



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0068955
(43) 공개일자 2020년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/198 (2017.01)

(52) CPC특허분류
C01B 32/198 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2018-0155934

(22) 출원일자 2018년12월06일

심사청구일자 2018년12월06일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박혜성

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김용수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

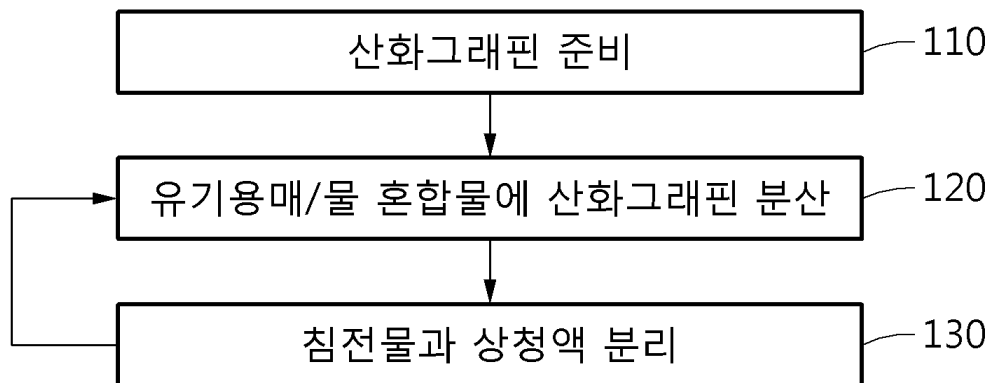
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 산화그래핀의 분급 방법 및 그에 의해 분급된 산화그래핀

(57) 요약

본 발명은, 산화그래핀의 분급 방법 및 그에 의해 분급된 산화그래핀에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면에 따른 산화그래핀의 분급 방법은, 크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀을 준비하는 단계; 상기 산화그래핀을 유기 용매/물 혼합물에 분산시키는 단계; 및 상기 유기용매/물 혼합물에 분산된 침전물과 상청액을 분리하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345271496
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구
 연구과제명 Skin electronics를 위한 고농도 3D 프린팅 저차원 복합체 기반 잉크개발
 기 여 율 1/3
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345255151
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 이공학개인기초연구지원
 연구과제명 Skin electronics를 위한 고농도 3D 프린팅 저차원 복합체 기반 잉크개발
 기 여 율 1/3
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345241112
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 이공학개인기초연구지원
 연구과제명 Skin electronics를 위한 고농도 3D 프린팅 저차원 복합체 기반 잉크개발
 기 여 율 1/3
 주관기관 울산과학기술원
 연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀을 준비하는 단계;
상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물에 분산시키는 단계; 및
상기 유기용매/물 혼합물에 분산된 침전물과 상청액을 분리하는 단계;
를 포함하는,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는,
상기 산화그래핀을 농도가 서로 다른 2종 이상의 유기용매/물 혼합물에 순차적으로 분산시켜, 크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀 침전물을 순차적으로 수득하는 것인,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물에 분산시키는 단계 및 상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는,
적어도 2 회 이상 반복하여 수행하는 것인,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는,
상기 산화그래핀을 제1 농도의 유기용매/물 혼합물에 분산시켜, 제1 크기의 침전물을 형성하는 단계;
상기 제1 농도의 유기용매/물 혼합물의 상청액을 회수하고, 상기 제1 크기의 침전물을 분리하는 단계;
회수한 상기 제1 농도의 상청액에 유기용매를 투입하여 상기 제1 농도보다 농도가 높은 제2 농도의 유기용매/물 혼합물을 제조하는 단계; 및
상기 제1 크기보다 작은 제2 크기의 침전물을 형성하는 단계;
를 포함하는 것인,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 유기용매/물 혼합물의 농도는,
상기 유기용매 : 물의 비율이 4 : 6 내지 9 : 1인 것인,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 유기용매 : 물의 비율이 5 : 5일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 침전물에 포함된 산화그래핀의 크기는 $25 \mu\text{m}^2$ 이상이고,
상기 유기용매 : 물의 비율이 7 : 3일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 침전물에 포함된 산화그래핀의 크기는 $1 \mu\text{m}^2$ 이상 $16 \mu\text{m}^2$ 미만이고,
상기 유기용매 : 물의 비율이 7 : 3일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 상청액에 포함된 산화그래핀의 크기는 $1 \mu\text{m}^2$ 미만인 것인,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 15 % 미만일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 - 15 mV 이하이고,
상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 15 % 내지 30 %일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 - 5 mV 내지 - 15 mV이고,
상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 30 % 내지 90 %일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 0 mV 내지 - 5 mV인 것인,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 유기용매는, 이소프로필알콜(isopropyl alcohol; IPA), 테트라하이드로푸란(terahydrofuran; THF), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세린(glycerin), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 에탄올(ethanol)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
산화그래핀의 분급 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 산화그래핀의 분급 방법에 의해 분급된 산화그래핀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화그래핀의 분급 방법 및 그에 의해 분급된 산화그래핀에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀은 6개의 탄소 원자가 모인 탄소 육각형이 단층으로 배열되어 있는 형태로, 이처럼 특수한 2차원 모양에 기인하여, 전기적, 열적, 기계적 특성뿐만 아니라, 광적 특성이 우수하여, 현재 사용화된 재료들, 예를 들어, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 풀러렌(fullerene), 흑연(graphite)을 대체할 새로운 차세대 소재로 주목 받고 있다.

[0003] 이러한 그래핀의 제조 방법으로는, 물리적 박리(Mechanical exfoliation), 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition), 층간 화합물(Graphite intercalation compound)을 이용한 박리 등이 널리 알려져 있다.

[0004] 이 중에서, 물리적 박리는 표면 품질은 높으나 대량 생산에 문제점이 있어, 산업적 응용에는 무리가 있다. 화학 기상 증착법을 이용한 그래핀 성장 기술은 4인치 이상의 웨이퍼에서 금속촉매 존재 하에 성장 가능하나 그래핀의 낮은 산출량과 높은 제조비용은 산업적 응용측면에서 한계점이 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 용액 상에서 그래핀 또는 그래핀 분산액을 제조하는 방법으로 흑연을 먼저 산화시킨 후 다시 환원시키는 산화환원법, 용액 상에서 계면활성제 등의 화합물을 이용하여 가열 교반하여 그래핀을 제조하는 기술, 용액 상에서 흑연에 전압을 가하여 그래핀을 제조하는 기술 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0005] 산화환원법은 흑연을 미리 산화시킨 후 이를 다시 환원시켜야 하는 복잡한 과정을 거치기는 하지만, 나노 물질의 층 개수가 1 개 내지 수 개의 층으로 이루어져 있다. 또한 일반 흑연을 원재료로 사용하기 때문에 가장 경제적인 방법이기도 하다.

[0006] 그러나, 산화그래핀은 합성 및 박리과정에서 불균일하게 부서지게 되어 합성된 플레이크의 경우 넓은 크기 분포를 가지게 된다. 산화그래핀의 크기는 물질의 특성과 밀접한 관련이 있으며, 넓은 크기 분포의 산화그래핀은 응용 시 물성 저하와 균일하지 않은 성능 문제를 야기한다.

[0007] 따라서, 산화그래핀의 크기를 균일하게 제어할 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 간단한 방법으로 대량의 산화그래핀을 크기별로 분급하는, 산화그래핀의 분급 방법 및 그에 의해 분급된 산화그래핀을 제공한다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀을 준비하는 단계; 상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물에 분산시키는 단계; 및 상기 유기용매/물 혼합물에 분산된 침전물과 상청액을 분리하는 단계;를 포함하는, 산화그래핀의 분급 방법을 제공한다.

[0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는, 상기 산화그래핀을 농도가 서로 다른 2종 이상의 유기용매/물 혼합물에 순차적으로 분산시켜, 크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀 침전물을 순차적으로 수득하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물에 분산시키는 단계 및 상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는, 적어도 2 회 이상 반복하여 수행하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는, 상기 산화그래핀을 제1 농도의 유기용매/물 혼합물에 분산시켜, 제1 크기의 침전물을 형성하는 단계; 상기 제1 농도의 유기용매/물 혼합물의 상청액을 회수하고, 상기 제1 크기의 침전물을 분리하는 단계; 회수한 상기 제1 농도의 상청액에 유기용매를 투입하여 제1 농도 보다 농도가 높은 제2 농도의 유기용매/물 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제1 크기보다 작은 제2 크기의 침전물을 형성하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매/물 혼합물의 농도는, 상기 유기용매 : 물의 비율이 4 : 6 내지 9 : 1인

것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매 : 물의 비율이 5 : 5일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 침전물에 포함된 산화그래핀의 크기는 $25 \mu\text{m}^2$ 이상이고, 상기 유기용매 : 물의 비율이 7 : 3일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 침전물에 포함된 산화그래핀의 크기는 $1 \mu\text{m}^2$ 이상 $16 \mu\text{m}^2$ 미만이고, 상기 유기용매 : 물의 비율이 7 : 3일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 상청액에 포함된 산화그래핀의 크기는 $1 \mu\text{m}^2$ 미만인 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 15 % 미만일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 - 15 mV 이하이고, 상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 15 % 내지 30 %일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 - 5 mV 내지 - 15 mV이고, 상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 30 % 내지 90 %일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 0 mV 내지 - 5 mV인 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매는, 이소프로필알콜(isopropyl alcohol; IPA), 테트라하이드로푸란(terahydrofuran; THF), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세린(glycerin), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 에탄올(ethanol)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 일 측면에 따른 산화그래핀의 분류 방법에 의해 분류된 산화그래핀을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화그래핀의 분류 방법은, 간단한 방법으로 산화그래핀을 크기 별로 분류할 수 있다. 또한, 대량의 산화그래핀도 크기 별로 분류할 수 있어 산화그래핀의 산업화 적용 가능성을 높일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 분류된 산화그래핀은, 산화그래핀을 값싸고 용이하게 분류될 수 있으며 원하는 용도에 따라 분리된 산화그래핀은 투명 전극 소재 및 투명 디스플레이 소재 등과 같이 고 전도도를 필요로 하는 응용 분야뿐만 아니라 그래핀 양자점을 필요로 하는 반도체 소재 및 태양 전지와 같은 차세대 미래 전자 소자에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화그래핀의 분류 방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기용매 종류, 유기용매/물 비율에 따른 산화그래핀의 분산성 변화를 나타낸 사진이다.

도 3은 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기용매 종류, 유기용매/물 비율에 따른 산화그래핀 상청액의 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1의 IPA/물 비율에 따른 산화그래핀 제타전위를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1의 다양한 IPA/물 비율에 분산된 산화그래핀의 SEM 이미지 및 크기 분포도이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1의 IPA/물 비율조절을 통한 분류 이후 산화그래핀 (a) SEM 이미지, (b) 크기 분포도, (c) XPS 성분분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 용매 비율 조절을 통한 대량 산화그래핀 분류 사진이다.

도 8은 본 발명의 대량 분류된 산화그래핀의 (a) SEM 이미지, (b) 크기 분포도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0025] 이하, 본 발명의 산화그래핀의 분급 방법 및 그에 의해 분급된 산화그래핀에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀을 준비하는 단계; 및 상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물에 분산시켜 침전물과 상청액을 분리하는 단계;를 포함하는, 산화그래핀의 분급 방법을 제공한다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화그래핀의 분급 방법을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화그래핀의 분급 방법은 산화그래핀 준비 단계(110); 유기용매/물 혼합물에 산화그래핀 분산 단계(120) 및 침전물과 상청액 분리 단계(130)를 포함한다.
- [0028] 일 실시형태에 있어서, 상기 산화그래핀 준비 단계(110)는 크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀을 준비하는 것일 수 있다. 산화그래핀은 공지의 방법들, 예를 들어, Hummers, Brodie 및 Staudenmaier 방법들로 제조될 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매/물 혼합물에 산화그래핀 분산 단계(120)는, 상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물에 분산시키는 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매는, 이소프로필알콜(isopropyl alcohol; IPA), 테트라하이드로푸란(terahydrofuran; THF), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세린(glycerin), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 에탄올(ethanol)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 일 실시형태에 있어서, 상기 산화그래핀은 그 표면에 산소를 함유한 친수성기(hydrophilic)를 구비하고 있으며, 상기 친수성기는 카르복실기, 카르보닐기, 에폭시기, 하이드록시기가 될 수 있다. 산화그래핀은 기본적으로 친수성 입자이기 때문에 물에 잘 분산되어 있다. 그러나, 산화그래핀의 카르복실기가 양성자화 될 경우 분산성 저하로 인해 입자들끼리의 뭉침 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 카르복실기 양성자화를 통한 뭉침을 현상을 유도하기 위해 유기용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0032] 일 실시형태에 있어서, 상기 침전물과 상청액 분리 단계(130)는, 상기 분산에 의해 분산된 침전물과 상청액을 분리하는 것일 수 있다.
- [0033] 일 실시형태에 있어서, 상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는, 상기 산화그래핀을 농도가 서로 다른 2종 이상의 유기용매/물 혼합물에 순차적으로 분산시켜, 크기가 서로 다른 2종 이상의 산화그래핀 침전물을 순차적으로 수득하는 것일 수 있다. 순차적으로 수득한 상기 산화그래핀을 농도가 서로 다른 유기용매/물 혼합물에 재분산시키는 것일 수 있다.
- [0034] 일 실시형태에 있어서, 상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물에 분산시키는 단계 및 상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는, 적어도 2 회 이상 반복하여 수행하는 것일 수 있다. 이때, 매회 유기용매/물 혼합물의 농도를 순차적으로 증가시키면, 상기 순차적으로 감소되는 크기의 침전물을 분리하여 수득할 수 있다.
- [0035] 일 실시형태에 있어서, 상기 침전물과 상청액을 분리하는 단계는, 상기 산화그래핀을 제1 농도의 유기용매/물 혼합물에 분산시켜, 제1 크기의 침전물을 형성하는 단계; 상기 제1 농도의 유기용매/물 혼합물의 상청액을 회수하고, 상기 제1 크기의 침전물을 분리하는 단계; 및 회수한 상기 제1 농도의 상청액에 유기용매를 투입하여 상기 제1 농도보다 농도가 높은 제2 농도 유기용매/물 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제1 크기보다 작은 제2 크기의 침전물을 형성하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매/물 혼합물의 농도는, 상기 유기용매 : 물의 비율이 4 : 6 내지 9 : 1인 것일 수 있다. 상기 범위에서 농도가 4 : 6 미만일 경우 부유하거나 침전하는 산화그래핀의 분포가 크게 바뀌지 않기 때문에 분리하는데 어려움이 있을 수 있으며 상기 9 : 1을 초과할 경우 상청액에 포함된 작은 크기의 산화그래핀이 침전을 하지 않기 때문에 비율 조절을 통한 크기 조절 분포에 어려움이 있을 수 있다.
- [0037] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매/물이 이소프로필알코올(IPA)/물인 경우, 상기 IPA : 물의 비율이 5 : 5일

때 침전물과 상청액이 생기기 시작하는 것일 수 있다. 또한, 상기 유기용매/물이 메탄올/물인 경우, 상기 메탄올 : 물의 비율이 7 : 3일 때 침전물과 상청액이 생기기 시작하는 것일 수 있다. 또한, 상기 유기용매/물이 테트라하이드로푸란(THF)/물인 경우, 상기 THF : 물의 비율이 7 : 3일 때 침전물과 상청액이 생기는 것일 수 있다. 또한, 상기 유기용매/물이 아세톤/물인 경우, 상기 아세톤 : 물의 비율이 7 : 3일 때 침전물과 상청액이 생기기 시작하는 것일 수 있다. 침전물과 상청액이 생기기 시작하는 것은 분산된 산화그래핀의 분산성이 변화하기 시작하는 것임을 나타낸다. 상기 IPA의 경우, 적은 비율로 첨가하여도 산화그래핀의 분산성 제어가 가능한 것일 수 있다.

[0038] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매 : 물의 비율이 5 : 5일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 침전물에 포함된 산화그래핀의 크기는 $25 \mu\text{m}^2$ 이상이고, 상기 유기용매 : 물의 비율이 7 : 3일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 침전물에 포함된 산화그래핀의 크기는 $1 \mu\text{m}^2$ 이상 $16 \mu\text{m}^2$ 미만이고, 상기 유기용매 : 물의 비율이 7 : 3일 때, 상기 유기용매/물 혼합물의 상청액에 포함된 산화그래핀의 크기는 $1 \mu\text{m}^2$ 미만인 것일 수 있다.

[0039] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매/물의 비율이 높아질수록 산화그래핀의 크기 분포가 좁은 크기 분포를 가지는 것일 수 있다.

[0040] 일 실시형태에 있어서, 상기 산화그래핀을 유기용매/물 혼합물로 분산시킨 후 분산이 잘되게 하기 위해 초음파 처리를 더 수행할 수도 있다. 초음파 처리는 30 분 내지 2 시간 정도로 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 분산 정도에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0041] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 15 % 미만일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 - 15 mV 이하이고, 상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 15 % 내지 30 %일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 - 5 mV 내지 - 15 mV이고, 상기 유기용매/물 혼합물 중 유기용매의 비율이 30 % 내지 90 %일 때 상기 산화그래핀의 제타전위는 0 mV 내지 - 5 mV인 것일 수 있다.

[0042] 일 실시형태에 있어서, Hummers 방법 등에 의해 제조된 산화그래핀은 기능기화된 친수성기를 가지고 있다. 유기용매 비율이 적고 물의 비율이 많을 때에는 친수성기가 양성자를 잃음으로써 산화그래핀의 가장자리 부분이 음전하를 띌 수 있다. 유기용매의 농도를 점차 높여 제타전위를 조절함을 통해 침전물과 상청액으로부터 산화그래핀을 분리할 수 있고 이를 통해 그래핀을 분급해 낼 수 있다.

[0043] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 본 발명의 일 측면에 따른 산화그래핀의 분급 방법에 의해 분급된 산화그래핀을 제공한다.

[0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 분급된 산화그래핀은 여과 및 유기용매 제거 과정을 거쳐 분말 형태로도 사용이 가능하고 분산액 상태 그대로 사용하는 것도 가능하다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 분급된 산화그래핀은, 산화그래핀을 값싸고 용이하게 분급될 수 있으며 원하는 용도에 따라 분리된 산화그래핀은 투명 전극 소재 및 투명 디스플레이 소재 등과 같이 고 전도도를 필요로 하는 응용 분야뿐만 아니라 그래핀 양자점을 필요로 하는 반도체 소재 및 태양 전지와 같은 차세대 미래 전자 소자에 응용될 수 있다.

[0046] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0047] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] [제조예]

[0049] Hummers 방법에 의해 제조된 산화그래핀을 증류수에 1 mg/mL만큼 녹여 산화그래핀 분산액을 형성하였다. 다음 산화그래핀을 박리하여 단층의 산화그래핀으로 만들기 위해 분산액을 30 분 동안 초음파 처리하여 산화그래핀 분산액을 제조하였다.

[0050] [실시예]

[0051] 실시예 1

[0052] 제조예에서 제조된 산화그래핀 분산액에 유기용매 첨가를 통해 산화그래핀 분산액의 유기용매 : 물 비율을 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2 및 9 : 1로 하여 산화그래핀을 분산시켰다.

[0053] 실시예 2

- [0054] 실시예 1에서, 유기용매로서 메탄올을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 산화그래핀을 분산시켰다.
- [0055] 실시예 3
- [0056] 실시예 1에서, 유기용매로서 테트라하이드로푸란(THF)을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 산화그래핀을 분산시켰다.
- [0057] 실시예 4
- [0058] 실시예 1에서, 유기용매로서 아세톤을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 산화그래핀을 분산시켰다.
- [0059] **[비교예]**
- [0060] 비교예 1
- [0061] 실시예 1에서, 유기용매로서 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)를 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 산화그래핀을 분산시켰다.
- [0062] 비교예 2
- [0063] 실시예 1에서, 유기용매로서 디메틸포름아미드(dimethyl formamide; DMF)를 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 산화그래핀을 분산시켰다.
- [0064] 산화그래핀 유기용매 종류, 유기용매/물 비율에 따른 산화그래핀 분산성
- [0065] 유기용매 종류에 따른 산화그래핀 분급 가능성 확인하였다. 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기용매 종류, 유기용매/물 비율에 따른 산화그래핀의 분산성 변화를 나타낸 사진이다. 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기용매 종류, 유기용매/물 비율에 따른 산화그래핀 상청액의 흡광도 변화를 나타낸 그래프이다. 이는, 상청액 농도 변화를 흡광도를 통해 분석한 결과이다. 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 유기용매/물 혼합물의 비율 조절을 통해 산화그래핀의 분산성을 조절할 수 있는 용매는 실시예 1(IPA), 실시예 2(메탄올), 실시예 3(THF) 및 실시예 4(아세톤)이고, 분산성을 조절할 수 없는 용매는 비교예 1(DMSO) 및 비교예 2(DMF)인 것을 확인할 수 있다. 또한, 용매에 따라 분산성 변화가 발생하는 유기용매/물 비율이 다른 것을 통해 산화그래핀의 분산성 조절이 용매에 따라 차이가 나는 것을 확인하였다. 다양한 용매 중, 실시예 1(IPA)이 가장 적은 비율 첨가를 통해 산화그래핀의 분산성 제어가 가능하여 산화그래핀 분급에 가장 적합한 용매인 것을 확인하였다.
- [0066] IPA/물 비율에 따른 산화그래핀 제타전위
- [0067] 본 발명의 실시예 1의 IPA/물 비율에 따른 산화그래핀 제타전위를 측정하였다.
- [0068] 도 4는 본 발명의 실시예 1의 IPA/물 비율에 따른 산화그래핀 제타전위를 나타낸 그래프이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 다양한 비율의 IPA/물 혼합물에 분산되어 있는 산화그래핀의 제타전위 분석을 통해 용매 비율에 따른 산화그래핀의 분산성 변화가 표면전하의 변화에 의한 것임을 확인하였다.
- [0069] IPA/물 비율에 따른 분산된 산화그래핀 크기 변화
- [0070] 도 5는 본 발명의 실시예 1의 다양한 IPA/물 비율에 분산된 산화그래핀의 SEM 이미지 및 크기 분포도이다. 도 5의 SEM 이미지 분석을 통해 분산성 변화 전 (IPA : 물 = 1 : 9 ~ 4 : 6) 분산된 산화그래핀은 넓은 크기 분포를 가지는 반면, 분산성 변화 후 (IPA : 물 = 5 : 5 ~ 9 : 1) 산화그래핀의 크기 분포와 플레이크의 크기가 변화하는 것을 확인하였다.
- [0071] IPA/물 용매 비율 조절을 통한 산화그래핀 분급
- [0072] 도 6은 본 발명의 실시예 1의 IPA/물 비율조절을 통한 분급 이후 산화그래핀 (a) SEM 이미지, (b) 크기 분포도, (c) XPS 성분분석 결과이다. 도 6에서, L-GO, M-GO, S-GO는 Large-GO, medium-GO, small-GO를 나타낸다. 5 : 5 비율의 상청액 부분에 IPA를 첨가하여 M-GO, S-GO를 분급하고, 5 : 5 비율에서 침전물에서 L-GO를 추출하게 되고 상청액의 비율을 7 : 3으로 조절한 뒤 침전물에서 M-GO, 상청액에서 S-GO를 추출한 것이다. 도 6의 (a) 및 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이, SEM 분석으로 용매 비율 조절을 통해 분급된 산화그래핀이 좁은 분포를 갖는 3가지 분류의 크기 ($1\ \mu\text{m}^2$ 미만, $1\ \mu\text{m}^2 - 16\ \mu\text{m}^2$, $25\ \mu\text{m}^2$ 이상)로 분급되었음을 확인하였다. 도 6의 (C)에 도시된

바와 같이, 3 가지 크기 분포의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 산화그래핀이 크기에 따라 다른 산소기능기 농도를 가짐을 확인하였다.

[0073] IPA/물 용매 비율 조절을 통한 산화그래핀 대량 분급

[0074] 도 7은 본 발명의 용매 비율 조절을 통한 대량 산화그래핀 분급 사진이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 고농도 (5 mg/ml), 대용량 (500 ml)의 산화그래핀 또한 용매 비율 조절을 통해 분산성 제어가 가능함을 확인하였다.

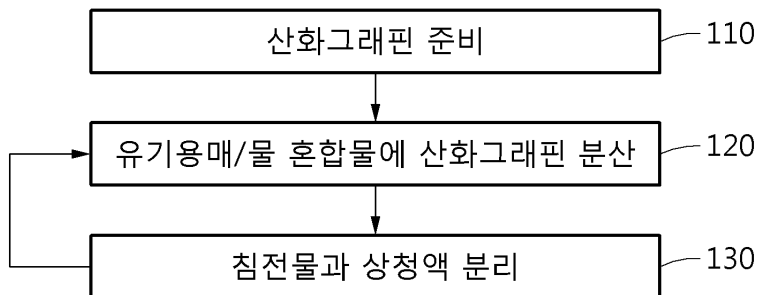
[0075] 도 8은 본 발명의 대량 분급된 산화그래핀의 (a) SEM 이미지, (b) 크기 분포도이다. 도 8에 도시된 바와 같이, SEM 분석을 통해 대량 분급된 산화그래핀과 소량 분급으로 분류된 산화그래핀이 유사한 크기 분포를 가짐을 확인하였다.

[0076] 본 발명의 산화그래핀의 분급 방법에 의해 간단한 방법으로 산화그래핀을 크기 별로 분급할 수 있고, 대량의 산화그래핀도 크기 별로 분급할 수 있어 산화그래핀의 산업화 적용 가능성을 높일 수 있다.

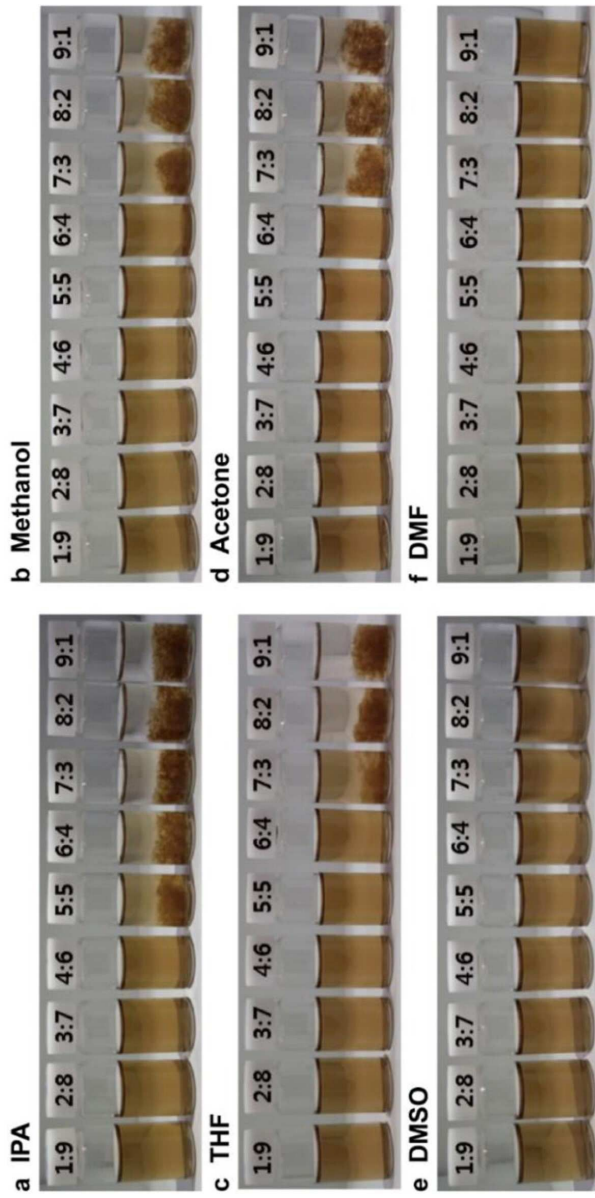
[0077] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

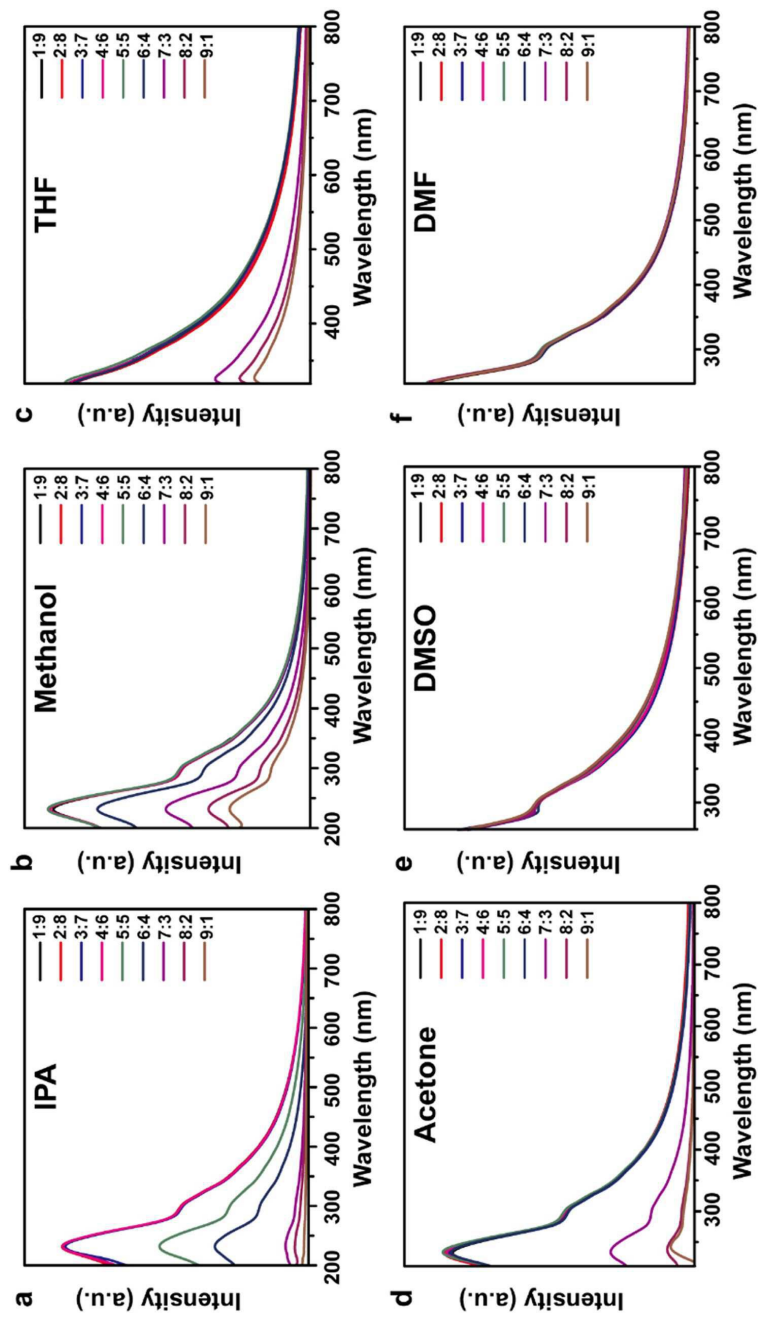
도면1



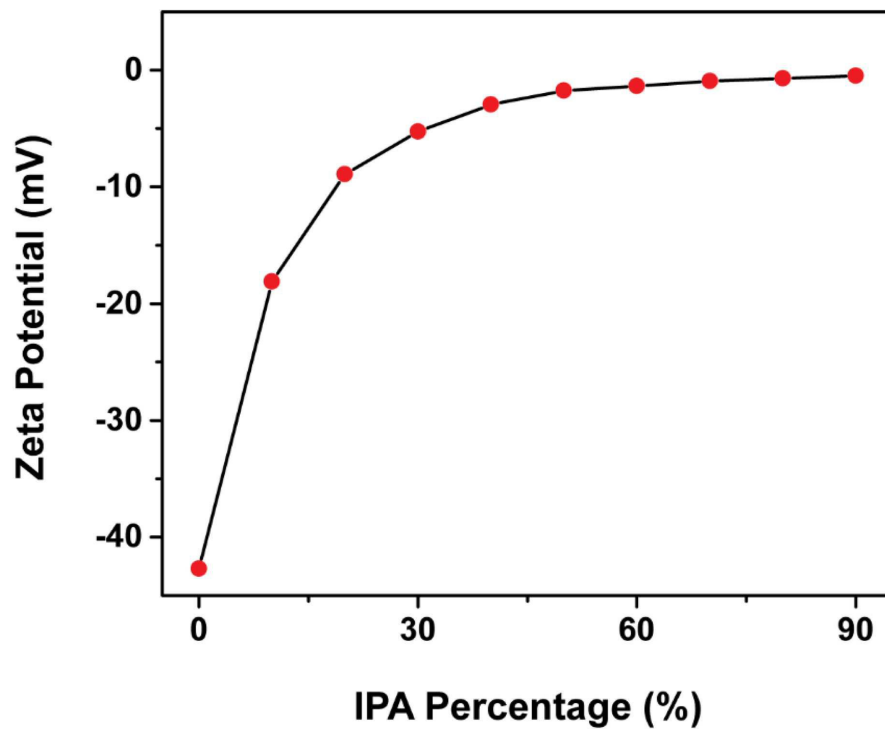
도면2



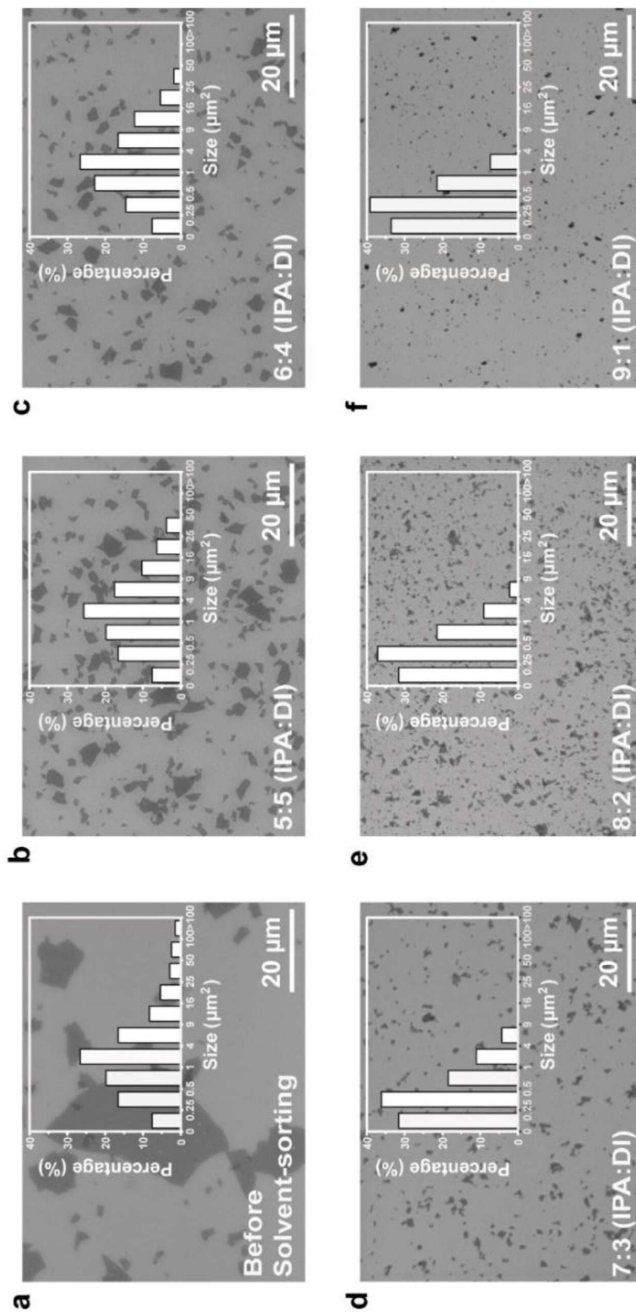
도면3



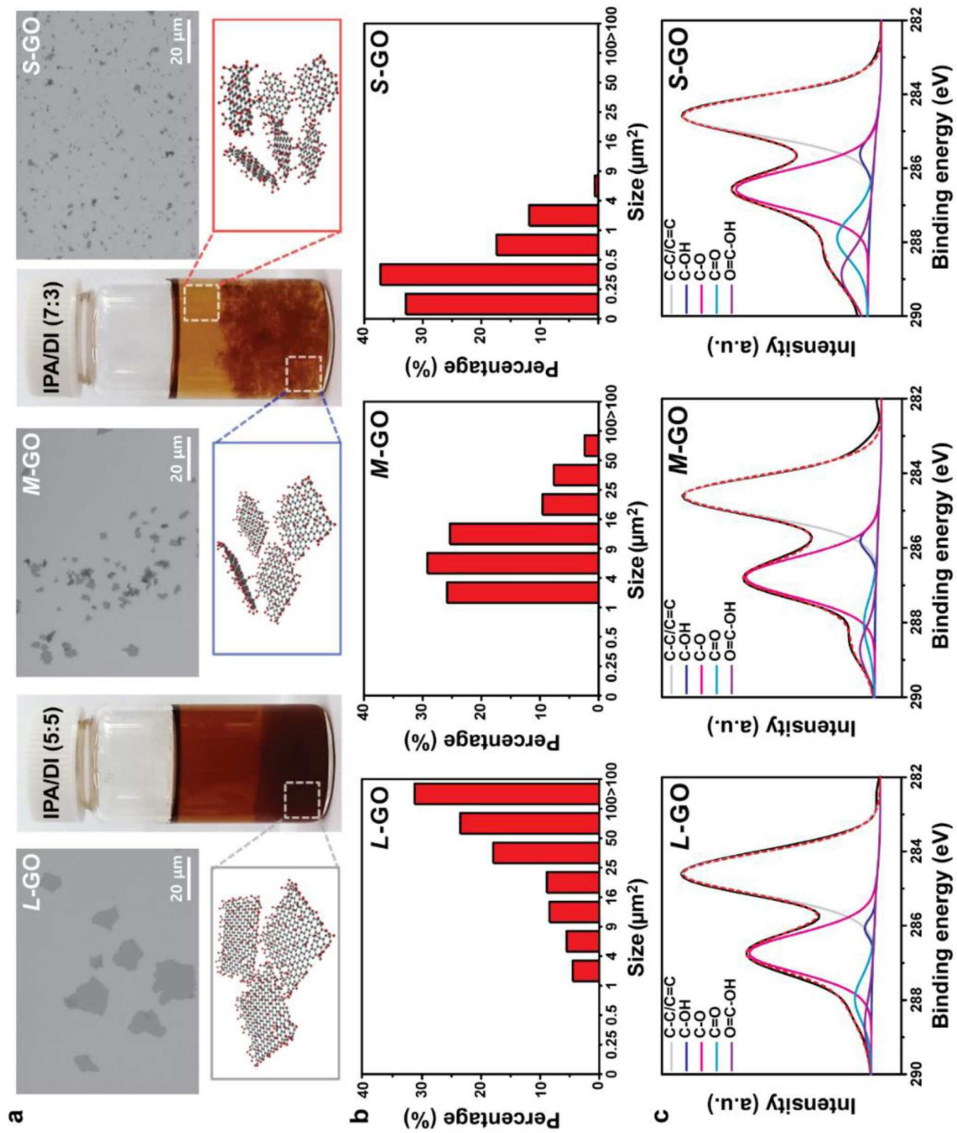
도면4



도면5



도면6



도면7



도면8

