(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 12 월 18 일 (18.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/200232 A1

(51) 국제특허분류:
C07C 43/20 (2006.01) *B01F 17/02* (2006.01)
B01F 17/12 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005057

(22) 국제출원일: 2014 년 6 월 10 일 (10.06.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0065707 2013 년 6 월 10 일 (10.06.2013) KR

(71) 출원인: **주식회사 동진쎄미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 404-817 인천시 서구 백범로 644, Incheon (KR).

(72) 발명자: **강병남 (KANG, Byungnam)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **이동현 (LEE, Dong Hyun)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **이종찬 (LEE, Chongchan)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **안자은 (ANN, Jaeun)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **최지은 (CHOI, Jieun)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 신우 (SHINWOO PATENT & LAW FIRM)**; 135-910 서울시 강남구 테헤란로 25 길 15-4, 2 층, Seoul (KR).

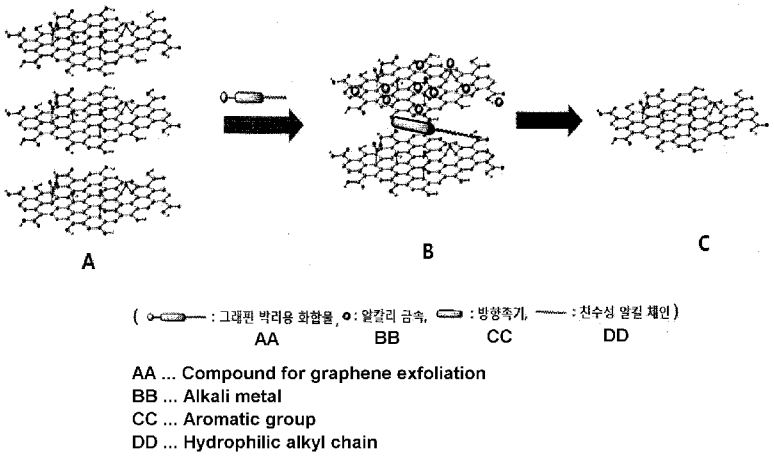
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: DISPERSION STABILIZER FOR GRAPHENE EXFOLIATION, GRAPHENE-ALKALI METAL SALT COMPOSITE COMPRISING SAME, AND METHOD FOR PREPARING GRAPHENE USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 그래핀 박리용 분산 안정제, 이를 포함하는 그래핀-알칼리 금속염 복합체, 및 이를 이용한 그래핀의 제조방법



(57) **Abstract**: Disclosed are a dispersion stabilizer for graphene exfoliation capable of effectively exfoliating graphene from graphite, a graphene-alkali metal salt composite comprising the same, and a method for preparing graphene using the same. The dispersion stabilizer for graphene exfoliation has a structure of chemical formula 1. In chemical formula 1: Ar is a C_{4-100} aromatic group; M is an alkali metal; X is an oxide group (-O-), a carboxylate group (-COO-), a sulfonate group ($-SO_3-$), a sulfonyl group ($-SO_2-$) or a phosphite group ($-PO_3-$) capable of binding to the alkali metal M by ionic bond; Y is $-CH_2-$ or $-CF_2-$; n is an integer of 0-10; m is an integer of 1-3; Z does not exist or is $-CH_2-$, -NH-, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO- or $-CF_2-$; E is -H, $-CH_3$, -SH, -OH, $-NH_2$ or $-CH_2NH_2$; p is an integer of 1-100; and l is 1 or 2.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/200232 A1

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

그래파이트로부터 그래핀을 효율적으로 박리할 수 있는 그래핀 박리용 분산 안정제, 이를 포함하는 그래핀-알칼리 금속염 복합체, 및 이를 이용한 그래핀의 제조방법이 개시된다. 상기 그래핀 박리용 분산 안정제는 화학식 1 의 구조를 가진다. 화학식 1 에서, Ar 은 탄소수 4 내지 100 의 방향족기이고, M 은 알칼리 금속이고, X 는 알칼리 금속 M 과 이온 결합할 수 있는 옥사이드기(-O-), 카르복실레이트기(-COO-), 설포네이트기(-SO_3-), 설포닐기(-SO_2-) 또는 포스파이트기(-PO_3-)이고, Y 는 -CH_2- 또는 -CF_2- 이고, n 은 0 내지 10 의 정수이고, m 은 1 내지 3 의 정수이고, Z 는 존재하지 않거나, -CH_2-, -NH-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO- 또는 -CF_2-이고, E 는 -H, -CH_3, -SH, -OH, -NH_2 또는 -CH_2NH_2 이고, p 는 1 내지 100 의 정수이며, l 은 1 또는 2 이다.

명세서

발명의 명칭: 그래핀 박리용 분산 안정제, 이를 포함하는 그래핀-알칼리 금속염 복합체, 및 이를 이용한 그래핀의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 그래핀 박리용 분산 안정제, 이를 포함하는 그래핀-알칼리 금속염 복합체, 및 이를 이용한 그래핀의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 그래파이트로부터 그래핀을 효율적으로 박리할 수 있는 그래핀 박리용 분산 안정제, 이를 포함하는 그래핀-알칼리 금속염 복합체, 및 이를 이용한 그래핀의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 그래핀(graphene)은 탄소 원자가 6각형 벌집 모양으로 연결되어 2차원 시이트(sheet) 형상을 가지는 탄소 결정으로서, 다수의 그래핀 시이트가 적층되어 그래파이트(graphite)를 형성한다. 따라서, 그래파이트를 박리(exfoliation)시키면, 한층 또는 다수층으로 이루어진 시이트 형태의 그래핀을 얻을 수 있다. 그래핀은 금속의 성질 및 비금속의 성질을 모두 가지는 물질로서, 금속의 성질로서 양호한 전기 전도성 및 열 전도성을 가지며, 비금속의 성질로서 높은 열안정성 및 화학적 불활성을 가진다. 그래핀은 전기 소자, 배터리, 연료 전지, 내화성 재료 등의 다양한 용도에 적용될 수 있다.

[4]

[5] 전기적, 광학적 및 기계적 특성이 우수한 그래핀을 얻기 위해서는, 그래파이트로부터 그래핀을 효율적으로 박리하여야 한다. 그래파이트로부터 그래핀을 박리하는 방법으로는, 기계적 박리법과 화학적 박리법이 알려져 있다. 기계적 박리법은 기계적 분쇄 또는 접착 테이프를 이용하는 방법으로서, 그래파이트를 단순히 기계적으로 분쇄하거나, 그래파이트에 접착 테이프를 붙인 다음 떼어 내어, 접착 테이프에 부착되어 박리되는 그래핀을 얻는 방법이다. 화학적 박리법은, 그래파이트를 산화제로 산화시켜 산화 그래파이트를 제조한 다음, 산화 그래파이트의 면과 면 사이에 물 등의 용매를 삽입하여, 층과 층 사이의 간격을 증가시키고, 교반 또는 초음파 분쇄하여, 산화 그래핀을 박리시킨 다음, 이를 다시 환원시켜 그래핀을 제조하는 방법이다. 예를 들면, Chem. Commun., 2012, 48, 7732-7734 "Binol salt as a completely removable graphene surfactant"에는, 그래파이트를 산화시켜 그래핀 옥사이드(graphene oxide: GO)를 제조하고, 제조된 그래핀 옥사이드와 비놀(Binol) 및 수산화나트륨(NaOH)을 혼합하여, 비놀 나트륨염(Binol sodium salt)이 그래핀 옥사이드의 층과 층 사이에 삽입되도록 한 다음, 그래핀 옥사이드를 환원 및 박리시켜, 비놀 나트륨염이 삽입된 그래핀(그래핀 옥사이드의 환원 생성물)을

제조한 다음, 생성물을 물로 세척하여, 비놀 나트륨염을 제거함으로써, 순수한 그래핀을 얻는 방법이 개시되어 있다. 상기 비놀 나트륨염은 물에 대한 그래핀 옥사이드의 분산성(dispersity)을 향상시키고, 두 개의 나프탈렌 그룹이 그래핀의 분리 특성을 향상시킬 뿐만 아니라, 약한 π-π 상호 작용(interaction)으로 인하여, 수계 및 유기계 용매를 이용한 세척에 의하여, 환원된 그래핀의 특성에 영향을 미치지 않고, 그래핀으로부터 용이하게 제거될 수 있다.

[6]

[7] 최근에는, 기계적 박리법으로 박리된 그래파이트에 분산제를 첨가하여, 용해도가 우수한 그래핀을 제조하는 방법도 연구되고 있다. 예를 들면, 그래파이트와 금속염 수용액을 혼합하여, 그래파이트 사이에 금속염을 삽입하거나(intercalation), 그래파이트 사이에 방향족 고리화합물을 삽입시켜 π-π 상호작용을 이용한 그래파이트의 분리 방법이 연구되고 있다(특허 공개 10-2012-0095907 등 참조). 상기 방법에서는, 수용액에 용해된 금속염 또는 방향족 화합물이 그래파이트의 층과 층 사이에 삽입(intercalation)되어, 그래파이트의 층간 거리를 증가시킨다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은, 수계 및 유기계 용매에 대한 분산도가 우수할 뿐만 아니라, 그래파이트 내부에서 알칼리 금속염의 삽입(intercalation) 및 분산 특성을 향상시킬 수 있는 그래핀 박리용 분산 안정제 및 이를 포함하는 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은, 그래핀의 대량 생산이 용이하며, 그래핀을 안정하고간편하게 제조할 수 있는 그래핀의 제조방법을 제공하는 것이다.

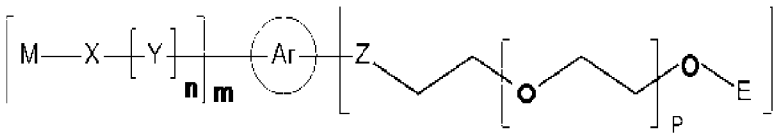
[11]

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 가지는 그래핀 박리용 분산 안정제를 제공한다.

[13] [화학식 1]

[14]



[15] 상기 화학식 1에서, Ar은 탄소수 4 내지 100의 방향족기이고, M은 알칼리 금속이고, X는 알칼리 금속 M과 이온 결합할 수 있는 옥사이드기(-O-), 카르복실레이트기(-COO-), 설포네이트기(-SO_3-), 설포닐기(-SO_2-) 또는 포스파이트기(-PO_3-)이고, Y는 -CH_2- 또는 -CF_2- 이고, n은 0 내지 10의 정수이고,

m은 1 내지 3의 정수이고, Z는 존재하지 않거나, $-CH_2-$, -NH-, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO- 또는 $-CF_2-$이고, E는 -H, $-CH_3$, -SH, -OH, $-NH_2$ 또는 $-CH_2NH_2$이고, p는 1 내지 100의 정수이며, l은 1 또는 2이다.

[16]

[17] 또한, 본 발명은 그래핀의 층과 층 사이에 상기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입되어 있는 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 제공한다. 또한, 본 발명은, 용매의 존재 하에서, 상기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제와 그래파이트를 혼합하여, 그래파이트의 층과 층 사이에 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입되도록 함으로써, 그래파이트의 층간 간격을 증가시키는 단계; 상기 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래파이트를 분산시켜, 그래핀의 층과층 사이에 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 제조하는 단계; 및 용매로 상기 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 세척하여, 그래핀-알칼리 금속염 복합체로부터 그래핀 박리용 분산 안정제를 제거하는 단계를 포함하는 그래핀의 제조방법을 제공한다.

[18]

발명의 효과

[19] 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제는, 수계 및 유기계 용매에 대한 분산도가 우수할 뿐만 아니라, 그래파이트 내부에서 알칼리 금속염의 삽입 및 분산 특성을 향상시킬 수 있다. 소수성의 그래파이트들은 서로간의 강력한 인력으로 인해 응집되는 현상이 발생하는데, 본 발명에 따른 친수성기를 가지는 분산 안정제는 그래파이트들의 응집 현상을 방지하며, 분산 안정제를 변형하여 다양한 용매에 용이하게 분산되도록 할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 그래핀의 제조방법에 의하면, 그래핀을 안정하게 대량 생산할 수 있다.

[20]

도면의 간단한 설명

[21] 도 1은 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제를 이용하여 그래핀을 박리시키는 과정을 보여주는 모식도.

[22] 도 2는 NaOH 및 본 발명의 그래핀 박리용 분산 안정제를 사용하여 제조한 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체의 장기 안정성을 보여주는 사진.

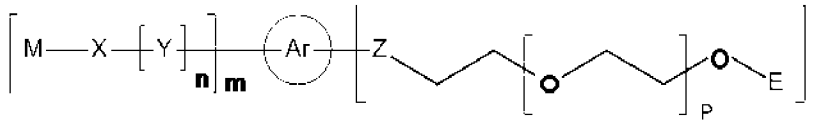
[23] 도 3은 NaOH 및 본 발명의 그래핀 박리용 분산 안정제를 사용하여 제조한 그래핀의 전자주사현미경 사진.

[24]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[25] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제는 그래파이트의 층과 층 사이에서 삽입되어, 그래파이트의 층간 거리를 증가시킴으로써, 그래파이트로부터 그래핀의 박리를 촉진시키는 물질로서, 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

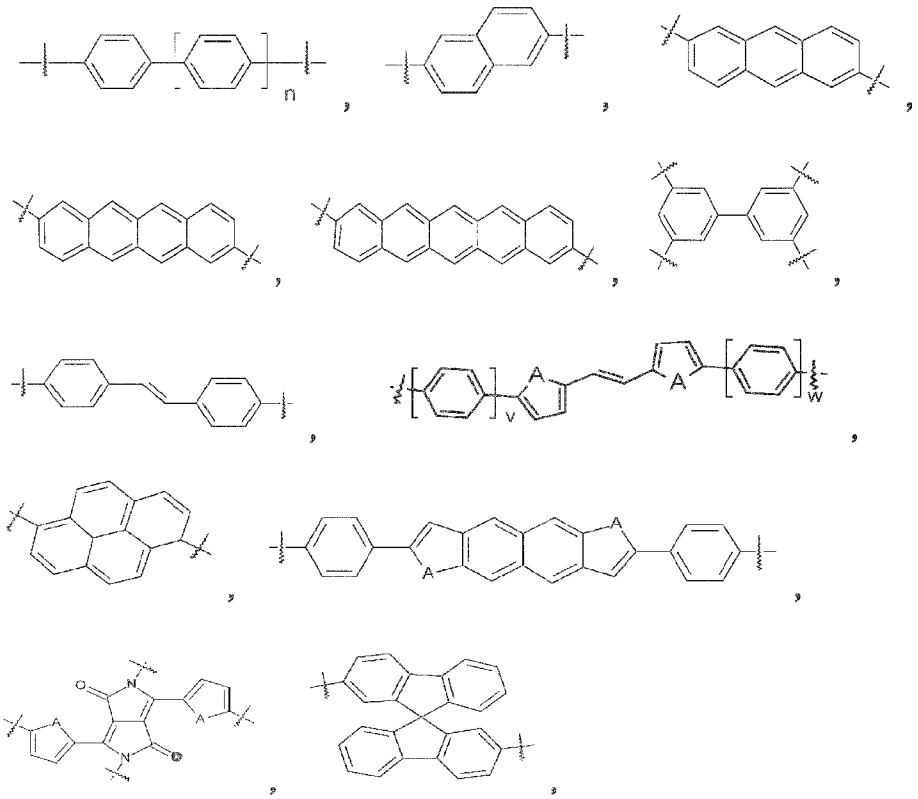
[26] 화학식 1

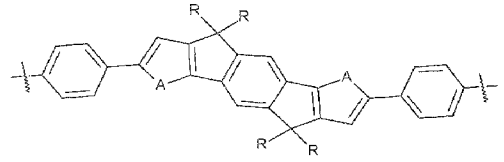
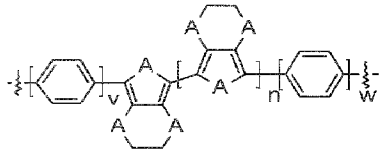
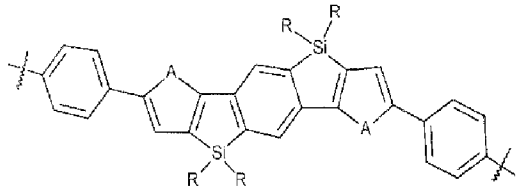
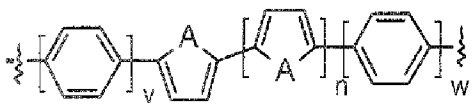


[27] 상기 화학식 1에서, Ar은 탄소수 4 내지 100, 바람직하게는 탄소수 5 내지 50, 예를 들면 탄소수 6 내지 20의 방향족기이고, M은 Li, Na, K 등의 알칼리 금속이고, X는 알칼리 금속 M과 이온 결합할 수 있는 옥사이드기(Oxide, -O-), 카르복실레이트기(Carboxylate, -COO-), 설포네이트기(Sulfonate, $-SO_3-$), 설포닐기(Sulfonyl, $-SO_2-$) 또는 포스파이트기(Phosphite, $-PO_3-$)이고, Y는 $-CH_2-$ 또는 $-CF_2-$ 이고, n은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 5, 예를 들면 1, 2 또는 3의 정수이고, m은 방향족기 Ar에 연결되는 알칼리 금속 M을 포함하는 작용기의 개수로서, 1 내지 3의 정수이다. 또한, Z는 존재하지 않거나, $-CH_2-$, -NH-, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO- 또는 $-CF_2-$이고, E는 -H, $-CH_3$, -SH, -OH, $-NH_2$ 또는 $-CH_2NH_2$이고, p는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 25, 예를 들면 2 내지 10의 정수이며, 1은 방향족기 Ar에 연결되는 에틸렌글리콜 사슬의 개수로서, 1 또는 2이다.

[28]

[29] 상기 화학식 1에서, 방향족기 Ar은 탄화수소 방향족기 또는 헤테로고리 방향족기를 하나 이상 포함할 수 있고, 바람직하게는 평면성을 가지는 방향족기이고, 예를 들면,




,

,

,


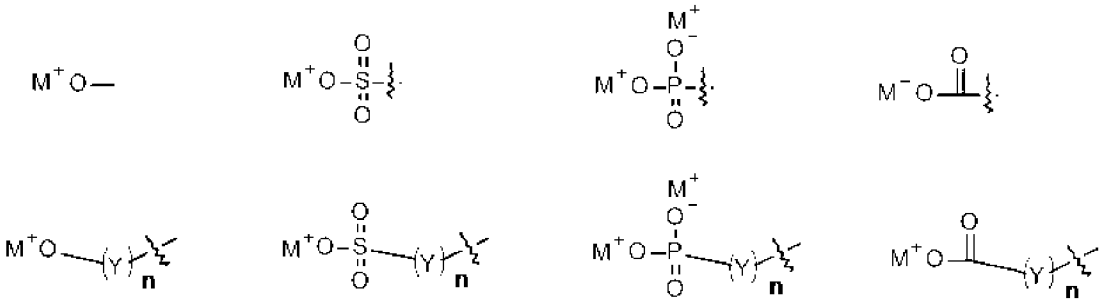
등의 방향족기일 수 있다. 여기서, 굴곡선은 결합부를 나타내며, A는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 NH 이고, n은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 5, 예를 들면 1, 2 또는 3의 정수이고, v 및 w는 각각 0 내지 1 의 정수이고, R은 각각 독립적으로, 수소원자(hydrogen atom), 탄소수 1 내지 50, 예를 들면, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기(alkoxy), 탄소수 2 내지 50, 예를 들면, 탄소수 3 내지 20의 알켄기(alkene) 또는 알킨기(alkyne), 탄소수 4 내지 50, 예를 들면 탄소수 5 내지 20의 아릴기(aryl) 또는 헤테로아릴기(heteroaryl)이다. 여기서, 상기 알킬기, 알켄기 또는 알킨기는 선형, 이소 알킬(iso alkyl) 등의 가지형(branched chain) 또는 고리형 구조를 가질 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 R은 아민(amine) 등의 치환기로 치환되어 있을 수도 있다.

[30]

[31]

[32] 또한, 상기 알칼리 금속 M, X 및 Y의 결합 형태로는, 하기 결합 염(salt)들을 예시할 수 있다. 여기서, M, Y 및 n은 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

[33]

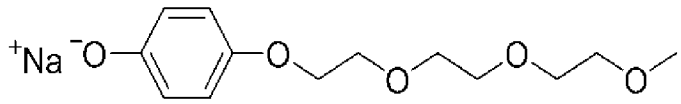


[34]

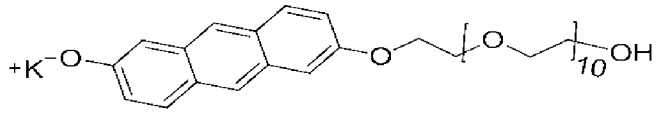
[35] 상기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제의 구체적인 예로는 하기 화학식 1a 내지 1j로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

[36] [화합물 1a]

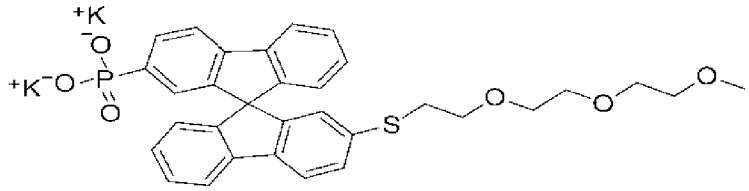
[37]



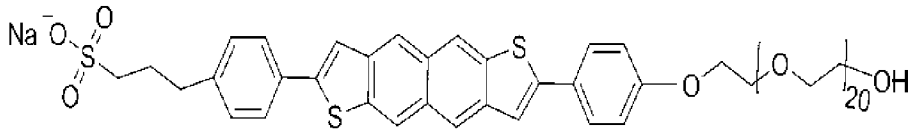
[38] [화합물 1b]

[39] 

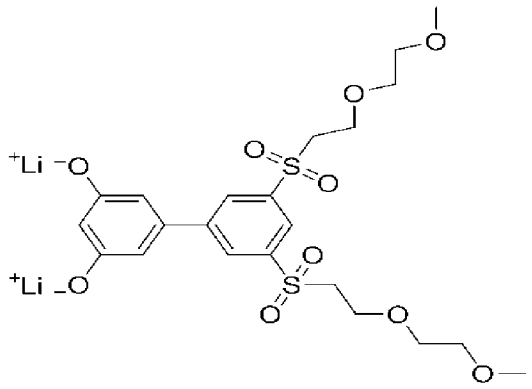
[40] [화합물 1c]

[41] 

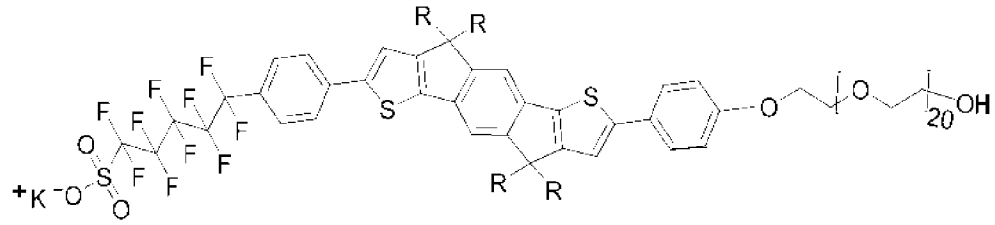
[42] [화합물 1d]

[43] 

[44] [화합물 1e]

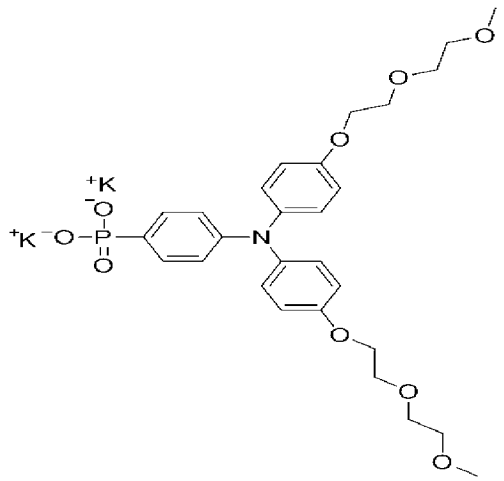
[45] 

[46] [화합물 1f]

[47] 

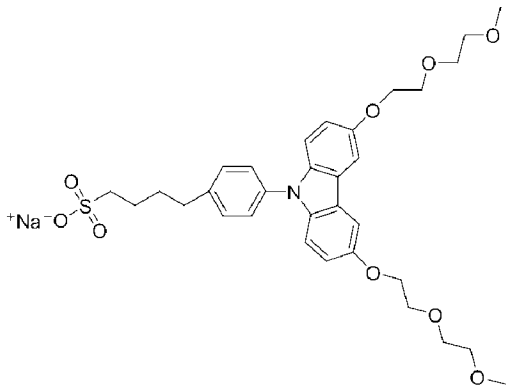
[48] [화합물 1g]

[49]



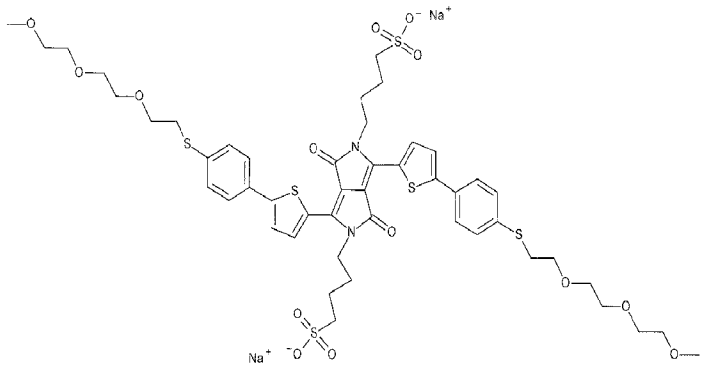
[50] [화합물 1h]

[51]



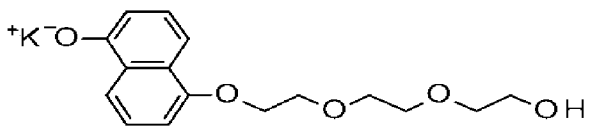
[52] [화합물 1i]

[53]



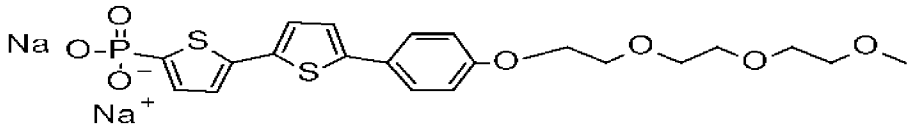
[54] [화합물 1j]

[55]

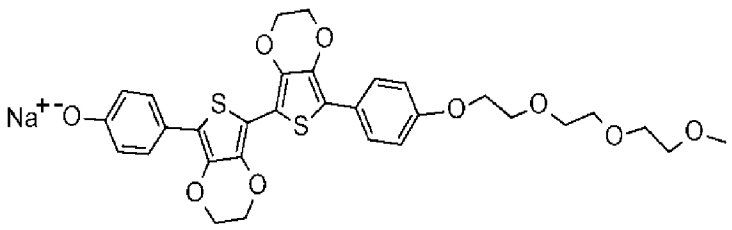


[56] [화합물 1k]

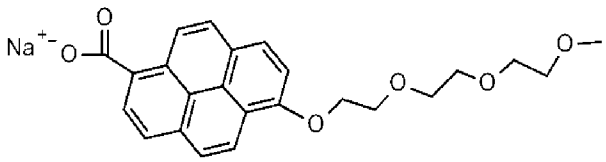
[57]



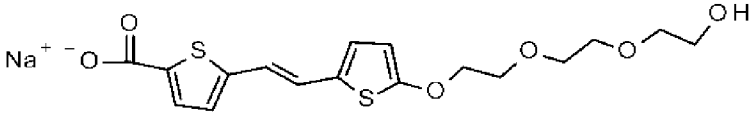
[58] [화합물 1l]

[59] 

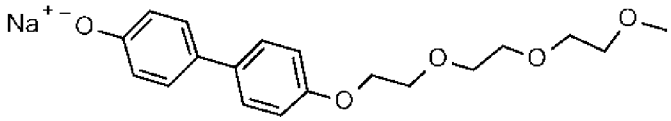
[60] [화합물 1m]

[61] 

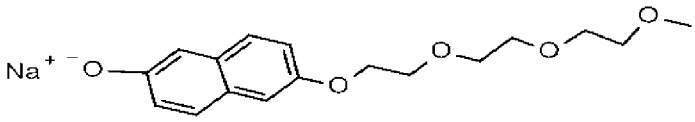
[62] [화합물 1n]

[63] 

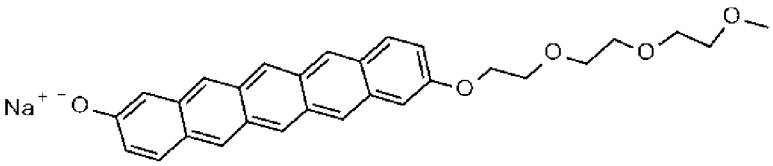
[64] [화합물 1o]

[65] 

[66] [화합물 1p]

[67] 

[68] [화합물 1q]

[69] 

[70] 도 1은 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제를 이용하여 그래핀을 박리시키는 과정을 보여주는 모식도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제는 그래파이트(도 1의 A)의 층과 층 사이에서 삽입되어(도 1의 B), 그래파이트의 층간 거리를 증가시킴으로써, 그래파이트로부터 그래핀을 박리시킨다(도 1의 C). 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제는, 알칼리 금속염 및 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 형태의 친수성 알킬 체인을 가지는 방향족 화합물로서, 수계 및 유기계 용매에 대한

분산성(dispersity) 및 용해도가 우수하고, 그래파이트의 층과 층 사이로 효과적으로 침투(삽입)될 수 있다. 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제가 그래파이트의 층과 층 사이로 삽입되면, 알칼리 금속염이 그래파이트의 층과 층 사이로 침투(intercalation)하여 그래파이트의 층간 거리를 증가시키고, 또한, 분산 안정제의 평면성이 우수한 방향족 부분과 그래파이트 사이의 π-π 상호 작용에 의해, 그래파이트의 층간 분리가 더욱 촉진된다. 또한, 그래핀 박리용 분산 안정제의 한쪽 말단에 옥사이드기(-O-), 카르복실레이트기(-COO-), 설포네이트기(-SO_3-), 설포닐기(-SO_2-), 포스파이트기(-PO_3-) 등을 도입하고, 이를 이용하여 금속염을 안정하게 배위시킴으로써, 금속염의 안정성을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제에 있어서, 에틸렌글리콜 형태의 알킬 체인을 구성하는 산소 원자들은 비공유 전자쌍을 가지므로, 상기 산소 원자가 일부 알칼리 금속염(Li^+, Na^+, K^+ 등)을 둘러 싸서, 크라운 에테르(crown ether)와 유사한 형태로 금속염을 안정하게 배위할 수 있다. 이 경우, 그래핀 박리용 분산 안정제의 양쪽 말단에 금속염이 위치하는 형태가 되므로, 그래핀 박리용 분산 안정제가 그래파이트의 층과 층 사이에 침투되는 경우, 그래파이트의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다. 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제는, 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 히드록시기를 가지는 방향족 화합물과 에틸렌글리콜 및 금속염을 반응시켜 제조할 수 있다.

[71]

[72] 본 발명에 따른 그래핀 박리용 분산 안정제를 이용하여 그래핀을 제조(박리)하기 위해서는, 먼저, 용매의 존재 하에서, 상기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제와 그래파이트를 혼합하여, 그래파이트의 층과 층 사이에 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입되도록 함으로써, 그래파이트의 층간 간격을 증가시킨다. 상기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제의 사용량은, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제 및 그래파이트의 전체 함량에 대하여, 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 90 중량%이다. 예를 들면, 상기 그래파이트에 대하여, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제의 사용량은 중량비로 2 내지 10 배일 수 있다. 여기서, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제의 사용량의 너무 작으면, 그래파이트의 박리가 불충분하게 수행될 우려가 있고, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제의 사용량의 너무 많으면, 생성된 그래핀의 전기전도도가 저하될 우려가 있고, 특별한 이익이 없이, 경제적으로 바람직하지 못하다. 상기 그래핀 박리용 분산 안정제 및 그래파이트가 혼합되는 용매로는 통상의 수계 또는 유기계 용매를 특별한 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들면, 물, 에탄올, 이소프로필알콜, 디메틸설폭사이드, 디클로로메탄, 이황화탄소, 아세톤, 클로로포름, 사염화탄소, 1,4-디옥산, 메틸아세테이트, 피리딘, m-크레졸, 페놀, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 황산, N-메틸-2-피롤리돈 및 피리딘으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 용매를 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 특별히

제한되지 않고, 필요에 따라 설정될 수 있으나, 예를 들면, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제 및 그래파이트 전체 100 중량부에 대하여, 500 내지 9900 중량부, 바람직하게는 2000 내지 9900 중량부이다. 여기서, 상기 용매의 사용량이 너무 적으면, 그래핀 박리용 분산 안정제 및 그래파이트가 충분히 용해되지 않을 우려가 있으며, 너무 많으면, 그래핀의 제조 효율이 저하될 우려가 있다. 상기 용매와 그래핀 박리용 분산 안정제 및 그래파이트의 혼합 온도도 필요에 따라 적절히 설정될 수 있으며, 예를 들면, 0 내지 200 ℃, 바람직하게는 25 내지 50 ℃이다.

[73]

[74] 다음으로, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래파이트를 분산시켜, 그래핀의 층과 층 사이에 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 제조한다. 상기 분산 단계는, 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래파이트 용액을 교반하거나 초음파 분쇄하는 등의 방법으로, 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래파이트를 박리 및 분쇄시켜 수행될 수 있다. 상기 그래핀-알칼리 금속염 복합체에 있어서, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제의 함량은, 상기 그래핀-알칼리 금속염 복합체의 전체 함량에 대하여, 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 80 내지 90 중량%이다. 본 명세서에 있어서, 이와 같이 제조된 그래핀의 층과 층 사이에 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 복합체를 "그래핀-알칼리 금속염 복합체" 또는 "그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체"라 하고, 상기 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 포함하는 용액을 "그래핀-알칼리 금속염 복합체 잉크(ink)"라 한다. 이와 같이 잉크 상태의 복합체를 제조한 다음, 용매로 상기 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 세척하여, 그래핀-알칼리 금속염 복합체로부터 그래핀 박리용 분산 안정제를 제거하면, 순순한 그래핀을 얻을 수 있다. 상기 세척 단계에 사용되는 용매로는 상기 그래핀 박리용 분산 안정제 및 그래파이트의 혼합에 사용되는 용매의 하나 이상을 필요에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 물을 사용할 수 있다.

[75]

[76] 본 발명에 따른 그래핀의 제조 방법에 의하면, 안전하고 저렴한 알칼리 금속염 및 친수성 알킬 체인을 가지는 유·무기 복합 화합물로서, 상기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제를 이용하여, 간단한 공정으로 그래핀을 박리함으로써, 단순히 알칼리 금속을 사용하여 그래파이트를 박리시키는 방법과 비교하여, 용이하고, 안정하며, 저렴하게 그래핀을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 그래핀의 제조 방법에 의하면, 환경적으로 바람직하지 못한 화학적 환원과정을 거치지 않고, 그래핀을 대량 생산할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 그래핀은, 대전방지막 등의 ESD (Electrostatic Discharge) 소자, 전자파 차폐 필름 등의 EMI(electromagnetic interference) 소자, 전극, 방열소재 등의 다양한 전기 및 전자 재료로 사용될 수 있다.

[77]

발명의 실시를 위한 형태

[78] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[79]

[80] [실시예 1] 그래핀 박리용 분산 안정제의 합성

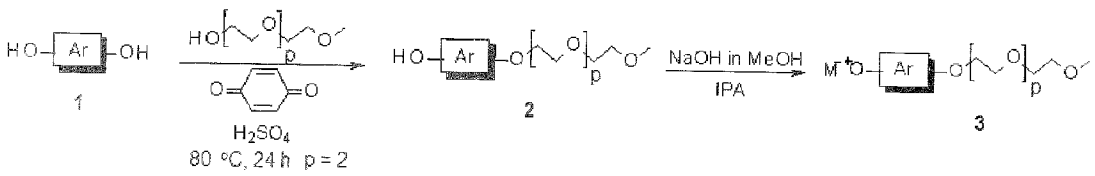
[81] 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 질소 분위기에서, 하이드로퀴논(Hydroquinone, 화합물 1) 10.00 g (90.82 mmol), p-벤조퀴논(benzoquinone) 980 mg (9.99 mmol), H_2SO_4 1.10 mL 및 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르 (triethylene glycol monomethyl ether, p= 2) 14.5 mL (90.82 mmol)을 혼합하고, 80 ℃에서 24 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 디클로로메탠을 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 남은 유기층을 230 ℃, 1 mmHg의 조건에서 분별증류하여, 화합물 (2) 13.96 g을 얻었다(수율: 60%, ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, Varian 400 MHz): δ 6.94 (1H, s), 6.74 (4H, s), 4.00-4.03 (2H, m), 3.79- 3.81 (2H, m), 3.64-3.71 (6H, m), 3.54-3.56 (2H, m), 3.36 (3H, s)).

[82]

[83] 질소 분위기에서, 합성된 화합물 (2) 3.00 g을 이소프로필알콜(IPA) 42.0 mL에 용해시킨 후, 메탄올(MeOH) 20.0 mL에 NaOH 560 mg이 용해된 알칼리 금속 용액을 혼합하고, 80 ℃에서 24 시간 동안 교반하면서 반응시키고, IPA를 감압하여 제거하여, 펜옥사이드(Phenoxide type) 타입의 화합물 (3, M = Na) 3.0 g합성하였다(수율: 92 %, ^{1}H-NMR (D_2O, Varian 400 MHz): δ 6.65-6.67 (2H, d), 6.39-6.41 (2H, d), 3.94-3.95 (2H, m), 3.65- 3.67 (2H, m), 3.58-3.43 (8H, m), 3.20 (3H, s))

[84] [반응식 1]

[85]



[86]

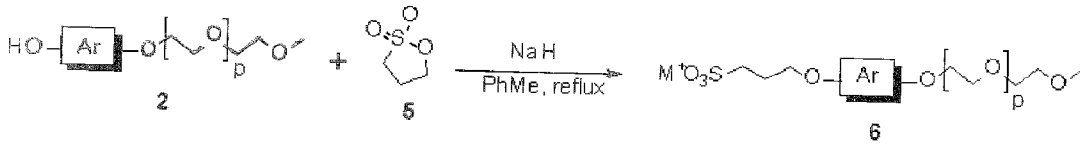
[87] [실시예 2] 그래핀 박리용 분산 안정제의 합성

[88] 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 질소 분위기에서, 실시예 1에서 합성된 화합물 (2) 1.00 g (3.9 mmol)을, 톨루엔(Toluene, PhMe) 10.0 mL에 용해시킨 후, NaH (60 % dispersion in mineral oil) 0.35 g (1.5 eq)을 넣고, 0 ℃에서 30분 동안 교반하면서 반응시킨 후, 1,3-프로판설톤(propanesultone, 화합물 (5)) 0.57 g (4.68 mmol)을 넣고, 110 ℃에서 4시간 동안 교반하면서 반응시켜,

알킬설포네이트(Alkylsurfonate) 타입의 화합물 (6, M = Na)을 합성하였다.

[89] [반응식 2]

[90]



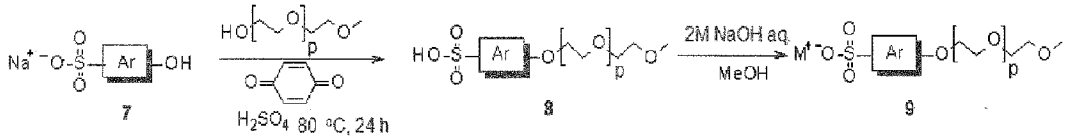
[91]

[92] [실시예 3] 그래핀 박리용 분산 안정제의 합성

[93] 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이, 질소 분위기에서, 소디움 4-하이드록시벤젠설포네이트 디하이드레이트(Sodium 4-hydroxybenzenesulfonate dehydrate, 화합물 7) 1.0 g (4.31 mmol), p-벤조퀴논 51.0 mg (0.474 mmol), H_2SO_4 0.1 mL 및 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르(p= 2) 0.690 mL (4.31 mmol)을 혼합하고, 80 ℃에서 24 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 종결 후, 반응액을 냉각하고, 용매를 농축하고, 에탄올을 첨가한 다음, 반응액을 여과하였다. 여과물(Filtrate)을 메탄올에 용해시킨 후, 클로로포름(Chloroform)을 첨가하여, 결정을 생성시키고, 여과하여, 화합물 (8)를 합성하였다. 합성된 화합물 (8)에 2M NaOH 수용액(aq)을 천천히 첨가하면서, pH를 8로 맞춘 후, 에탄올로 침전시켜, 설포네이트(surfonate) 타입의 화합물 (9, M = Na)을 합성하였다.

[94] [반응식 3]

[95]



[96]

[97] [실시예 4] 그래핀 박리용 분산 안정제의 합성

[98] 하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이, 4-브로모페놀(4-bromophenol, 화합물 10) 4.00 g (23.1 mmol), 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]-1-(4-메틸벤젠설포네이트)에탄 (2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-(4-methylbenzenesulfonate)ethane, 화합물 11) 8.09 g (25.41 mmol) 및 K_2CO_3 7.70 g (55.4 mmol)을 반응기에 넣고 질소로 치환시킨 뒤, 무수 디메틸포름아미드(DMF) 60 ml를 넣어, 반응액을 용해시켰다. 반응액을 80 ℃에서 24시간 동안 교반하면서 반응시킨 후, 에틸아세테이트를 넣어 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 $MgSO_4$로 건조시키고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 헥산 : 에틸아세테이트 = 1:1 (부피비) 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여 화합물 (12) 6.83 g을 얻었다(수율: 95%, ^{1}H-NMR (DMSO, Varian 400 MHz): δ 7.36 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.80 (2H, d, J = 9.2 Hz), 4.1-4.07 (2H, m), 3.85- 3.83 (2H, m), 3.73-3.68 (6H, m), 3.55-3.53 (2H, m),

3.37 (3H, s)).

[99]

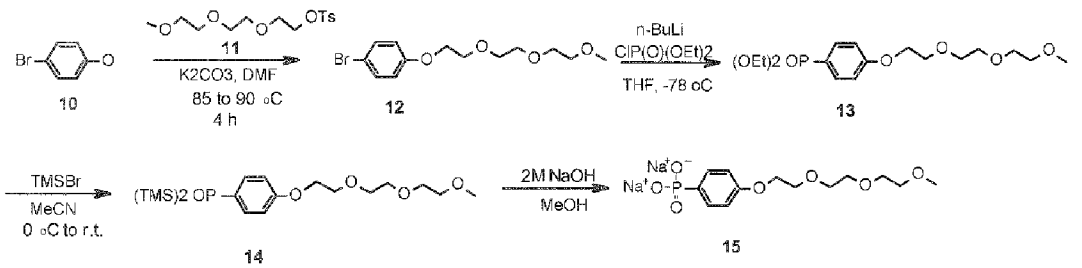
[100] 얻어진 화합물 (12) 3.35 g (10.5 mmol)을 반응기에 넣고, 질소 치환한 다음, 무수 테트라히드로퓨란(THF) 30 ml를 첨가하여, 용해시켰다. 반응액을 -78 ℃로 냉각하고, n-부틸리튬(n-BuLi) 7.87 ml를 천천히 첨가한 후, 1.5시간 동안 교반하고, 디에틸클로로포스페이트(Diethyl chlorophosphate) 2.27 ml (15.75 mmol)를 첨가한 다음, 동일한 온도에서 3시간 동안 더 교반하면서 반응시켰다. 암모늄클로라이드를 첨가하여, 반응을 종료한 뒤, 에틸아세테이트를 첨가하여, 반응물을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 에틸아세테이트 : 메탄올 = 10:1 (부피비)의 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여 화합물 (13) 1.86 g을 얻었다(수율: 45%, ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, Varian 400 MHz): δ 7.65 (2H, dd), 7.09 (2H, dd), 4.17-4.15 (2H, m), 3.99- 3.93 (4H, m), 3.76-3.74 (2H, m), 3.59-3.57 (2H, m), 3.53-3.50 (4H, m) 3.49-3.40 (2H, m) 3.32 (2H, s), 3.22 (3H, s), 1.21 (6H, m)).

[101]

[102] 상기 화합물 (13) 1.74 g (4.62 mmol)을 아세토나이트릴(acetonitrile, MeCN) 16 ml에 용해시킨 후, 0 ℃로 냉각하고, 브로모트리메틸실란(Bromotrimethylsilane) 0.53 ml (3.99 mmol)을 첨가한 다음, 상온에서 17 시간 동안 반응시켜, 화합물 (14)을 합성하였다. 합성된 화합물 (14)에 2M NaOH 수용액(aq)을 천천히 첨가하면서, pH를 8로 맞춘 후, 에탄올로 침전시켜, 포스페이트(phosphate) 타입의 화합물 (15) 1.37 g을 얻었다(수율: 80%, ^{1}H-NMR (D_2O, Varian 400 MHz): δ 7.68 (2H, dd), 7.03 (2H, dd), 4.16-4.14 (2H, m), 3.81- 3.79 (2H, m), 3.66-3.65 (2H, m), 3.60-3.55 (4H, m), 3.49-3.47 (2H, m)).

[103] [반응식 4]

[104]



[105]

[106] [실시예 5] 그래핀 박리용 분산 안정제의 합성

[107] 하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이, 9,9'-스피로바이플루오렌(9,9'-spirobifluorene, 화합물 16) 6.52 g (20.6 mmol)과 무수 $FeCl_3$ 10 mg을 클로로포름($CHCl_3$) 60 ml에 용해시킨 후, 10 mL의 클로로포름에 브로민(bromine) 2.24 mL (43.6 mmol)을 희석시킨 용액을, 0 ℃에서 1시간에 걸쳐 천천히 떨어뜨려 첨가하였다. 24시간 후, 반응물을 포화 소디움

싸이오설페이트($Na_2S_2O_3$) 용액과 물로 세척하여, 잔류 브로민을 제거하였다. 유기층을 소디움 설페이트로(Na_2SO_4)로 건조하고, 유기용매를 제거하고, $CHCl_3$ /에탄올(EtOH)로 재결정하여 화합물 (17) 8.8 g을 얻었다(수율: 88%, ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, Varian 300 MHz): δ 7.83-7.80 (2H, d), 7.72-7.69 (2H, d), 7.52-7.49 (2H, dd), 7.41-7.37 (2H, t), 7.18-7.13 (2H, t), 6.84-6.83 (2H, d), 6.73-6.70 (2H, d)).

[108]

[109] 화합물 (17) 2 g (4.21 mmol)을 50 mL 테트라하이드로퓨란(THF)에 용해시키고, -78 ℃로 냉각하고, n-부틸리튬(n-BuLi) 2.87 ml을 천천히 넣어준 후, 20분 후에 트리메틸보레이트($B(OMe)_3$) 0.65 g(6.31 mmol) 을 넣고, 약 20분 교반 후, 상온으로 온도를 상승시켰다. 다음으로, 과산화수소(H_2O_2) 10 mL와 소디움 옥사이드(NaOH) 0.5 g을 넣고, 12 시간 동안 교반하고, 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)와 물로 추출한 다음, $MgSO_4$로 유기층을 건조하고, 컬럼으로 분리하여 화합물 (18)을 얻었다. 메탄올 16 mL에 포타슘 하이드록사이드(KOH) 1.23 g(21.9 mmol)을 용해시킨 후, 화합물 (18) 3 g(7.30 mmol)을 0 ℃에서 첨가하였다. 반응액을 같은 온도에서 1시간 교반한 후, N,N-디메틸싸이오카바모일 클로라이드 (N,N-dimethylthiocarbamoyl chloride) 2.71 g (21.9 mmol)을 첨가하였다. 반응액의 온도를 60 ℃까지 올리고, 2시간 동안 교반한 후, 상온으로 냉각하여, 흰색의 고체 물질을 얻었다. 얻어진 물질을 MeOH/H_2O (1:1 v/v) 혼합 용액으로 세척하고, 메틸렌클로라이드 및 헥산의 혼합 용액(CH_2Cl_2 : hexane = 2:1)으로 컬럼 정제하여 화합물 (19)를 얻었다.

[110]

[111] 화합물 (19) 2 g(4.01 mmol)을 디페닐에테르(diphenylether) 3 mL에 용해시킨 후, 280 ℃에서 3.5 시간 동안 교반하였다. 반응액을 상온으로 냉각하고, 메탄올 40 mL 을 첨가하여, 노란 고체 물질 침전을 얻고, 감압 여과하였다. 여과된 고체 물질을 차가운 MeOH/H_2O(1:1 v/v) 혼합 용액으로 세척하고, 에틸아세테이트(Ethylacetate) 10 mL 로 15분 동안 초음파 처리하여, 재결정시켜, 화합물 (20)을 얻었다. 질소 분위기에서, 얻어진 화합물 (20) 0.2 g(0.40 mmol) 및 포타슘하이드록사이드(KOH) 0.17 g (3.00 mmol)을 에탄올(EtOH) 5 mL에 용해시킨 후, 70 ℃에서 22 시간 동안 교반하였다. 반응액을 상온으로 냉각하고, H_2O 20 mL 및 3M HCl(aq) 15 mL를 첨가하여, 침전된 화합물 (21)을 얻었다.

[112]

[113] 화합물 (21) 2 g(2.34 mmol)을 디메틸포름아마이드(DMF) 20 mL 에 용해시킨 후, 2-(2-(2-메톡시에톡시에톡시)에틸-4-메틸설포네이트(2-(2-(2-methoxyethoxy ethoxy) ethyl-4-methylsulfonate) 2.24 g (7.02 mmol) 및 포타슘하이드록사이드(KOH) 0.39 g (7.02 mmol)을 첨가하였다. 반응액의 온도를 100 ℃로 온도를 올리고 4 시간 동안 교반한 후, 상온으로 온도를 내리고, 감압여과 후, DMF를 감압 증류하여 제거한 다음, 디클로로메탄(CH_2Cl_2)과 물로 반응물을 추출하고, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 페트롤륨

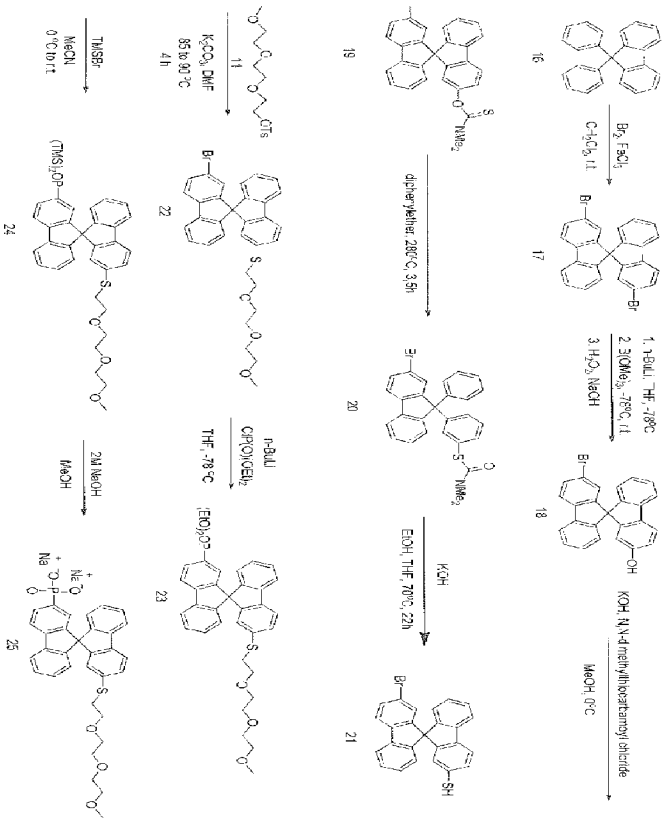
에테르/디에틸에테르(petroleum ether/diethylether) 1:1 혼합 용액을 이용하여, 컬럼 정제하여 화합물 (22)를 얻었다. 화합물 (22) 3.35 g (5.84 mmol)을 반응기에 넣고, 질소 치환한 다음, 무수 테트라히드로퓨란(THF) 30 ml를 첨가하여, 용해시켰다. 반응액을 -78 ℃로 냉각하고, n-부틸리튬(n-BuLi) 4.37 ml를 천천히 첨가한 후, 1.5시간 동안 교반하고, 디에틸클로로포스페이트(Diethyl chlorophosphate) 1.26 ml (8.76 mmol)를 첨가한 다음, 동일한 온도에서 3시간 동안 더 교반하면서 반응시켰다. 암모늄클로라이드를 첨가하여, 반응을 종료한 뒤, 에틸아세테이트를 첨가하여, 반응물을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 에틸아세테이트 : 메탄올 = 10:1 (부피비)의 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여 화합물 (23)을 얻었다.

[114]

[115] 화합물 (23) 2.91 g(4.62 mmol)을 아세토나이트릴(acetonitrile, MeCN) 16 ml에 용해시킨 후, 0 ℃로 냉각하고, 브로모트리메틸실란(Bromotrimethylsilane) 0.53 ml (3.99 mmol)을 첨가한 다음, 상온에서 17 시간 동안 반응시켜, 화합물 (24)을 합성하였다. 합성된 화합물 (24)에 2M NaOH 수용액(aq)을 천천히 첨가하면서, pH를 8로 맞춘 후, 에탄올로 침전시켜, 포스페이트(phosphate) 타입의 화합물 (25)를 얻었다.

[116] [반응식 5]

[117]



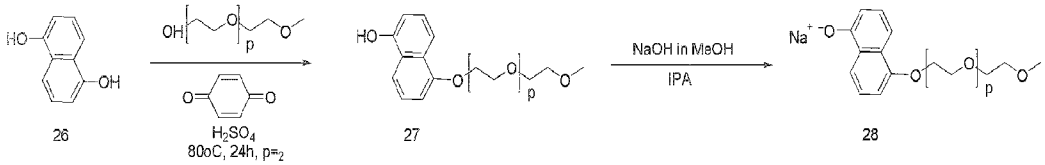
[118]

[119] [실시예 6] 그래핀 박리용 분산 안정제의 합성

[120] 하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이, 질소 분위기에서, 1,5-디히드록시나프탈렌(1,5-Dihydroxynaphthalene, 화합물 (26)) 14.55 g(90.82 mmol), p-벤조퀴논(benzoquinone) 980 mg(9.99 mmol), H_2SO_4 1.10 mL 및 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르(triethyleneglycol monomethyl ether, p= 2) 14.5 mL (90.82 mmol)을 혼합하고, 80 ℃에서 24 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 디클로로메탄을 첨가하여, 반응액을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 남은 유기층을 230 ℃, 1 mmHg의 조건에서 분별증류하여, 화합물 (27)을 얻었다. 질소 분위기에서, 합성된 화합물 (27) 3.00 g(9.79 mmol)을 이소프로필알콜(IPA) 42.0 mL에 용해시킨 후, 메탄올(MeOH) 20.0 mL에 NaOH 0.47 g이 용해된 알칼리 금속 용액을 혼합하고, 80 ℃에서 24 시간 동안 교반하면서 반응시키고, IPA를 감압 제거하여, 펜옥사이드(Phenoxide type) 타입의 화합물 (28)을 얻었다.

[121] [반응식 6]

[122]



[123]

[124] [실시예 7] 그래핀 박리용 분산 안정제의 합성

[125] 하기 반응식 7에 나타낸 바와 같이, 2-요오드티오펜(화합물 (29), 2-iodo thiophene) 3 g (14.28 mmol)과 티오펜-2-보론산(화합물 (30), thiophene- 2-boronic acid) 1.66 g(13.00 mmol), 포타슘카보네이트(K_2CO_3) 4.93 g (35.7 mmol)을 H_2O 1.65 mL 에 용해시킨 후, Pd-PSPEG-adppp complex(P-P chelate palladium complex of N-anchored 2-aza-1,3-bis(diphenylphosphino)propane ligand) 33 mg을 넣고, 50 ℃에서 12 시간 동안 교반한 다음, 잔류 반응물을 감압 여과하고, 헥산으로 컬럼 정제하여, 화합물 (31)을 얻었다. 화합물 (31) 3g (18.04 mmol)을 클로로포름($CHCl_3$) 200 mL에 용해시킨 후, N-브로모석신이미드(N-bromosuccineimide, NBS) 3.53 g(19.84 mmol)을 천천히 첨가하였다. 반응액을 24 시간 동안 교반하고, 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)와 물로 추출한 후, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 컬럼으로 분리하여 화합물 (32)를 얻었다. 화합물 (32) 3 g(9.26 mmol), 4-트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 페닐보로닉 엑씨드(4-triethyleneglycol monomethyleter phenylboronic acid, 화합물 (33)) 3.65 g (9.26 mmol), 포타슘카보네이트(K_2CO_3) 3.20 g(23.15 mmol) 및 $Pd(PPh_3)_4$ 1.07 g(0.93 mmol)을 넣고, THF 50 mL에 용해시킨 후, 80 ℃에서 12시간 동안 교반하고, 반응액을 상온으로 냉각하고, 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)와 물로

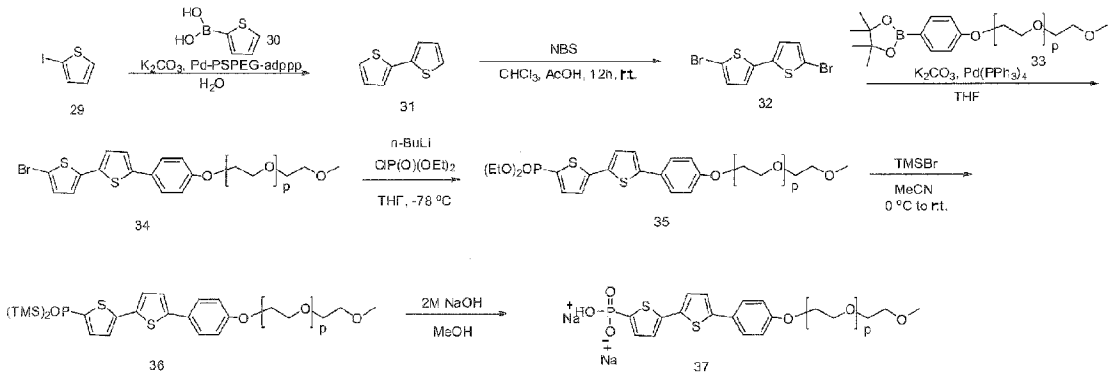
추출한 후, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 컬럼으로 분리하여 화합물 (34)를 얻었다.

[126]

[127] 화합물 (34) 5.07 g(10.5 mmol)을 반응기에 넣고, 질소 치환한 다음, 무수 테트라히드로퓨란(THF) 100 ml를 첨가하여 용해시켰다. 반응액을 -78 ℃로 냉각하고, n-부틸리튬(n-BuLi) 7.87 ml를 천천히 첨가한 후, 1.5시간 동안 교반하고, 디에틸클로로포스페이트(Diethyl chlorophosphate) 2.27 ml (15.75 mmol)를 첨가한 다음, 동일 온도에서 3시간 동안 더 교반하면서 반응시켰다. 암모늄클로라이드를 첨가하여, 반응을 종료한 뒤, 에틸아세테이트를 첨가하여, 반응물을 완전히 용해시키고, 물로 추출한 다음, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고, 남은 유기층을 농축하였다. 농축된 유기층을 에틸아세테이트 : 메탄올 = 10:1 (부피비)의 혼합 용액으로 전개하면서, 컬럼 정제하여 화합물 (35)를 얻었다. 얻어진 화합물 (35) 2.50 g(4.62 mmol)을 아세토나이트릴(acetonitrile, MeCN) 16 ml에 용해시킨 후, 0 ℃로 냉각하고, 브로모트리메틸실란(Bromotrimethylsilane) 0.53 ml(3.99 mmol)을 첨가한 다음, 상온에서 17 시간 동안 반응시켜, 화합물 (36)을 합성하였다. 합성된 화합물 (36)에 2M NaOH 수용액(aq)을 천천히 첨가하면서, pH를 8로 맞춘 후, 에탄올로 침전시켜, 포스페이트(phosphate) 타입의 화합물 (37)을 얻었다.

[128] [반응식 7]

[129]



[130]

[131] [실시예 8] <u>그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체의 제조</u>

[132] 물 90 mL에 그래파이트 1 g을 넣은 후, 실시예 1에서 합성된 그래핀 박리용 분산 안정제(화합물 (3)) 5 g을 상온에서 물 10 mL에 완전히 용해시킨 용액을 첨가하였다. 그래파이트 및 그래핀 박리용 분산 안정제의 혼합 용액을 초음파 분쇄기로 6 시간 이상 분쇄하여, 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체를 제조하였다. 제조된 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체의 시간에 따른 분산 특성 및 화합물 (3) 대신 NaOH를 첨가한 경우의 분산 특성을 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서, ○: 분산이 잘 됨, △: 약간 분산, X: 침전을 나타낸다.

[133] 표 1

[Table 1]

	화합물 3	NaOH
반응 직후	○	△
1 시간 이후	○	X
5 시간 이후	○	X
1 일 이후	○	X
10 일 이후	○	X
30 일 이후	○	X

[134]

[135] 또한, 상기 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제(화합물 (3)) 복합체 및 대조군으로 NaOH를 그래핀 박리용 분산 안정제로 사용하여 제조한 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제(NaOH) 복합체의 장기 안정성을 보여주는 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2에 도시된 바와 같이, 화합물 3 및 NaOH 염을 이용하여 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체를 제조하면, 초기에는 모두 양호한 분산성을 보이지만(도 3의 A), 시간의 경과에 따라, 화합물 3을 이용한 그래핀-그래핀 분산 안정제 복합체는 우수한 분산 특성을 유지하는 반면, 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제(NaOH) 복합체는 분산 상태를 유지하지 못하고, 침천되었다(도 3의 B 및 C).

[136]

[137] [실시예 9] 분산 안정제가 제거된 그래핀의 제조

[138] 실시예 8에서 얻은 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체 잉크를 감압하여 필터링한 후, 물로 수회 세척하여, 그래핀-그래핀 박리용 분산 안정제 복합체로부터 그래핀 박리용 분산 안정제를 제거함으로써, 그래핀을 제조하였다. 0 내지 200 ℃의 온도에서, 남은 파우더(분산 안정제가 제거된 그래핀)를 물, 에탄올, 아이소프로필알콜, 디메틸설폭사이드, 디클로로메탄, 이황화탄소, 아세톤, 클로로포름, 사염화탄소, 1,4-디옥산, 메틸아세테이트, 피리딘, m-크레졸, 페놀, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 황산, N-메틸-2-피롤리돈 및 피리딘으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 용매에 용해시켜, 그래핀 용액을 제조하였다.

[139]

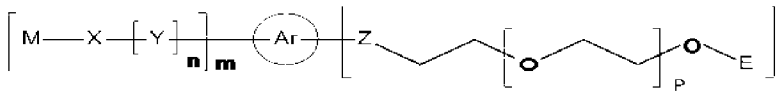
[140] 그래파이트, 그래핀 박리용 분산 안정제로서 NaOH를 사용하여 실시예 8 및 9와 동일한 방법으로 제조한 그래핀, 그래핀 박리용 분산 안정제로서 화합물 (3)의 화합물을 사용하여 실시예 8 및 9에 따라 제조한 그래핀의 전자주사현미경 사진(SEM: scanning electron microscope, Hitachi사 S-4800)을 각각 도 3의 A, B 및

C에 나타내었다. 도 3에 도시된 바와 같이, 분산 안정제로서 NaOH를 사용하면(도 3의 B), 그래파이트의 층간 간격을 약간 벌리지만, 분산 효과는 크지 않은 반면, 분산 안정제로서 화합물 3을 사용하면(도 3의 C), 그래파이트의 층과 층사이로 분산 안정제가 효과적으로 침투하여, 초음파 분쇄에 의해 그래파이트의 층간 사이를 효과적으로 벌리면서 그래핀이 제조된다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 구조를 가지는 그래핀 박리용 분산 안정제.

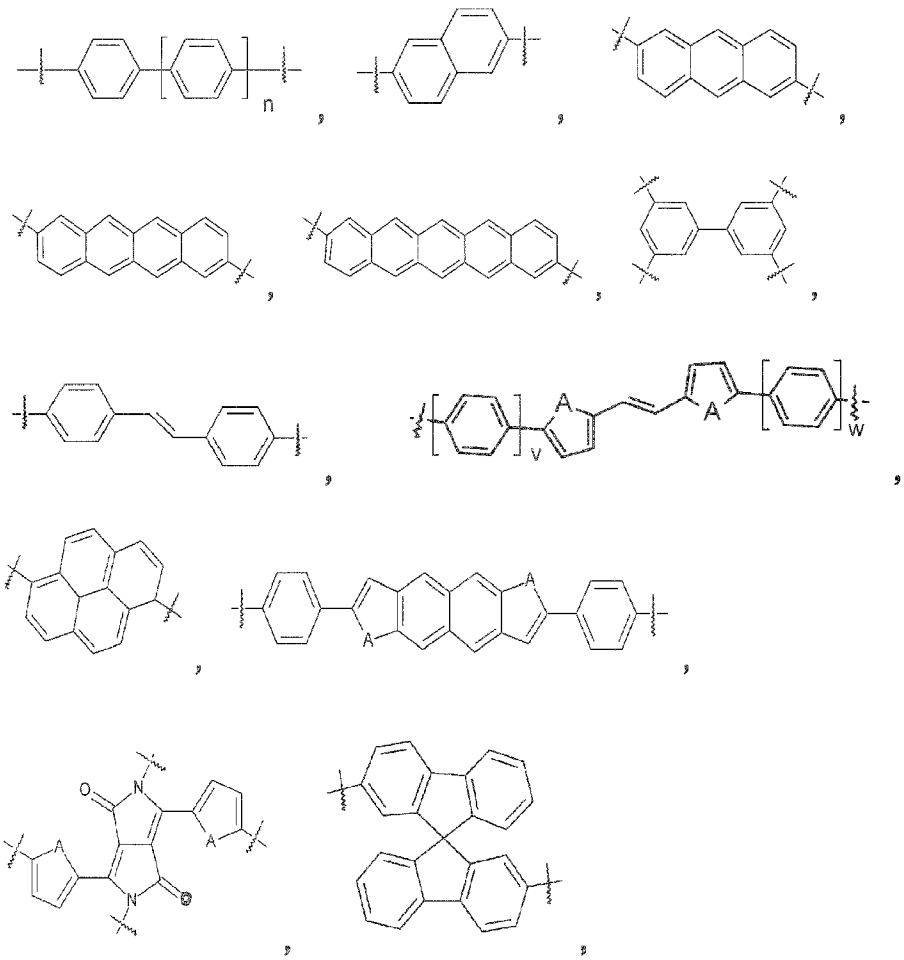
[화학식 1]

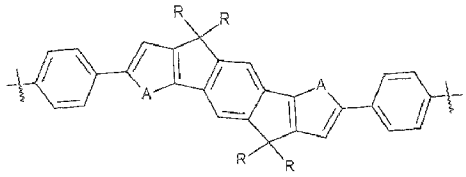
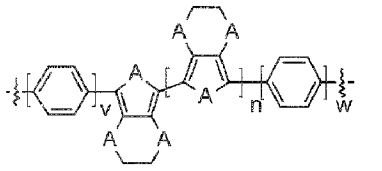
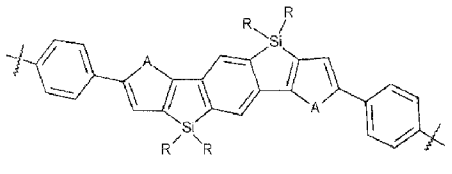
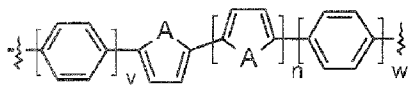


상기 화학식 1에서, Ar은 탄소수 4 내지 100의 방향족기이고, M은 알칼리 금속이고, X는 알칼리 금속 M과 이온 결합할 수 있는 옥사이드기(-O-), 카르복실레이트기(-COO-), 설포네이트기(-SO_3-), 설포닐기(-SO_2-) 또는 포스파이트기(-PO_3-)이고, Y는 -CH_2- 또는 -CF_2- 이고, n은 0 내지 10의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, Z는 존재하지 않거나, -CH_2-, -NH-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO- 또는 -CF_2 -이고, E는 -H, -CH_3, -SH, -OH, -NH_2 또는 -CH_2NH_2이고, p는 1 내지 100의 정수이며, 1은 1 또는 2이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 방향족기 Ar은 탄소수 6 내지 20의 방향족기로서,탄화수소 방향족기 또는 헤테로고리 방향족기를 하나 이상 포함하는 것인, 그래핀 박리용 분산 안정제.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 방향족기 Ar은

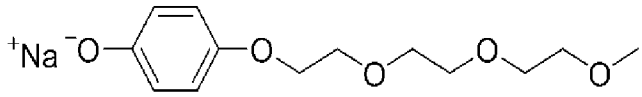


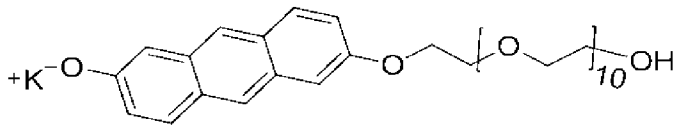
(여기서, 굴곡선은 결합부를 나타내며, A는 각각 독립적으로 O, S, Se 또는 NH 이고, n은 0 내지 10의 정수이고, v와 w는 0 내지 1 의 정수이고, R은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 2 내지 50의 알켄기 또는 알킨기, 탄소수 4 내지 50의 아릴기 또는 헤테로아릴기이다.)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 그래핀 박리용 분산 안정제.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제는 하기 화학식 1a 내지 1q로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 그래핀 박리용 분산 안정제.

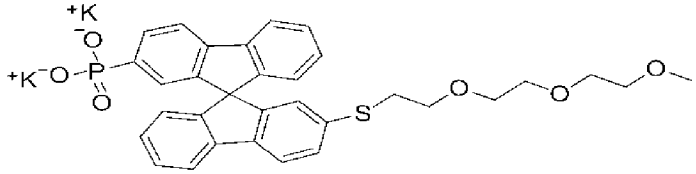
[화합물 1a]



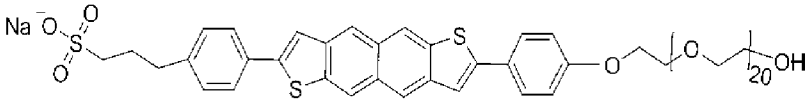
[화합물 1b]



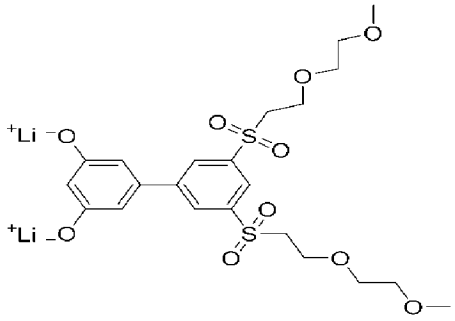
[화합물 1c]



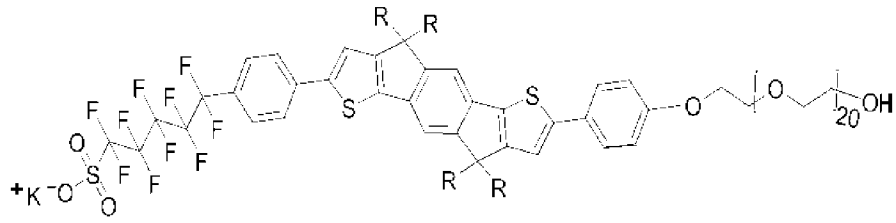
[화합물 1d]



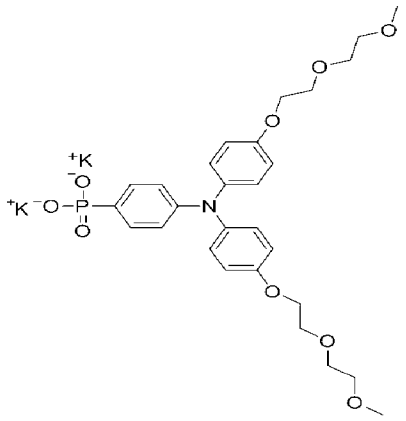
[화합물 1e]



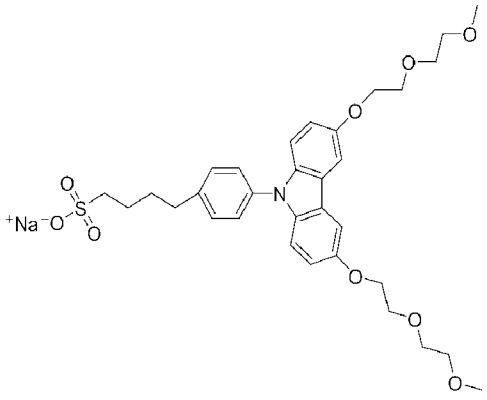
[화합물 1f]



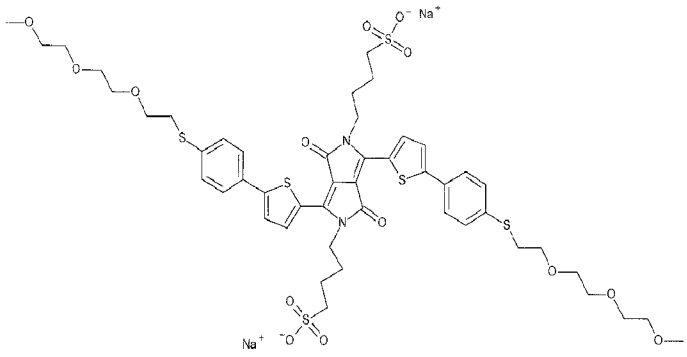
[화합물 1g]



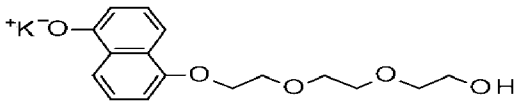
[화합물 1h]



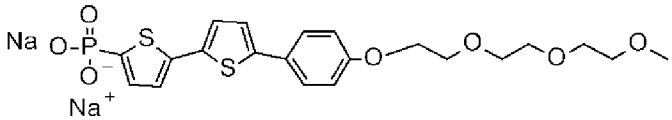
[화합물 1i]



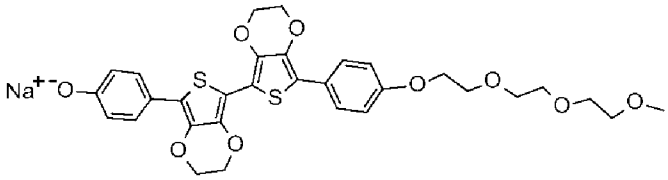
[화합물 1j]



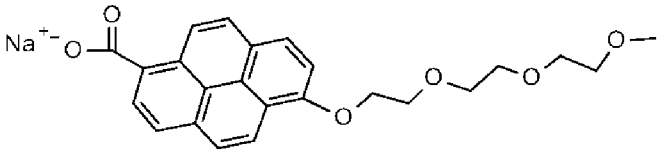
[화합물 1k]



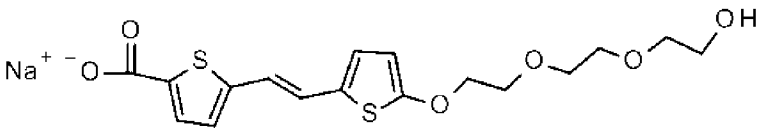
[화합물 1l]



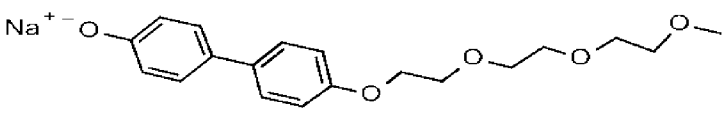
[화합물 1m]



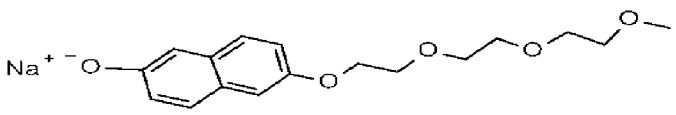
[화합물 1n]



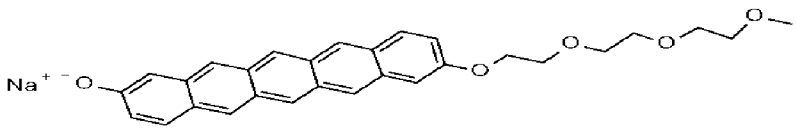
[화합물 1o]



[화합물 1p]

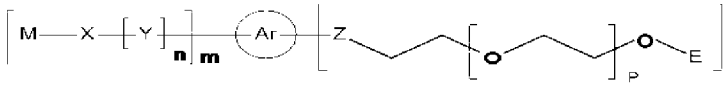


[화합물 1q]



[청구항 5] 그래핀의 층과 층 사이에 하기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입되어 있는 그래핀-알칼리 금속염 복합체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Ar은 탄소수 4 내지 100의 방향족기이고, M은 알칼리 금속이고, X는 알칼리 금속 M과 이온 결합할 수 있는 옥사이드기(-O-), 카르복실레이트기(-COO-), 설포네이트기(-SO_3-), 설포닐기(-SO_2-) 또는 포스파이트기(-PO_3-)이고, Y는 -CH_2- 또는 -CF_2- 이고, n은 0 내지 10의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, Z는 존재하지 않거나, -CH_2-, -NH-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO- 또는 -CF_2 -이고, E는 -H, -CH_3, -SH, -OH, -NH_2 또는 -CH_2NH_2이고, p는 1 내지 100의 정수이며, 1은 1 또는 2이다.

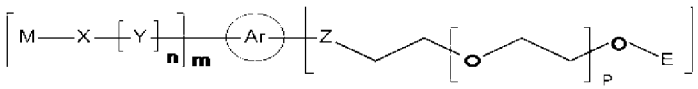
[청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제의 함량은, 상기 그래핀-알칼리 금속염 복합체의 전체 함량에 대하여 10 내지 90 중량%인 것인, 그래핀-알칼리 금속염 복합체.

[청구항 7] 용매의 존재 하에서, 하기 화학식 1로 표시되는 그래핀 박리용 분산 안정제와 그래파이트를 혼합하여, 그래파이트의 층과 층 사이에 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입되도록 함으로써, 그래파이트의 층간 간격을 증가시키는 단계;

상기 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래파이트를 분산시켜, 그래핀의 층과층 사이에 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 제조하는 단계; 및

용매로 상기 그래핀-알칼리 금속염 복합체를 세척하여, 그래핀-알칼리 금속염 복합체로부터 그래핀 박리용 분산 안정제를 제거하는 단계를 포함하는 그래핀의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Ar은 탄소수 4 내지 100의 방향족기이고, M은

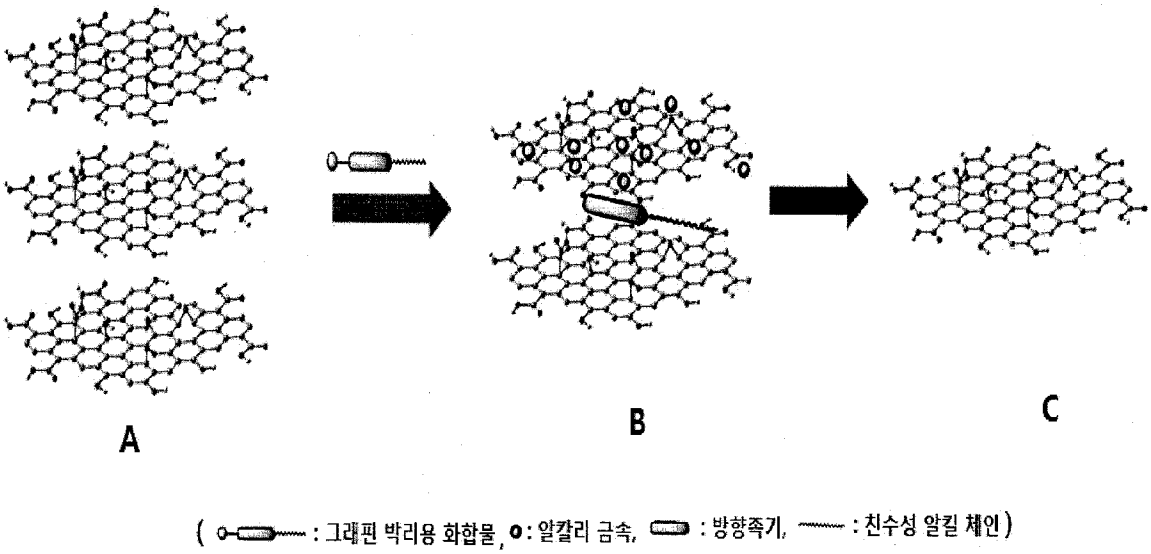
알칼리 금속이고, X는 알칼리 금속 M과 이온 결합할 수 있는 옥사이드기(-O-), 카르복실레이트기(-COO-), 설포네이트기(-SO_3-), 설포닐기(-SO_2-) 또는 포스파이트기(-PO_3-)이고, Y는 -CH_2- 또는 -CF_2- 이고, n은 0 내지 10의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이고, Z는 존재하지 않거나, -CH_2-, -NH-, -O-, -S-, -SO_2-, -CO- 또는 -CF_2 -이고, E는 -H, -CH_3, -SH, -OH, -NH_2 또는 -CH_2NH_2이고, p는 1 내지 100의 정수이며, l은 1 또는 2이다.

[청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제의 사용량은, 상기 그래핀 박리용 분산 안정제 및 그래파이트의 전체 함량에 대하여 10 내지 90 중량%인 것인, 그래핀의 제조방법.

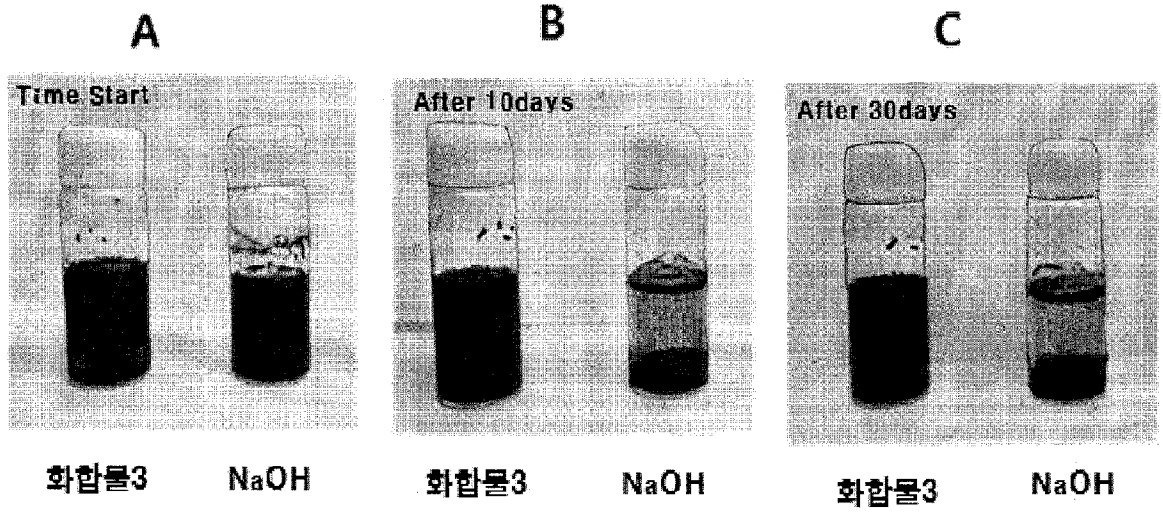
[청구항 9] 청구항 7에 있어서, 상기 용매는 물, 에탄올, 이소프로필알콜, 디메틸설폭사이드, 디클로로메탄, 이황화탄소, 아세톤, 클로로포름, 사염화탄소, 1,4-디옥산, 메틸아세테이트, 피리딘, m-크레졸, 페놀, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 황산, N-메틸-2-피롤리돈 및 피리딘으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 용매인 것인, 그래핀의 제조방법.

[청구항 10] 청구항 7에 있어서, 상기 분산 단계는, 그래핀 박리용 분산 안정제가 삽입된 그래파이트 용액을 교반하거나 초음파 분쇄하여 수행되는 것인, 그래핀의 제조방법.

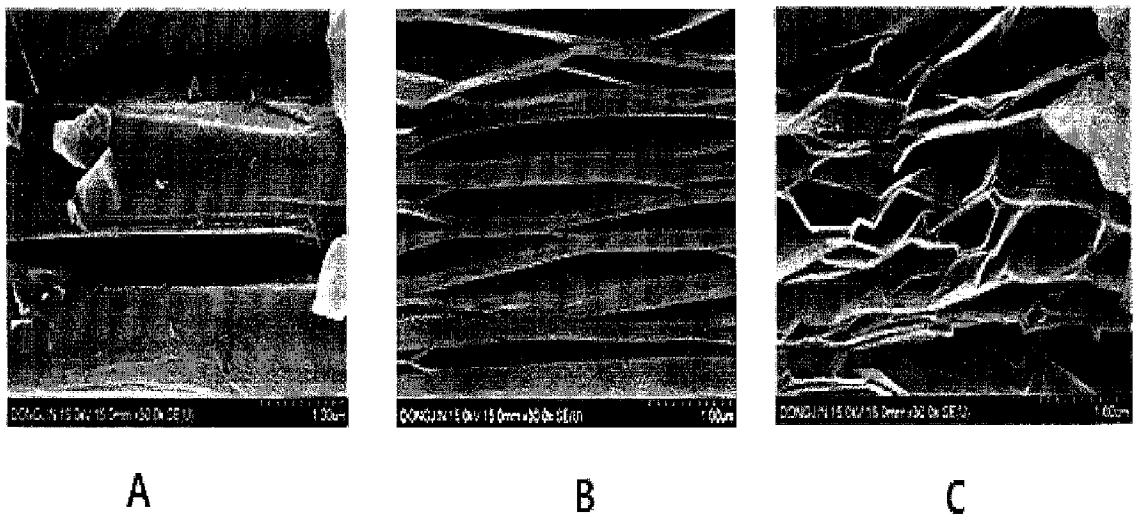
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/005057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 43/20(2006.01)i, B01F 17/12(2006.01)i, B01F 17/02(2006.01)i, C01B 31/02(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)

C07C 43/20; B01F 17/12; B01F 17/02; C01B 31/02

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 exfoliation, stabilizer, polyethylene glycol, alkali metal salt

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JI-HOON JANG et al., "Direct preparation of 1-PSA modified graphene nanosheets by supercritical fluidic exfoliation and its electrochemical properties" Journal of Materials Chemistry, vol. 21, pp. 3462-3466 (02 December 2010) See abstract; and scheme 1	1-10
A	MIN SOO KANG et al., "Direct exfoliation of graphite using a non-ionic polymer surfactant for fabrication of transparent and conductive graphene films" Journal of Materials Chemistry C, vol. 1, pp. 1870-1875 (08 January 2013) See abstract; and figure 1	1-10
A	XIAO HUANG et al., "Graphene-based composites", Chemical Society Reviews, vol. 41, pp. 666-686 (28 July 2011) See abstract; and figure 5	1-10
PA	ARTUR CIESIELSKI et al., "Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation", Chemical Society Reviews, vol. 43, pp. 381-398 (03 September 2013) See abstract; and figures 8, 11 and 14	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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 SEPTEMBER 2014 (25.09.2014)	**26 SEPTEMBER 2014 (26.09.2014)**

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/KR2014/005057

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
NONE			

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/005057

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 43/20(2006.01)i, B01F 17/12(2006.01)i, B01F 17/02(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07C 43/20; B01F 17/12; B01F 17/02; C01B 31/02

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 박리, 분산 안정제, 폴리에틸렌 글라이콜,알칼리 금속염

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JI-HOON JANG 외, 'Direct preparation of 1-PSA modified graphene nanosheets by supercritical fluidic exfoliation and its electrochemical properties' Journal of Materials Chemistry, Vol.21, pp.3462-3466 (2010.12.02.) 초록; 및 Scheme 1 참조	1-10
A	MIN SOO KANG 외, `Direct exfoliation of graphite using a non-ionic polymer surfactant for fabrication of transparent and conductive graphene films` Journal of Materials Chemistry C, Vol.1, pp.1870-1875 (2013.01.08.) 초록; 및 Fig.1 참조	1-10
A	XIAO HUANG 외, `Graphene-based composites`, Chemical Society Reviews, Vol.41, pp.666-686 (2011.07.28.) 초록; 및 Fig. 5 참조	1-10
PA	ARTUR CIESIELSKI 외, `Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation', Chemical Society Reviews, Vol.43, pp.381-398 (2013.09.03.) 초록; 및 Fig. 8, 11 및 14 참조	1-10

☐ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 09월 25일 (25.09.2014)	2014년 09월 26일 (26.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
이연주
전화번호 +82-42-481-3477

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/005057

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일

없음