



- (51) 국제특허분류: *C01B 31/04* (2006.01) *B01J 19/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003931
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 15일 (15.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0059020 2015년 4월 27일 (27.04.2015) KR
- (71) 출원인: 전자부품연구원 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) [KR/KR]; 13509 경기도 성남시 분당구 새나리로 25, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 양우석 (YANG, Woo Seok); 13614 경기도 성남시 분당구 정자일로 46, 206 동 303 호, Gyeonggi-do (KR). 박원규 (PARK, Won Kyu); 13584 경기도 성남시 분당구 장안로 14 번길 22, 101 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 남충우 (NAM, Choong Woo); 06296 서울시 강남구 논현로 34 길 26, 4 층, 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, 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, KN, KP, 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.

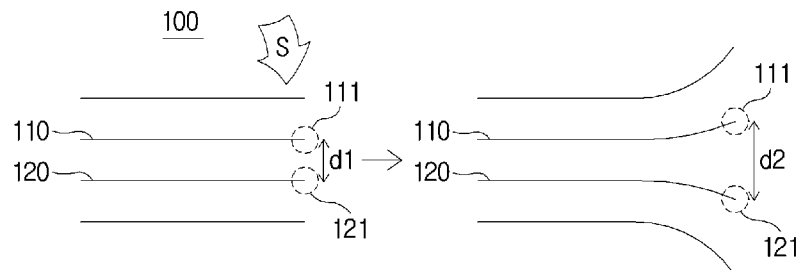
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR INCREASING REACTIVITY OF TWO-DIMENSIONAL MATERIAL HAVING LAYERED STRUCTURE AND METHOD FOR PREPARING GRAPHENE OXIDE BY MEANS OF SAME

(54) 발명의 명칭: 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법 및 이를 이용한 산화그래핀 제조방법



(57) Abstract: Disclosed is a method for increasing the reactivity of a two-dimensional material having a layered structure and a method for preparing graphene oxide by means of same, the method in which a product, for which quality controlling is possible, can be obtained in a short time. A method for increasing the reactivity of an environment-friendly two-dimensional material having a layered structure, according to an embodiment of the present invention, is a method for increasing the reactivity of a two-dimensional material by means of applying stress to a two-dimensional material having a layered structure and comprises a stress applying step for applying pressure to an end portion of a first layer of a two-dimensional material and an end portion of a second layer that is adjacent to the first layer, thereby enabling the distance between the end portions of the first layer and second layer to be greater than an average interlayer distance.

(57) 요약서: 단시간에 품질제어가 가능한 생성물이 획득될 수 있는 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법 및 이를 이용한 산화그래핀 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 친환경 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법은 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하여 2차원 물질의 반응성을 증가시키는 방법으로서, 2차원 물질의 제 1층의 단부 및 제 1층과 인접한 제 2층의 단부에 응력을 부여하여 제 1층 및 제 2층의 단부에서의 층간거리가 평균층간거리보다 크도록 하는 응력부여단계,를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법 및 이를 이용한 산화그래핀 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법 및 이를 이용한 산화그래핀 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 단시간에 품질제어가 가능한 생성물이 획득될 수 있는 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법 및 이를 이용한 산화그래핀 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 그래파이트(graphite)는 탄소 원자가 6각형 모양으로 형성된 판상의 2차원 시트인 그래핀이 적층된 구조를 갖는다. 그래파이트는 전기 전도성 및 열전도성이 매우 뛰어나 기계적 강도가 우수하고 탄성이 높으며 투명도가 높다는 장점 등이 있는 바, 2차 전지, 연료 전지, 슈퍼 캐패시터와 같은 에너지 저장소재, 여과막, 화학검출기, 투명전극 등과 같은 다양한 응용분야에서 사용될 수 있다.
- [3] 이러한 그래파이트를 산화시킨 후 여러층으로 분리한 후 다시 환원시켜 제조되는 그래핀(graphene) 역시 높은 열전도도, 높은 전류 이송 능력, 우수한 강성 등의 뛰어난 물성을 지니고 있으므로 나노 스케일의 전기전자 디바이스, 나노센서, 광전자 디바이스, 고기능 복합재 등 다양한 분야에서 응용될 것으로 평가되고 있다.
- [4] 그래핀은 일반적으로 화학기상증착법(CVD법), 화학적 합성법(흑연의 산화/환원법) 등을 통해 제조될 수 있다. 소위 스카치 테이프법으로 알려져 있는 기계적 박리 방법에 의해 그래핀을 생산 가능하다는 발표 이후, 많은 기술들이 연구 개발되고 분류된 결과다.
- [5] 이러한 방법들 중, 탑다운 공법으로 대량생산이 가능할뿐더러 비교적 저비용으로 그래핀을 생산할 수 있는 화학적 합성법이 가장 현실적이고도 간편한 방법으로 알려져 있다.
- [6] 화학적 합성법을 개략적으로 설명하면, 그래파이트를 강산으로 산화 처리하여 산화 그래핀(graphene oxide, GO)으로 분산 및 박리시킨 다음에 다시 열처리를 통하여 GO를 환원시켜서 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO)로 만드는 방법이다. 즉, 산화 그래핀은 그래핀의 원료물질에 해당하는 것으로, 그래핀 기반 산업에 있어 핵심적인 출발 물질에 해당한다.
- [7] 그러나 상술한 것과 같은 화학적 합성법을 이용하여 산화 그래핀을 제조하는 전통적인 방법(소위 험머스 방법으로 알려짐, Hummer's method)에서는 그래파이트의 층간 거리가 0.34nm로 매우 협소한 것을 이유로, 층간 화학 반응을 유도하기 위해 오랜 시간(대략 2내지 5일)이 소요되는 문제가 있어 경쟁력 있는

산화 그래핀 제조가 현실적으로 어렵다.

- [8] 그리고 제조시간 단축을 위해서 강산 및 온도제어 등을 통해 반응속도를 조정하는 방안이 제안되고는 있으나, 이 경우에는 폐산액 증가에 따른 환경문제 및 이들을 처리하기 위한 비용이 증가되는 문제점이 발생하고 있다.

- [9] 이러한 문제점은 그래파이트와 같이 층간화합물의 경우, 층간 거리가 대부분 매우 협소하여 반응을 위한 반응물질이 층 사이로 삽입되는 것이 어렵기 때문이므로 우수한 특성을 갖는 층간화합물의 반응성을 높여 이를 이용하고자 하는 기술의 개발이 요청된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은, 단시간에 품질제어가 가능한 생성물이 획득될 수 있는 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법 및 이를 이용한 산화그래핀 제조방법을 제공함에 있다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 측면에 따르면, 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법은 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하여 2차원 물질의 반응성을 증가시키는 방법으로서, 2차원 물질의 제1층의 단부 및 제1층과 인접한 제2층의 단부에 응력을 부여하여 제1층 및 제2층의 단부에서의 층간거리가 평균층간거리보다 크도록 하는 응력부여단계;를 포함한다.
- [12] 반응성의 증가는 단부에서의 층간거리의 증가로 2차원 물질과의 반응물질의 층간 침투속도가 증가한 것일 수 있다.
- [13] 응력은 2차원 물질에 2이상의 서로 상이한 방향의 유체흐름을 적용시켜 부여될 수 있다.
- [14] 또한, 응력은 2차원 물질에 제1유체흐름 및 제1유체흐름과 상이한 방향의 유체흐름인 제2유체흐름을 갖는 이중유체흐름을 적용시켜 부여될 수 있다.
- [15] 이중유체흐름은 고리쌍 배열의 와류일 수 있고, 테일러 와류(Taylor Vortex)일 수도 있다.
- [16] 테일러 와류는 중심이 동일하고 직경은 상이한 내부원통 및 내부원통을 포함하여, 내부원통 및 내부원통 중 적어도 하나의 회전에 따라 유체를 흐르게 하는 쿠에트-테일러 반응기 내에서 발생될 수 있다.
- [17] 쿠에트-테일러 반응기에는 극성용매를 투입할 수 있는데, 극성용매는 물, 아세톤, 클로로포름, 이소프로판올, 시클로헥사논, N-메틸 피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 헥산 및 톨루엔 중 적어도 하나일 수 있다.
- [18] 극성용매가 유입된 유입구와 상이한 위치의 유입구를 통해 물이 더 투입될 수 있다. 아울러, 쿠에트-테일러 반응기에 초음파도 적용될 수 있다.

- [19] 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여할 때, 층상구조 내부에도 와류가 형성될 수 있다.
- [20] 층상구조 내부의 와류는 층상구조 내부에 기포를 적용시켜 형성될 수 있다.
- [21] 층상구조를 갖는 2차원 물질은 그래파이트, 산화그래파이트, 헥사고날 보론 나이트라이드(hBN) 및 전이금속 칼코겐화합물 중 적어도 어느 하나일 수 있고, 전이금속 칼코겐화합물은 텅스텐 설파이드(WS_2) 및 몰리브덴 설파이드(MoS_2) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [22] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 산화그래파이트를 테일러 와류가 형성되는 쿠에트-테일러 반응기에 투입하여 산화그래파이트의 제1층의 단부 및 제1층과 인접한 제2층의 단부에 응력을 부여하여 제1층 및 제2층의 단부에서의 층간거리가 평균층간거리보다 크도록 하여 산화그래핀으로 박리하는 단계;를 포함하는 산화그래핀 제조방법이 제공된다. 여기서, 박리된 산화그래핀은 평균크기가 100 nm 내지 100 μm 이고, 1 내지 10층 구조일 수 있다.

발명의 효과

- [23] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 실시예들에 따르면, 층상구조를 갖는 2차원 물질의 반응성을 높여 반응시간을 획기적으로 단축시키는 효과가 있다.
- [24] 본 발명에 따라 쿠에트-테일러 반응기를 이용하여 층상구조를 갖는 2차원 물질의 반응성을 증가시키는 경우, 대량생산공정 수행이 가능하고, 연속공정이 가능하여 공정비용의 절감효과가 있고, 공정시간단축으로 인하여 반응물질 및 하-폐수 생산량이 최소화될 수 있어 비용적인 절감 뿐 아니라 환경적으로도 유리한 효과가 있다.
- [25] 또한, 극성용매 및 초음파 공정을 추가하여 생성된 단층상물질의 크기 및 층수 제어가 가능하여 원하는 품질의 생성물 획득이 가능한 효과가 있다.
- [26] 아울러, 본 발명에 따른 반응성 증가방법을 이용하여 산화그래파이트로부터 산화그래핀을 제조하면, 단시간에 대면적의 균질한 크기의 산화그래핀을 획득할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하는 것을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [28] 도 2는 응력이 부여되기 전의 층상구조를 갖는 2차원 물질에 반응물질이 침투하는 것을 도시한 도면이고, 도 3은 응력이 부여된 후에 층상구조를 갖는 2차원 물질에 반응물질이 침투하는 것을 도시한 도면이다.
- [29] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따라 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하기 위한 쿠에트-테일러 반응기를 도시한 도면이다.
- [30] 도 5는 도 4의 쿠에트-테일러 반응기에서의 유체흐름을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [31] 도 6은 본 발명의 또다른 실시예에 따른 쿠에트-테일러 반응기를 도시한

도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시형태는 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 특정 패턴을 갖도록 도시되거나 소정두께를 갖는 구성요소가 있을 수 있으나, 이는 설명 또는 구별의 편의를 위한 것이므로 특정패턴 및 소정두께를 갖는다고 하여도 본 발명이 도시된 구성요소에 대한 특징만으로 한정되는 것은 아니다.
- [33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하는 것을 개략적으로 도시한 도면이고, 도 2는 응력이 부여되기 전의 층상구조를 갖는 2차원 물질에 반응물질이 침투하는 것을 도시한 도면이며, 도 3은 응력이 부여된 후에 층상구조를 갖는 2차원 물질에 반응물질이 침투하는 것을 도시한 도면이다.
- [34] 본 발명에 따른 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법은 층상구조를 갖는 물질에 있어서 반응성을 증가시키는 방법으로서, 여기서, 층상구조를 갖는 2차원 물질은 그래파이트, 산화그래파이트, 헥사고날 보론 나이트라이드(hBN) 및 전이금속 칼코겐화합물 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [35] 전이금속 칼코겐화합물(TMDs, Transition Metal Dichalcogenides)은 적어도 하나의 16족(칼코겐)원소와 적어도 하나의 양전성(electropositive) 원소로 구성된 화합물이다. 칼코겐 원소로는 S, Se, 및 Te를 예로 들 수 있고, 양전성 원소로는 Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Pd, 및 Pt를 예로 들 수 있다. 전이금속 칼코겐 화합물은 층상구조를 가지고 있어 단일층으로 분리 가능한 층상구조를 갖는 2차원 물질이다. 전이금속 칼코겐 화합물은 단일층이 내부의 전이금속 원자층이 양 측의 칼코겐 원자층에 의해 둘러싸인 구조로, 3개의 원자층이 단일층을 구성하며 반도체 특성을 보여 차세대 박막 반도체 소자원료로 부각되는 소재이다.
- [36] 전이금속 칼코겐 화합물은 예를 들면, 텅스텐 설파이드(WS_2) 및 몰리브덴 설파이드(MoS_2) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [37] 도 1을 참조하면, 층상구조를 갖는 2차원 물질은 여러 층으로 구성되어 있는데, 이러한 층상구조는 층안의 분자나 원자간의 결합력과 층간의 결합력이 상이할 때 형성된다. 층상구조를 갖는 2차원 물질은 여러가지 용도로 사용될 수 있는데, 그 자체로도 사용될 수 있으나, 층간에 다른 화합물을 삽입하여 사용하거나, 산화제나 환원제등과 같이 반응물질로 반응시켜 다른 물질로 변환하여 사용하거나, 또는 층상구조를 파괴하여 다수층의 층상구조를 1내지 10층 이내의 층을 갖는 박편으로 박리하여 사용될 수 있다.

- [38] 본 발명에 따른 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법은, 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하여 2차원 물질의 반응성을 증가시킨다. 이를 위해, 층상구조를 갖는 2차원 물질의 단부에 응력을 부여할 수 있다. 도 1을 참조하면, 층상구조를 갖는 2차원 물질(100)의 여러 층 중 어느 하나의 층을 제1층(110)이라 하고, 제1층(110)과 인접한 층을 제2층(120)이라 하자. 제1층(110) 및 제2층(120)의 단부에 응력(S)이 부여되면, 제1층(110) 및 제2층(120)의 단부에서의 층간거리(d2)가 평균층간거리(d1)보다 크게 된다.
- [39] 이에 따라, 단부간 층간거리(d2)의 증가로 층상구조를 갖는 2차원 물질(100)과 반응물질의 층간 침투속도가 증가할 수 있다. 도 2에서, 응력이 부여되지 않은 층상구조를 갖는 2차원 물질의 제1층(210) 및 제2층(220) 사이에 침투하려는 반응물질(230)의 침투속도는 도 3에서 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력이 부여된 후의 층상구조를 갖는 2차원 물질의 제1층(310) 및 제2층(320) 사이에 침투하려는 반응물질(330)의 침투속도보다 작을 수 밖에 없다. 이는 도 3에서 제1층(310) 및 제2층(320) 사이의 층간거리가 넓어지게 되므로 반응물질(330)이 침투하기 용이하기 때문이다.
- [40] 층상구조를 갖는 2차원 물질의 반응성을 증가시키기 위해, 응력을 부여할 수 있는데, 이러한 응력은 층상구조를 갖는 2차원 물질에 2이상의 서로 상이한 방향의 유체흐름을 적용시켜 부여될 수 있다. 한 방향의 유체흐름을 적용시키는 경우에는 층상구조를 갖는 2차원 물질이 그 유체의 흐름에 따라 함께 이동하게 되므로 응력이 부여되지 않고, 서로 상이한 방향으로 흐르는 유체흐름이 2이상 존재하여야 응력이 부여된다.
- [41] 특히, 층상구조를 갖는 2차원 물질의 반응성을 증가시키기 위해, 2차원 물질에 제1유체흐름 및 제1유체흐름과 상이한 방향의 유체흐름인 제2유체흐름을 갖는 이중유체흐름을 적용시켜 응력이 부여될 수 있다. 도 4는 본 발명에 따라 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하기 위한 쿠에트-테일러 반응기를 도시한 도면이고, 도 5는 도 4의 쿠에트-테일러 반응기에서의 유체흐름을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [42] 쿠에트-테일러(Couette-Taylor) 반응기(400)는 테일러 와류(Taylor vortex)라는 나선형 와류를 사용하는 장비로, 중심이 같은 두 개의 원통 사이에 유체가 흐를 때 내부원통(410)이 회전을 하면서 유체는 회전방향으로 흐름이 생기게 된다. 이때, 원심력과 코리올리힘(Coriolis force)에 의해 내부원통(410) 쪽에 존재하는 유체들이 외부원통(420) 방향으로 나가려는 힘이 생기고, 회전속도가 올라갈수록 점점 불안정하게 되어 축 방향에 따라 규칙적이며 서로 반대 방향으로 회전하는 고리쌍 배열의 와류가 형성하게 된다. 이 나선형 와류는 층상구조를 갖는 2차원 물질에 전단응력을 주게 되는데, 이 힘은 층상구조를 갖는 2차원 물질의 각 층에 평행하게 응력을 주기 때문에 각 층이 좀더 쉽게 벌어지게 만들어 준다. 도 3에서와 같이 벌어진 틈 사이로 반응물질이 쉽게 침투할 수 있기 때문에 층상구조를 갖는 2차원 물질의 각 층이 쉽게 반응을

일으킬 수 있게 된다.

- [43] 쿠에트-테일러 반응기(400)에서 유입구(In)에 층상구조를 갖는 2차원 물질이 분산된 분산액이 투입되면, 내부원통(410)의 회전에 따라 제1유체흐름(431)과 상이한 방향으로 흐르는 제2유체흐름(432)이 형성되어 이중유체흐름(430)이 층상구조를 갖는 2차원 물질에 적용되게 된다. 이에 따라 층상구조를 갖는 2차원 물질은 반응성이 증가되고, 반응물질과 반응이 일어나거나 층상구조가 붕괴되어 더 적은 층수의 물질로 변환되어 유출구(Out)로 배출되게 된다.
- [44] 이중유체흐름(430)을 더 상세히 보면, 도 5와 같이 고리쌍 배열의 와류(530)일 수 있고, 이를 테일러 와류(Taylor Vortex)라 한다. 내부원통(510)과 외부원통(520) 사이에 형성된 제1유체흐름(531)의 흐름 방향과 제2유체흐름(532)의 흐름 방향은 서로 상이하며 이에 의해 층상구조를 갖는 2차원 물질의 반응성이 증가되는 것이다.
- [45] 도 6은 본 발명의 또다른 실시예에 따른 쿠에트-테일러 반응기를 도시한 도면이다. 층상구조를 갖는 2차원 물질에 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여할 때, 층상구조 내부에도 와류가 형성될 수 있다. 층상구조 내부의 와류는 층상구조 내부에 기포를 적용시켜 형성될 수 있다.
- [46] 이를 위해, 쿠에트-테일러 반응기(600)에는 극성용매가 투입될 수 있다. 극성용매는 물, 아세톤, 클로로포름, 이소프로판올, 시클로헥사논, N-메틸 피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 헥산 및 톨루엔 중 적어도 하나일 수 있다.
- [47] 극성용매가 유입된 유입구와 상이한 위치의 유입구(640)를 통해 물 또는 층간삽입(intercalation)물질이 더 투입될 수 있다. 층간삽입물질로는 K, Cs, NaK₂, K/THF, ClF₃, ICl, IBr, FeCl₃, Li/Pc, N-butyl lithium, H₂SO₄, 공융염(eutectic salt), CSA, H₂O₂ 또는 이온성 액체(Ionic liquid)을 예로 들 수 있다. 이에 따라, 극성용매와 추가적으로 투입된 물 또는 층간삽입물질이 층상구조를 갖는 2차원 물질의 층간에 기포를 발생시키고, 기포에 의해 층 사이가 더욱 벌어질 수 있게 되어 추가적으로 응력이 부여된 것과 유사한 상태가 되어 반응성을 더욱 증가시킬 수 있다.
- [48] 아울러, 쿠에트-테일러 반응기(600)에 초음파도 적용될 수 있도록 팁 소니케이터(650)가 더 위치할 수 있다. 초음파를 적용하는 경우, 층상구조를 갖는 2차원 물질을 박리하는 경우 보다 균질한 크기의 생성물을 얻을 수 있다.
- [49] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 산화그래파이트를 테일러 와류가 형성되는 쿠에트-테일러 반응기에 투입하여 산화그래파이트의 제1층의 단부 및 제1층과 인접한 제2층의 단부에 응력을 부여하여 제1층 및 제2층의 단부에서의 층간거리가 평균층간거리보다 크도록 하여 산화그래핀을 박리하는 단계;를 포함하는 산화그래핀 제조방법이 제공된다. 본 실시예는 산화그래파이트를 박리하여 산화그래핀을 제조하는 방법으로서, 전술한 층상구조를 갖는 2차원 물질인 산화그래파이트에 응력을 부여하여 산화그래파이트 층간거리를

증가시키고, 결국 산화그래핀으로 박리되도록 한다. 상세한 응력부여방법은 전술한 바와 같으므로 설명은 생략하기로 한다.

- [50] 종래에는 초음파를 부여하거나 화학적 물질을 이용하여 산화그래파이트를 산화그래핀으로 박리하였으나, 이 경우에는 초음파로 인하여 산화그래파이트 전면에 힘이 가해져 대면적의 산화그래핀 획득이 어려웠다. 특히 10 μ m 이상의 대면적 산화그래핀은 얻을 수 없었다. 본 발명과 같은 제조방법에 의하면, 산화그래파이트의 층의 단부에 응력을 부여하기 때문에 보다 대면적의 산화그래핀 획득이 가능하다. 여기서, 박리된 산화그래핀은 평균크기가 100 nm 내지 100 μ m으로 층수가 1 내지 10층 구조인 데 비해 대면적일 수 있다.
- [51] 전술한 바와 같이 본 발명에서는 쿠에트-테일러 반응기를 이용하여 산화그래파이트를 산화그래핀으로 박리할 수 있는데, 도 6에서와 같이 텅 소니케이터(650)를 이용하여 추가적으로 초음파를 적용하는 경우, 대면적의 산화그래핀의 크기를 제어할 수 있어서, 균일한 크기의 대면적 산화그래핀 획득이 가능하다.
- [52] 그래파이트를 산화시키고, 이로부터 얻은 산화그래파이트를 박리하여 산화그래핀을 제조하고자 하는 경우, 본 발명에 따른 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법을 이용하여 산화그래핀을 얻을 수 있다. 즉, 그래파이트를 산화시킬 때, 산화제와의 반응성을 높일 수 있도록 층들의 단부에 응력을 부여할 수 있고, 이를 통해 단시간에 산화그래파이트를 얻을 수 있다. 또한, 얻은 산화그래파이트의 층들의 단부에 응력을 부여하여 이를 박리하고 산화그래핀을 얻을 수 있다. 응력 부여를 쿠에트-테일러 반응기를 통하여 수행하는 경우, 쿠에트-테일러 반응기를 2개 연결하여 먼저 제1쿠에트-테일러 반응기에 그래파이트를 산화제와 함께 투입하고, 그래파이트가 산화되면, 산화물이 제2쿠에트-테일러 반응기에 투입되어 하나의 공정으로 그래파이트로부터 대면적의 균일한 산화그래핀을 단시간에 획득가능하다.
- [53] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안될 것이다.

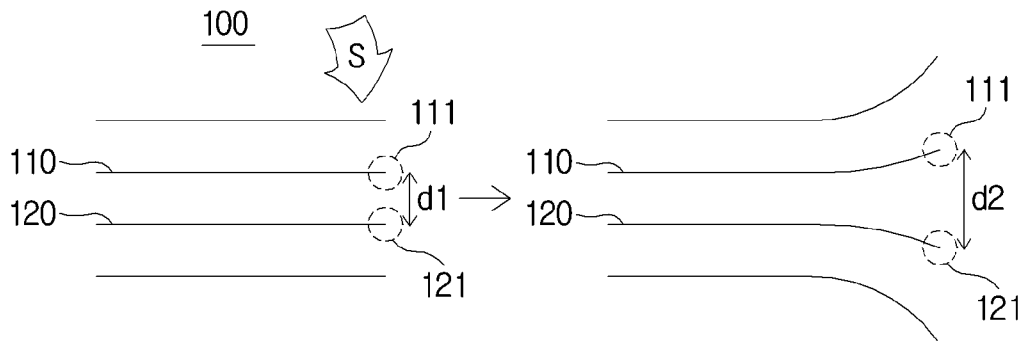
[54]

청구범위

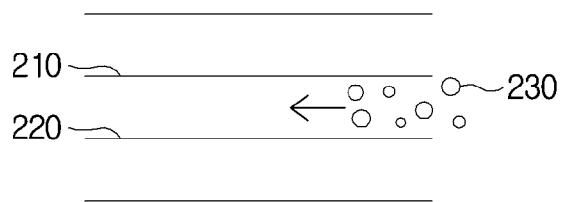
- [청구항 1] 층상구조를 갖는 2차원 물질에 응력을 부여하여 상기 2차원 물질의 반응성을 증가시키는 방법으로서,
상기 2차원 물질의 제1층의 단부 및 상기 제1층과 인접한 제2층의 단부에 응력을 부여하여 상기 제1층 및 상기 제2층의 단부에서의 층간거리가 평균층간거리보다 크도록 하는 응력부여단계;를 포함하는 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 반응성의 증가는,
상기 단부에서의 층간거리의 증가로 상기 2차원 물질과의 반응물질의 층간 침투속도가 증가한 것인 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 응력은,
상기 2차원 물질에 2이상의 서로 상이한 방향의 유체흐름을 적용시켜 부여되는 것인 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 응력은,
상기 2차원 물질에 제1유체흐름 및 상기 제1유체흐름과 상이한 방향의 유체흐름인 제2유체흐름을 갖는 이중유체흐름을 적용시켜 부여되는 것인 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 이중유체흐름은, 테일러 와류(Taylor Vortex)인 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 테일러 와류는,
중심이 동일하고 직경은 상이한 내부원통 및 내부원통을 포함하여, 상기 내부원통 및 상기 내부원통 중 적어도 하나의 회전에 따라 유체를 흐르게 하는 쿠에트-테일러 반응기 내에서 발생하는 것인 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 쿠에트-테일러 반응기에 극성용매가 투입되는 것을 특징으로 하는 층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 극성용매는 물, 아세톤, 클로로포름, 이소프로판올, 시클로헥사논, N-메틸 피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 헥산 및 톨루엔 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 층상

- 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 9] 제 7항에 있어서,
상기 극성용매가 유입된 유입구와 상이한 위치의 유입구를 통해 물 또는
충간삽입물질이 투입되는 것을 특징으로 하는 층상 구조의 2차원 물질의
반응성 증가방법.
- [청구항 10] 제 7항에 있어서,
상기 쿠에트-테일러 반응기에 초음파를 적용하는 것을 특징으로 하는
층상 구조의 2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 층상구조 내부에 와류가 형성되는 것을 특징으로 하는 층상 구조의
2차원 물질의 반응성 증가방법.
- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
상기 층상구조를 갖는 2차원 물질은,
그래파이트, 산화그래파이트, 헥사고달 보론 나이트라이드(hBN) 및
전이금속 칼코겐화합물 중 적어도 어느 하나인 층상 구조의 2차원 물질의
반응성 증가방법.
- [청구항 13] 산화그래파이트를 테일러 와류가 형성되는 쿠에트-테일러 반응기에
투입하고, 산화그래파이트의 제1층의 단부 및 상기 제1층과 인접한
제2층의 단부에 응력을 부여하여 상기 제1층 및 상기 제2층의 단부에서의
충간거리가 평균충간거리보다 크도록 하여 산화그래핀으로 박리하는
단계;를 포함하는 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 14] 제 13항에 있어서,
상기 박리된 산화그래핀은 평균크기가 100 nm 내지 100 μ m인 것을
특징으로 하는 산화그래핀 제조방법.
- [청구항 15] 제 13항에 있어서,
상기 박리된 산화그래핀은 1 내지 10층 구조인 것을 특징으로 하는
산화그래핀 제조방법.

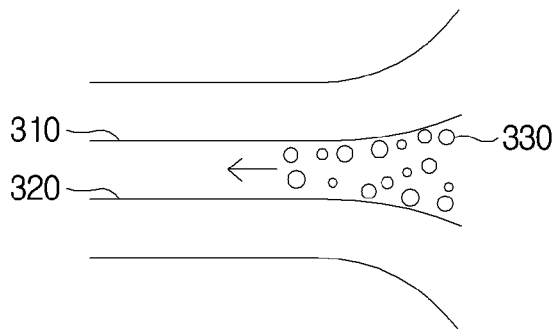
[도1]



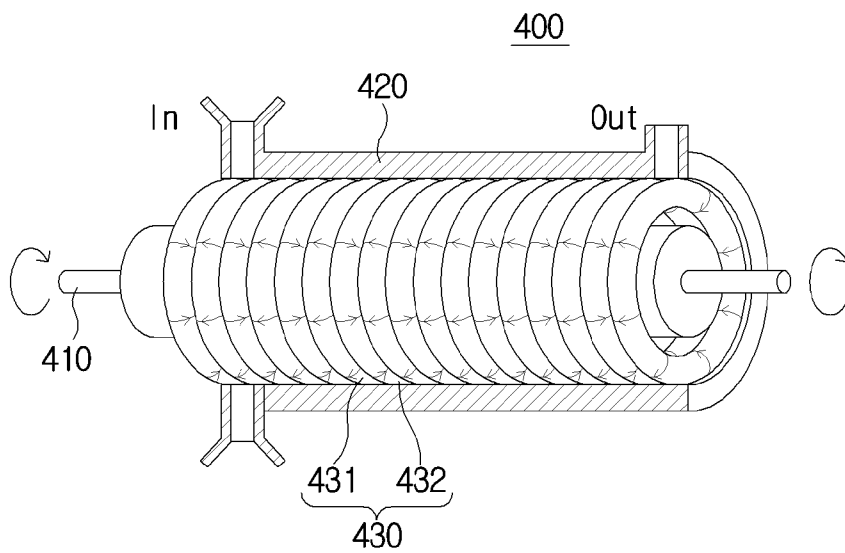
[도2]



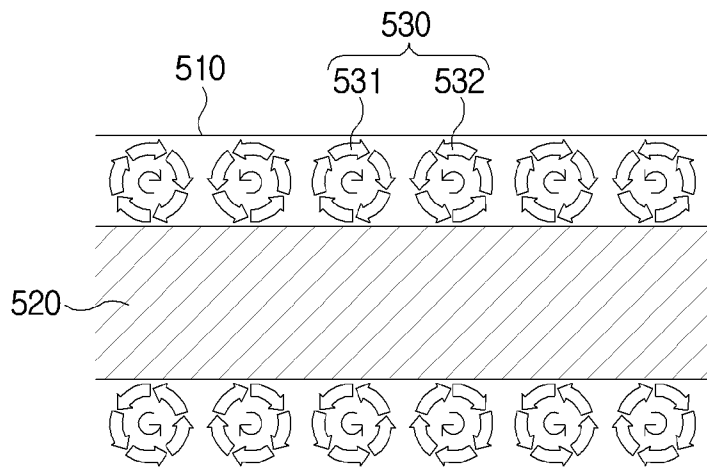
[도3]



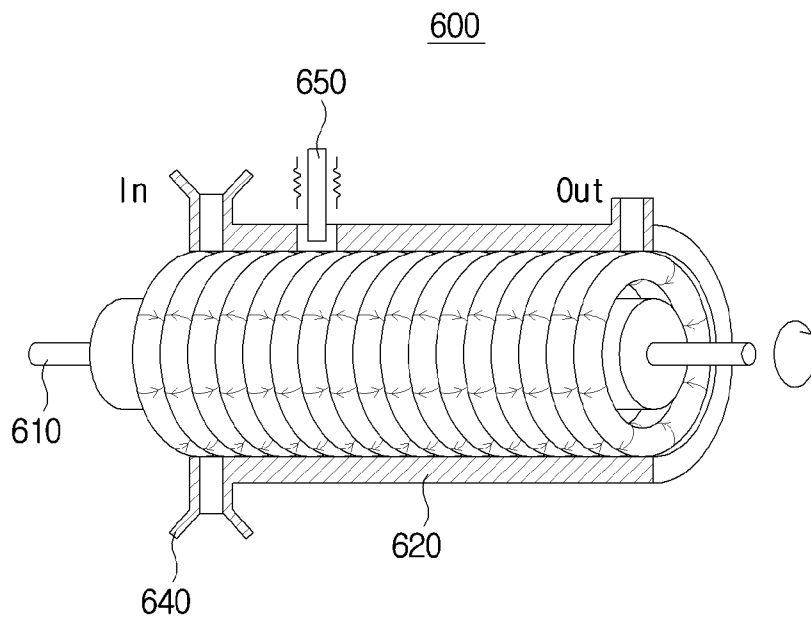
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003931**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01B 31/04(2006.01)i, B01J 19/18(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)

C01B 31/04; C01B 31/02; H01B 1/04; B01J 19/18

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: layer structure, 2D material, oxidized graphite, stress, interlayer distance, taylor vortex flow, Couette-Taylor reactor, intercalation material, graphene oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PARK, Won Kyu et al., "Facile Synthesis of Graphene Oxide in a Couette-Taylor Flow Reactor", Carbon, 20 November 2014 (Published online), vol. 83, pages 217-223 See abstract; page 218, left column, lines 17-35 and 51-56; page 218, right column, line 51- page 219, left column, line 7; page 219, left column, lines 17-26; page 220, right column, lines 3-6; and figures 1, 4.	1-15
A	WAHID, M. Haniff et al., "Functional Multi-layer Graphene-algae Hybrid Material Formed using Vortex Fluidics", Green Chemistry, 2013, vol. 15, no. 3, pages 650-655 See abstract; page 651, left column, line 32-right column, line 20; and figure 2.	1-15
A	CHEN, Xianjue et al., "Vortex Fluidic Exfoliation of Graphite and Boron Nitride", Chemical Communications, 2012, vol. 48, no. 31, pages 3703-3705 See page 3703, right column, lines 8-31; and figures 1-4.	1-15
A	KR 10-2012-0049679 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 17 May 2012 See abstract; and claims 1-14.	1-15
A	KR 10-2014-0028666 A (LG ELECTRONICS INC.) 10 March 2014 See abstract; and claims 1-8.	1-15



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 JULY 2016 (18.07.2016)

Date of mailing of the international search report

19 JULY 2016 (19.07.2016)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003931

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0049679 A	17/05/2012	KR 10-1264316 B1	22/05/2013
KR 10-2014-0028666 A	10/03/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 31/04(2006.01)i, B01J 19/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/04; C01B 31/02; H01B 1/04; B01J 19/18

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: 층상구조, 2차원 물질, 산화 그래파이트, 응력, 층간거리, 테일러 와류, 쿠에트-테일러 반응기, 층간삽입물질, 산화그래핀

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	PARK, WON KYU 등, "Facile synthesis of graphene oxide in a Couette-Taylor flow reactor," Carbon, 2014년11월20일 (온라인 공개), 83권, 페이지 217-223 요약; 페이지 218, 왼쪽 컬럼, 라인 17-35 및 51-56; 페이지 218, 오른쪽 컬럼, 라인 51 - 페이지 219, 왼쪽 컬럼, 라인 7; 페이지 219, 왼쪽 컬럼, 라인 17-26; 페이지 220, 오른쪽 컬럼, 라인 3-6; 및 도면 1, 4 참조.	1-15
A	WAHID, M. HANIFF 등, "Functional multi-layer graphene-algae hybrid material formed using vortex fluidics," Green Chemistry, 2013년, 15권, 3호, 페이지 650-655 요약; 페이지 651, 왼쪽 컬럼, 라인 32 - 오른쪽 컬럼, 라인 20; 및 도면 2 참조.	1-15
A	CHEN, XIANJUE 등, "Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride," Chemical Communications, 2012년, 48권, 31호, 페이지 3703-3705 페이지 3703, 오른쪽 컬럼, 라인 8-31; 및 도면 1-4 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0049679 A (한국전기연구원) 2012.05.17 요약; 및 청구항 1-14 참조.	1-15
A	KR 10-2014-0028666 A (엘지전자 주식회사) 2014.03.10 요약; 및 청구항 1-8 참조.	1-15

☐ 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

2016년 07월 18일 (18.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 19일 (19.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2012-0049679 A

2012/05/17

KR 10-1264316 B1

2013/05/22

KR 10-2014-0028666 A

2014/03/10

없음