



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0034700

(43) 공개일자 2016년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0126004

(22) 출원일자 2014년09월22일

심사청구일자 2014년09월22일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)

(72) 발명자

홍종달

인천광역시 연수구 아카데미로 119

위분홍

인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 기숙사(B303-4)

(74) 대리인

차준용

전체 청구항 수 : 총 14 항

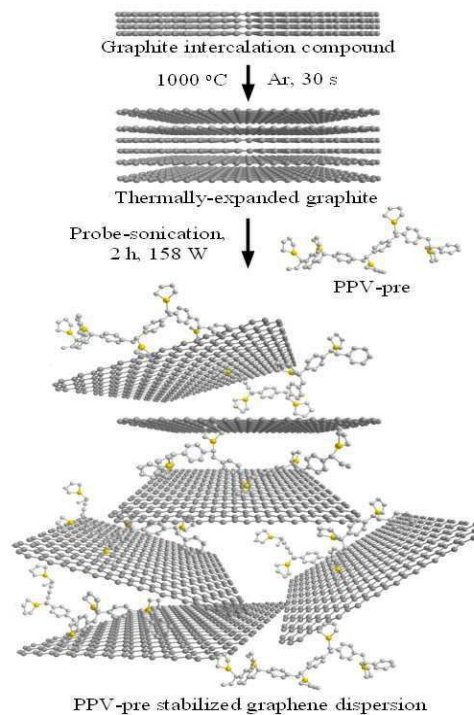
(54) 발명의 명칭 그래핀 나노시트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래핀 나노시트의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 그래파이트(흑연)를 그래핀 시트로 박리함에 있어 폴리전해질의 일종인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체를 안정제로 사용하여 그래핀과 복합체를 형성하게 함으로써, 그래핀의 기능 손상 없이 수성매질 상에 고농도로 안정적으로 분산된 무결점 그래핀 나노시트를 수득

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



할 수 있는 그래핀 나노시트의 제조방법, 및 이로부터 제조된 그래핀 나노시트에 관한 것이다.

본 발명은 산화과정 없이 그래파이트로부터 그래핀을 분리, 제조하는바 그래핀의 구조 손상과 그래핀의 고유 전기적 특성 저하를 방지할 수 있고, 유기용매 내지 계면활성제를 사용하지 않는바 잔존 불순물에 따른 불이익을 차단할 수 있다. 특히 폴리전해질인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 추후에 광학적, 열적 혹은 화학적 처리과정을 통해서 공액성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌)으로 전환되는바 불순물로서 작용하지 않는 장점이 있다. 아울러 본 발명에 따라 얻어진 수성매질 그래핀 분산액을 이용하여 전기·전자 장치 등의 박막을 형성할 경우 스프레이-캐스팅 등과 같은 매우 간편한 코팅방법을 사용할 수 있는 장점이 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 구비하는 단계;
- (b) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 아르곤(Ar) 분위기에서 가열하여 팽창된 그래파이트를 얻는 단계;
- (c) 초음파 처리를 이용하여 상기 팽창된 그래파이트를 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체에 분산시켜 그래핀/공액 고분자 전구체의 복합체를 형성하는 단계;
- (d) 얻어진 분산액에서 불안정한 응집체가 침강되도록 분산액의 상태를 유지한 후, 원심분리하는 단계;
- (e) 원심분리된 분산액의 상등액을 취하여 증류수로 회석하는 단계; 및
- (f) 회석된 분산액을 원심분리하여 침강물을 수집한 후, 초음파 처리를 이용하여 상기 침강물을 증류수에 재분산시켜, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태를 얻는 단계;를 포함하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

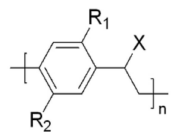
상기 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 열적 처리 또는 산을 사용한 화학적 처리를 통해 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 공액 고분자로 전이되어 전도성을 띄게 되는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 하기 화학식 A로 표시되는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법:

[화학식 A]



상기 화학식 A에서, X는 C₄H₄S(싸이오펜) 또는 S(CH₃)₂(설포늄)이고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, C₄H₉, CH₃O, C₆H₁₃O, C₈H₁₇O, C₉H₁₉O, C₁₀H₂₁O 또는 2-에틸헥실이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전도성 공액 고분자 전구체는 도핑에 의해 전도성으로 전이가능한 비전도성 공액 고분자인 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 비전도성 공액 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리싸이오펜, 폴리아세틸렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 가열은 1000℃에서 30초간 가열하는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 초음파 처리는 프로브 초음파 처리(Probe-sonication)인 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (f) 단계의 침강물 수집 및 재분산은 5~7회 반복 수행하는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (f) 단계의 초음파 처리는 저출력 소닉 베스(Low power sonic bath)에서 수행하는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (f) 단계는, 농도가 0.004~0.7 mg/mL인, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액을 얻는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트의 제조방법은 그래파이트를 5층 미만의 그래핀층 수준으로 박리하는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트의 제조방법은 2~10 nm 두께의 그래핀 나노시트를 얻는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노

시트의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태의, 그래핀 나노시트.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 그래핀 나노시트는 박막 전자 장치(Thin film electronic device)의 박막 코팅재료로 사용되는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 그래핀 나노시트의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 그래파이트(흑연)를 그래핀 시트로 박리함에 있어 폴리전해질의 일종인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체를 안정제로 사용하여 그래핀과 복합체를 형성하게 함으로써, 그래핀의 기능 손상 없이 수성매질 상에 고농도로 안정적으로 분산된 무결점 그래핀 나노시트를 수득할 수 있는 그래핀 나노시트의 제조방법, 및 이로부터 제조된 그래핀 나노시트에 관한 것이다.

[0002]

본 발명은 산화과정 없이 그래파이트로부터 그래핀을 분리, 제조하는바 그래핀의 구조 손상과 그래핀의 고유 전기적 특성 저하를 방지할 수 있고, 유기용매 내지 계면활성제를 사용하지 않는바 잔존 불순물에 따른 불이익을 차단할 수 있다. 특히 폴리전해질인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 추후에 광학적, 열적 혹은 화학적 처리과정을 통해서 공액성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌)으로 전환되는바 불순물로서 작용하지 않는 장점이 있다. 아울러 본 발명에 따라 얻어진 수성매질 그래핀 분산액을 이용하여 전기·전자 장치 등의 박막을 형성할 경우 스프레이-캐스팅 등과 같은 매우 간편한 코팅방법을 사용할 수 있는 장점이 있다.

배경 기술

[0003]

탄소의 동소체인 그래핀(Graphene)은 원자 수준(~3 Å)의 두께를 지닌 2D 구조의 시트형 물질로서 기계적, 전기적 특성이 탁월하여 화학센서, 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor) 및 유기 광전자 소자(Organic optoelectronic device)를 비롯한 광범위한 분야에 적용될 수 있는 첨단 탄소소재로 부각되고 있다. 또한 최근에는 그래핀, 그래핀/전도성 고분자, 그래핀/금속산화물, 그래핀/탄소나노튜브, 그래핀/금속 나노입자 등의 복합소재들이 다양한 전극 재료로서 터치 스크린, 배터리, 슈퍼커패시터, 투명전극 등의 특성 개선을 목적으로 활용되고 있다.

[0004]

이러한 다양하고도 잠재적인 적용을 위해, 많은 경우 그래핀은 액체 매질에 분산된 형태로 제공될 것이 요구된다. 안정하고 환경변화에 강한 분산액이 일단 구비되면, 층상 자기조립 기술에 의해 나노미터에서 수십 마이크로미터에 이르는 두께의 균일한 박막을 간단하게 형성할 수 있다. 즉 그래파이트(Graphite, 흑연)와 같은 층상 재료를 수성 환경에서 박리(Exfoliation)하는 것은 하나의 게이트웨이 기술로서 고려될 수 있는데, 이 경우 광범위한 용액-기반의 공정 기술이 적용될 수 있기 때문이다.

[0005]

가장 통상적인 액상 박리 기술로 알려진 Hummers method는 그래파이트를 산화시킨 후 수중에서 박리하여 단일층 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)을 제조하는 기술로서, 그래파이트를 강한 산화제를 포함하는 수용액과 접촉하는 과정에서 그래핀층들이 산화되고 산화층들 사이에 존재하는 반발력으로 인해 층이 분리되면서 그래핀이 형성되는 메커니즘이다. 이때 그래핀 산화물은 에폭사이드기, 하이드록실기 및 카르복실기 등에 의해 기능화된다. 한편 그래핀 산화물은 전기적으로 절연인바, 이에 화학적 및 열적 처리 등 다양한 처리를 가하여 그래핀 산화물

을 환원시키는 과정이 필요하다.

[0006] 그러나, 이러한 기술은 재료를 분해 내지 파괴시킬 위험이 매우 크고, 환원된 그래핀 산화물(Reduced Graphene Oxide; RGO)의 구조 및 전기적 특성이 천연 그래핀의 구조 및 전기적 특성으로 온전히 회복될 수 없다는 단점이 있다. 구체적으로, 상기와 같은 산화/환원 과정에서 그래핀의 공액 구조가 손상을 입게 되어 그래핀의 고유한 전기적 특성이 상당한 수준으로 나빠지는 문제점을 나타내게 된다.

[0007] 이러한 측면에서, 그래핀을 액상에서 기능기를 포함하지 않고 손상되지 않은 본래의 형태로 박리 및 분산시키는 것이 바람직하며, 예를 들어 초음파 처리(Sonication)를 통해 그래파이트로부터 그래핀을 박리해낼 수 있다.

[0008] 그러나, 이 경우 순수한 그래핀을 사용하는 것으로서, 표면자유에너지(Surface free energy)를 최소화하기 위해서 작용하는 시트간의 강한 반데르발스 힘에 의해서 그래핀이 재응집하게 되는 문제가 여전히 존재한다. 또한 그래파이트를 유기용매에서 초음파 처리하면 더 나은 품질의 단일층 내지 소수층 그래핀을 얻을 수 있지만, 이 경우 생성되는 플레이크(Flake)의 크기가 상대적으로 너무 작아 전기·전자적 용도 및 기계적 보강 용도로 적용하기에는 그 실용성이 떨어진다.

[0009] 다른 방법으로, 안정제를 사용하여 안정제가 그래핀 표면으로 흡착되도록 함으로써 표면자유에너지를 최소화시킬 수 있다. 이때 효과적인 안정제로는 계면활성제, " π - π 스택킹(Stacking)"이 가능한 방향족 분자, 방향족 폴리머, 방향족 폴리 전해질 등을 들 수 있다. 상기 안정제들은 표면 흡착, 미셀 형성, 및/또는 π - π 상호작용에 의해 그래핀과 비공유결합적으로 서로 작용하며, 이를 통해 그래핀 시트를 분리하고, 또한 분리된 시트들이 재응집(Restacking)되는 것을 입체적 또는 정전기적으로 방지한다.

[0010] 그러나, 이 경우 고농도의 그래핀 분산액을 얻기 위해서는 더욱 높은 농도의 폴리머 및 계면활성제 등이 필요한데, 그 결과 분산액에 과량의 안정제가 남게 되는 문제가 발생한다. 이렇게 과량의 안정제를 포함하는 분산액은 잉여의 안정제를 전부 제거하는 것이 불가능한바, 안정제에 대한 그래핀의 농도 비율이 낮아져 결국 당해 분산액을 복합체, 필름 및 전기·전자 소자 등에 사용하는데 큰 걸림돌이 된다. 또한 이러한 잉여의 안정제는 그래핀이 로딩된 최종 제품의 기계적, 전기적 특성에도 불리한 영향을 미치게 된다.

[0011] 한편, 미국공개특허 제2013-0136684호는 그래핀-함유 복합체를 형성하여 반도체 고분자 매트릭스 내에 박리 및 분산된 고순도 그래핀 나노시트를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 구체적으로, 상기 문헌은 티오펜-기반의 올리고머 및 폴리머, 피렌, 프탈로시아닌, 폴리페닐비닐리덴, 폴리플루오렌, 폴리카르바졸, 폴리인돌로카르바졸, 폴리트리아릴아민, 및 폴리페닐렌 중에서 선택된 공액기에 의해 개질된(Modified) 그래핀을 기술하고 있다.

[0012] 그러나, 상기 문헌은 팽창된 그래파이트를 유기용매인 1,2-디클로로벤젠 내에서 박리하는 기술에 관한 것인데, 1,2-디클로로벤젠은 비등점(180.5℃)이 높아 완전히 제거되기 어렵고, 그 결과 그래핀 박막에 있어 불순물로 작용한다는 문제점이 여전히 존재한다.

[0013] 이에, 그래파이트의 박리를 통한 그래핀 나노시트의 제조에 있어, 그래핀 고유의 구조 및 특성을 손상시키지 않으면서 불순물 발생 및 유기용매의 사용 없이도 그래핀을 수성매질 상에 고농도로 안정적으로 박리, 분산시킬 수 있는 새로운 방법에 대한 개발이 절실한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2013-0136684호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기존 그래핀의 화학적 분리 방법을 개선하여, 산화제, 불순물 유발 성분 및 유기용매의 사용 없이 그래핀을 수성매질 상에 고농도로 안정적으로 박리, 분산시킬 수 있는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

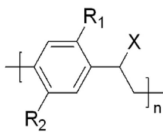
과제의 해결 수단

- [0016] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 (a) 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 구비하는 단계; (b) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 아르곤(Ar) 분위기에서 가열하여 팽창된 그래파이트를 얻는 단계; (c) 초음파 처리를 이용하여 상기 팽창된 그래파이트를 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체에 분산시켜 그래핀/공액 고분자 전구체의 복합체를 형성하는 단계; (d) 얻어진 분산액에서 불안정한 응집체가 침강되도록 분산액의 상태를 유지한 후, 원심분리하는 단계; (e) 원심분리된 분산액의 상등액을 취하여 증류수로 회석하는 단계; 및 (f) 회석된 분산액을 원심분리하여 침강물을 수집한 후, 초음파 처리를 이용하여 상기 침강물을 증류수에 재분산시켜, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태를 얻는 단계;를 포함하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0017] 또한, 상기 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 열적 처리 또는 산을 사용한 화학적 처리를 통해 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 공액 고분자로 전이되어 전도성을 띄게 되는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0018] 예를 들어, 상기 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 하기 화학식 A로 표시되는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0019] [화학식 A]



- [0020]
- [0021] (상기 화학식 A에서, X는 C₄H₄S(싸이오펜) 또는 S(CH₃)₂(설폰늄)이고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, C₄H₉, CH₃O, C₆H₁₃O, C₈H₁₇O, C₉H₁₉O, C₁₀H₂₁O 또는 2-에틸헥실이다)

- [0022] 또한, 상기 전도성 공액 고분자 전구체는 도핑에 의해 전도성으로 전이가능한 비전도성 공액 고분자인 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0023] 예를 들어, 상기 비전도성 공액 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리싸이오펜, 폴리아세틸렌 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0024] 또한, 상기 (b) 단계의 가열은 1000℃에서 30초간 가열하는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0025] 또한, 상기 (c) 단계의 초음파 처리는 프로브 초음파 처리(Probe-sonication)인 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0026] 또한, 상기 (f) 단계의 침강물 수집 및 재분산은 5~7회 반복 수행하는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0027] 또한, 상기 (f) 단계의 초음파 처리는 저출력 소닉 베스(Low power sonic bath)에서 수행하는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0028] 또한, 상기 (f) 단계는, 농도가 0.004~0.7 mg/mL인, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액을 얻는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

- [0029] 또한, 상기 그래핀 나노시트의 제조방법은 그래파이트를 5층 미만의 그래핀층 수준으로 박리하는 것임을 특징으로

로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0030] 또한, 상기 그래핀 나노시트의 제조방법은 2~10 nm 두께의 그래핀 나노시트를 얻는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0031] 아울러, 본 발명의 다른 측면으로, 상기와 같은 방법에 따라 제조된, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태의, 그래핀 나노시트를 제공한다.

[0032] 또한, 상기 그래핀 나노시트는 박막 전자 장치(Thin film electronic device)의 박막 코팅재료로 사용되는 것임을 특징으로 하는 그래핀 나노시트를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 그래핀 나노시트의 제조방법은 산화/환원 과정 없이 그래파이트로부터 그래핀을 분리, 제조하는바, 그래핀의 구조 손상 및 그래핀 고유의 전기적 특성 저하를 방지할 수 있다.

[0034] 또한, 폴리전해질인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체를 안정제로 사용하여 그래핀과 복합체를 형성하는바, 그래핀 시트의 재응집을 최소화하여 고농도의 그래핀을 수성매질 상에 안정적으로 분산시킬 수 있다.

[0035] 또한, 과량의 안정제, 계면활성제 및 유기용매를 사용하지 않는바, 불순물 잔존에 따른 제품 특성상 불이익을 예방할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에서 사용하는 안정제인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 차후에 열적 혹은 화학적 처리과정을 통해서 공액성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌)으로 전환되어 불순물로서 작용하지 않는다.

[0036] 또한, 본 발명에 따라 얻어진 수성매질 그래핀 분산액을 이용하면 스프레이-캐스팅(Spray-casting) 등과 같은 매우 간편한 코팅방법을 사용하여 박막을 형성할 수 있고, 개별 다층 그래핀 플레이크의 층상 자기조립 등이 매우 간편해진다.

[0037] 나아가, 본 발명에 따라 얻어진 그래핀/PPV-pre 복합체는 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌)의 존재로 인해 감광성 재료로 직접 활용될 수 있는 차별화된 장점을 지닌다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체로 안정화된 그래핀 분산액의 제조 공정도이다.

도 2(a)는 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체로 안정화된 그래핀 분산액의 UV-Vis 스펙트럼이고, 도 2(b)는 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체로 안정화된 그래핀의 라만 스펙트럼($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$, 6 mW)이다.

도 3(a)는 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체로 안정화된 그래핀의 AFM 이미지이고, 도 3(b)는 선별된 그래핀 플레이크의 두께 프로파일이고, 도 3(c)는 관찰된 그래핀 플레이크의 두께를 나타낸 히스토그램이다($N = 300$).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0040] 본 발명에 따른 그래핀 나노시트의 제조방법은,

[0041] (a) 그래파이트 층간삽입 화합물(Graphite Intercalation Compound; GIC)을 구비하는 단계;

[0042] (b) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 아르곤(Ar) 분위기에서 가열하여 팽창된 그래파이트를 얻는 단계;

[0043] (c) 초음파 처리를 이용하여 상기 팽창된 그래파이트를 공액성 고분자인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(Poly(*p*-phenylene vinylene) precursor; 본원에서 "PPV-pre"로도 약칭함) 또는 전도성 공액 고분자 전구체에 분산시켜 그래핀/공액 고분자 전구체의 복합체를 형성하는 단계;

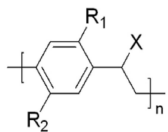
- [0044] (d) 얻어진 분산액에서 불안정한 응집체가 침강되도록 분산액의 상태를 유지한 후, 원심분리하는 단계;
- [0045] (e) 원심분리된 분산액의 상등액을 취하여 증류수로 희석하는 단계; 및
- [0046] (f) 희석된 분산액을 원심분리하여 침강물을 수집한 후, 초음파 처리를 이용하여 상기 침강물을 증류수에 재분산시켜, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태를 얻는 단계;를 포함하는 것이다(하기 도 1 참조).

[0047] 즉, 본 발명은 폴리전해질인 PPV-pre 등을 그래핀 박리 및 분산을 위한 안정제로 적용하여 수성매질 상에서 무결점 그래핀 나노시트를 형성한 것으로, 본 발명에 따르면 그래핀과 PPV-pre 사이의 $\pi-\pi$ 상호작용에 의해 그래핀의 전자적 공액(Electronic conjugation)이 손상되지 않고 그대로 보존되며 매우 높은 그래핀/안정제 비율로 매질상에서 안정화된 내용집성 그래핀 분산액을 제조할 수 있다. 특히, PPV-pre는 그래핀층과 마찬가지로 라멜라 시트(Lamellar sheets)를 형성하는바, 그래핀 표면에 기능기를 포함시키지 않고 손상되지 않은 본래의 형태로 그래핀을 유지시키면서 그래핀층과 함께 원활한 상호작용을 할 수 있다.

[0048] 본 발명에 있어서 흑연으로부터 그래핀을 분리하는데 사용되는 상기 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 비공액성 폴리전해질로서, 열적 또는 화학적 처리에 의한 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 공액 고분자로의 전이를 통해서 전도성을 띄게 되는 물질이다. 즉 본 발명에서 사용하는 안정제인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체는 추후에 광학적, 열적 혹은 화학적 처리과정을 통해서 공액성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌)으로 전환되는바 불순물로서 작용하지 않는 장점이 있다.

[0049] 사용가능한 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체의 종류에 특별한 제한이 있는 것은 아니며, 예를 들어 하기 화학식 A로 표시되는 물질을 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체로 사용할 수 있다.

[0050] [화학식 A]

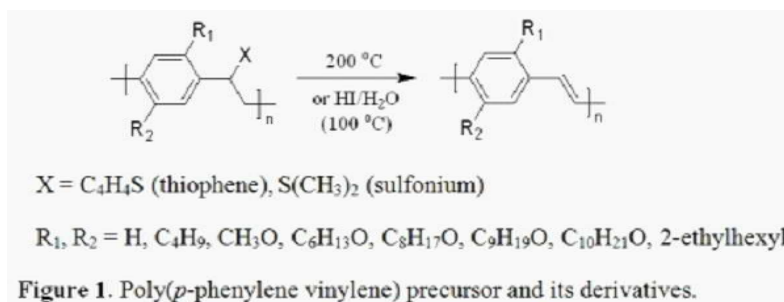


[0051]

[0052] (상기 화학식 A에서, X는 C₄H₄S(싸이오펜) 또는 S(CH₃)₂(설포늄)이고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, C₄H₉, CH₃O, C₆H₁₃O, C₈H₁₇O, C₉H₁₉O, C₁₀H₂₁O 또는 2-에틸헥실(2-ethylhexyl)이다)

[0053] 상기 화학식 A로 표시되는 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체가 열 또는 산의 적용에 의해 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 공액 고분자로 전이되는 예시적 과정을 하기 그림 1에 나타내었다.

[0054] [그림 1]



[0055]

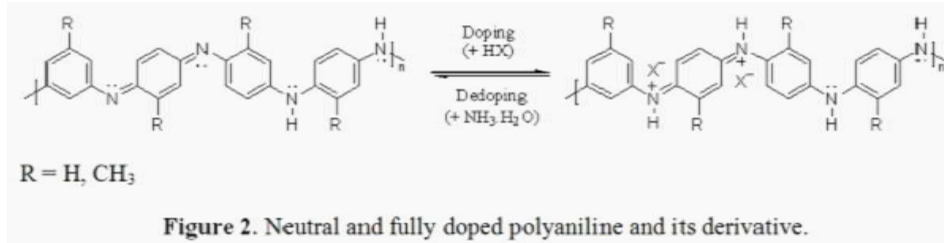
[0056] 또한, 본 발명에 있어서 흑연으로부터 그래핀을 분리하는데 사용되는 상기 전도성 공액 고분자 전구체는 도핑에 의해 전도성 공액 고분자로 전이가능한 비전도성(Neutral) 공액 고분자로서, 그 종류에 특별한 제한이 있는 것은 아니다.

[0057] 바람직한 일 구체예에서, 상기 전도성 공액 고분자 전구체로는 비전도성 공액 고분자인 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리싸이오펜(Polythiophene), 폴리아세틸렌(Polyacetylene) 및 이들

의 유도체를 사용할 수 있다.

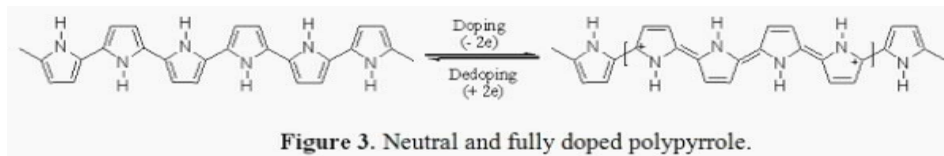
[0058] 상기 비전도성 공액 고분자로 사용가능한 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리싸이오펜 및 이들 유도체의 예시적 종류와 도핑에 의한 전도성 공액 고분자로의 전이 과정을 하기 그림 2 내지 그림 4에 나타내었다.

[0059] [그림 2]



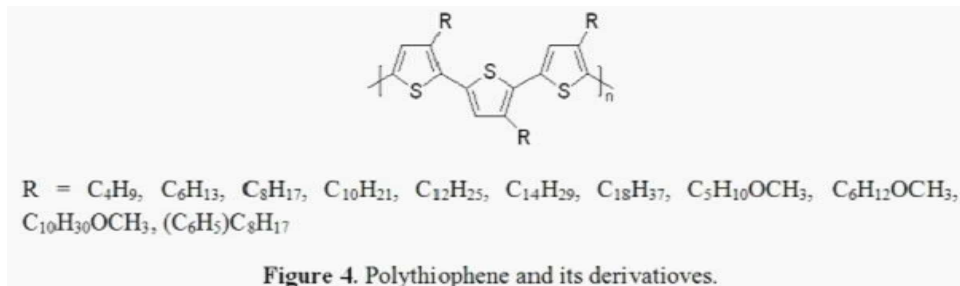
[0060]

[0061] [그림 3]



[0062]

[0063] [그림 4]



[0064]

[0065] 상기 (a) 단계는 용액박리법을 통해 본 발명의 그래핀 나노시트를 제조할 흑연 소재로서 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 준비하는 단계이다.

[0066] 본 단계에서, 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)은 i) 천연 그래파이트 플레이크, 진한 황산 및 발연 질산을 혼합 및 교반하는 단계; ii) 혼합물에 증류수를 천천히 적하하고 교반하는 단계; iii) 얻어진 혼합물에서 그래파이트 입자가 침강되도록 상태를 유지한 후, 깨끗한 상등액을 디캔테이션(Decantation)을 통해 제거하는 단계; 및 iv) 그래파이트 입자를 증류수로 반복 세정한 후, 원심분리한 다음, 건조시키는 단계;를 통해 수득될 수 있다.

[0067] 상기 (b) 단계는 준비된 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 아르곤(Ar) 분위기에서 소정 온도로 가열하여 그래파이트 결정을 열적으로 팽창시키는 단계이다.

[0068] 구체적으로, 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 가열(예컨대, 1000℃에서 30초간)하면, 그래핀 평면 사이에 결합된 인터칼레이션 제제(Intercalation agent)가 액상에서 기상으로 물리적 상변화를 하게 되어 그 부피가 증가하고, 이에 따라 팽창가능한 그래파이트 내에서 인접한 그래핀층이 서로 분리되게 된다.

- [0069] 상기 (c) 단계는 이격된 그래핀층들 사이에 개재될 물질로서 폴리전해질인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(예컨대, ) 또는 전도성 공액 고분자 전구체를 준비하고 이를 상기 팽창된 그래파이트와 함께 초음파 처리하여 그래핀/공액 고분자 전구체의 복합체(Graphene/Conjugated polymer precursor composite)를 형성함으로써, 그래파이트로부터 그래핀으로의 용액박리 및 분산을 수행하는 단계이다.
- [0070] 본 단계에서, 상기 초음파 처리는 프로브 초음파 처리(Probe-sonication)를 통해 수행할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 또한, 본 발명자들은 상기와 같은 처리를 하여도 PPV-pre 및 고출력 초음파에 의해 그래핀이 손상되거나 기능기에 의해 기능화(Functionalization)되지 않음을 실험을 통해 확인하였다. 즉 본 발명에 따르면 그래핀을 액상에서 기능기를 포함하지 않고 손상되지 않은 본래의 형태로 박리 및 분산시키는 것이 가능해진다.
- [0072] 상기 (d) 단계 및 (e) 단계는 그래핀/공액 고분자 전구체의 복합체가 포함된 분산액에서 불안정한 응집체(예컨대, PPV-pre와 결합되지 못하고 재응집된 일부 그래핀 덩어리 등)를 침강시키고 원심분리하여 걸러낸 후, 분산액의 상등액만을 취하여 증류수로 희석하는 단계이다.
- [0073] 본 단계에서, 상기 원심분리 및 희석 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당분야의 통상적인 기기 및 방식에 따라 수행할 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 상등액을 취하는 정도는 불안정한 응집체가 포함되지 않는 범위로 조건에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 예를 들어 원심분리 후 분산액 상부의 75% 정도를 취하여 사용할 수 있다.
- [0075] 상기 (f) 단계는 희석된 분산액을 다시 원심분리하여 그래핀/공액 고분자 전구체의 복합체가 포함된 침강물을 수집한 후, 초음파 처리를 이용하여 이를 수성매질(예컨대, 증류수)에 재분산시킴으로써, 본 발명에 따른 그래핀 나노시트를 수성매질 상에서 PPV-pre 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 그래핀 분산액의 형태로 제조하는 단계이다.
- [0076] 본 단계에서, 상기 침강물 수집 및 재분산은 5~7회 정도(예컨대, 6회) 반복 수행할 수 있으며, 이를 통해 보다 깨끗한 그래핀 나노시트 결과물(침강물)을 수득할 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 초음파 처리는 저출력 소닉 베스(Low power sonic bath)에서 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 본 발명에 따르면, 종래와 같은 과다한 양의 안정제 투입 없이도 0.004~0.7 mg/mL(예컨대, 0.4 mg/mL, 0.668 mg/mL 등)에 이르는 높은 농도의 그래핀 분산액을 얻을 수 있는바, 이는 유기용매 또는 계면활성제를 사용한 경우(0.002~0.3 mg/mL) 대비 약 2~20배나 더 높은 농도이다.
- [0079] 아울러, 본 발명에 따르면 그래파이트를 5층 미만(예컨대, 2~4층)의 소수층인 얇은 그래핀 시트로 박리할 수 있으며, 이렇게 수득된 그래핀 나노시트(그래핀 플레이크)는 대략 2~10 nm 정도의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [0080] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기와 같은 방법에 따라 제조된, 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체 또는 전도성 공액 고분자 전구체로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태의, 그래핀 나노시트가 제공된다.
- [0081] 본 발명에 따른 그래핀 나노시트는 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor)와 같은 박막 전자 장치(Thin film electronic device)의 박막 코팅재료로 특히 적합하게 사용될 수 있다.
- [0082] 이외에도, 본 발명에 따른 그래핀 나노시트(예컨대, 그래핀/PPV-pre 복합체)는 그래핀/전도성 고분자, 그래핀/금속산화물, 그래핀/탄소나노튜브, 그래핀/금속 나노입자 등과 같은 다양한 복합소재의 재료로 활용될 수 있을 것이며, 이러한 복합소재의 특성을 크게 개선할 수 있을 것으로 기대된다.
- [0083] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기

위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

실시예: PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액의 제조

(1) 팽창된 그래파이트의 제조

천연 그래파이트 플레이크(입자 크기 = - 10 mesh, Alfa Aesar, 한국) 1 g, 진한 황산(95%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd, 한국) 30 mL, 및 발연 질산(93%, Matsunoen Chemicals Ltd, 일본) 17 mL를 혼합하고 실온에서 24시간 동안 잘 교반하였다.

이에 증류수(Milli-Q Plus purification system) 40 mL를 천천히 적하한 후, 20분 동안 교반하였다.

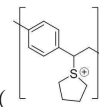
얻어진 혼합물을 수 시간 동안 그대로 유지하여 그래파이트 입자가 침강되도록 한 후, 깨끗한 상등액을 디칸테이션(Decantation)을 통해 제거하였다.

얻어진 그래파이트 입자를 증류수로 3회 세정한 후, 4000 rpm에서 15분 동안 원심분리한 다음, 60℃에서 24시간 동안 건조시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 수득하였다.

이어서, 상기 건조된 화합물을 아르곤(Ar)이 충전된 긴 석영관 안에 넣고 고무마개로 밀봉하였다.

상기 석영관을 1000℃ 온도의 관상로(Tube furnace) 안에 30초 동안 넣어두어, 팽창된 그래파이트(Expanded Graphite; EG) 화합물을 수득하였다.

(2) PPV-pre로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액의 제조



상기 팽창된 그래파이트 화합물(GIC) 0.21 g을 PPV-pre(0.6 mg/mL) 35 mL에 분산시킨 후, 프로브 초음파 처리(Cole-Parmer Vibracell CV33 Sonicator Probe Head, 21% of 750 W)를 120분 동안 수행하여 샘플을 제조하였다.

얻어진 분산액을 밤새 그대로 두어 불안정한 응집체가 침강되도록 한 후, 500 rpm에서 90분 동안 원심분리(Hettich Rotofix 32)하였다.

원심분리 후, 상기 분산액의 상부 75%를 옮겨 증류수로 희석하였다.

이어서, 상기 희석된 분산액을 8000 rpm에서 1시간 동안 원심분리(Supra 22K)한 후, 침강물을 수집한 다음, 상기 침강물을 증류수에 재분산시켰다.

상기 세정 과정을 6회 반복한 후, 침강물 분산액을 저출력 소닉 배스(Low power sonic bath)에서 10분 동안 초음파 처리(Wisclean WUC-D10H)하고 원심분리된 세정된 침강물을 증류수 10 mL에 재분산시킴으로써, PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액을 최종 수득하였다.

실험 조건

(1) 상기 실시예에 따라 얻어진 그래핀 분산액의 농도는 자외선/가시광선 흡수 분광법(UV/Visible absorption spectroscopy)(Perkin Elmer, Lambda 40)(1 cm 석영 큐벳 사용)을 사용하여 측정하였다.

(2) 그래핀 플레이크(Graphene flakes)의 물리적 특성은 라만 분광기(Raman spectrometry)(Raman-LTPL)($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$)를 사용하여 조사하였다.

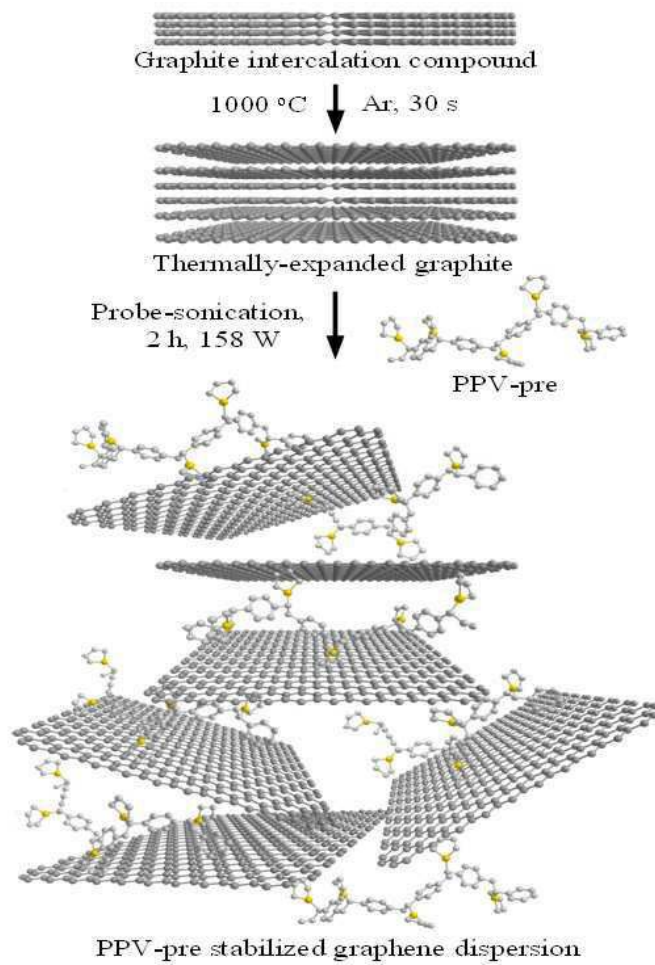
(3) 그래핀 플레이크의 AFM 이미지는 Nanoscope IV 멀티모드 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope; AFM)(Veeco)(탭핑모드에서 작동, 스캔속도: 0.5 Hz, 125 mm 길이의 Si 캔틸레버 사용)를 사용하여 확보하였다.

실험예 1: 그래핀 분산액의 분광 특성화(Spectroscopic characterization) 및 농도 측정

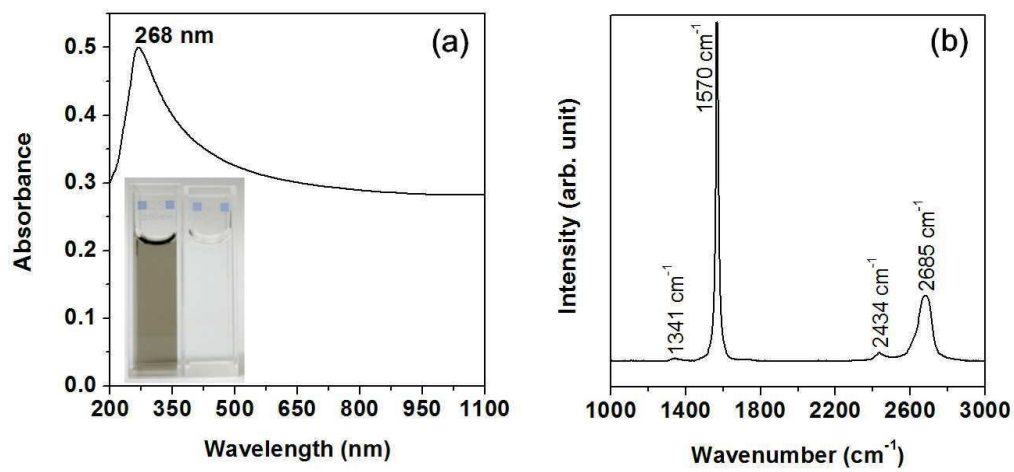
- [0103] 원심분리(8000 rpm) 후의 PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액(30배 희석)의 UV-Vis 스펙트럼을 하기 도 2(a)에 나타내었다. * 하기 도 2(a)에서 좌측 및 우측 큐벳은 각각 희석된 PPV-pre로 안정화된 그래핀 및 PPV-pre 용액을 나타낸다.
- [0104] 상기 분산액을 자외선/가시광선 흡수 분광법에 의해 특성화한 결과, 하기 도 2(a)에서 보듯이 Visible-IR 영역(400 - 1100 nm)에서 특징 없는 스펙트럼을 나타내었다. 한편, 268 nm에서 흡수피크가 나타났는데, 이는 그래핀의 비국소 전자 시스템(Delocalized electron system)에 기인한 것으로 여겨진다.
- [0105] 람베르트-비어 법칙($A = \alpha C \ell$, 여기서 C = 농도, ℓ = 경로 길이)에 따르면, 흡수계수(Absorption coefficient) α 는 흡광도(Absorbance) A 와 관계된 것으로서, 임의의 분산액을 특성화하는데 중요한 파라미터가 된다. 660 nm에서의 α 가 $1390 \text{ mLmg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 일 때, PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액의 농도는 최대 0.7 mg/mL(예컨대, 0.668 mg/mL)까지 계산되었는데, 이는 유기용매 또는 계면활성제를 사용한 경우(0.002~0.3 mg/mL) 대비 약 2~20배 더 높은 수치이다.
- [0106] 이처럼 높은 농도를 갖는 PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액은 다수의 실용적 적용예, 특히 박막 전자 장치에 매우 유용하게 사용될 수 있을 것이다.
- [0107] **실험예 2: PPV-pre로 안정화된 그래핀의 물리적 특성 평가**
- [0108] 라만 스펙트럼($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, 6 mW)을 사용해 PPV-pre로 안정화된 그래핀의 물리적 특성을 조사하여 하기 도 2(b)에 나타내었다.
- [0109] 하기 도 2(b)의 라만 스펙트럼은 명확한 G 밴드($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) 및 넓은 2D 밴드($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$)를 나타내는데, 이는 각각 sp^2 탄소 및 플레이크 당 5층 미만으로 박리된 그래핀의 특성에 해당한다. PPV-pre는 라만 불활성이라는 점에서 주목할만한 결과이다. 특히, sp^3 탄소 함량의 특성에 해당하는 D 밴드($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)가 낮은 상태를 유지하는데, 이는 PPV-pre 및 고출력 초음파 처리(High power sonication)에 의해 그래핀의 손상 내지 기능화 발생하지 않았음을 의미한다.
- [0110] **실험예 3: PPV-pre로 안정화된 그래핀의 구조적 특성 평가**
- [0111] PPV-pre로 안정화된 그래핀의 구조적 특징에 관해 통찰하고자 AFM 측정을 수행하였다. AFM 측정을 위한 샘플로는, 운모(Freshly cleaved mica) 기판을 PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액(0.4 mg/mL)에 딥핑한 것을 사용하였다.
- [0112] 박리된 그래핀 플레이크의 두께는 운모 기판 상에 딥코팅된 분산액의 탭핑모드 AFM에 의해 확인 및 결정하였다.
- [0113] PPV-pre로 안정화된 그래핀의 AFM 이미지, 선별된 그래핀 플레이크의 두께 프로파일 및 관찰된 그래핀 플레이크 두께의 히스토그램($N = 300$)을 각각 하기 도 3(a), 도 3(b) 및 도 3(c)에 나타내었다.
- [0114] 300개 그래핀 플레이크의 AFM 높이 프로파일 결과, 그래핀 플레이크의 76%가 2~10 nm 범위의 두께를 지녔는데, 이러한 두께 범위는 다층 그래핀에 상응하는 것이다. 즉, 교호 적층(예컨대, AB) 구조의 균일한 그래파이트 결정이 소수층(bi- to few-)의 그래핀 플레이크로 분해되고 이들이 기판 상에 폴딩 및 얹혀진 것으로 파악된다. 일반적으로, 이러한 다층 플레이크의 대부분은 $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 의 측면 치수(Lateral dimensions)를 갖는 것으로 나타났다.

도면

도면1



도면2



도면3

