



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0057360
(43) 공개일자 2018년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/192 (2017.08)

C01B 32/23 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2016-0155892

(22) 출원일자 2016년11월22일

심사청구일자 2017년12월08일

(71) 출원인

기초과학연구원

대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

로드니 루오프

대한민국 44919 울산시 울주군 언양읍
유니스트길-50, 101동 411호

시안주 첸

대한민국 44919 울산시 울주군 언양읍
유니스트길-50, 403동 1006호

(74) 대리인

특허법인 플러스

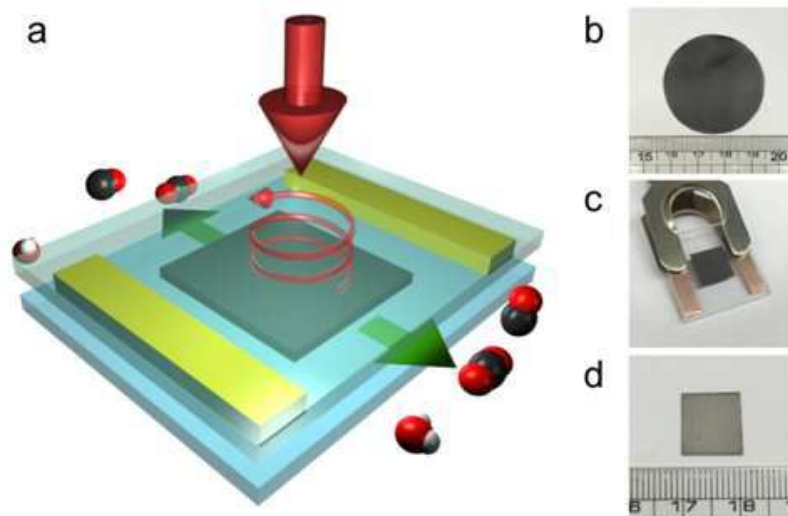
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법

(57) 요약

환원된 그래핀 옥사이드의 제조방법에 관한 것으로, 그래핀 옥사이드 필름을 준비하는 단계; 상기 그래핀 옥사이드 필름을 팽창 방향으로 물리적으로 차단된 공간에서 급속가열하여 팽창 및 환원시키는 단계;를 포함하는, 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2006/17 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 옥사이드 필름을 준비하는 단계;

상기 그래핀 옥사이드 필름을 팽창 방향으로 물리적으로 차단된 공간에서 급속가열하여 팽창 및 환원시키는 단계;를 포함하는,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에서,

상기 팽창 및 환원시키는 단계;는, 상기 그래핀 옥사이드 필름의 너비방향으로 개방된 공간에서 수행되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에서,

상기 팽창 및 환원시키는 단계;에서, 상기 그래핀 옥사이드 필름이 균일한 두께로 팽창되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에서,

상기 급속가열은, 200℃ 이상, 및 2000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 4항에서,

상기 급속가열은, 1초 이상, 및 60분 이하의 시간동안 수행되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 1항에서,

상기 팽창 및 환원시키는 단계; 이후에,

상기 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 압착하는 단계;를 더 포함하는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 6항에서,

상기 압착은, 300℃ 초과 및 3000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 8

제 6항에서,

상기 압착은, 20MPa 이상 및 5GPa 이하의 압력으로 수행되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 9

제 1항에서,

상기 팽창 및 환원시키는 단계; 이후에,

상기 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 가열 냉각(annealing)하는 단계;를 더 포함하는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 10

제 9항에서,

상기 가열 냉각에서, 상기 가열은 300℃ 초과, 및 3000℃ 이하의 온도로 수행되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 11

제 9항에서,

상기 가열 냉각에서, 상기 가열은 5분 이상, 및 60분 이하의 시간동안 수행되는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 12

제 1항에서,

상기 팽창 및 환원시키는 단계;에서,

상기 팽창 방향으로 물리적으로 차단된 부분의 형상을 조절하여, 팽창 및 환원되는 그래핀 옥사이드의 표면 형상을 제어하는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

청구항 13

제 1항에서,

상기 팽창 및 환원시키는 단계; 이전에,

상기 그래핀 옥사이드 필름을 염기, 산, 또는 전이금속염에 침지시켜 전처리하는 단계;를 더 포함하는 것인,

환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 환원된 그래핀 옥사이드의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 두께 조절이 가능하고, 균일한 두께, 균일한 기공구조, 및 높은 기공도를 갖는 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 방법, 및 이로부터 그래핀과 유사한 물성을 가지면서 얇고 유연한 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀 옥사이드(Graphene oxide)는 다양한 구조의 그래핀의 제조에 사용되는 유사-2차원(pseudo-two dimension) 소재이다. 각각의 그래핀 옥사이드 미소 구조체(Graphene oxide platelet)를 평행하게 배열하는 방식으로 그래핀 옥사이드 미소 구조체들이 적층되고, 겹치고, 조밀하게 집합된 필름 형태의 그래핀 옥사이드 필름을 제조할 수 있으며, 이러한 그래핀 옥사이드 필름의 제조에 대한 많은 연구 및 보고가 이뤄지고 있다.

[0003] 예를 들면, 화학적으로 환원된 그래핀 옥사이드를 포함하는 그래핀 옥사이드 필름이나, 그래핀 옥사이드의 층 사이에 특정 케미칼을 포함하여, 그래핀 옥사이드 층간에 수소 결합, 이온 결합, 공유 결합, 또는 π - π 상호작용(π - π interaction) 등 다양한 층간 상호작용을 유발시킬 수 있는 그래핀(또는 환원된 그래핀) 옥사이드 필름 등이 보고되고 있다.

[0004] 또한, 방향성 조립, 화학적 또는 열적 활성화, 레이저 라이팅(laser writing) 등 그래핀 옥사이드 필름에 대한 구조적인 변형을 통해 다양한 구조 및 물성을 갖는 필름을 제조하는 기술도 다수 보고되고 있다.

[0005] 즉, 이러한 연구의 연장선상으로, 그래핀 옥사이드 필름의 구조 및 물성을 제어(control) 및 향상시키는 연구가 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 구현예는, 그래핀 옥사이드의 팽창 시 크랙이 발생하지 않으면서, 원하는 두께의 유연하고, 얇고, 그래핀의 물성에 가까운 고품질의 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조할 수 있는 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0007] 이러한 제조 방법은, 제조된 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 결함발생 없이, 필름의 표면 형상을 간단한 공정상으로 다양하게 조절할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 구현예는, 그래핀 옥사이드 필름을 준비하는 단계; 상기 그래핀 옥사이드 필름을 팽창 방향으로

물리적으로 차단된 공간에서 급속가열하여 팽창 및 환원시키는 단계;를 포함하는, 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법을 제공한다. 도 1은, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조가 수행되는 양태를 묘사한 모식도이다. 도 1과 같이, 그래핀 옥사이드 필름은 팽창 방향으로 물리적으로 차단이 되어 있으면서, 필름의 너비 방향인 팽창 방향과의 수직인 방향으로 개방된 공간에서 급속 가열로 팽창 및 환원될 수 있다.

[0011] 이러한 제조 방법은, 그래핀 옥사이드 필름을 팽창 방향으로 물리적으로 차단된 공간에서 급속가열을 통해 팽창 시킴으로써, 과도한 팽창을 방지하여, 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 크랙 또는 결함 발생을 방지할 수 있는 제조 방법이다.

[0012] 또한, 팽창 방향을 물리적으로 차단시킴으로써, 그래핀 옥사이드의 균일한 팽창이 가능하며, 그래핀 옥사이드 필름과 팽창 방향으로 물리적으로 차단된 부분 간의 거리를 조절하여, 목적하고자 하는 두께만큼 균일한 두께를 가지며, 필름 내부(구체적으로는 그래핀 옥사이드 층간)에 균일한 형태의 기공(pore)이 형성된 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조가 가능하다.

[0013] 급속가열에 의한 팽창 및 환원은, 그래핀 옥사이드 필름의 그래핀 옥사이드 층간에 존재하는 H_2O 의 기화 및 에폭시(epoxy)기 등의 산소를 포함하는 작용기들의 분해로 H_2O , CO , CO_2 등의 기체가 발생하면서 이루어진다. 이러한 기체 발생에 의한 기체압(gas pressure) 발생이 주된 드라이빙 포스(driving force)로 작용하여, 급속가열에 의한 그래핀 옥사이드 필름의 팽창 및 환원이 이루어진다.

[0014] 여기서, 상기 팽창 및 환원시키는 단계;는, 상기 그래핀 옥사이드 필름의 수평방향으로 개방된 공간에서 수행되는 것일 수 있는데, 상기 발생한 기체들은 개방되어 있는 수평방향으로 빠져나가 제거될 수 있다. 여기서 '수평 방향'이란 구체적으로, 그래핀 옥사이드 필름이 팽창되는 방향과 수직관계인, 그래핀 옥사이드 필름의 너비 방향을 의미한다.

[0015] 또한 본 명세서에서 '물리적으로 차단'되었다는 것은, 물리적 장벽(physical barrier)이 존재하는 것을 의미하며, 예를 들면, 석영 판(quartz slide) 등에 의해 형성되는 장벽(barrier)을 통해 물리적으로 차단된 것일 수 있다. 장벽의 소재는 석영 판에 한정하는 것은 아니고, 그래핀 옥사이드 필름의 팽창 시 팽창 방향의 팽창정도를 물리적으로 차단하여 막을 수 있는 소재면 다른 소재의 채용이 가능하다.

[0016] 상기 급속가열은, $200^{\circ}C$ 이상, 및 $2000^{\circ}C$ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 급속가열의 온도가 너무 낮은 경우, 그래핀 옥사이드 필름이 팽창되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 온도가 너무 높은 경우, 팽창 및 환원 효과 상승이 미미하여 불필요한 공정 비용이 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 보다 구체적으로는, $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1900^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1800^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1700^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1600^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1500^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1400^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1300^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1200^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1100^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $1000^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $900^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $800^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $700^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $600^{\circ}C$ 이하; $200^{\circ}C$ 이상, 및 $500^{\circ}C$ 이하; $300^{\circ}C$ 이상, 및 $500^{\circ}C$ 이하; $400^{\circ}C$ 이상, 및 $500^{\circ}C$ 이하; $300^{\circ}C$ 이상, 및 $2000^{\circ}C$ 이하; $400^{\circ}C$ 이상, 및 $2000^{\circ}C$ 이하; 또는, $500^{\circ}C$ 이상, 및 $2000^{\circ}C$ 이하일 수 있다.

[0017] 급속가열의 시간은, 급속가열의 온도에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 특정 시간에 한정하지는 않는다. 예시적으로는 1초 이상 60분 이하일 수 있다.

[0019] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법은, 상기 팽창 및 환원시키는 단계; 이후에, 상기 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 압착하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 압착 단계를 고온에서 수행함으로써, 상기 팽창 및 환원시키는 단계;에서 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름이 더욱 환원되어, 그래핀의 물성에 가까운 고품질의 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조가 가능하다. 또한, 압착에 의해 유연한 박막 형태의 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조가 가능하다.

[0021] 상기 압착은, $300^{\circ}C$ 초과 및 $3000^{\circ}C$ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 압착의 온도가 너무 낮은 경우, 추가적인 환원이 이뤄지지 않아, 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 물성 향상이 미미할 수 있다. 압착의 온도가 너무 높은 경우, 그래핀 옥사이드 층간에 반응성이 너무 커져, 층간 구조가 붕괴될 수 있다. 보다 구체적으로 $300^{\circ}C$ 초과 및 $2500^{\circ}C$ 이하; $300^{\circ}C$ 초과 및 $2000^{\circ}C$ 이하; $300^{\circ}C$ 초과 및 $1500^{\circ}C$ 이하; $300^{\circ}C$ 초과 및 $1300^{\circ}C$ 이하; $300^{\circ}C$ 초과 및 $1100^{\circ}C$ 이하; $300^{\circ}C$ 초과 및 $1000^{\circ}C$ 이하; $500^{\circ}C$ 이상 및 $1500^{\circ}C$ 이하; $700^{\circ}C$ 이상 및

1500℃ 이하; 900℃ 이상 및 1500℃ 이하; 500℃ 이상 및 1300℃ 이하; 700℃ 이상 및 1100℃ 이하; 900℃ 이상 및 1100℃ 이하; 950℃ 이상 및 1050℃ 이하; 또는 900℃ 이상 및 1000℃ 이하;에서 수행되는 것일 수 있다.

[0022] 상기 압착은, 20MPa 이상 및 5GPa 이하의 압력으로 수행되는 것일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고, 최종적으로 목적하는 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 두께에 따라 적절한 압력으로 조절 할 수 있으며, 상기 범위는 일 예시로써 기재한다.

[0024] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법은, 상기 팽창 및 환원시키는 단계; 이후에, 상기 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 가열 냉각(annealing)하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 이는, 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 추가적인 환원을 통해, 물성을 더욱 향상시키는 단계일 수 있다. 이러한 효과는 후술되는 실시예를 통해 뒷받침된다.

[0026] 상기 가열 냉각에서, 상기 가열은 300℃ 초과 및 3000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 가열 온도가 너무 낮은 경우, 추가적인 환원이 이뤄지지 않아, 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 물성 향상이 미미할 수 있다. 가열 온도가 너무 높은 경우, 그래핀 옥사이드 층간에 반응성이 너무 커져, 층간 구조가 붕괴될 수 있다. 보다 구체적으로 300℃ 초과 및 2500℃ 이하; 300℃ 초과 및 2000℃ 이하; 300℃ 초과 및 1500℃ 이하; 300℃ 초과 및 1300℃ 이하; 300℃ 초과 및 1100℃ 이하; 300℃ 초과 및 1000℃ 이하; 500℃ 이상 및 1500℃ 이하; 700℃ 이상 및 1500℃ 이하; 900℃ 이상 및 1500℃ 이하; 500℃ 이상 및 1300℃ 이하; 700℃ 이상 및 1100℃ 이하; 900℃ 이상 및 1100℃ 이하; 950℃ 이상 및 1050℃ 이하; 또는 900℃ 이상 및 1000℃ 이하;에서 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 가열 냉각에서, 상기 가열은 5분 이상, 및 60분 이하의 시간동안 수행되는 것일 수 있다. 다만, 가열 온도에서 따라 적절히 조절될 수 있으며, 이는 한 예시의 범위로 기재한다.

[0028] 냉각 방법은, 가열 온도보다 낮은 온도에서 서서히 냉각시키는 방법으로 수행될 수 있으며, 예시적으로, 상온에서 방치함으로써 자연냉각시킬 수 있다.

[0030] 상기 본 발명의 일 구현예, 또는 상기 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법은, 상기 팽창 및 환원시키는 단계;에서, 상기 팽창 방향으로 물리적으로 차단된 부분의 형상을 조절하여, 팽창 및 환원되는 그래핀 옥사이드의 표면 형상을 제어하는 것일 수 있다.

[0031] 종래 환원시 필름의 표면을 패터닝하는 방법으로는 레이저법(laser writing), 또는 리소그래피(lithography) 방식이 제안되어 왔다. 하지만, 상기 방법들은, 동시에 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 두께를 제어하지 못하며, 다수의 표면 결함이 발생하는 문제가 있다.

[0032] 그러나, 상기 본 발명의 일 구현예, 또는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 형상 조절은, 필름의 두께 조절과 동시에 표면 패터닝이 가능하며, 결함이 매우 적은 이점이 있다. 또한, 팽창 방향으로 물리적으로 차단하는 장벽(barrier)의 형상의 조절만으로 단일 공정에서 팽창, 환원에 의한 두께조절 및 패터닝이 가능하기 때문에, 매우 간단한 공정으로 패터닝을 수행할 수 있다. 이에, 공정비용이 획기적으로 절감될 수 있다.

[0033] 또한, 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 구역을 나누어, 각 구역마다 표면에 서로 다른 패터닝을 동시에 수행할 수도 있다. 이로써, 다양한 표면 형상 및 표면적을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조가 가능하다.

[0034] 상기 형상 조절은, 예시적인 방법으로, 팽창 방향으로 물리적으로 차단하는 장벽 자체가 특정 형상을 갖는 장벽을 사용하거나, 평평한 장벽 하부에 Ni 등의 금속을 특정 형상으로 가공하여 템플릿(template)으로 부착시켜 사용함으로써 수행될 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0036] 상기 본 발명의 일 구현예, 또는 상기 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법은, 상기 팽창 및 환원시키는 단계; 이전에, 상기 그래핀 옥사이드 필름을 염기, 산, 또는 전이금속염에 침지시켜 전처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0037] 그래핀 옥사이드 필름을 금속가열에 의해 팽창 및 환원시키기 전에 상기와 같이 전처리하여, 열에 대한 반응성

을 향상시킬 수 있다. 상기 염기는 NaOH, KOH 등 수산화이온(OH^-)을 포함하는 염기성 물질일 수 있다. 이러한 염기성 물질과 그래핀 옥사이드 필름의 층간에 위치하는 epoxy기가 염기와 반응하여 고리가 오픈되면서, 열분해시의 엔탈피(enthalpy)를 감소시키기 때문에 이해된다. 또한, 상기 전처리는, 탄소물질을 활성화시켜 열에 대한 반응성을 낮출 수 있는 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 등 탄산이온(CO_3^{2-})을 포함하는 염기성 물질, H_3PO_4 등의 산 물질, 또는 ZnCl_2 , CaCl_2 , FeCl_3 등의 전이금속염일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고, 그래핀 옥사이드 필름의 열분해시의 엔탈피 감소로, 열에 대한 반응성을 향상시킬 수 있는 다른 염기성 물질의 채용이 가능하다.

[0038] 상기와 같은 전처리를 통해, 후술되는 실시예에 뒷받침되는 바와 같이, 보다 균일한 기공을 갖고, 환원된 그래핀 옥사이드 층끼리 전기적으로 서로 잘 연결된 층구조의 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조할 수 있다. 이는, 염기처리로 인해 epoxy기 등 산화되어 있는 기능기들이 분해되고, 공액(conjugated)된 네트워크가 발달하여, 층간 π - π 상호작용이 강화되었기 때문에 이해된다.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 일 구현예는, 그래핀 옥사이드의 팽창 시 크랙이 발생하지 않으면서, 원하는 두께의 유연하고, 얇고, 그래핀의 물성에 가까운 고품질의 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조할 수 있는 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조방법을 제공한다.

[0040] 이러한 제조 방법은, 제조된 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 결함발생 없이, 필름의 표면 형상을 간단한 공정상으로 다양하게 조절할 수 있다.

[0041] 또한, 이러한 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법은, 예시적인 것으로서, 배터리 또는 슈퍼커패시터 전극용 탄소계 물질의 제조나, 에너지 저장 시스템의 고다공성 탄소계 재료의 제조에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조 방법이 수행되는 양태를 묘사한 모식도이다.

도 2은 비교예 1에서 제조한 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 광학카메라 사진이다.

도 3은 비교예 1에서 제조한 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진(a 내지 c)과 XRD 패턴 데이터(Rigaku SmartLab powder X-ray diffractometer)이다.

도 4는 팽창 전 그래핀 옥사이드 필름과, 팽창 후 그래핀 옥사이드 필름의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 5는 팽창 전 그래핀 옥사이드 필름과, 팽창 후 그래핀 옥사이드 필름의 XRD 패턴 데이터(a, Rigaku SmartLab powder X-ray diffractometer) 및 XPS 분석 데이터(K-Alpha, Thermo Fisher)이다.

도 6은 상온 및 300℃에서의 압착 단계를 묘사한 모식도이다.

도 7은 20um로 팽창된 그래핀 옥사이드 필름을 상온(cold press), 300℃, 1000℃에서의 압착 후 그래핀 옥사이드 필름의 XRD 패턴 데이터(a, Rigaku SmartLab powder X-ray diffractometer), 1000℃에서의 압착 후 라만 스펙트럼(b, K-Alpha, Thermo Fisher), 1000℃에서의 압착 후 XPS 분석 데이터(c, K-Alpha, Thermo Fisher), 및 1000℃에서의 압착 후 주사전자현미경(d,e, Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 8은 20um로 팽창된 그래핀 옥사이드 필름을 상온(cold press, a), 및 300℃(b)에서의 압착 후 그래핀 옥사이드 필름의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 9는 50um로 팽창된 그래핀 옥사이드 필름의 가열 냉각 실시 전(a), 후(b)의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 10은 50um로 팽창된 그래핀 옥사이드 필름의 가열 냉각 실시 전(a), 후(b)의 XPS 분석 데이터(K-Alpha, Thermo Fisher)이다.

도 11은, 채널형 템플릿을 위치시킨 경우의 배치 모식도(a), 채널형 템플릿을 위치시켜 팽창 시킨 후의 주사전자현미경(b~d, Scanning Electron Microscope, SEM) 사진, 원모양 기둥형 템플릿을 위치시킨 경우 팽창 시킨 후

의 그래핀 옥사이드의 광학카메라 사진(e), 및 주사전자현미경(f, Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 12는 팽창 전 염기처리된 그래핀 옥사이드 필름을 팽창시킨 후의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 비교예 1

[0047] - 그래핀 옥사이드 필름의 제조 : 먼저, modified Hummers method를 통해 그래핀 옥사이드를 제조하였다. 흑연 분말 6g (SP-1, Bay Carbon), $K_2S_2O_8$ 5g 및 P_2O_5 5g을 80℃에서 98% H_2SO_4 25mL에 넣어 흑연 분말을 전처리 하였다. 상기 전처리된 흑연 분말을 더욱 산화시키기 위해 $KMnO_4$ 30g과 함께 98% H_2SO_4 230mL에 넣고 교반하였다. 여기에, H_2O_2 수용액(30중량%, 25mL)를 투입하였다. 충분한 반응 후, 생성물을 HCl 수용액(10중량%)을 이용하여 세척하였다. 이후, 용액의 중화를 위해 pH가 6이 될 때까지 탈이온수(DI-water)로 수차례 추가 세척하였다. 최종적으로, 건조 후에 그래핀 옥사이드 분말이 수득되었고, 이를 탈이온수에 분산시킴으로써 약 3mg/mL의 그래핀 옥사이드 분산액을 수득하였다.

[0048] 상기 그래핀 옥사이드 분산액을 셀룰로오스 나이트레이트 필터막(47mm 직경, 0.2um 기공, Whatman)으로 진공여과하였다. 이후 건조시켜 그래핀 옥사이드 필름을 형성시켰고, 이를 이소프로필 알코올(IPA)을 이용하여 벗겨내어, 그래핀 옥사이드 필름을 수득하였다.

[0050] - 급속가열을 통한 팽창 및 환원 : 상기 수득된 그래핀 옥사이드 필름을 적정 크기의 사각형 모양으로 잘라 구리 호일에 깔고, 팽창 시키려는 방향으로 개방된 상태로 미리 500℃로 가열해 놓은 핫플레이트 위에 놓고, 10분 간 열처리 하였다.

[0052] 도 2은 비교예 1에서 제조한 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 광학카메라 사진이다. 도 2에서 보이듯이, 팽창 방향으로 개방된 상태에서 팽창이 일어남으로써, 그래핀 옥사이드에 많은 크랙이 발생하였다.

[0053] 도 3은 비교예 1에서 제조한 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진(a 내지 c)과 XRD 패턴 데이터(Rigaku SmartLab powder X-ray diffractometer)이다. 도 3의 a 내지 c로부터 알 수 있듯이, 약 1mm 두께로 팽창이 이루어졌으며, 팽창 두께도 균일하지 않음을 확인할 수 있다. 또한 도 3의 d로부터 알 수 있듯이, 과도하게 팽창되어 그래핀 옥사이드 피크가 사라진 것을 확인할 수 있다.

[0055] 실시예 1 : 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조

[0057] - 급속가열을 통한 팽창 및 환원 : 상기 비교예 1의 '그래핀 옥사이드 필름의 제조'에서 수득된 그래핀 옥사이드 필름을 적정 크기의 사각형 모양으로 잘라 구리 호일에 깔고, 팽창 시키려는 방향을 기준으로 상하부에 두 개의 석영 슬라이드(quartz slides)를 배치하고, 고정시켰다. 두 개의 석영 슬라이드 간 간격은, 20um, 30um, 50um, 100um로 네 종류를 제작하였다. 이 때, 그래핀 옥사이드 필름의 너비방향으로는 개방되어 있다.

[0058] 이후, 상기 석영 슬라이드로 고정된 그래핀 옥사이드 필름을 미리 500℃로 가열해 놓은 핫플레이트 위에 놓고, 10분 간 열처리 하였다.

- [0060] 도 4는 팽창 전 그래핀 옥사이드 필름과, 팽창 후 그래핀 옥사이드 필름의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다. 팽창 방향으로 물리적으로 차단이 되었으므로 인해 팽창 두께가 조절되었고, 두께의 균일도도 매우 높은 것을 알 수 있다. 또한, 환원 시 발생한 H_2O , CO , CO_2 등의 가스가 필름의 수평방향으로 빠져나감에 따라 상호연결된 형태의 균일한 기공이 필름의 내부에 형성되었음을 알 수 있다.
- [0061] 도 5는 팽창 전 그래핀 옥사이드 필름과, 팽창 후 그래핀 옥사이드 필름의 XRD 패턴 데이터(a, Rigaku SmartLab powder X-ray diffractometer) 및 XPS 분석 데이터(K-Alpha, Thermo Fisher)이다. 팽창 후 C-C/C=C bond의 피크가 증가하고, C-O 및 C=O 피크가 감소한 것을 알 수 있다. 또한, 이로부터 계산한 C/O 비율이, 팽창 전 그래핀 옥사이드 필름의 경우 2.1이지만, 팽창 후에는 4.7 내지 5.9로 0에 대한 C의 비율이 증가한 것을 알 수 있다. 이에, 팽창과 동시에 그래핀 옥사이드 필름의 환원이 이뤄진 것을 알 수 있다.
- [0063] - **압착** : 상기 급속 가열 후, 20um 두께로 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 1000℃에서 압착 하여 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조하였다. 1000℃의 압착은, hot press furnace(Jungmin Industry Vacuum Science Laboratory)에서 Ar 분위기, 70MPa의 압력, 및 승온속도 10℃/min 으로 승온 후, 30분간 유지하고, 이후 상온에서 냉각하였다.
- [0065] **비교예 2**
- [0066] 상기 압착 단계를 상온(25℃)에서, benchtop manual hydraulic press(Carver)를 이용하여 도 6과 같은 배치에서 수행하였으며, 승온 속도는 15℃/min으로 하였고 각 온도 도달 후 30분간 유지하였으며, 이후 상온에서 냉각하였다. 이 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조하였다.
- [0068] **비교예 3**
- [0069] 압착 단계를 300℃에서, benchtop manual hydraulic press(Carver)를 이용하여 도 6과 같은 배치에서 수행하였으며, 승온 속도는 15℃/min으로 하였고 각 온도 도달 후 30분간 유지하였으며, 이후 상온에서 냉각하였다. 이 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 제조하였다.
- [0071] 도 7은 상온(cold press), 300℃, 1000℃에서의 압착 후 그래핀 옥사이드 필름의 XRD 패턴 데이터(a, Rigaku SmartLab powder X-ray diffractometer), 1000℃에서의 압착 후 라만 스펙트럼(b, K-Alpha, Thermo Fisher), 1000℃에서의 압착 후 XPS 분석 데이터(c, K-Alpha, Thermo Fisher), 및 1000℃에서의 압착 후 주사전자현미경(d,e, Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.
- [0072] 도 8은 상온(cold press, a), 및 300℃(b)에서의 압착 후 그래핀 옥사이드 필름의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.
- [0073] 도 7의 XRD 패턴 데이터(a)로부터 알 수 있듯이, 상온 및 300℃에서 압착한 경우, 압착 전 팽창 그래핀 옥사이드 필름과 피크가 매우 유사하다. 반면, 1000℃에서 압착한 경우, high angle로의 피크 이동이 있으며, 이는 그래핀 옥사이드 층간 거리(d-spacing)가 감소함을 의미한다. d-spacing이 작을수록, 층간의 물이나 epoxy기 등 산소 함유 기능들이 제거된 것을 의미하기 때문에, 1000℃에서 압착한 경우, 압착 전이나 상온 및 300℃에서의 압착보다 더욱 환원이 일어나 그래핀의 물성에 가까워진 것으로 해석된다.
- [0074] 도 7의 라만 스펙트럼(b)에서의 D/G peak는 약 1.7로 나타나는데, 결합 피크인 D peak는 epoxy 그룹의 크래킹시 방향성탄소결합(aromatic carbon bonds)의 붕괴에 따른 것으로 이해된다.
- [0075] 도 7의 XPS 분석 데이터로부터 계산된 C/O 비율은 37로, 고온 압착 전의 4.7 내지 5.9에 비하여 매우 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는, 1000℃의 고온 압착으로 그래핀 옥사이드 필름이 더욱 환원되어, 그래핀의 물성에 가까워진 것을 의미한다.
- [0076] 도 7의 (d), (e) 및 도 8의 (a), (b)로부터 알 수 있듯이, 상온(cold press) 압착 후 필름의 두께는 약 10um이

고, 300℃ 압착 후 필름의 두께는 약 7um임에 반해, 1000℃ 압착 후 필름의 두께는 약 5um로 매우 얇고 컴팩트(compact)한 환원된 그래핀 옥사이드 필름의 제조가 가능한 것을 확인할 수 있다.

[0078] 실시예 2

- 급속가열을 통한 팽창 및 환원 : 상기 비교예 1의 '그래핀 옥사이드 필름의 제조' 에서 수득된 그래핀 옥사이드 필름을 적정 크기의 사각형 모양으로 잘라 구리 호일에 깔고, 팽창 시키려는 방향을 기준으로 상하부에 두 개의 석영 슬라이드(quartz slides) 를 배치하고, 고정시켰다. 두 개의 석영 슬라이드 간 간격은, 20um, 30um, 50um, 100um로 네 종류를 제작하였다. 이 때, 그래핀 옥사이드 필름의 너비방향으로는 개방되어 있다.

이후, 상기 석영 슬라이드로 고정된 그래핀 옥사이드 필름을 미리 500℃로 가열해 놓은 핫플레이트 위에 놓고, 10분 간 열처리 하였다.

- 가열 냉각(annealing) : 상기 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드 필름을 튜브 퍼니스(Thermo Scientific)에서 Ar 분위기 및 대기압 조건에서 가열하였다. 10℃/min의 승온속도로 1000℃까지 승온 후, 30분간 열처리하였다. 이후, 상온에서 냉각하였다.

도 9는 50um로 팽창된 그래핀 옥사이드 필름의 가열 냉각 실시 전(a), 후(b)의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다. 가열 냉각 후에도, 필름의 손상 없이 가열 냉각 전의 구조(geometry)를 그대로 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

도 10은 50um로 팽창된 그래핀 옥사이드 필름의 가열 냉각 실시 전(a), 후(b)의 XPS 분석 데이터(K-Alpha, Thermo Fisher)이다. 이로부터 계산된 가열 냉각 실시 후 C/O 비율은 15.1로, 가열 냉각 실시 후 그래핀 옥사이드 필름이 더욱 환원되어 물성이 향상된 것을 알 수 있다.

[0087] 실시예 2 : 그래핀 옥사이드 필름의 팽창 시, 표면의 형상 조절

상기 비교예 1의 '그래핀 옥사이드 필름의 제조' 에서 수득된 그래핀 옥사이드 필름을 적정 크기의 사각형 모양으로 잘라 구리 호일에 깔고, 팽창 시키려는 방향을 기준으로 상하부에 두 개의 석영 슬라이드(quartz slides) 를 배치하고, 고정시켰다. 이 때, 팽창 방향인 상부의 석영 슬라이드와 그래핀 옥사이드 필름 사이에 패터닝하고자 하는 형상을 갖는 Ni 소재의 템플릿(templates)를 위치시켰다.

이후, 상기 석영 슬라이드로 고정된 그래핀 옥사이드 필름을 미리 500℃로 가열해 놓은 핫플레이트 위에 놓고, 10분 간 열처리 하였다.

도 11은, 채널형 템플릿을 위치시킨 경우의 배치 모식도(a), 채널형 템플릿을 위치시켜 팽창 시킨 후의 주사전자현미경(b-d, Scanning Electron Microscope, SEM) 사진, 원모양 기둥형 템플릿을 위치시킨 경우 팽창 시킨 후의 그래핀 옥사이드의 광학카메라 사진(e), 및 주사전자현미경(f, Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 11로부터 알 수 있듯이, 원하는 형태의 템플릿을 사용함으로써, 팽창되는 두께를 조절함과 동시에 팽창 그래핀 옥사이드 필름 표면의 형상을 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0094] 실시예 3 : 전처리

상기 비교예 1의 '그래핀 옥사이드 필름의 제조' 에서 수득된 그래핀 옥사이드 필름을 적정 크기의 사각형 모양으로 잘라 0.1M NaOH 수용액에 5시간 동안 담궜두었다. 이후, 다시 꺼내어 공기중에 건조시켰다. 다음으로, 건조된 그래핀 옥사이드 필름을 구리 호일에 깔고, 팽창 시키려는 방향을 기준으로 상하부에 두 개의 석영 슬라이드(quartz slides) 를 배치하고, 고정시켰다. 두 개의 석영 슬라이드 간 간격은, 20um, 30um, 50um 세 종류를 제작하였다. 이 때, 그래핀 옥사이드 필름의 너비방향으로는 개방되어 있다.

[0096] 이후, 상기 석영 슬라이드로 고정된 그래핀 옥사이드 필름을 미리 500℃로 가열해 놓은 핫플레이트 위에 놓고, 10분 간 열처리 하였다.

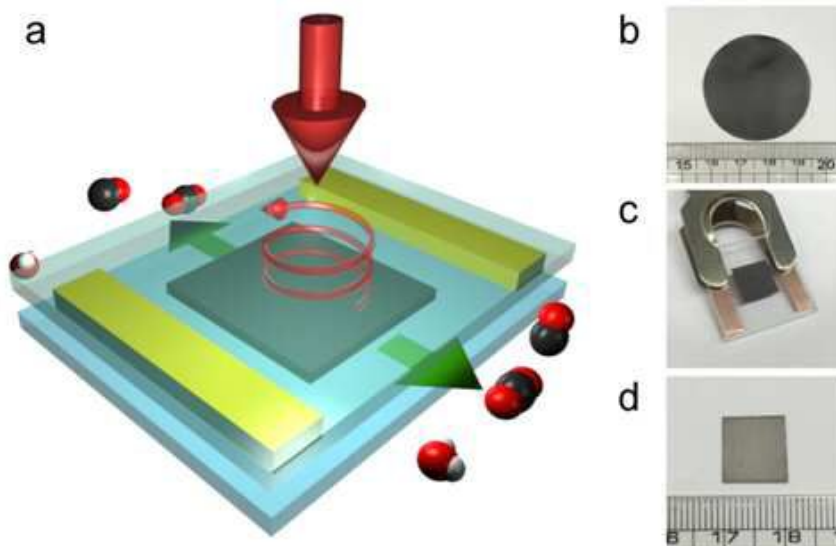
[0098] 도 12는 여기서 수득된 팽창된 그래핀 옥사이드 필름의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

[0099] 팽창 전 NaOH 처리를 통해 알칼리화(alkalization) 시킴으로써, 층간 기공이 더욱 발달, 및 균일해지고, 층간 연결 형태가 더욱 균일해 진 것을 확인할 수 있다. 이는, 알칼리화에 따라 그래핀 옥사이드의 열 반응성(thermal reactivity)이 향상되어, 팽창 과정에서 발생한 CO, CO₂ 등의 가스가 더욱 빠르게 방출된 것에 기인한 것으로 해석된다.

[0100] 이에, 염기 전처리를 통해 팽창 및 환원된 그래핀 옥사이드의 기공도, 기공의 균일도, 및 층간 전기적 연결도를 더욱 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

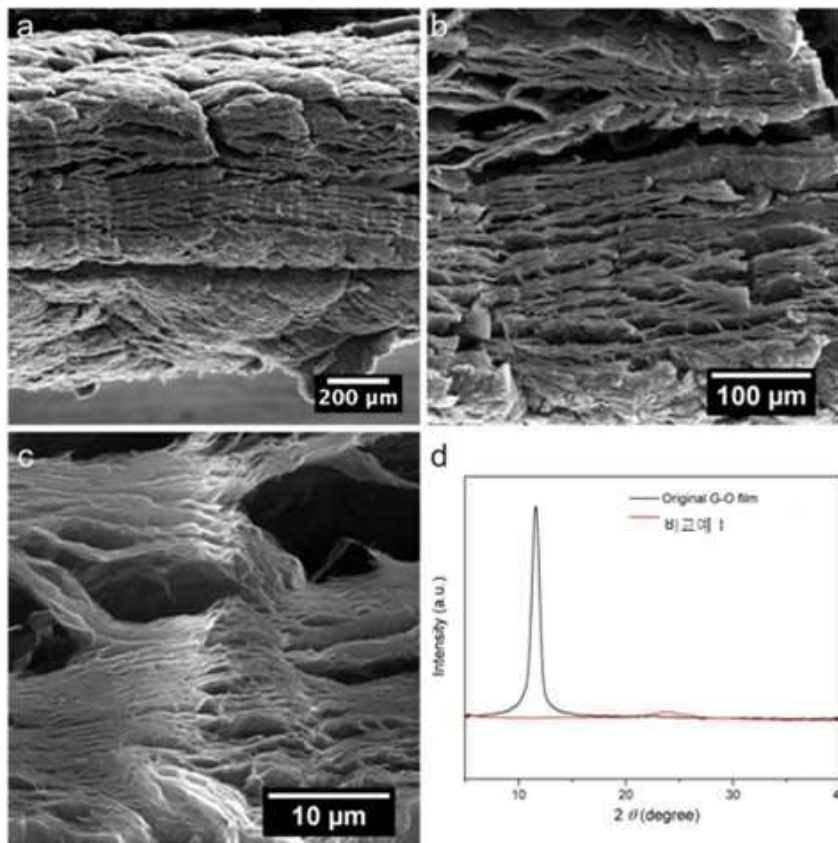
도면1



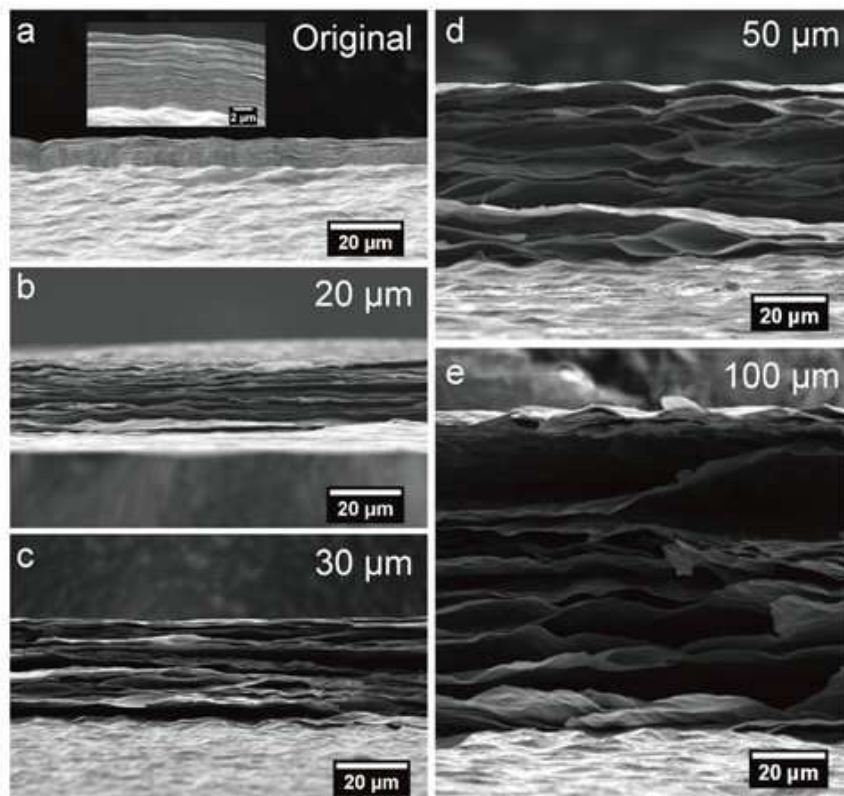
도면2



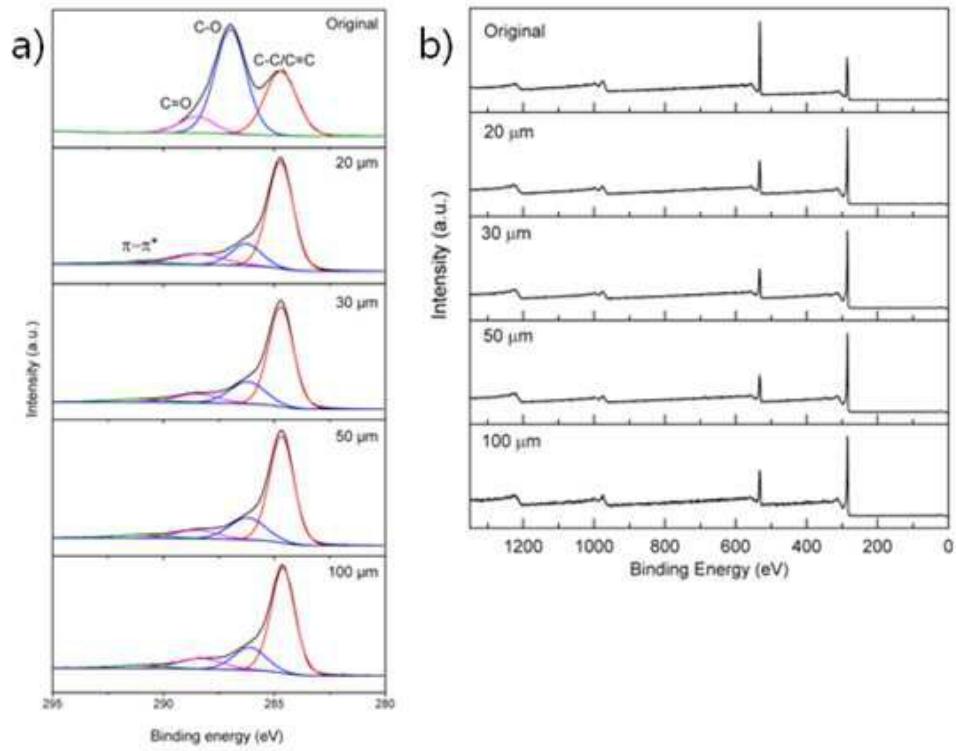
도면3



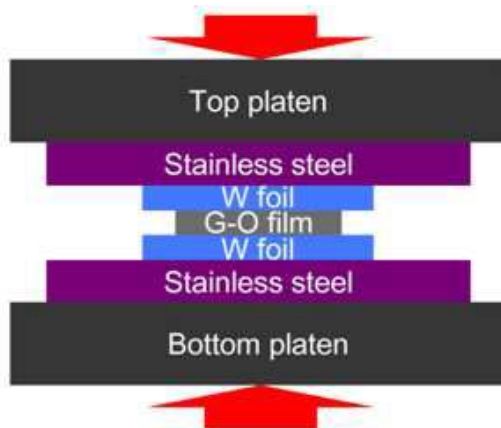
도면4



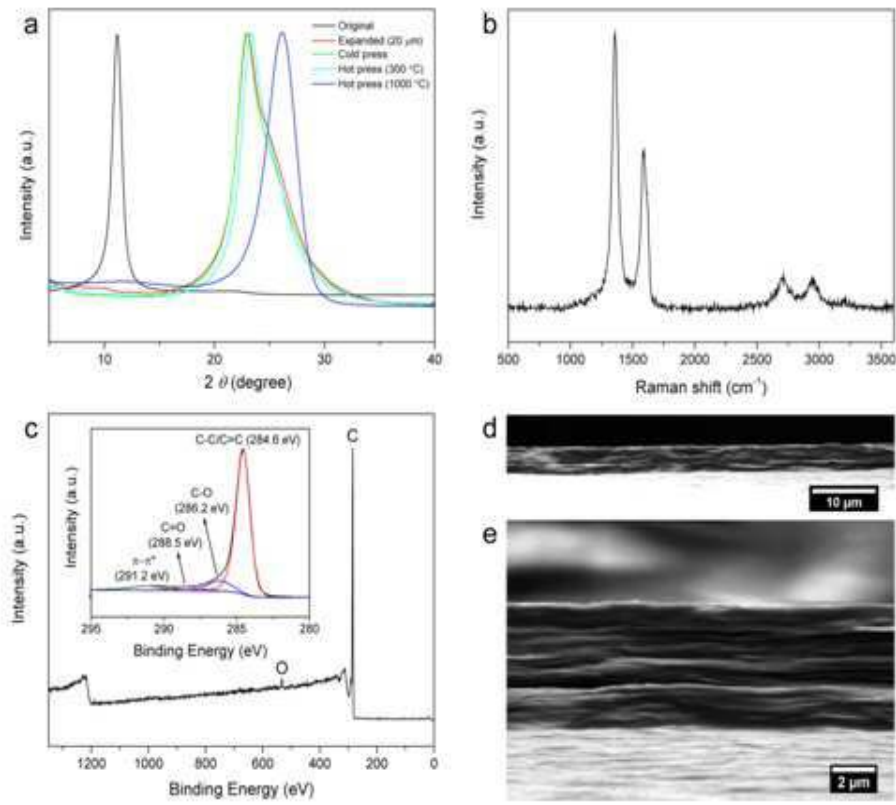
도면5



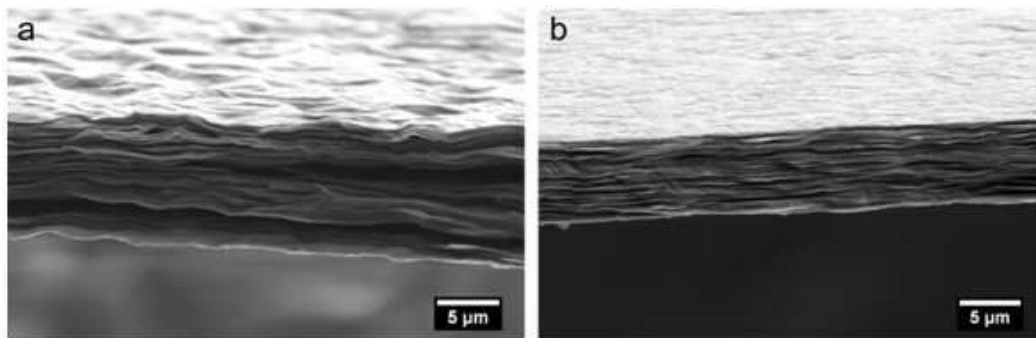
도면6



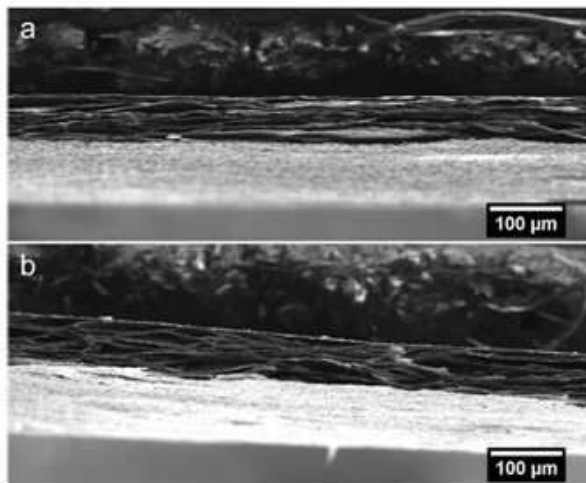
도면7



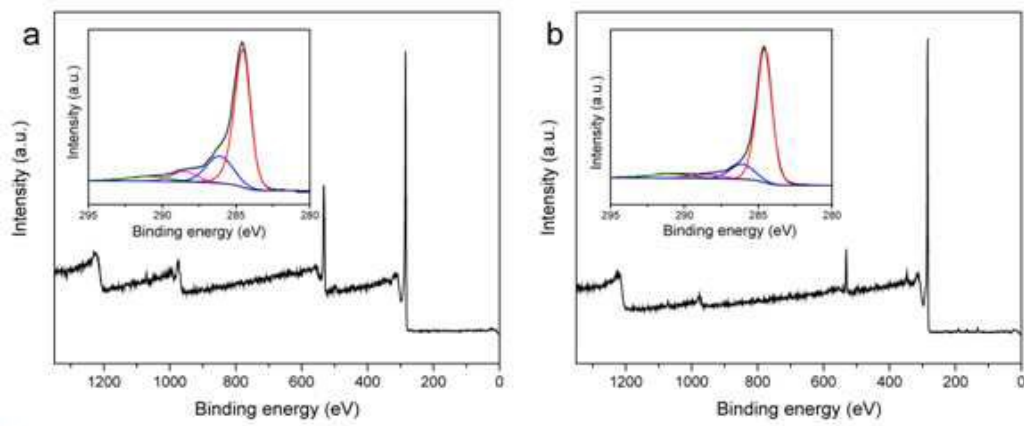
도면8



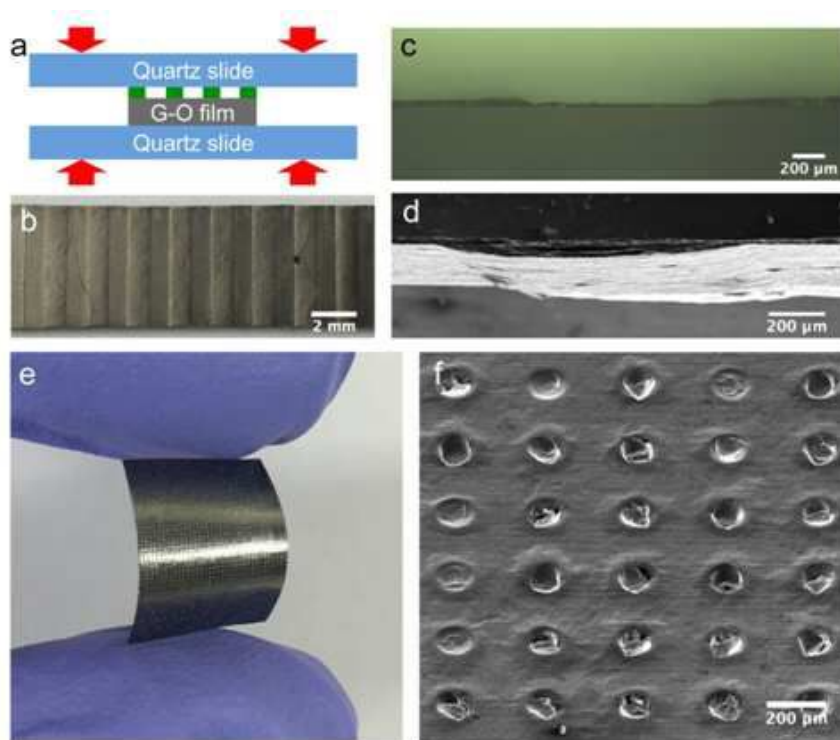
도면9



도면10



도면11



도면12

