.3 mm 방사노즐을 통하여 1 mL/min 이하의 방사 속도를 유지하면서 상기 제조된 CTAB/PVA 응고육에 회전 또는 선형으로 방사용액을 주입하여 겔 형태의 섬유를 제조하였다. 방사용액 주입 30분 후에 겔 형태의 섬유를 증류수에 잠시 이동시켜서 남은 응고육을 제거하고, 상온에서 24시간 동안 건조시켜 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유를 제조하였다.
- [118] [표1]

	분산액 성분(in water)		응고육 성분(in water)		섬유
	0.5wt% GO	0.5wt% SWNT	0.10wt% CTAB	10wt% PVA	
실시예 1	8 mL	2 mL	600 mL	400 mL	○
실시예 2	6 mL	4 mL	600 mL	400 mL	○
실시예 3	4 mL	6 mL	400 mL	600 mL	○
실시예 4	2 mL	8 mL	400 mL	600 mL	○

- [119] 비교예 1 내지 4 : 그래핀산화물 섬유 및 탄소나노튜브 섬유의 제조
- [120] 하기 표 2에 도시된 바와 같이 상기 제조된 0.5wt% GO 수분산액, 0.5wt% SWNT 수분산액을 1:1로 혼합하여 GO/SWNT 수분산액을 제조한 다음, CTAB 응고육(비교예 1), PVA 응고육(비교예 2)에 각각 방사하였다. 방사 결과 응고육 내에서 섬유화(겔화)가 발생되지 않아 섬유로 제조할 수 없었다.
- [121] 대조구로서 0.5wt% GO 수분산액을 CTAB 응고육(비교예 3), 0.5wt% SWNT 수분산액을 PVA 응고육(비교예 4)에 각각 방사하여, 섬유를 제조하였다.

[122] [표2]

	분산액 성분(in water)		응고욕 성분(in water)		섬유
	0.5wt% GO	0.5wt% SWNT	0.10wt% CTAB	10wt% PVA	
비교예 1	5 mL	5 mL	1000 mL	-	×
비교예 2	5 mL	5 mL	-	1000 mL	×
비교예 3	10 mL	-	1000 mL	-	○(GO fibers)
비교예 4	-	10 mL	-	1000 mL	○(SWNT fibers)

[123] 실시예 5 내지 8 : CaCl<sub>2</sub>/PVA 응고욕을 이용한 그래핀산화물/그래핀 복합섬유의 제조

[124] 하기 표 3에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 0.5wt% GO 수분산액과 0.5wt% rGO 수분산액을 GO:rGO = 4:1, 3:2, 2:3, 1:4로 각각 혼합하여 GO/rGO 수분산액을 제조하여 방사용액으로 사용하였다.

[125] 하기 표 3에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 10wt% CaCl<sub>2</sub> 응고액과 10wt% PVA 응고액을 혼합하여 각각의 CaCl<sub>2</sub>/PVA 응고욕을 준비하였다.

[126] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 습식 방사를 실시하여 그래핀산화물/그래핀 복합섬유를 제조하였다.

[127] [표3]

	분산액 성분(in water)		응고욕 성분(in water)		섬유
	0.5wt% GO	0.5wt% rGO	10wt% CaCl <sub>2</sub>	10wt% PVA	
실시예 5	8 mL	2 mL	600 mL	400 mL	○
실시예 6	6 mL	4 mL	600 mL	400 mL	○
실시예 7	4 mL	6 mL	400 mL	600 mL	○
실시예 8	2 mL	8 mL	400 mL	600 mL	○

[128] 비교예 5 내지 8 : 그래핀산화물 섬유 및 탄소나노튜브 섬유의 제조

[129] 하기 표 4에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 0.5wt% GO 수분산액, 0.5wt% rGO 수분산액을 1:1로 혼합하여 GO/rGO 수분산액을 제조한 다음, CaCl<sub>2</sub> 응고욕(비교예 5), PVA 응고욕(비교예 6)에 각각 방사하였다. 방사 결과 응고욕 내에서 섬유화(겔화)가 발생되지 않아 섬유로 제조할 수 없었다.

[130] 대조구로서 0.5wt% GO 수분산액을 CaCl<sub>2</sub> 응고욕(비교예 3), 0.5wt% SWNT 수분산액을 PVA 응고욕(비교예 4)에 각각 방사하여, 섬유를 제조하였다.

[131] [표4]

	분산액 성분(in water)		응고욕 성분(in water)		섬유
	0.5wt% GO	0.5wt% rGO	10wt% CaCl <sub>2</sub>	10wt% PVA	
비교예 5	5 mL	5 mL	1000 mL	-	×
비교예 6	5 mL	5 mL	-	1000 mL	×
비교예 7	10 mL	-	1000 mL	-	○(GO fibers)
비교예 8	-	10 mL	-	1000 mL	○(rGO fibers)

[132] 실시예 9 내지 12 : 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조

[133] 하기 표 5에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 0.5wt% GO 수분산액, 0.5wt% rGO 수분산액, 0.5wt% SWNT 수분산액을 GO:rGO:SWNT = 8:1:1, 6:2:2, 4:3:3, 2:4:4로 각각 혼합하여 GO/rGO/SWNT 수분산액을 제조하여 방사용액으로 사용하였다.

[134] 하기 표 5에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 0.10wt% CTAB 응고욕과 5wt% PVA 응고욕을 혼합하여 각각의 CTAB/PVA 응고욕을 준비하였다.

[135] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 습식 방사를 실시하여 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유를 제조하였다.

[136] [표5]

	분산액 성분(in water)			응고욕 성분(in water)		섬유
	0.5wt% GO	0.5wt% SWNT	0.5wt% rGO	0.10wt% CTAB	10wt% PVA	
실시예 9	8 mL	1 mL	1 mL	600 mL	400 mL	○
실시예 10	6 mL	2 mL	2 mL	600 mL	400 mL	○
실시예 11	4 mL	3 mL	3 mL	400 mL	600 mL	○
실시예 12	2 mL	4 mL	4 mL	400 mL	600 mL	○

[137] 실험예 1: 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유의 모폴로지(Morphology)

[138] 실시예 2에 따라 제조된 그래핀산화물/탄소나노튜브 섬유를 전자주사현미경(SEM)으로 촬영하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[139] 도 3(a)는 그래핀산화물/탄소나노튜브 섬유의 단면사진, 도 3(b)는 이의 확대 사진이다.

[140] 도 3(b)에 보이는 바와 같이, 그래핀산화물과 탄소나노튜브는 별도의 뭉침현상없이 서로 균일하게 결합되는 것을 확인할 수 있다.

[141] 실험예 2: 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유의 전기전도도 분석

[142] 상기 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유와 비교예 3에 따라 제조된 그래핀산화물 섬유, 비교예 4에 따라 제조된

탄소나노튜브 섬유(섬유)의 전기전도도 특성을 측정하여 도 4에 나타내었다.

- [143] 도 4에 보이는 바와 같이, 비교예3의 그래핀산화물 섬유는 그래핀산화물의 절연 특성에 의해  $\sim 10^{-3}$  S/m의 절연체에 가까운 전기전도도를 보인 반면, 실시예 1의 복합섬유(그래핀산화물:탄소나노튜브=4:1)는  $\sim 1$  S/m, 실시예 2의 복합섬유(그래핀산화물:탄소나노튜브=3:2)는  $\sim 10$  S/m, 실시예 3의 복합섬유(그래핀산화물:탄소나노튜브=3:2)는  $\sim 10^2$  S/m, 실시예 4의 복합섬유(그래핀산화물:탄소나노튜브=1:4)는  $\sim 10^4$  S/m로 탄소나노튜브의 함량 증가에 따라 전기전도도 역시 현저히 증가하는 것이 확인되었다.

### 산업상 이용가능성

- [144] 본 발명은 습식 방사공정을 이용하여 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

## 청구범위

- [청구항 1] a) 그래핀산화물/탄소나노튜브 분산액, 그래핀산화물/그래핀 분산액 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 분산액을 준비하는 단계;  
 b) 상기 분산액을 CTAB, 키토산,  $\text{CaCl}_2$ , NaOH, KOH 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1응고성분, 및 폴리비닐알코올(PVA), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 제2응고성분을 포함하는 응고욕에 방사시켜 겔 섬유를 제조하는 단계; 및  
 c) 상기 겔 섬유를 건조하는 단계를 포함하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 분산액에서 그래핀산화물:탄소나노튜브의 함량(wt%)비는 1:4 ~ 4:1인 것을 특징으로 하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 분산액에서 그래핀산화물:그래핀의 함량(wt%)비는 1:4 ~ 4:1인 것을 특징으로 하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 분산액에서 그래핀산화물:(그래핀+탄소나노튜브)의 함량(wt%)비는 1:4 ~ 4:1이고, 상기 그래핀:탄소나노튜브 함량(wt%)비는 1:4 ~ 4:1인 것을 특징으로 하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 분산액에서 그래핀산화물, 그래핀, 탄소나노튜브 전체 농도는 0.1 ~ 2wt%인 것을 특징으로 하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 응고욕에서 CTAB 농도는 0.03~0.1wt%이고,  $\text{CaCl}_2$ , NaOH, KOH 농도는 3~10wt%이고, PVA, PMMA, PEI, PVP, PEO 농도는 2~40wt%인 것을 특징으로 하는,

그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유 제조 방법.

[청구항 7]

제1항에 있어서,  
상기 그래핀산화물은 타겟물질 검출능을 가지는 기능성 물질이 도입된 그래핀산화물인 것을 특징으로 하는,  
그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유 제조 방법.

[청구항 8]

제7항에 있어서,  
상기 기능성 물질은 핵산, DNA, RNA, 압타머, 펩티드, 단백질, 항체, 성장인자, 효소, 형광물질, 소광물질로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는,  
그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유 제조 방법.

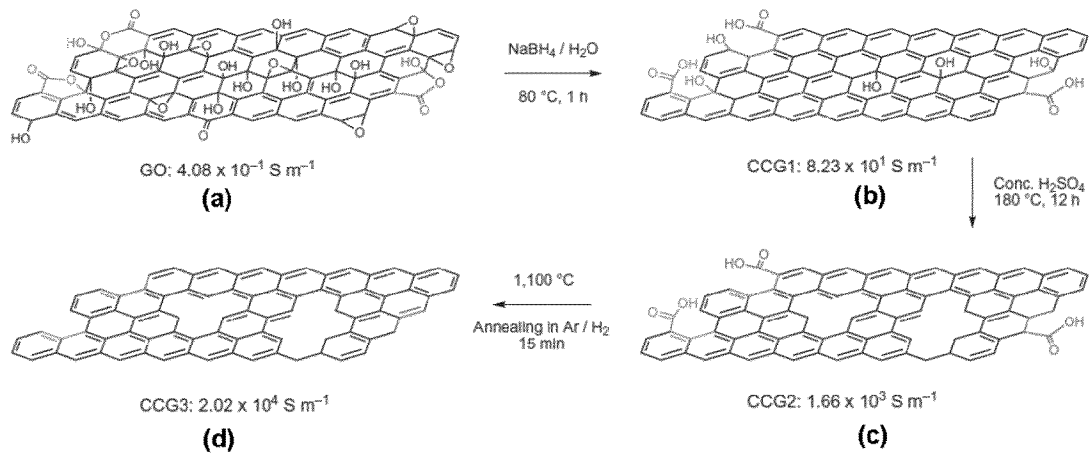
[청구항 9]

제1항에 있어서,  
상기 그래핀 또는 탄소나노튜브를 분산시키기 위한 계면활성제는,  
도데실벤젠설포산나트륨(SDBS), 도데실설포산나트륨(SDS), 리그노설포산나트륨(SLS), 라우레스설포산나트륨(SLES), 라우릴 에테르 설포산나트륨(SLES), 미레스설포산나트륨(Sodium myreth sulfate), 도데실설포산리튬(LDS)의 친수성 설포산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를 가지는 음이온성 계면활성제, 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 세틸트리메틸암모늄클로라이드(CTAC), 세틸피리디늄클로라이드(CPC), 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(DTAB), 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 테트라트리메틸암모늄 브로마이드(TMB), 디옥타데실디메틸암모늄브로마이드(DODAB), 디메틸디옥타데실암모늄클로라이드(DODMAC)의 양이온 계면활성제, 또는 Tween 20, 40, 60, 80, Triton X-100, 글리세롤알킬에스테르(Glycerol alkyl esters), 글리세릴라우릴에스테르(Glyceryl laurate esters), 폴리에틸렌글리콜소르비탄알킬에스테르(Polyoxyethylene glycol sorbitan alkyl esters), 폴리에틸렌글리콜옥타데실에테르의 비이온성 계면활성제로 이루어진 군에서 선택되는 것인,  
그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유 제조 방법.

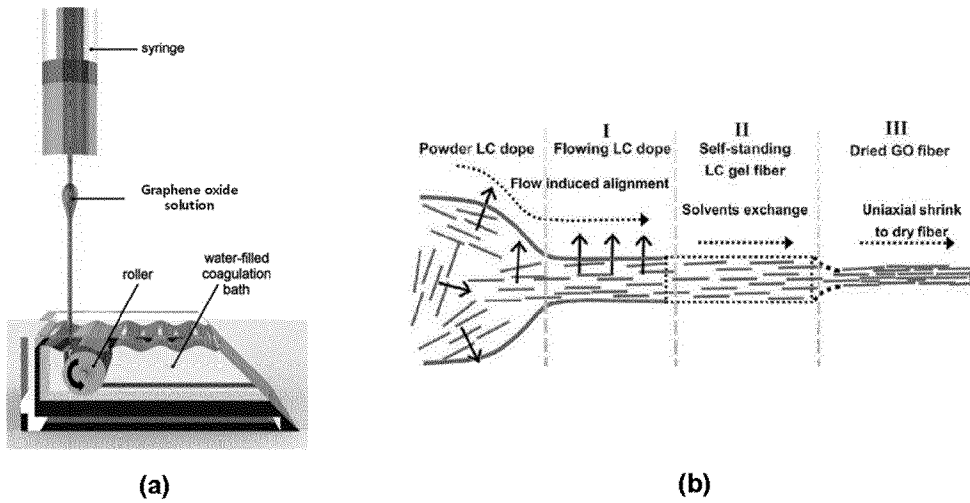
[청구항 10]

제1항에 있어서,  
상기 건조된 복합섬유를 화학적 또는 열적 환원시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 그래핀산화물/탄소나노튜브 복합섬유, 그래핀산화물/그래핀 복합섬유 또는 그래핀산화물/그래핀/탄소나노튜브 복합섬유 제조 방법.

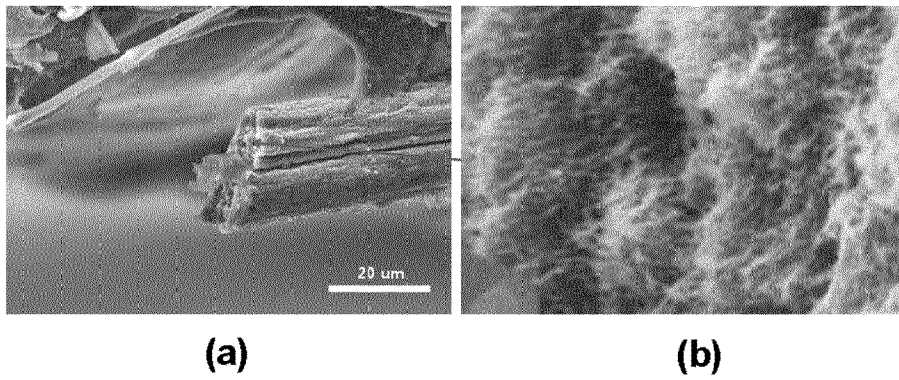
[도 1]



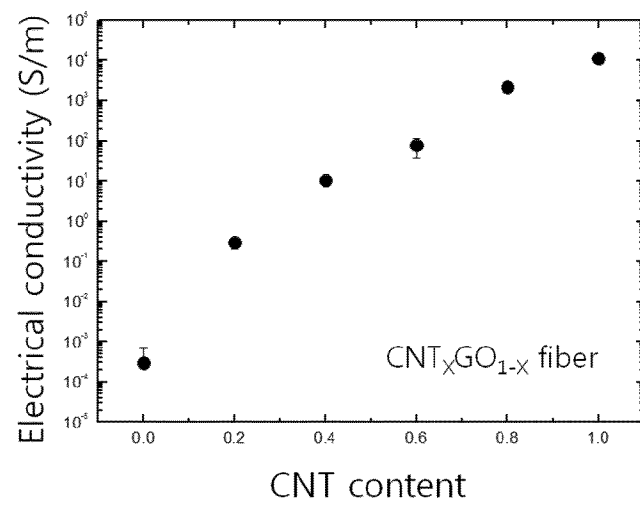
[도 2]



[도 3]



[Fig. 4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001238

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*D01F 9/12(2006.01)i, D01F 8/00(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D01D 5/06(2006.01)i, D01D 10/06(2006.01)i, D01F 1/09(2006.01)i, C01B 32/182(2017.01)i, C01B 32/158(2017.01)i, D02G 3/44(2006.01)i*  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F 9/12; C12Q 1/34; D01D 5/00; B82Y 40/00; D01F 8/18; D06M 13/02; C12Q 1/48; D06M 11/74; D01F 8/00; D01D 1/02; D01D 5/06; D01D 10/06; D01F 1/09; C01B 32/182; C01B 32/158; D02G 3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: graphene, carbon nanotube, dispersion, solidification, reduction, detection

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1182380 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 12 September 2012 See paragraphs [0033]-[0035]; and claims 2, 18-21.	1-10
Y	LEE, Won-Oh et al., "Preparation of Amine-functionalized Graphene Fiber and Its Application", Composites Research, vol. 28, no. 5, pages 265-269, 2015 See page 266.	1-10
Y	KR 10-2013-0017271 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 February 2013 See claim 1.	7-8
Y	KR 10-2015-0122928 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 03 November 2015 See claim 3.	10
Y	KR 10-2013-0113989 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 16 October 2013 See claim 1.	10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 MAY 2017 (18.05.2017)

Date of mailing of the international search report

22 MAY 2017 (22.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/001238**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1182380 B1	12/09/2012	EP 2698457 A2 US 2014-0001417 A1 US 9453118 B2 WO 2012-124935 A2 WO 2012-124935 A3	19/02/2014 02/01/2014 27/09/2016 20/09/2012 27/12/2012
KR 10-2013-0017271 A	20/02/2013	NONE	
KR 10-2015-0122928 A	03/11/2015	KR 10-1573877 B1 WO 2015-163595 A1	11/12/2015 29/10/2015
KR 10-2013-0113989 A	16/10/2013	KR 10-1554215 B1 KR 10-2015-0055610 A	21/09/2015 21/05/2015

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**D01F 9/12(2006.01)i, D01F 8/00(2006.01)i, D01D 1/02(2006.01)i, D01D 5/06(2006.01)i, D01D 10/06(2006.01)i, D01F 1/09(2006.01)i, C01B 32/182(2017.01)i, C01B 32/158(2017.01)i, D02G 3/44(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

D01F 9/12; C12Q 1/34; D01D 5/00; B82Y 40/00; D01F 8/18; D06M 13/02; C12Q 1/48; D06M 11/74; D01F 8/00; D01D 1/02; D01D 5/06; D01D 10/06; D01F 1/09; C01B 32/182; C01B 32/158; D02G 3/44

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 그래핀, 탄소나노튜브, 분산액, 응고, 환원, 검출

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1182380 B1 (한양대학교 산학협력단) 2012.09.12 단락 [0033]-[0035]; 및 청구항 2, 18-21 참조.	1-10
Y	이원오 등, 아민 분자로 개질된 그래핀 섬유의 제조 및 응용, Composites Research, 제28권, 제5호, 페이지 265-269, 2015 페이지 266 참조.	1-10
Y	KR 10-2013-0017271 A (한국과학기술원) 2013.02.20 청구항 1 참조.	7-8
Y	KR 10-2015-0122928 A (서울대학교산학협력단) 2015.11.03 청구항 3 참조.	10
Y	KR 10-2013-0113989 A (연세대학교 산학협력단) 2013.10.16 청구항 1 참조.	10

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 05월 18일 (18.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 22일 (22.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



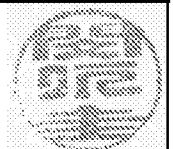
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1182380 B1	2012/09/12	EP 2698457 A2 US 2014-0001417 A1 US 9453118 B2 WO 2012-124935 A2 WO 2012-124935 A3	2014/02/19 2014/01/02 2016/09/27 2012/09/20 2012/12/27
KR 10-2013-0017271 A	2013/02/20	없음	
KR 10-2015-0122928 A	2015/11/03	KR 10-1573877 B1 WO 2015-163595 A1	2015/12/11 2015/10/29
KR 10-2013-0113989 A	2013/10/16	KR 10-1554215 B1 KR 10-2015-0055610 A	2015/09/21 2015/05/21