



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월15일
(11) 등록번호 10-1741334
(24) 등록일자 2017년05월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/68 (2013.01) C01B 31/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/68 (2013.01)
C01B 31/043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0168758
(22) 출원일자 2015년11월30일
심사청구일자 2015년11월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR101535002 B1
KR1020160034700 A
B. Wee, and J. Hong, Adv. Funct. Mater. 2013, 23 (37), 4657-4666 (2013.04.16.)
B. Wee and J. Hong, Langmuir, 2014, 30(18), pp 5267-5275 (2014.04.28.)

- (73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
홍종달
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교
위분홍
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교
(74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 26 항

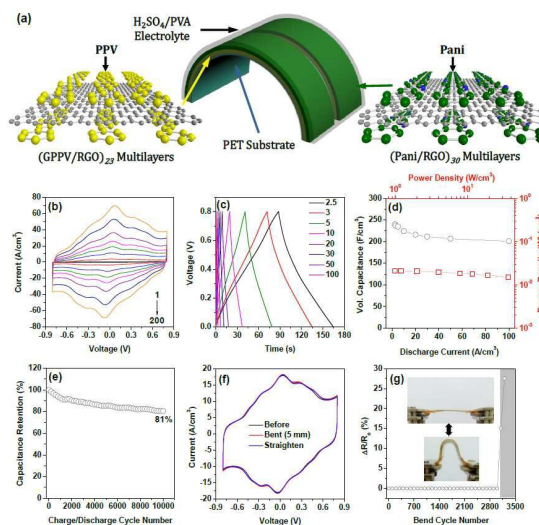
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 GPPV / RGO 이중층을 포함하는 다층박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Graphene-Poly(Phenylene Vinylene)/Reduced Graphene Oxide(GPPV/RGO) 이중층을 포함하는 다층박막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)를 안정제로 사용하여 수성매질 상에 안정적으로 분산된 고농도의 무결점 그래핀 분산액(GPPV-pre 복합체)을 얻고, 이를 그래핀 산화물(GO)과 교대반복적으로 적층하여 GPPV-pre/GO의 이중층으로 구성된 (GPPV-pre/GO)_n을 형성한 뒤 화학적 처리를 통해 (GPPV/RGO)_n 다층박막으로 변환함으로써, 이러한 다층박막을 플렉서블 전기화학 커패시터의 유기 집전체 내지 광전자 소자의 감광물질로 적용시 커패시터의 집전 특성 및 용량적 특성과 광전자 소자의 광응답성 및 사이클 특성 등의 성능을 크게 개선할 수 있는 GPPV/RGO 이중층을 포함하는 다층박막의 제조방법, 이에 따라 제조된 (GPPV/RGO)_n 다층박막, 및 그 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

C01B 31/0484 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

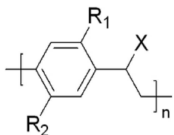
- (a) 초음파 처리를 이용하여 그래핀(Graphene) 시트 표면에 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)를 흡착시켜, 그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체의 복합체(GPPV-pre)를 형성함으로써, 수성매질 상에서 그래핀이 안정적으로 분산되어 있는 (+)로 하전된 GPPV-pre 분산액을 얻는 단계;
- (b) 기판을 상기 (a) 단계에서 얻어진 GPPV-pre 분산액에 침지하여, 기판 상에 GPPV-pre를 코팅하는 단계;
- (c) GPPV-pre가 코팅된 기판을 (-)로 하전된 그래핀 산화물(GO) 용액에 침지하여, GPPV-pre 상에 그래핀 산화물(GO)을 적층함으로써, GPPV-pre/GO 이중층을 형성하는 단계;
- (d) 상기 (b) 단계 및 (c) 단계를 순차적으로 1회 또는 복수회 반복하여, GPPV-pre/GO 이중층을 1개 또는 복수개 포함하는 다층박막((GPPV-pre/GO)_n)을 형성하는 단계; 및
- (e) 얻어진 (GPPV-pre/GO)_n을 화학적으로 처리하여, GPPV-pre와 GO를 동시에 각각 그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 복합체(GPPV)와 환원된 그래핀 산화물(RGO)로 변환함으로써, GPPV/RGO 이중층을 1개 또는 복수개 포함하는 다층박막((GPPV/RGO)_n)을 형성하는 단계;를 포함하는,
- (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)는 하기 화학식 A로 표시되는 것임을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

[화학식 A]



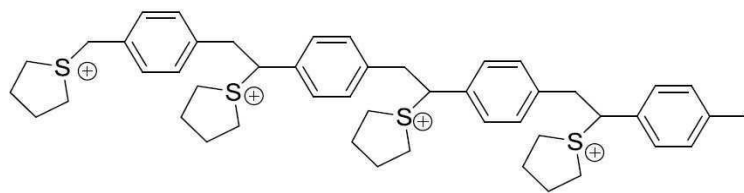
(상기 화학식 A에서, X는 C₄H₄S(싸이오펜) 또는 S(CH₃)₂(설포늄)이고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, C₄H₉, CH₃O, C₆H₁₃O, C₈H₁₇O, C₉H₁₉O, C₁₀H₂₁O 또는 2-에틸헥실이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)는 하기 화학식 B로 표시되는 것임을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

[화학식 B]



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 PPV-pre는 GPPV-pre 중량 기준 10 중량%의 양으로 그래핀(Graphene) 시트 표면에 흡착되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 얻어진 GPPV-pre 분산액의 그래핀 농도는 0.95 ± 0.04 mg/mL인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

- (a1) 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 구비하는 단계;
- (a2) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 아르곤(Ar) 분위기에서 가열하여 팽창된 그래파이트를 얻는 단계;
- (a3) 초음파 처리를 이용하여 상기 팽창된 그래파이트를 유기용매 및 계면활성제 사용 없이, 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)에 분산시켜 그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체의 복합체(GPPV-pre)를 형성하는 단계;
- (a4) 얻어진 분산액에서 불안정한 응집체가 침강되도록 분산액의 상태를 유지한 후, 원심분리하는 단계;
- (a5) 원심분리된 분산액의 상등액을 취하여 증류수로 희석하는 단계; 및
- (a6) 희석된 분산액을 원심분리하여 침강물을 수집한 후, 초음파 처리를 이용하여 상기 침강물을 증류수에 재분산시켜, PPV-pre로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태를 얻는 단계;를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는, (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (a2) 단계의 가열은 1000℃에서 30초간 가열하는 것임을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (a3) 단계의 초음파 처리는 프로브 초음파 처리(Probe-sonication)인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 (a6) 단계의 침강물 수집 및 재분산은 5~7회 반복 수행되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 (a6) 단계의 초음파 처리는 저출력 소닉 배쓰(Low power sonic bath)에서 수행되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계의 화학적 처리는 얻어진 (GPPV-pre/GO)_n을 HI/H₂O 증기에 노출시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 HI/H₂O 증기에의 노출은 100℃에서 3~5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 (GPPV/RGO)_n 다층박막은 GPPV/RGO 이중층을 1~25개 포함하는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 (GPPV/RGO)_n 다층박막으로서,

그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 복합체(GPPV); 및 상기 그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 복합체(GPPV) 상에 형성된 환원된 그래핀 산화물(RGO);로 이루어진 GPPV/RGO 이중층을 포함하며,

상기 GPPV/RGO 이중층이 1개 또는 복수개 적층된 구조를 갖는 것인,

(GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 15

제14항에 있어서,

플렉서블 전기화학 커패시터(Flexible electrochemical capacitor)의 유기 집전체(Organic current collector)로 사용되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 플렉서블 전기화학 커패시터는 기판 상에 코팅된 (GPPV/RGO)_n 다층박막과, 그 상부에 형성된 폴리아닐린(Pani)/환원된 그래핀 산화물(RGO) 이중층의 (Pani/RGO)_n 다층박막을 포함하며,

상기 (GPPV/RGO)_n 다층박막은 유기 집전체로, 상기 (Pani/RGO)_n 다층박막은 전기활성 전극물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 플렉서블 전기화학 커패시터는 (GPPV/RGO)₂₃ 다층박막 및 (Pani/RGO)₃₀ 다층박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 (GPPV/RGO)₂₃ 다층박막의 전기전도도는 483 ± 25 S/cm인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 플렉서블 전기화학 커패시터의 체적용량(Volumetric capacitance)은 216 F/cm^3 인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 플렉서블 전기화학 커패시터의 에너지 밀도(Energy density)는 19 mWh/cm^3 인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 플렉서블 전기화학 커패시터의 최대 출력밀도(Maximum power density)는 498 W/cm^3 인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 22

제16항에 있어서,

상기 기판은 플렉서블 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기판인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 23

제14항에 있어서,

광전자 소자(Optoelectronic device)의 감광물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 광전자 소자는 (GPPV/RGO)₁₅ 다층박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 광전자 소자의 광응답도(Photoresponsivity)는 345 mA/W 인 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

청구항 26

제14항에 있어서,

플렉서블 스마트폰, 곡선 디지털 카메라 또는 플렉서블 박막 디스플레이에 사용되는 것을 특징으로 하는 (GPPV/RGO)_n 다층박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 Graphene-Poly(Phenylene Vinylene)/Reduced Graphene Oxide(GPPV/RGO) 이중층을 포함하는 다층박막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)를 안정제로 사용하여 수성매질 상에 안정적으로 분산된 고농도의 무결점 그래핀 분산액(GPPV-pre 복합체)을 얻고, 이를 그래핀 산화물(GO)과 교대반복적으로 적층하여 GPPV-pre/GO의 이중층으로 구성된 (GPPV-pre/GO)_n을 형성한 뒤 화학적 처리를 통해 (GPPV/RGO)_n 다층박막으로 변환함으로써, 이러한 다층박막을 플렉서블 전기화학 커패시터의 유기 집전체 내지 광전자 소자의 감광물질로 적용시 커패시터의 집전 특성 및 용량적 특성과 광전자 소자의 광응답성 및 사이클 특성 등의 성능을 크게 개선할 수 있는 GPPV/RGO 이중층을 포함하는 다층박막의 제조방법, 이에 따라

제조된 (GPPV/RGO)_n 다층박막, 및 그 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄소의 동소체인 그래핀(Graphene)은 원자 수준의 두께를 지닌 2D 구조의 시트형 물질로서 전기적, 기계적 및 광학적 특성이 탁월하여 화학센서, 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor), 광전자 소자(Organic optoelectronic device) 및 에너지 저장 소자를 비롯한 광범위한 분야에 적용될 수 있는 첨단 탄소소재로 부각되고 있다. 또한 최근에는 그래핀, 그래핀/전도성 고분자, 그래핀/금속산화물, 그래핀/탄소나노튜브, 그래핀/금속 나노입자 등의 복합소재들이 다양한 전극 재료로서 터치 스크린, 배터리, 슈퍼커패시터, 투명전극 등의 특성 개선을 목적으로 활용되고 있다.
- [0003] 이러한 다양하고도 잠재적인 적용을 위해, 많은 경우 산업적 규모로 생산될 수 있는 수용성의 고유(Pristine) 그래핀이 요구되고 있다. 안정한 그래핀 분산액이 일단 구비되면, 딥-코팅, 드롭-코팅, 스핀-코팅, 스프레이-코팅, 진공 여과, Langmuir-Blodgett, Layer-by-Layer(LbL), 전기영동 전착 기술 및 3D 프린팅과 같은 다양한 용액-공정 기술을 이용하여 나노미터에서 수십 마이크로미터에 이르는 두께의 균일한 그래핀 박막을 매우 간단하게 제작할 수 있다.
- [0004] 가장 통상적인 액상 박리 기술로 알려진 Hummers method는 그래파이트를 산화시킨 후 수중에서 박리하여 단일층 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)을 제조하는 기술로서, 이는 그래파이트를 강한 산화제를 포함하는 수용액과 접촉하는 과정에서 그래핀층들이 산화되고 산화층들 사이에 존재하는 반발력으로 인해 층이 분리되면서 그래핀이 형성되는 메커니즘이다. 이때 수용성 그래핀 산화물(GO)은 에폭사이드기, 하이드록실기, 카르복실기 및 기타 산소 부분(카보닐, 페놀, 락톤, 퀴논 등)에 의해 기능화된다. 한편 그래핀 산화물은 전기적으로 절연인바, 이에 화학적 또는 열적 처리를 가하여 전도성의 환원된 그래핀 산화물(Reduced-GO; RGO)을 얻는 과정이 필요하다.
- [0005] 그러나, 이러한 산화 기술은 재료를 분해 내지 파괴시킬 위험이 매우 크고, 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 그래핀 sp^2 공액 격자, 구조, 전기적 및 광학적 특성이 본래 그래핀의 그것으로 온전히 회복될 수 없다는 단점이 있다. 그 결과, 잔류의 산소 부분 존재로 인해 RGO에서의 전하 수송은 주로 sp^2 클러스터 사이의 호핑을 통해 일어나며, 이러한 산소 부분은 전하 캐리어의 흐름을 방해하는 강한 전자 산란 센터로 작용한다.
- [0006] 이러한 측면에서, 그래핀을 액상에서 기능기를 포함하지 않고 손상되지 않은 본래의 형태로 박리 및 분산시키는 것이 바람직하다. 예를 들어, 초음파 처리(Sonication)를 통해 그래파이트로부터 그래핀을 박리해낼 수 있으나, 이 경우 그래핀 시트 사이의 강한 반데르발스 인력으로 인해 그래핀의 응집이 발생할 수 있다.
- [0007] 현재, 그래핀 시트의 응집을 방지할 수 있는 2가지 접근법에 존재한다.
- [0008] 하나의 방법으로, 그래파이트를 표면 에너지가 $\sim 70 \text{ mJ/m}^2$ 수준인 유기용매(디메틸 포름아미드, 디메틸 설폭사이드, *N*-메틸-2-피롤리돈, *N*-디메틸 포름아미드 등)에서 초음파 처리하여 단일층 내지 소수층의 고품질 그래핀을 얻을 수 있다. 그러나, 이 경우 잔류 용매(비점 > 150°C)의 존재로 인해 그래핀 시트 간 전자 터널링이 방해받고, 그 결과 전도도가 낮아져 전자공학 분야에의 적용이 부적절해지는 단점이 있다.
- [0009] 다른 방법으로, 안정제 분자를 포함하는 수성매질(물)에서 그래파이트를 초음파 처리하여 고유의 그래핀 분산액을 수득할 수 있다. 이때 안정제로는 계면활성제, 고분자, " π - π 스택킹(Stacking)"이 가능한 방향족 분자 등을 들 수 있다. 상기 안정제들은 표면 흡착, 미셀 형성 또는 π - π 상호작용에 의해 그래핀과 비공유결합적으로 서로 작용하며, 이를 통해 분리된 시트들이 재응집(Restacking)되는 것을 입체적 또는 정전기적으로 방지한다. 그러나, 이 경우 고농도(1 mg/mL)의 수성 그래핀 분산액을 얻기 위해 다량의 고분자 및 계면활성제가 필요한데, 그 결과 분산액에 과량의 안정제가 남게 되는 문제가 발생한다. 이렇게 과량의 안정제를 포함하는 분산액은 잉여의 안정제를 전부 제거하는 것이 불가능한바, 그래핀 복합체에 존재하는 이러한 잉여의 안정제는 그래핀이 로딩된 최종 제품의 기계적, 전기적 특성에 불리한 영향을 미치게 된다.
- [0010] 따라서, i) 그래핀의 응집을 효율적으로 방지함과 더불어, ii) 그래핀과 결합시 상승적 효과를 발휘하여 다양한 적용예에 있어 신규한 특성을 발휘할 수 있는 이상적인 안정제를 발굴하는 것이 중요하다.
- [0011] 구체적으로, i) 그래핀 시트 제조(박리)에 있어, 수성매질 상에 안정적으로 분산된 고농도(약 1 mg/mL)의 무결점 그래핀 분산액을 형성할 수 있고, ii) 그래핀과 복합체를 형성시, 그래핀 고유의 전자적 공액을 방해하지 않음은 물론 그래핀과의 결합에 의해 오히려 상승적인 효과를 구현할 수 있는 안정제를 사용함으로써, iii) 이러

한 복합체를 포함하는 다층박막의 전기적, 용량적, 광학적 특성 등을 크게 향상시켜 고성능이 요구되는 소자(특히, 전기화학 커패시터 및 광전자 소자)에 매우 적합하게 활용될 수 있는 새로운 기술에 대한 개발이 필요한 시점이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Ciesielski, A.; Samori, P., Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. Chemical Society Reviews 2014, 43 (1), 381-398.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 그래파이트로부터 그래핀을 손상 없이 분리하여 안정된 고농도의 수성 그래핀 분산액을 수득하고, 이를 이용해 그래핀-안정제 복합체/RGO의 이중층을 포함하는 다층박막을 형성함으로써, 이를 채용한 전기화학 커패시터의 집전 특성 및 용량적 특성과 광전자 소자의 광응답성을 종래 대비 대폭 개선할 수 있는 새로운 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

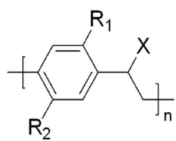
- [0014] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은
- [0015] (a) 초음파 처리를 이용하여 그래핀(Graphene) 시트 표면에 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(이하, 본원에서 "PPV-pre"로도 약칭함)를 흡착시켜, 그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체의 복합체(이하, 본원에서 "GPPV-pre"로도 약칭함)를 형성함으로써, 수성매질 상에서 그래핀이 안정적으로 분산되어 있는 (+)로 하전된 GPPV-pre 분산액을 얻는 단계;
- [0016] (b) 기판을 상기 (a) 단계에서 얻어진 GPPV-pre 분산액에 침지하여, 기판 상에 GPPV-pre를 코팅하는 단계;
- [0017] (c) GPPV-pre가 코팅된 기판을 (-)로 하전된 그래핀 산화물(이하, 본원에서 "GO"로도 약칭함) 용액에 침지하여, GPPV-pre 상에 GO를 적층함으로써, GPPV-pre/GO 이중층을 형성하는 단계;
- [0018] (d) 상기 (b) 단계 및 (c) 단계를 순차적으로 1회 이상 반복하여, GPPV-pre/GO 이중층을 1개 이상 포함하는 다층박막(이하, 본원에서 "(GPPV-pre/GO)_n"로도 약칭함)을 형성하는 단계; 및
- [0019] (e) 얻어진 (GPPV-pre/GO)_n을 화학적으로 처리하여, GPPV-pre와 GO를 동시에 각각 그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 복합체(이하, 본원에서 "GPPV"로도 약칭함)와 환원된 그래핀 산화물(이하, 본원에서 "RGO"로도 약칭함)로 변환함으로써, GPPV/RGO 이중층을 1개 이상 포함하는 다층박막(이하, 본원에서 "(GPPV/RGO)_n"로도 약칭함)을 형성하는 단계;를 포함하는,
- [0020] (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명은 PPV-pre를 이상적인 안정제로 사용함에 따라 1 mg/mL에 이르는 고농도의 안정한 수성 그래핀 분산액을 얻을 수 있다. 또한 (+)로 하전된 GPPV-pre와 (-)로 하전된 GO의 교대반복적(교호 순차) 흡착(Alternating sequential adsorption)을 통해 (GPPV-pre/GO)_n을 형성한 후, 화학적 처리(열적 처리)를 통해 (GPPV/RGO)_n로 최종 변환시킨다. 이러한 화학적 처리를 통해 PPV-pre가 공액성 PPV로, GO가 RGO로 동시에 변환되며, 이렇게 얻어진 (GPPV/RGO)_n 다층박막은 탁월한 전자 전도층으로 작용하여 전기화학 커패시터(Electrochemical capacitor; EC)의 유기 집전 장치 등에 매우 효율적으로 적용될 수 있다.
- [0022] 상기 (a) 단계는 종래 Hummers method 대신 초음파 처리 및 특정 안정제(PPV-pre)를 사용하여 그래파이트로부터 손상 없이 그래핀을 직접 분리해내고 이를 수성매질에 고농도로 안정적으로 분산시켜 기판의 코팅에 사용할 GPPV-pre 복합체(즉, PPV-pre에 의해 안정화된 그래핀 시트) 분산액을 제조하는 단계이다(도 1 참조).
- [0023] 본 발명에 사용되는 PPV-pre는 4가지의 복합적 기능을 수행한다. 첫째, 고도 가용성 PPV-pre는 그래핀 표면 상

에서 높은 흡수 자유에너지(-2.46 eV)를 지닌다. 구체적으로, 2D 그래핀과 PPV-pre 간의 강한 $\pi-\pi$ 상호작용으로 인해 그래핀의 전자적 공액을 방해함이 없이 물에서 안정한 내용집성 그래핀 분산액이 형성될 수 있도록 한다. 둘째, PPV-pre는 양이온성 폴리전해질로서 그래핀 표면에 흡수(흡착)됨에 따라 그래핀 시트에 양 전하(+22 mV)를 부여한다. 그 결과, (+)로 하전된 GPPV-pre 및 (-)로 하전된 GO의 교대반복적 흡착이 가능해져 플렉서블 기관 상에 (GPPV-pre/GO)_n 다층박막을 형성할 수 있다. 셋째, PPV-pre가 화학적 처리를 통해 변환된 것인 공액성 PPV는 우수한 전자 전도성 고분자인바 매우 효율적인 유기 집전체(Current collector)로 적용될 수 있다. 넷째, 공액성 PPV는 우수한 광-흡수 고분자인바 그래핀의 고유의 부족한 광-흡수 능력을 개선할 수 있다.

[0024] 상기 PPV-pre는 비공액성 폴리전해질로서, 화학적(또는 열적) 처리에 의한 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 공액 고분자로의 전이를 통해 전도성을 띄게 되는 물질이다. 즉 본 발명에서 사용하는 안정제인 PPV-pre는 후속 처리 공정에 의해 공액성 PPV로 전환되는바 불순물로서 작용하지 않는 장점이 있다.

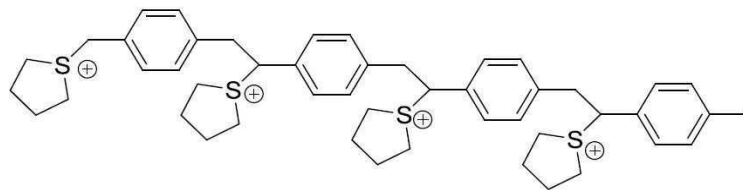
[0025] 바람직한 일 구체예에서, 상기 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)로는 하기 화학식 A로 표시되는 것, 더욱 상세하게는 하기 화학식 B로 표시되는 것을 사용할 수 있다.

[0026] [화학식 A]



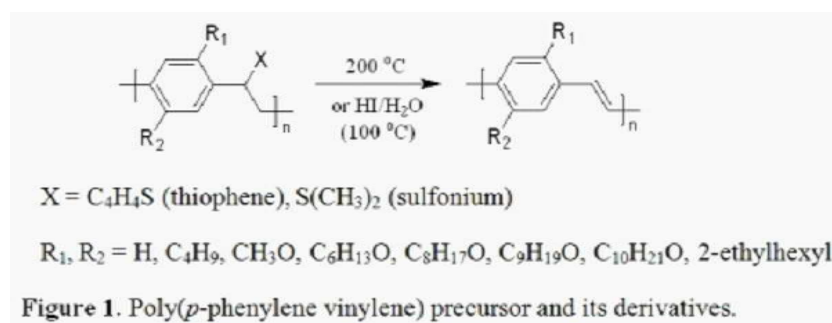
[0027] (상기 화학식 A에서, X는 C₄H₄S(싸이오펜) 또는 S(CH₃)₂(설포늄)이고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, C₄H₉, CH₃O, C₆H₁₃O, C₈H₁₇O, C₉H₁₉O, C₁₀H₂₁O 또는 2-에틸헥실이다)

[0029] [화학식 B]



[0030] 상기 화학식 A로 표시되는 PPV-pre가 산 또는 열의 적용에 의해 PPV 공액 고분자로 전이되는 예시적 과정을 하기 그림 1에 나타내었다.

[0032] [그림 1]



[0034] 상기 (a) 단계에서, PPV-pre는 GPPV-pre 총 중량 기준 10 중량%의 양으로 그래핀 시트 표면에 흡착되는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명에 따르면, 최적의 이상적인 안정제를 사용하는바 과다한 양의 안정제 투입 없이도 GPPV-pre 분산액의 그래핀 농도를 0.95 ± 0.04 mg/mL 수준으로 크게 증가시킬 수 있으며, 이는 유기용매 또는 계면활성제를 사용하는 통상의 경우(0.002~0.3 mg/mL) 대비 약 2~20배나 더 높은 농도이다.

[0036] 일 구체예로, 상기 (a) 단계는, (a1) 그래파이트 층간삽입 화합물(Graphite Intercalation Compound; GIC)을 구비하는 단계; (a2) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 아르곤(Ar) 분위기에서 가열하여 팽창된 그래파

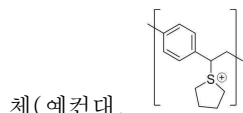
이트를 얻는 단계; (a3) 초음파 처리를 이용하여 상기 팽창된 그래파이트를 유기용매 및 계면활성제 사용 없이, 양이온성 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체(PPV-pre)에 분산시켜 그래핀/폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구체의 복합체(GPPV-pre)를 형성하는 단계; (a4) 얻어진 분산액에서 불안정한 응집체가 침강되도록 분산액의 상태를 유지한 후, 원심분리하는 단계; (a5) 원심분리된 분산액의 상등액(상청액)을 취하여 증류수로 희석하는 단계; 및 (a6) 희석된 분산액을 원심분리하여 침강물을 수집한 후, 초음파 처리를 이용하여 상기 침강물을 증류수에 재분산시켜, PPV-pre로 안정화된 수성매질 그래핀 분산액 형태를 얻는 단계;를 통해 수행될 수 있다.

[0037] 본 발명은 폴리전해질인 PPV-pre를 그래핀 박리 및 분산을 위한 안정제로 적용하여 수성매질 상에서 무결점 그래핀 나노시트를 형성한 것으로, 본 발명에 따르면 그래핀과 PPV-pre 사이의 π - π 상호작용에 의해 그래핀의 전자적 공액(Electronic conjugation)이 손상되지 않고 그대로 보존되며 매우 높은 그래핀/안정제 비율로 매질 상에서 안정화된 내용집성 그래핀 분산액을 제조할 수 있다. 특히, PPV-pre는 그래핀층과 마찬가지로 라멜라 시트(Lamellar sheets)를 형성하는바, 그래핀 표면에 기능기를 포함시키지 않고 손상되지 않은 본래의 형태로 그래핀을 유지시키면서 그래핀층과 함께 원활한 상호작용을 할 수 있다.

[0038] 본 구체예에서, 상기 (a1) 단계는 용액박리법을 통해 그래핀 나노시트를 제조할 흑연 소재로서 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 준비하는 단계이다. 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)은 i) 천연 그래파이트 플레이크, 진한 황산 및 발연 질산을 혼합 및 교반하는 단계; ii) 혼합물에 증류수를 천천히 적하하고 교반하는 단계; iii) 얻어진 혼합물에서 그래파이트 입자가 침강되도록 상태를 유지한 후, 깨끗한 상등액을 디칸테이션(Decantation)을 통해 제거하는 단계; 및 iv) 그래파이트 입자를 증류수로 반복 세정한 후, 원심분리한 다음, 건조시키는 단계;를 통해 수득될 수 있다.

[0039] 상기 (a2) 단계는 준비된 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 아르곤(Ar) 분위기에서 소정 온도로 가열하여 그래파이트 결정을 열적으로 팽창시키는 단계이다. 구체적으로, 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 가열(예컨대, 1000℃에서 30초간)하면, 그래핀 평면 시트 사이에 결합된 인터칼레이션 제제(Intercalation agent)가 액상에서 기상으로 물리적 상변화를 하게 되어 그 부피가 증가하고, 이에 따라 팽창가능한 그래파이트 내에서 인접한 그래핀층이 서로 분리되게 된다.

[0040] 상기 (a3) 단계는 이격된 그래핀층들 사이에 개재, 흡착될 물질로서 폴리전해질인 폴리(*p*-페닐렌 비닐렌) 전구



체(예컨대, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH=CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R})_3]_n$)를 준비하고 이를 상기 팽창된 그래파이트와 함께 초음파 처리하여 그래핀/공액 고분자 전구체의 복합체(GPPV-pre)를 형성함으로써, 그래파이트로부터 그래핀으로의 용액박리 및 분산을 수행하는 단계이다. 여기서, 상기 초음파 처리는 프로브 초음파 처리(Probe-sonication)를 통해 수행할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명자들은 상기와 같은 처리를 하여도 PPV-pre 및 고출력 초음파에 의해 그래핀이 손상되거나 기능기에 의해 기능화(Functionalization)되지 않음을 실험을 통해 확인하였다. 즉 본 발명에 따르면 그래핀을 액상에서 기능기를 포함하지 않고 손상되지 않은 본래의 형태로 박리 및 분산시키는 것이 가능해진다.

[0041] 상기 (a4) 단계 및 (a5) 단계는 GPPV-pre가 포함된 분산액에서 불안정한 응집체(예컨대, PPV-pre와 결합되지 못하고 재응집된 일부 그래핀 덩어리 등)를 침강시키고 원심분리하여 걸러낸 후, 분산액의 상등액을 취하여 증류수로 희석하는 단계이다. 여기서, 상기 원심분리 및 희석 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당분야의 통상적인 기기 및 방식에 따라 수행할 수 있다. 또한 상기 상등액을 취하는 정도는 불안정한 응집체가 포함되지 않는 범위로 조건에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 예를 들어 원심분리 후 분산액 상부의 75% 정도를 취하여 사용할 수 있다.

[0042] 상기 (a6) 단계는 희석된 분산액을 다시 원심분리하여 GPPV-pre가 포함된 침강물을 수집한 후, 초음파 처리를 이용하여 이를 수성매질(예컨대, 증류수)에 재분산시킴으로써, 그래핀 나노시트를 수성매질 상에서 PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액의 형태로 제조하는 단계이다. 여기서, 상기 침강물 수집 및 재분산은 5~7회 정도(예컨대, 6회) 반복 수행할 수 있으며, 이를 통해 보다 깨끗한 그래핀 나노시트 결과물(침강물)을 수득할 수 있다. 또한 상기 초음파 처리는 저출력 소닉 배쓰(Low power sonic bath)에서 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상기 (b) 단계는 (a) 단계에서 얻어진 GPPV-pre 분산액에 소정의 기판을 침지하여 기판 상에 (+)로 하전된 GPPV-pre를 코팅하는 단계이며, 상기 (c) 단계는 GPPV-pre가 코팅된 기판을 (-)로 하전된 그래핀 산화물(GO) 용

액에 침지하여 GPPV-pre/GO로 구성된 이중층을 형성하는 단계이다.

[0044] 상기 (b) 단계 및 (c) 단계를 순차적으로 1회 이상 반복하면 GPPV-pre/GO 이중층을 1개 이상 포함하는 다층박막 ((GPPV-pre/GO)_n)을 형성할 수 있다. 여기서, 이중층의 개수, 즉 n은 1~25 수준일 수 있으나, 이는 다층박막의 구체적인 용도 및 요구되는 소자 특성에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[0045] 상기 (e) 단계는 전 단계들을 통해 1차적으로 얻어진 (GPPV-pre/GO)_n을 화학적으로 처리하여, PPV-pre와 GO를 하나의 과정으로 동시에 각각 공액성 PPV와 RGO로 변환시켜 실제 소자에 적용가능한 높은 전기전도도를 지닌 형태인 (GPPV/RGO)_n 다층박막으로 최종 형성하는 단계이다.

[0046] 바람직한 일 구체예에서, 상기 화학적 처리는 (GPPV-pre/GO)_n을 요오드화 수소산 증기(HI/H₂O)에 노출시켜 수행되는 것일 수 있다. 또한 노출 조건은 100℃에서 3~5 시간 동안으로 설정할 수 있다.

[0047] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 방법에 따라 제조되어 특성이 향상된 (GPPV/RGO)_n 다층박막이 제공된다.

[0048] 본 발명자들은 선행연구를 통해 그래핀이 결합되지 않은 (PPV/RGO)_n 다층박막의 플렉서블 전기화학 커패시터 내 유기 집전체 및 고성능 광전자 소자의 감광물질로의 활용성을 검토한 바 있다. 이후 상기 2가지 소자의 성능을 더욱 개선시키기 위해 (PPV/RGO)_n을 그래핀이 결합된 (GPPV/RGO)_n으로 대체, 시도하였으며, 그 결과 (PPV/RGO)_n을 사용한 경우 대비 전기전도도 및 용량적 특성 등이 크게 향상됨을 확인하였다.

[0049] 일 구체예에서, 상기 플렉서블 전기화학 커패시터는 기관 상에 코팅된 (GPPV/RGO)_n 다층박막과, 그 상부에 형성된 폴리아닐린(Pani)/환원된 그래핀 산화물(RGO) 이중층의 다층박막((Pani/RGO)_n)을 포함하며, 상기 (GPPV/RGO)_n 다층박막은 유기 집전체로, 상기 (Pani/RGO)_n 다층박막은 전기활성 전극물질로 사용되는 것일 수 있다. 더욱 상세하게는, 상기 플렉서블 전기화학 커패시터는 (GPPV/RGO)₂₃ 다층박막 및 (Pani/RGO)₃₀ 다층박막을 포함하는 것일 수 있다.

[0050] 이 경우, (GPPV/RGO)_n 다층박막의 전기전도도는 약 483 S/cm(483±25 S/cm)로서, (PPV/RGO)_n 다층박막(166 S/cm)보다 3배나 높았다. Coleman 등의 논문에 따르면 액상 박리된 그래핀 박막의 전도도는 200 S/cm를 초과하는 경우가 매우 드문데, 이는 그래핀 시트 사이에 트랩된 잔류 용매 내지 절연성 계면활성제의 존재에 기인하는 것으로 여겨진다. 그러나 본 발명에서는 200 S/cm 수준의 최대 전도도를 훨씬 뛰어넘는 전도도를 나타내었는바, 이는 PPV 공액 고분자의 존재로 인해 그래핀 시트 사이에 추가적인 전기적 경로가 형성되었기 때문이다.

[0051] 따라서, 본 발명의 (GPPV/RGO)_n 다층박막은 플렉서블 전기화학 커패시터(Flexible electrochemical capacitor)의 고-전도성 유기 집전체(Organic current collector)로 매우 적합하게 적용될 수 있다. 예를 들어, (Pani/RGO)₃₀/(GPPV/RGO)₂₃/PET의 경우 커패시터의 용량적 특성(체적용량 = 216 F/cm³; 에너지 밀도 = 19 mWh/cm³; 최대 출력밀도 = 498 W/cm³)이 (PPV/RGO)_n 다층박막을 사용한 플렉서블 전기화학 커패시터(152 F/cm³; 9 mWh/cm³; 80 W/cm³)보다 현저히 개선됨을 실험을 통해 확인하였다. 이 중에서도 가장 눈에 띄는 개선은 최대 출력밀도(P_{max})였는바, 이는 (PPV/RGO)_n 유기 집전체를 사용한 경우 대비 약 523%나 높은 수치이다.

[0052] 아울러, 본 발명의 (GPPV/RGO)_n 다층박막을 광전자 소자(Optoelectronic device)의 감광물질로 사용한 경우 역시 비슷한 특성 향상을 나타내었다. 예를 들어, (GPPV/RGO)₁₅를 사용한 광전자 소자는 345 mA/W에 이르는 광응답도(Photoresponsivity)를 나타내었는바, 이는 (PPV/RGO)₁₅-기반의 광전자 소자(111 mA/W) 대비 약 211% 증가된 수치이다.

[0053] 본 발명에 따른 용액-공정 방법은 그래핀-기반의 박막 전기화학 커패시터 및 광전자 소자 제작에 있어 새로운 길을 열 수 있을 것이며, 플렉서블 스마트폰, 곡선 디지털 카메라 또는 플렉서블 박막 디스플레이에의 잠재적 활용가능성 또한 매우 높을 것으로 예상된다.

발명의 효과

[0054] 본 발명에 따르면 그래파이트로부터 그래핀을 손상 없이 직접 분리하고, 수성매질 상에 안정적으로 분산된 고농

도(1 mg/mL)의 무결점 그래핀 분산액을 수득할 수 있다.

- [0055] 이를 통해, 그래핀 산화물(GO)을 활용한 종래의 거의 모든 연구결과를 개선할 수 있는 계기를 제공하고, 고농도 그래핀 분산액의 대량생산을 가능케 할 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명은 PPV-pre로 그래핀 시트를 안정화시킴과 더불어, 이들의 결합 및 시너지 효과를 통해 소자의 성능을 크게 개선할 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 본 발명에 따라 제조된 $(GPPV/RGO)_n$ 다층박막은 전기전도도가 매우 높고, 이를 플렉서블 전기화학 커패시터의 유기 집전체로 사용시 집전 특성, 용량적 특성 및 사이클 수명이 현저히 향상되며, 광전자 소자의 감광물질로 사용시 광응답성이 매우 높아진다.
- [0058] 나아가, 본 발명은 최근 활발하게 진행되고 있는 플렉서블 전자 디바이스의 개발 과정에도 매우 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0059] 도 1은 수용액에서 PPV-pre에 의한 그래핀의 박리 및 안정화를 보여주는 개략도이다.
- 도 2는 (a) 그래핀 표면 근처에 위치한 PPV-pre의 초기 배치; (b) 210 ps 동안의 분자 동력학(MD) 시뮬레이션 이후 평형 배치를 나타낸 도면이다. (* $E_{interaction}$ 계산 값은 -2.46 eV 또는 -56.8 kcal/mol로서, 그래핀 표면에 PPV-pre가 효과적으로 흡착되었음을 나타낸다.)
- 도 3은 (a) 원심분리(8000 rpm) 후 박리된 그래핀의 농도를 PPV-pre 농도의 함수로 나타낸 그래프(* 삽입도: 집전물을 수집하고 10 mL 증류수에 재분산시킴); (b) UV-Vis 스펙트럼; (c) 라만 스펙트럼($\lambda_{ex} = 532$ nm, 6 mW); (d) PPV-pre로 안정화된 그래핀의 고해상도 XPS C1s 스펙트럼((○) = 실험 XPS 곡선, (—) = Gaussian-Lorentzian 함수를 이용한 피팅된 XPS 곡선);이다.
- 도 4는 GPPV-pre 및 그래파이트의 써모그램(램핑 속도 = 10°C/min, 질소)을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 원심분리(8000 rpm) 전 PPV-pre(3 mM) 및 폴리아닐린(3 mM)을 함유하는 물에서 그래핀 분산액의 안정성을 보여주는 사진이다.
- 도 6은 (a) AFM 이미지; (b) 선별된 그래핀 플레이트의 두께 프로파일; (c) 선별된 그래핀 플레이트 두께의 히스토그램($N = 300$); (d) GPPV-pre 단일층의 TEM 이미지; (e) GPPV-pre 단일층의 HRTEM 이미지;이다.
- 도 7은 PPV-pre로 안정화된 그래핀 이중층의 TEM 이미지이다.
- 도 8은 (a) $(GPPV-pre/GO)_n$ 다층박막의 UV/Vis 흡수 스펙트럼($n =$ 용융실리카 기판 상에 덤-코팅된 이중층의 개수, 적색 곡선 = HI/H₂O 증기 처리(100°C, 5h) 후 $(GPPV/RGO)_{15}$ 의 흡수 스펙트럼); (b) 660 nm에서의 흡광도를 이중층 개수의 함수로 나타낸 그래프; (c) HI/H₂O 처리 전(□)과 처리 후(○), Si/SiO₂ 기판 상에 덤-코팅된 $(GPPV-pre/GO)_n$ ($n = 1 \sim 15$) 다층박막의 엘립소미터 두께를 나타낸 그래프; (d) HI/H₂O 처리 후 $(GPPV/RGO)_n$ 의 시트 저항(□) 및 전도도(○)를 나타낸 그래프;이다.
- 도 9는 HI/H₂O 증기 처리(100°C, 3h) 전과 후, 용융실리카 상에 코팅된 (a) PPV-pre 및 (b) GO의 UV/Vis 흡수를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 (a) All-plastic-state 플렉서블 평면 EC를 제작하기 위해 PET 기판 상에 형성된 $(Pani/RGO)_{30}-(GPPV/RGO)_{23}$ LbL-어셈블리의 개략도; EC의 전기화학적 성능으로서, (b) 다양한 스캔 속도(mV/s)에서의 CV 곡선; (c) 다양한 전류(A/cm³)에서의 CP 곡선; (d) 방전 전류에 따른 체적용량(○) 및 Ragone 플롯(□); (e) 장기간 사이클 안정성(5 A/cm³)을 나타낸 그래프; (f) 벤딩 테스트 도중 EC에 대한 CV 곡선(50 mV/s); (g) 벤딩 사이클에 따른 직렬저항 변화($\Delta R/R_0$)를 나타낸 그래프(* 삽입도 = 반경 5 mm로 벤딩된 EC의 디지털 이미지, 직렬저항은 5 A/cm³에서 측정된 CP 곡선의 전압 강하로부터 계산);이다.
- 도 11은 HI/H₂O 증기 처리 후 (a) $(GPPV/RGO)_{23}$; (b) $(Pani/RGO)_{30}-(GPPV/RGO)_{23}$; (c) 다층박막의 단면;을 나타

낸 FE-SEM 이미지와, 전고체 플렉서블 평면 대칭 EC의 제작 공정에 관한 개략도;이다. (* EC 제작 공정은 (1) EC 전극의 가장자리를 따라 페인트 브러쉬로 실버 페이스트의 박층을 코팅하는 단계, (2) 펜나이프를 전극 표면에 라인을 긋어 2개의 EC 전극을 형성하는 단계, (3) 폴리이미드 접착테이프로 작동 전극 면적을 규정하는 단계 및 (4) 겔 전해질 층을 코팅하여 전고체 플렉서블 EC를 형성하는 단계를 포함함.)

도 12는 (a) 스캔 속도 500 mV/s에서 EC의 CV 곡선; (b) 개방 회로 퍼텐셜에서 측정된 EC의 Nyquist 플롯(* 임피던스는 $0.05 \sim 10^5$ Hz의 주파수 범위에서 스캔(AC 퍼텐셜 진폭 10 mV), 삽입도 = 고주파 영역에서의 스펙트럼);이다.

도 13은 (a) PET 기판 상에 형성된 (GPPV/RGO)_{n=5,10,15}(■, ●, ▲) 박막(유효 소자 면적 = 0.3 mm^2)의 광전류($V_{\text{bias}} = 1\text{V}$)를 백색 광원($\lambda > 460 \text{ nm}$, 강도 = $0 \sim 1.1 \text{ mW}$)의 강도에 따라 나타낸 그래프; (b) 백색 광(강도 = 0.5 mW)을 이용해 $V_{\text{bias}} 1\text{V}$ 에서 측정한 (GPPV/RGO)_{n=5,10,15} 박막의 광전류를 나타낸 그래프(* 270초 간격으로 온/오프 스위칭, 삽입도 = (GPPV/RGO)_n 박막의 디지털 사진 이미지);이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

실시예

(1) 재료

α , α' -디클로로-p-자일렌, 테트라하이드로싸이오펜, 천연 그래파이트 분말(입자 크기 $> 150 \mu\text{m}$ 및 $< 20 \mu\text{m}$), 폴리아닐린(emeraldine base, 평균 Mw $\sim 50,000$), 과황산암모늄(98%), 과망간산칼륨(99%), 메탄올 및 요오드화 수소산(55%)을 Sigma Aldrich로부터; 천연 그래파이트 플레이크(입자 크기 = -10 mesh)를 Alfa Aesar(한국)로부터; 발연 질산(93%)을 Matsuno Chemicals Ltd.(일본)로부터; 수산화나트륨 및 염산(35%)을 Daejung Chemicals(한국)로부터; 과산화수소(30%)를 OCI Company Ltd.(한국)로부터; 질산나트륨을 Shinyo Pure Chemicals(일본)로부터; 황산(97%)을 PFP Osaka(일본)로부터; 수산화암모늄(29%)을 Mallinckrodt Baker Inc.(NJ, 미국)로부터; N,N-디메틸아세트아미드(extra pure 99.5%)를 Acros Organics(NJ, 미국)로부터; 오산화인(97%)을 Junsei(일본)로부터; 폴리비닐알코올을 DC Chemical Co. Ltd.(한국)로부터; 실버 페인트를 SPI Supplies(미국)로부터; 각각 입수하여 그대로 사용하였다.

투명 PET 필름을 Saehan Industries(한국)로부터; 실리콘 웨이퍼(SiO_2 두께 = 108 nm , 직경 = 100 mm)를 MEMC Electronic Materials Inc.(말레이시아)로부터; 용융실리카(Fused silica)를 Maicom Quartz GmbH(독일)로부터; 각각 입수하였다.

세척 절차를 포함한 모든 실험 단계에서 Milli-Q Plus purification system(Millipore)으로부터 입수한 물(저항 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)을 사용하였다.

PPV-pre, GO 및 폴리아닐린(Pani)은 본 발명자들의 선행연구(Wee, B.-H.; Hong, J.-D., A Method for Fabricating an Ultrathin Multilayer Film Composed of Poly(p-phenylenevinylene) and Reduced Graphene Oxide on a Plastic Substrate for Flexible Optoelectronic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (37), 4657-4666; 및 Wee, B.-H.; Hong, J.-D., Multilayered Poly(p-phenylenevinylene)/Reduced Graphene Oxide Film: An Efficient Organic Current Collector in an All-Plastic Supercapacitor. *Langmuir* **2014**, *30* (18), 5267-5275)에 기재된 바에 따라 합성하였다.

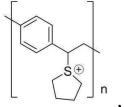
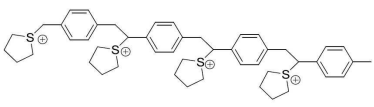
(2) 팽창된 그래파이트의 제조

천연 그래파이트 플레이크(입자 크기 = -10 mesh) 1 g, 진한 황산(95%) 30 mL 및 발연 질산(93%) 17 mL를 혼합하고 실온(RT)에서 24시간 동안 잘 교반하였다.

이에 증류수(또는 탈이온수, DI water) 40 mL를 천천히 가한 후, 20분 동안 교반하였다.

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

- [0071] 침강된 그래파이트 입자를 증류수에 분산시킨 후, 4000 rpm에서 15분 동안 원심분리하였다.
- [0072] 상기 세정 과정을 3회 반복한 후, 깨끗한 그래파이트 입자를 60℃에서 24시간 동안 건조시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 획득하였다.
- [0073] 이어서, 상기 건조된 GIC를 아르곤(Ar)이 충전된 긴 석영관 안에 넣고 고무마개로 밀봉하였다.
- [0074] 상기 석영관을 1000℃ 온도의 관상로(Tube furnace) 안에 30초 동안 넣어두어, 팽창된 그래파이트(Expanded Graphite; EG) 입자를 획득하였다.
- [0075] 그래핀 평면 시트 사이에 결합된 인터칼레이션 제제(Intercalation agent)는 1000℃의 가열에 따라 그래파이트 결정을 팽창시킬 수 있다. 구체적으로, 인터칼레이션 제제가 액상에서 기상으로 물리적 상변화를 하게 되어 그 부피가 증가하고, 이에 따라 팽창가능한 그래파이트 내에서 인접한 그래핀층이 서로 분리되게 된다.
- [0076] (3) PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액의 제조

- [0077] 상기 팽창된 그래파이트 화합물(GIC) 0.21 g을 PPV-pre(, ) (다양한 농도) 35 mL에 분산시킨 후, 프로브 초음파 처리(Cole-Parmer Vibracell CV33 Sonicator Probe Head, 21% of 750 W)를 120분 동안 수행하여 샘플을 제조하였다.

- [0078] 얻어진 분산액을 500 rpm에서 90분 동안 원심분리(Hettich Rotofix 32)하였다.
- [0079] 원심분리 후, 상기 분산액의 상부 75%를 깨끗한 원심분리 관에 옮긴 다음, 증류수로 희석하였다.
- [0080] 이어서, 상기 희석된 분산액을 8000 rpm에서 1시간 동안 원심분리(Supra 22K)한 후, 침강물(침전물)을 수집한 다음, 상기 침강물을 증류수에 재분산시켰다.
- [0081] 상기 세정 과정을 6회 반복하였다.
- [0082] 세정된 침강물을 저출력 소닉 배쓰(Wiseclean WUC-D10H)에서 10분 동안 초음파 처리(Wiseclean WUC-D10H)하여 증류수 10 mL에 재분산시킴으로써, 양이온성 PPV-pre로 안정화된 무결점 그래핀 시트(GPPV-pre)를 최종 획득하였다.
- [0083] GPPV-pre의 농도는 1 cm 석영 큐벳으로 UV/Vis 흡수 분광법(Perkin Elmer, Lambda 40)을 이용해 측정하였다.

[0084] (4) (GPPV-pre/GO)_n 및 (GPPV/RGO)_n 다층박막의 제조

- [0085] 갓 세척한 기판(용융실리카, PET 및 실리콘 웨이퍼)을 먼저 (+)로 하전된 GPPV-pre 분산액(0.4 mg/mL)에 30분 동안 침지한 후, 증류수에서 1분 동안 세척하였다.
- [0086] 상기 세척 과정을 3회 반복한 후, 질소 가스의 부드러운 흐름 하에서 기판을 건조시켰다.
- [0087] GPPV-pre가 코팅된 기판을 다시 (-)로 하전된 GO 용액(1.6 mg/mL, pH 4.0)에 5분 동안 침지하여 GO 층이 형성되도록 하였다.
- [0088] 이어서, 전술한 바와 동일하게 세척 및 건조 과정을 수행하였다.
- [0089] 원하는 두께의 다층 (GPPV-pre/GO) 박막이 얻어질 때까지, GPPV-pre/GO 이중층의 LbL-어셈블리를 연속 방식으로 반복하였다.
- [0090] 얻어진 다층박막을 100℃에서 3시간 동안 HI/H₂O 증기에 노출시켜, 다층박막 내의 GPPV-pre/GO를 GPPV/RGO 이중층으로 변환하였다.
- [0091] 이렇게 얻어진 (GPPV/RGO)_n 다층박막을 광전자 소자에 적용하였다.

[0092] (5) 전고체 전기화학 슈퍼커패시터의 유기 집전체용 (Pani/RGO)₃₀-(GPPV/RGO)₂₃ 다층박막의 제조

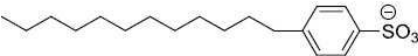
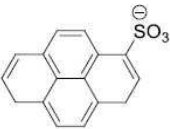
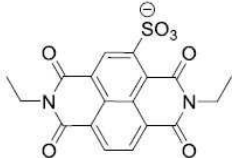
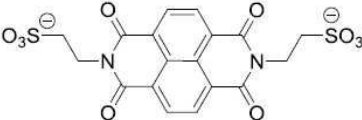
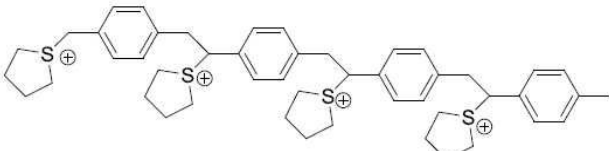
- [0093] (Pani/GO) 다층박막 LbL-어셈블리를 제조하기 위해, (GPPV-pre/GO)₂₃로 코팅된 플렉서블 PET 기판을 (+)로 하전된 Pani 용액(0.5 mM, pH 2.6)에 15분 동안 침지한 후, 정제수(pH 2.6)에서 1분 동안 세척하였다(* 세척 과

정은 23회 반복).

- [0094] 이어서, Pani가 코팅된 기판을 (-)로 하전된 GO 용액(0.125 mg/mL, pH 3.5)에 15분 동안 침지하여 GO 층을 형성하였다.
- [0095] 마찬가지로, 원하는 두께의 다층박막이 얻어질 때까지, 기판 상 Pani/GO 이중층의 LbL-어셈블리를 반복하였다.
- [0096] 마지막으로, 100℃에서 5시간 동안 HI/H₂O 증기에 노출시켜, 다층박막 내의 GPPV-pre/GO를 GPPV/RGO로, Pani/GO를 Pani/RGO로 각각 변환하였다.
- [0097] 이렇게 얻어진 (Pani/RGO)₃₀ 및 (GPPV/RGO)₂₃ 다층박막을 각각 전기활성 전극물질 및 유기 집전체로 사용하였다.
- [0098] 한편, 펜나이프를 박막 전극의 표면 상에 라인을 긋어 2개의 대칭 전극(전극간 갭: 폭 = 85 μm)을 형성하였다(도 11).
- [0099] 플렉서블 평면 EC의 전기화학적 특성화를 위해, 전극 가장자리에 실버 페인트를 적용하여 EC와 전기화학 워크스테이션 사이의 우수한 전기적 접촉이 유지되도록 하였다.
- [0100] 폴리이미드(Kapton) 테이프를 전극 면적(2.24 cm²)을 규정하여 접촉 패드를 산성 전해질로부터 보호하였다.
- [0101] PVA/H₂SO₄ 겔 전해질을 전극 면적 상에 드롭-캐스팅하고, 대기 조건 하에서 밤새 두어 존재할 수 있는 과잉의 물이 증발되도록 하였다.
- [0102] **실험 조건**
- [0103] (1) GPPV-pre 분산액의 표면 전하는 Zeta Potential Analyzer(ELS-Z)를 이용해 분석하였다.
- [0104] (2) 그래핀(그래파이트의 (0 0 1) 표면) 상 PPV-pre의 흡착 거동에 관한 분자 동력학(MD) 시뮬레이션은 Materials Studio 6.0(Accelrys Inc.)을 이용해 주기적인 경계 조건으로 시뮬레이션 박스 내에서 수행하였다. 그래파이트 표면((001) 평면을 따라 쪼개진 2개 층의 탄소 원자, MD 시뮬레이션의 컷오프 반경 = 0.95 nm)으로 구성된 박스의 크기는 2.46 nm x 2.46 nm x 5.34 nm, 각도는 90°, 90°, 120°, 액상의 높이는 5 nm였다. 시뮬레이션 도중, 탄소 원자 2개 층 및 액상 상부 층 2 nm가 고정되었다. 액상은 물 분자들(밀도 = 1 g/cm³) 및 하나의 PPV 올리고머(4 반복 단위)로 구성되었다. 시뮬레이션은 1 fs의 시간 단계, 210 ps의 시뮬레이션 시간, 298 K, NVT 앙상블 및 순이론적 COMPASS의 조건으로 디스커버 모듈을 이용해 수행하였다.
- [0105] (3) 그래핀 플레이크의 AFM 이미지는 Nanoscope IV 멀티모드 원자력 현미경(Atomic Force Microscope; AFM)(Veeco)(탭핑모드에서 작동, 스캔 속도: 0.5 Hz, 125 mm 길이의 Si 캔틸레버 사용)를 사용하여 확보하였다.
- [0106] (4) AFM 측정을 위한 샘플은 갓 절단된 운모 기판을 PPV-pre로 안정화된 그래핀 분산액(0.4 mg/mL)에 딥핑하여 제조하였다.
- [0107] (5) 그래핀 플레이크의 구조적 특성은 라만 분광기(Raman spectrometry)(Raman-LTPL)(λ_{ex} = 532 nm)를 사용하여 조사하였다.
- [0108] (6) TEM 특성화를 위한 샘플은 다공성 탄소 박막(Pacific Grid Tech., 미국)으로 코팅된 구리 그리드(200 mesh 크기) 상에 GPPV-pre 분산액(에탄올 희석, 1:7) 5 μL를 드롭-코팅하여 제조하였다.
- [0109] (7) 박막의 표면 및 단면 모폴로지는 전계방출 주사전자 현미경(FE-SEM)(JSM-6700F, Jeol Ltd., 일본)을 이용해 특성화하였다.
- [0110] (8) GPPV-pre 분산액에서 PPV-pre의 함량은 실온에서 1000℃까지(가열 속도 10℃/min, N₂ 환경) 열 분석기(TGA 1 Mettler Toledo)를 이용해 결정하였다.
- [0111] (9) HI/H₂O 증기 처리 전과 후, Si/SiO₂ 기판 상에 형성된 (GPPV-pre/GO)_n 다층박막의 두께는 Xe 아크 램프(350~820 nm) 및 2048 채널 CCD 카메라가 구비된 실시간 분광 엘립소메트리 기기(Elli-SE-F Ellipso Technology)를 이용해 결정하였다.
- [0112] (10) (GPPV/RGO)_n의 시트 비저항(ρ_s)은 Keithley 2400 source meter에 연결된 4-점 프로브(1 mm 프로브 간격)를 이용해 측정하였다.

- [0113] (11) 다층박막의 전기전도도(σ)는 바디 비저항의 역수(ρ^{-1})로부터 확보하였다.
- [0114] (12) 2-전극 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능은 순환전압전류법(CV), 크로노퍼텐쇼메트리(CP) 및 potentiostat/galvanostat(Ivium-Stat Technologies compactstat)를 이용한 전기화학 임피던스 분광법(EIS)에 의해 조사하였다. CV에 있어, 슈퍼커패시터는 다양한 스캔 속도로 -0.8~0.8 V의 전압 윈도우 범위에서 스캔되었다. CP에 있어, 슈퍼커패시터는 다양한 방전 전류로 0~0.8 V의 전압 윈도우 범위에서 충전/방전되었고, 체적용량(C_{vol})은 식 $[C_{vol} (F/cm^3) = I \Delta t / V \Delta E]$ (I = 셋 전류, Δt = 방전 시간, V = 전극의 전체 체적, ΔE = 전압 윈도우)에 의거하여 계산하였다. 직렬저항(R)은 식 $[R (\Omega) = V_{drop} / \Delta I]$ (V_{drop} = 전압 강하, ΔI = 전류 인버전)에 의거하여 계산하였다. 이에 따라, 에너지 밀도(E) 및 출력밀도(P)는 각각 식 $[E (Wh/cm^3) = (C_{vol} \Delta E^2) / 7200]$ 및 $[P (W/cm^3) = E / \Delta t]$ 에 의거하여 계산하였다. 슈퍼커패시터의 임피던스는 0.05~10⁵ Hz의 주파수 범위에서 스캔(AC 퍼텐셜 진폭 10 mV, 개방 회로 퍼텐셜)하여 측정하였다. 최대 출력밀도(P_{max})는 식 $[P_{max} (W/cm^3) = \Delta E^2 / (4 \times ESR \times V)]$ (ESR = Nyquist 플롯으로부터 결정된 등가직렬저항)에 의거하여 계산하였다.
- [0115] (13) 슈퍼커패시터의 전기기계적 안정성은 Home-built 2-점 벤딩 장치를 이용한 벤딩 테스트 도중의 IR 강하를 측정하여 조사하였다.
- [0116] (14) 다층박막의 광전류($V_{bias} = 1V$)는 다양한 강도 범위의 백색 광($\lambda > 460$ nm, 강도 = 0~1.1 mW)에서 Keithley 2400 source meter를 이용해 측정하였다. 광 강도는 Melles Griot 광대역 출력/에너지 계측기를 이용해 보정하였고, 조사된 광은 0.3 mm²의 유효 소자 면적으로 박막에 의해 흡수되었다. 다층박막의 광응답도($V_{bias} = 1V$)는 0.5 mW의 광 강도에서 측정하였고, 광은 270초 간격으로 온/오프 스위칭되었다. 다층박막의 광응답도(R)은 식 $[R (mA/W) = I_{ph} / P]$ (I_{ph} = 광전류(mA), P = 박막에 의해 흡수된 광 강도(W))에 의거하여 계산하였다.
- [0117] **실험예**
- [0118] (1) GPPV-pre 분산액 및 GPPV-pre 복합체의 분광 특성화
- [0119] 그래핀 표면 상 PPV-pre의 흡착 자유에너지에 기초하여, 물에서 PPV-pre의 그래핀 시트에 대한 흡착 친화력을 평가하였다. 이때 흡착 자유에너지는 분자 동력학(Molecular dynamic; MD) 시뮬레이션(도 2)를 통해 계산하였고, 그 값은 -2.46 eV(-56.8 kcal/mol)이었다.
- [0120] 물에서 PPV-pre의 그래핀 시트에 대한 높은 흡착 친화력은 그래핀 sp^2 표면과 강한 인력 상호작용을 하려는 경향이 짙은 페닐렌 비닐렌(-C₆H₄-CH₂=CH₂-) 단위의 비국소(비편재화) π -방향족 컨쥬게이트에 기인한다.
- [0121] 물에서 PPV-pre의 그래핀 시트에 대한 흡착 에너지는 그래핀 및 SWNT 분산액용의 통상적인 계면활성제의 경우(-1.29 eV ~ -1.83 eV)보다 상대적으로 더욱 컸다(표 1).

[0122] [표 1] 그래핀 표면 상 계면활성제들의 흡수 자유에너지(MD 시뮬레이션에 의해 계산)

Surfactant	Interaction energy between surfactant and graphene	
	Kcal/mol	eV
	-29.8	-1.29
	-30.1	-1.31
	-40.1	-1.74
	-42.2	-1.83
	-56.8	-2.46

[0123]

Note: The first surfactant, sodium dodecylbenzenesulfonate is commonly used for SWCNT dispersion; whereas the subsequent three surfactants, 1-pyrenesulfonic acid sodium salt, *N,N'*-bis[2-(ethanesulfonic acid sodium)]-1,4,5,8-naphthalene diimide, and *N,N'*-bis[2-(ethanoic acid sodium)]-1,4,5,8-naphthalene diimide have been used for graphene dispersion.¹

[0124]

[0125] 그래핀 시트 상 PPV-pre의 높은 이론적 흡착 자유에너지는 안정한 그래핀 분산액이 형성되었음을 뒷받침하며, 이는 PPV-pre의 존재 하에 팽창된 그래파이트를 초음파 처리함으로써 달성된다(도 1).

[0126]

PPV-pre 농도(0~3 mM)가 증가하면 용액의 점도도 증가할 것인바, 이는 PPV-pre 폴리전해질의 점도는 폴리전해질의 농도가 증가함에 따라 함께 증가하는 경향이 있기 때문이다.

[0127]

그러나, 그래파이트 혼합물에서 PPV-pre 농도는 3 mM를 초과해서는 안 되는바, 이보다 높은 PPV-pre 농도는 박리 공정의 효율에 영향을 미칠 수 있기 때문이다.

[0128]

초음파 처리가 완료된 후, PPV-pre로 안정화된 그래핀을 함유하는 상청액이 원심분리(8000 rpm)에 의해 수집되고 과잉의 PPV-pre가 제거되었다. 원심분리 후, 침강물(침전물)은 수집되고 물에 재분산되어 GPPV-pre 분산액이 최종 수득되었다.

[0129]

GPPV-pre의 농도는 PPV-pre의 농도가 0 mM에서 3 mM로 증가함에 따라 선형적으로 증가하였는바(도 3a), 이는 용액 내에서 박리된 그래핀 시트가 (+)로 하전된 PPV-pre에 의해 박리/안정화되었음을 의미한다.

[0130]

PPV-pre 농도가 3 mM일 때 수용액에서 GPPV-pre의 농도는 0.95 ± 0.04 mg/mL였는바, 이는 유기용매 또는 계면활성제를 사용해 얻어진 그래핀 분산액의 경우(0.002~0.3 mg/mL)보다 매우 높은 농도이다.

[0131]

GPPV-pre 분산액의 UV/Vis 흡수 스펙트럼은 268 nm에서 흡수 피크를 나타내고, Visible-NIR 영역(400~1100 nm)에서 특징 없는 넓은 흡수 특성을 나타내었다(도 3b).

[0132]

GPPV-pre 분산액에 대한 제타 퍼텐셜은 +22 mV였는바, 이는 안정한 그래핀 분산액 형성에 필요한 값인 ± 25 mV

에 상응하는 수치이다.

- [0133] 또한, 열중량 분석을 통해 그래핀 시트 상에 흡착된 PPV-pre의 양을 결정하였다.
- [0134] 테트라하이드로싸이오펜(THT) 및 염산(HCl)은 모두 PPV-pre 분자량의 40%를 차지하는 것으로, PPV-pre의 열적 변환 도중에 제거될 수 있다.
- [0135] GPPV-pre의 써모그램으로부터, THT 및 HCl 그룹의 제거와 후속의 고분자 분해에 상응하는 GPPV-pre의 중량 손실과 관련된 3개의 특징적인 개시 온도(Onset temperature)가 각각 116℃, 195℃ 및 313℃에서 관찰되었는바(도 4), 이는 기보고된 문헌들의 결과와 잘 일치하는 것이다.
- [0136] 반면, 고유한 그래파이트는 1000℃까지 한계(Marginal) 중량 손실(0.3 wt%)을 나타내었다. 따라서 그래핀 시트 상에 흡착된 PPV-pre의 양은 GPPV-pre의 약 10.0 wt%로 평가될 수 있다.
- [0137] Coleman 등(Loty, M.; King, P. J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J. N., High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano* **2010**, 4 (6), 3155-3162.)에 따를 때, 수성 그래핀 분산액을 1 mg/mL의 농도로 제조한 것은 상당히 의미 있는 결과에 해당한다.
- [0138] 고농도의 GPPV-pre 분산액은 박막 전기화학 커패시터 및 광전자 소자를 포함한 수많은 실제적인 전자공학 적용에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0139] 비교를 위해, 동일한 GPPV-pre 분산액 제조 절차를 거쳐 (+)로 하전된 공액 폴리전해질 폴리아닐린의 팽창된 그래파이트 박리에 대한 효과를 조사하였다.
- [0140] 수용액에서 그래핀-폴리아닐린 분산액은 불안정하였고 1.5시간 내에 모두 침전되어 버렸다(도 5).
- [0141] 그래핀-폴리아닐린 분산액의 불안정성은 폴리아닐린의 높은 표면장력에 기인했을 가능성이 크며, 이는 폴리아닐린이 그래파이트의 인터칼레이션 및 박리에 부적절한 물질임을 보여준다.
- [0142] 표면장력은 그래파이트를 그래핀으로 박리함에 있어 결정적인 요소 중 하나이다.
- [0143] GPPV-pre 분산액은 무려 1년 넘게 안정한 상태를 유지하였는바, 이는 PPV-pre 용액의 낮은 표면장력 때문이다(도 5).
- [0144] 또한, Raman 분광법을 이용해 GPPV-pre의 구조적 특성을 조사하였다.
- [0145] GPPV-pre의 Raman 스펙트럼은 뚜렷한 G 밴드($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) 및 2D 밴드($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$)를 나타내었는바(도 3c), 이는 각각 그래핀 시트의 sp^2 탄소 및 터보스트래틱 스택킹에 기인한 것이다.
- [0146] PPV-pre는 라만 불활성이라는 점에서 주목할만한 결과이다. 특히, sp^3 탄소 함량의 특성에 해당하는 D 밴드($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) 강도가 낮은 상태를 유지하는바, 이는 거의 결함이 없는 박리된 그래핀 시트를 의미한다.
- [0147] 박리된 그래핀 시트에서 결함의 존재(D 밴드)는 그래핀 플레이크 형성에 있어 모체가 되는 그래파이트 대비 크기가 감소한 점, 가장자리들이 증가한 점을 통해 쉽게 설명될 수 있다.
- [0148] GPPV-pre의 X-선 광전자 분광법(XPS) 결과 박리된 그래핀의 3개의 특징적인 피크가 나타났는바, 이는 흑연 탄소($\sim 284.4\text{ eV}$), 결함 피크($\sim 285.2\text{ eV}$) 및 넓은 $\pi-\pi^*$ 전이 피크(290~291 eV)에 상응하는 것이며(도 3d), 기보고된 결과와도 잘 일치하는 것이다.
- [0149] 주목할만한 것은 GPPV-pre 플레이크의 XPS로부터 C=O 및 C-O 피크 둘 다 관찰되지 않았다는 점이며, 이는 박리된 그래핀 시트 기저면에 결함이 존재하지 않음을 의미한다.
- [0150] (2) GPPV-pre 플레이크의 두께 및 크기 측정
- [0151] 탭핑모드 AFM을 이용해 (갓 절단된 운모 기판 상에 코팅되어 있는) 박리된 그래핀 플레이크의 두께를 결정하였다.
- [0152] AFM 높이 프로파일 분석 결과, 300 GPPV-pre 플레이크의 76%가 1~10 nm 범위의 두께를 갖는 것으로 나타났는바(도 6), 이는 단일- 내지 소수층- 그래핀에 상응하는 것이다.
- [0153] 이러한 단일- 내지 소수층- GPPV-pre 시트는 기판 상에서 폴딩 및 얹혀져 있었다(도 6b).

- [0154] 단일층 GPPV-pre 시트의 TEM 이미지(도 6d) 또한 시트 가장자리의 일부가 그래핀 시트의 평면성 유지에 필요한 표면장력을 최소화하기 위해 부분적으로 폴딩되어 있었다.
- [0155] 이러한 다층 플레이크의 대다수는 1~2 μm 의 측면 치수(Lateral dimension)를 나타내었는바(도 6d 및 도 7), 이는 기보고되어 있는 박리된 그래핀의 측면 크기(Lateral size)와 잘 일치하는 것이다.
- [0156] (3) GPPV/RGO 이중층으로 구성된 다층박막의 특성 규명
- [0157] (+)로 하전된 GPPV-pre(ζ -퍼텐셜 = +22mV)를 (-)로 하전된 GO(ζ -퍼텐셜 = -33mV)와 LbL-어셈블리하여 GPPV-pre/GO 이중층으로 구성된 다층박막을 제조하였다.
- [0158] UV/Vis 흡수 스펙트럼에 기초하여 GPPV-pre/GO 이중층의 교대반복적(교호) 흡착을 모니터링하였다(도 8a).
- [0159] 그래핀의 흡광도에 상응하는 660 nm에서의 흡수는 이중층의 개수($n = 1\sim 15$)가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였는바(도 8b), 이는 GPPV-pre/GO 이중층이 일관성 있게 잘 적층되었음을 명확히 보여준다.
- [0160] HI/H₂O 증기(100℃)에 의해 상기 초박형 다층박막에서 PPV-pre 및 GO 모두가 동시에 각각 공액 PPV 및 RGO로 변환되었다.
- [0161] 상기 2가지 층 성분의 변환은 UV/Vis 흡수 스펙트럼을 통해 분광학적으로 확인되었다(도 8a의 적색선).
- [0162] GPPV-pre --> GPPV 및 GO -> RGO로의 동시 변환에 있어 스펙트럼 변화에 관한 해석을 도 9에 상세히 나타내었다.
- [0163] 구체적으로, 432 nm에서의 넓고 강한 흡수 피크(도 9a)는 순수한 PPV의 흡광 특성으로서, HI/H₂O 증기 처리에 의해 PPV-pre가 PPV로 잘 변환되었음을 의미한다. 또한 232 nm에서의 흡수 피크(도 9b)는 GO의 $\pi-\pi^*$ 전이에 상응하는 것으로서 272 nm로 적색-이동되었는바, 이는 HI/H₂O 증기에의 노출에 따라 산소화된 관능기(예컨대, C=O, O=C-O, C-O-C 및 C-OH)가 감소되고, 그 결과 비국소 전자 시스템이 회복되어 π -공액 길이가 증가하였음을 의미한다.
- [0164] 따라서, 증기 상 화학적 처리 방법을 사용하면 2D 그래핀 및 PPV 유도체를 포함한 공액 π -전자가 풍부한 물질을 이용해 플라스틱 기판 상에 플렉서블 소자를 편리하게 제작할 수 있다.
- [0165] 또한, 분광 엘립소미터를 이용해 HI/H₂O 증기 처리 전과 후 다층박막의 두께를 측정하였다.
- [0166] (GPPV-pre/GO)_n 박막의 두께는 이중층의 개수($n = 1\sim 15$)가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다(도 8c).
- [0167] 단일의 GPPV-pre/GO 이중층 두께는 2.92 ± 0.20 nm로 측정되었고, GPPV-pre 및 GO 단일층의 두께는 각각 1.54 ± 0.93 nm 및 1.46 ± 0.04 nm로 평가되었다(표 2).
- [0168] 이러한 GPPV-pre 단일층의 엘립소미터 두께는 AFM에 의해 측정된 값(~ 2 nm)과 잘 일치하였다.
- [0169] 예상한 바와 같이, GPPV-pre 단일층은 고유한 그래핀 단일층의 두께(0.35 nm)보다 두꺼웠는바, 이는 흡착된 PPV-pre(두께 = 1.08 ± 0.08 nm)가 존재하기 때문이다.
- [0170] GPPV-pre/GO --> GPPV/RGO로의 변환 후, 다층박막의 두께는 0.4배(40%) 감소하였는바, 이는 GO의 산소화된 그룹과 PPV-pre의 펜던트 테트라하이드로싸이오페늄(Tetrahydrothiophenium) 그룹이 제거되었기 때문이다.
- [0171] 구체적으로, GPPV/RGO 이중층, GPPV 단일층 및 RGO 단일층의 두께 값은 각각 1.76 ± 0.28 , 1.04 ± 0.06 및 0.72 ± 1.11 nm로 감소하였다(표 2).
- [0172] [표 2] HI/H₂O 증기 처리 전과 후 실리콘 기판 상에 형성된 각 박막의 두께, 전도도(S/cm) 및 광응답도(mA/W)

Thin Films	Thickness (nm)		Multilayer Thin Films	Conductivity (S/cm)	Photoresponsivity (mA/W)
	Virgin	HI/H ₂ O vapor			
GPPV-pre/GO	2.92 ± 0.20	1.76 ± 0.28	(GPPV/RGO) ₅	52.5 ± 1.4	14.2 ± 0.3
GPPV-pre	1.54 ± 0.93	1.04 ± 0.06	(GPPV/RGO) ₁₀	159.6 ± 7.4	137.8 ± 1.2
GO	1.46 ± 0.04	0.72 ± 0.11	(G PPV/RGO) ₁₅	374.7 ± 46.9	344.8 ± 9.4
			(G PPV/RGO) ₂₃	482.7 ± 25.1	-

[0173]

- [0174] 또한, 4-점 프로브 기술을 이용해 HI/H₂O 증기 처리 후 (GPPV/RGO)_n 박막의 시트 저항을 이중층의 개수(n) 별로 측정하였다.
- [0175] 이중층의 개수가 증가함에 따라 시트 저항은 기하급수적으로 감소하여(도 8d), n = 23일 때 최저 값인 0.51 ± 0.03 kΩsq⁻¹을 나타내었는바, 이는 483 ± 25 S/cm의 전도도에 상응하는 수치이다(표 2).
- [0176] 그래핀 분산을 위해 통용되는 절연성 고분자 또는 계면활성제와 달리, PPV 전도성 고분자의 존재는 무결점 그래핀과의 π-π 상호작용을 통해 추가적인 전자 전도성 경로를 제공하였고, 그 결과 박막의 전도도가 향상되었다.
- [0177] 구체적으로, (GPPV/RGO)₂₃ 박막의 전도도(483 S/cm)는 기보고된 다른 용액-공정 그래핀 박막의 경우(약 200 S/cm)보다 2~3배 높았다.
- [0178] (GPPV/RGO)₂₃ 박막의 전도도를 수용성의 순수 그래핀을 이용해 제조된 그래핀-기반 박막들과 상세하게 비교하여 표 3에 요약하였다.
- [0179] [표 3] 수용성 그래핀을 이용해 제조된 다양한 그래핀-기반 박막들의 전기전도도(S/cm) 비교

Ref.	Journal	Aqueous Phase Dispersion (Stabilizer/Solvent)	Fabrication Method	Treatment Method	Conductivity (S/cm)
Film Containing Pristine Graphene and Reduced Graphene Oxide					
	<i>Present study</i>	Graphene (PPV-pre)	LbL (GPPV/RGO) ₂₃	HI/H ₂ O vapor (100 °C)	483
Film Containing Pristine Graphene					
4	<i>Chem. Mater.</i> 2015	Graphene (GQD)	Vacuum filtration	Thermal (60 °C)	72
5	<i>J. Mater. Chem. C</i> 2014	Graphene (NMP)	Inkjet Printing	Thermal (60 °C)	30
6	<i>J. Mater. Chem.</i> 2012	Graphene (RB)	Vacuum filtration	Thermal (150 °C)	123
7	<i>Carbon</i> 2011	Graphene (PSS)	Vacuum filtration	-	36
		Graphene (P-123)			12
		Graphene (Brij-700)			2
8	<i>ACS Nano</i> 2010	Graphene (SC)	Vacuum filtration	Thermal (500 °C)	175
9	<i>Small</i> 2010	Graphene (SC)	Vacuum filtration	Thermal (500 °C)	150
10	<i>JACS</i> 2009	Graphene (SDBS)	Vacuum filtration	Thermal (250 °C)	15
11	<i>Nat. Nanotechnol.</i> 2008	Graphene (NMP)	Vacuum filtration	Ar/H ₂ (250 °C)	65
Film Containing Reduced Graphene Oxide					
12	<i>Sci. Rep.</i> 2015	RGO	Printing	HI	340
3	<i>Adv. Funct. Mater.</i> 2013	GO	LbL (PPV/RGO) ₁₅	HI/H ₂ O vapor (100 °C)	166
13	<i>Langmuir</i> 2012	GO	LbL (PANI/RGO) ₁₅	HI/H ₂ O	53
14	<i>Adv. Funct. Mater.</i> 2012	RGO	3D Print	Thermal (500 °C)	10
		RGO (PVP)		Thermal (900 °C)	0.5
15	<i>Carbon</i> 2012	RGO	Vacuum filtration	Hydrazine	75
		RGO (SDS)			47
16	<i>Nat. Commun.</i> 2010	RGO	Vacuum filtration	HI/AcOH vapor (40 °C)	9
17	<i>Small</i> 2010	RGO (PFVSO ₃)	Spin coating	Hydrazine	2
18	<i>Carbon</i> 2010	RGO	Vacuum filtration	HI/H ₂ O (100 °C)	298

Acronyms: Brij-700 (polyethylene octadecyl ether), GO (graphene oxide), GQD (graphene quantum dots), HI (hydroiodic acid), LbL (layer-by-layer self assembly), LS (Langmuir-Schaefer), NMP (N-methyl-pyrrolidone), PANI (polyaniline), PPV (polyphenylene vinylene), PPV-pre (polyphenylene vinylene) precursor, PSS (poly sodium-4-pyrene sulfonate), P-123 (pluronic[®] P-123), PVP (polyvinylpyrrolidone), RB (Rose Bengal), RGO (reduced graphene oxide), SC (sodium cholate), SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate)

- [0180]
- [0181] (4) (GPPV/RGO)_n 박막의 집전, 용량적, 사이클 및 벤딩 특성(플렉서블 유기 집전체로의 용도)

- [0182] 최근 플렉서블 전고체(All-solid-state) 전기화학 커패시터(EC)가 가장 전도유망한 에너지 저장 소자의 하나로 떠오르고 있다. 이에 본 발명에 따른 LbL-어셈블리 다층박막의 전고체 플렉서블 대칭 EC용 유기 집전체로의 활용

용가능성을 조사하였다.

[0183] 초박형 다층박막의 2개 층으로 EC용 전극을 제작하였는바, 구체적으로 23 GPPV/RGO 이중층(대체 집전체로 기능)의 하부 층과 30 Pani/RGO 이중층(에너지 저장을 위한 전기활성 물질로 기능)의 상부 층을 LbL 기술을 이용해 PET 기판 상에 형성하였다(도 10a, 도 11).

[0184] 엘립소메트리 및 FE-SEM 단면 이미지에 의해 측정된 $(\text{Pani/RGO})_{30}-(\text{GPPV/RGO})_{23}$ 다층박막의 두께는 91.33 nm였다(도 11c, 표 4).

[0185] [표 4] HI/H₂O 증기 처리 전과 후 Si/SiO₂ 기판 상에 형성된 $(\text{GPPV-pre/GO})_{23}$ 및 $(\text{Pani/GO})_{30}-(\text{GPPV-pre/GO})_{23}$ 다층박막의 엘립소미터 두께

Multilayer Films	Ellipsometric Thickness (nm)	
	Before	HI/H ₂ O vapor
$(\text{GPPV-pre/GO})_{23}$	67.14	40.44
$(\text{Pani/GO})_{30}-(\text{GPPV-pre/GO})_{23}$	134.47	91.33

[0186]

[0187] EC의 성능은 순환전압전류법(CV), 크로노퍼텐쇼메트리(CP) 및 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 이용해 평가하였다.

[0188] EC의 CV 곡선은 -0.8~0.8 V의 전압 범위 및 1~200 mV/s의 스캔 속도 범위에서 기록하였으며, Pani의 전기화학 반응에 상응하는 식별가능한 산화환원 피크를 나타내었다(도 10b).

[0189] EC의 CV 곡선은 500 mV/s의 높은 스캔 속도에서도 특별한 왜곡 없이 그 형태를 여전히 유지하였는바(도 12a), 이는 EC의 고속 가능출력(High rate capability)을 의미한다.

[0190] EC의 충전/방전곡선은 또한 다양한 충전/방전 전류 및 0~0.8 V의 전압 범위에서 거의 대칭인 선형의 전압-시간 상관관계를 나타내었는바(도 10c), 이는 매우 이상적인 용량적 성능을 의미한다.

[0191] 한편, EC의 체적용량을 방전 전류에 따라 플롯하였다(도 10d).

[0192] 또한, 본 발명에 따른 EC의 전기화학적 성능을 기보고된 다른 박막 EC들과 비교하였다(표 5).

[0193] 본 발명에 따른 EC는 평면(In-plane) 금속 집전체를 포함하지 않음에도, 백금 집전체 상에 형성된 그래핀/Pani 전극 EC의 경우(160 F/cm³) 대비 탁월한 용량적 성능(216 F/cm³)을 나타내었다.

[0194] 아울러, $(\text{GPPV/RGO})_{23}$ 을 평면 유기 집전체로 사용한 본 발명의 플렉서블 EC는 $(\text{PPV/RGO})_{30}$ 을 사용한 경우(체적용량 = 152 F/cm³; 에너지 밀도 = 9 mWh/cm³; 최대 출력밀도 = 80 W/cm³) 대비 용량적 특성(체적용량 = 216 F/cm³; 에너지 밀도 = 19 mWh/cm³; 최대 출력밀도 = 498 W/cm³)이 현저하게 개선되었다.

[0195] [표 5] 본 발명의 전고체 플렉서블 평면 EC 및 기보고된 박막 EC들의 전기화학적 성능 비교

Ref.	Journal	Electrode Material	Volumetric Capacitance (F/cm ³)		Energy Density (mWh/cm ³)	Power Density (W/cm ³)
			3-electrode	2-electrode		
	<i>Present study</i>	(Pani/RGO) ₃₀ /(GPPV/RGO) ₂₃	-	216 (20 A/cm ³)	18.5	7.9 (498) [†]
19	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 2015	Pedot/Gold (anode) and Pani/Gold (cathode)	-	-	12	2.8
20	<i>Langmuir</i> 2014	(Pani/RGO) ₃₀ /(PPV/RGO) ₃₀	957 (20 A/cm ³)	152 (20 A/cm ³)	9.4	6.5 (80) [†]
		(Pani/RGO) ₅₃	733 (20 A/cm ³)	105 (20 A/cm ³)	4.1	5.3 (53) [†]
21	<i>Small</i> 2013	MoS ₂	178 (0.22 A/m ²)	-	-	-
22	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2012	PANi/Gold/Paper	800 (1 mA/cm ²)	-	10	3
23	<i>Nano Lett.</i> 2012	Graphene/CNT/MnO ₂	130 (50 mV/s)	-	-	-
14	<i>Nat. Nano-technol.</i> 2011	Laser-reduced graphene/Conductive polyvinyl tape	-	3.1	0.43	1.7
24	<i>ACS Nano</i> 2011	(PANi/MWNT) ₃₀ /ITO	248 (1 mA/cm ²)	-	-	-
25	<i>Adv. Mater.</i> 2011	Ppy/Gold		30 (100 mV/s)	2.8	56.7
26	<i>Science</i> 2010	Carbide-derived Carbon/Gold	160	-	-	-
15	<i>ACS Nano</i> 2010	Pani/Graphene/Platinum	-	160 (0.3 A/g)	-	-
27	<i>ACS Nano</i> 2009	Pani/Graphene/Paper	135 (50 mV/s)	-	-	-

[†] indicates the maximum power output of the cell.

[0196]

[0197] Ragone 플롯(도 10d) 상, 방전 전류 20 A/cm³에서 EC의 에너지 밀도 및 출력밀도는 18.5 mWh/cm³ 및 7.9 W/cm³에 이르렀다(표 5).

[0198] Nyquist 플롯으로부터 구할 수 있는 EC의 등가직렬저항(ESR)을 사용해 소자의 최대 출력 아웃풋(P_{max})을 계산하였다.

[0199] 10 kHz에서 얻어진 EC의 ESR 값은 31.4 Ω이었고(도 11b), 이는 498 W/cm³의 P_{max}에 상응하는 수치이다. (GPPV/RGO)₂₃에서의 이러한 수치는 (PPV/RGO)₃₀을 사용한 경우(80 W/cm³) 대비 매우 높은 값이며, 이는 에너지 손실을 최소화하면서 빠르게 분출되는 에너지를 외부 부하로 전달함에 있어 전극 전도도가 중요한 요소임을 명확히 알려준다.

[0200] 본 발명에 따른 EC의 ESR은 (Pani/RGO)₅₃-기반의 EC(149 Ω), Pani/그래핀-기반의 EC(2,700 Ω), PEDOT/PSS/Pani-기반의 EC(20,000 Ω) 또는 Pani/SWNT-기반의 EC(3,000 Ω)들 모두보다 상대적으로 낮은 값을 나타낸다.

[0201] 긴 사이클 수명은 상업적인 EC에 있어 또 하나의 중요한 요소이다.

[0202] 본 발명의 EC는 전기화학적으로 안정하여 10,000 충전/방전 사이클(5 A/cm³ 전류에서 테스트) 후에도 그 초기 용량의 81% 이상을 유지하였다(도 10e).

[0203] 또한, 본 발명의 EC는 기계적으로 플렉서블하여 다양한 벤딩 상태(플랫 또는 반경 5 mm로 벤딩)에 있어 CV 곡선의 변화를 보이지 않았다(도 10f).

[0204] 방전 곡선으로부터 구한 전압(IR) 강하에 기초하여, 반복되는 벤딩 사이클(벤딩 반경 5 mm) 하에서 EC의 등가직렬저항을 모니터링하였다.

- [0205] 그 결과, 본 발명의 EC는 어떠한 유의적인 물리적 변화도 나타내지 않았고, 그 직렬저항은 3,000 벤딩 사이클을 거치는 동안 기본적으로 여전히 일정하게 유지되었다(도 10g).
- [0206] (5) (GPPV/RGO)_n 박막의 광전자 특성(감광성 물질로의 용도)
- [0207] 지난 수년 동안 광-수확(Light-harvesting) 물질로 기능화된 그래핀은 가장 흥미로운 광 관련 연구분야의 하나로 자리 잡고 있다.
- [0208] 본 발명자들은 선행연구를 통해 (PPV/RGO)_n 박막의 광발광(Photoluminescence)이 RGO에 의해 강하게 억제되고, 이러한 동적 억제(Dynamic quenching) 프로세스가 여기된 PPV 형광단으로부터 전자 수용체(RGO)로의 전자 전달과 관계된다는 점을 밝힌 바 있다.
- [0209] 본래의 고유한 그래핀은 그 특유의 광학적, 전자적 및 기계적 특성을 지니므로, 광전자 소자에 그래핀을 결합하면 광-수확 효율이 더욱 향상될 것이다.
- [0210] 구체적으로, 본 발명의 (GPPV/RGO)_n 다층박막에 있어 고유 그래핀 시트는 2가지 기능을 수행한다. 첫째, 그래핀 시트는 광 조사에 따라 광전류를 생성한다. 둘째, 그래핀의 넓은 계면 표면적은 크로스-표면 전하 퍼컬레이션(Cross-surface charge percolation)을 통해 연속적이고 효율적인 전자-수용 플랫폼으로 작용한다.
- [0211] 이러한 가설을 입증하기 위해, PET 기판 상에 형성된 (GPPV/RGO)_n(n = 5, 10 및 15) 박막의 광전류($V_{bias} = 1$ V에서 측정)를 백색 광 강도($\lambda > 460$ nm)의 함수로 나타내었다(도 13a).
- [0212] (GPPV/RGO)_n 박막의 광전류는 입사 광량이 0 mW에서 1.1 mW로 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다.
- [0213] 예상한 바와 같이, (GPPV/RGO)₁₅ 박막이 높은 광전류($403.9 \pm 5.5 \mu A$)를 생성하였으며, 이는 344.8 ± 9.4 mA/W의 광전감도(Photosensitivity)에 해당하여 PPV-RGO 박막(111.1 mA/W) 및 PPV-비올로겐 박막(50 mA/W)을 포함하는 유사 시스템 대비 각각 약 3배 및 7배의 값을 나타내었다.
- [0214] 또한, (GPPV/RGO)_n 박막의 광전류는 n이 5에서 15로 증가함에 따라 증가하였는바(표 2), 이는 주어진 광 강도에서 광전류 및 이중층 개수가 서로 비례함을 의미한다.
- [0215] (GPPV/RGO)₁₅ 박막의 광응답도는 탁월하여 다른 탄소-기반 물질과 비교시 현저히 높은 수치를 나타내었다(표 6).
- [0216] [표 6] (GPPV/RGO)₁₅ 다층박막 및 기보고된 몇몇 주요 탄소-기반 내지 고분자-기반 박막의 광응답도(R) 비교

[0217]

- [0218] (GPPV/RGO)₁₅ 광전자 소자에서, 광전자 흡수에 따라 PPV에서 생성된 엑시톤은 쉽게 확산 및 분리되어 자유 광 캐리어(전자 및 정공)를 생산하고, 이러한 광 캐리어는 크로스-표면 전하 퍼컬레이션을 거쳐 전자-수용 그래핀을 통해 광전류로서 외부 회로에 수송된다.

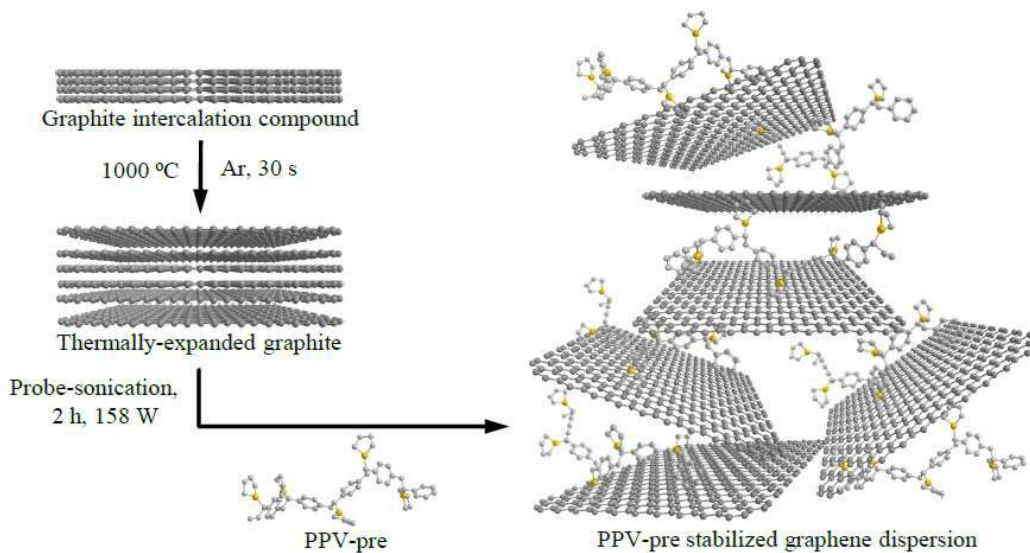
- [0219] 따라서, 광활성 물질의 구성 및 디자인은 광-수확 효율을 지배하는 중요한 요소가 된다.

Ref.	Journal	Type of materials	Preparation technique	Photoresponsivity [mA/W]
	<i>Present study</i>	(GPPV/RGO) ₁₅	LbL, HI/H ₂ O vapor	344.8
28	<i>Nanoscale</i> 2015	Pani/Graphene quantum dots	Spin coat, heat	9×10^{-3}
3	<i>Adv. Funct. Mater.</i> 2013	(PPV/RGO) ₁₅	LBL, HI/H ₂ O vapor	111.1
29	<i>Nano Letters</i> 2012	Graphene	Mechanical exfoliation, Fabry-Pérot microcavity	21
30	<i>Thin Solid Films</i> 2012	Reduced graphene oxide	Drop coating, heat	0.53
31	<i>Adv. Mater.</i> 2011	Reduced graphene oxide	Drop coating, hydrazine	4
32	<i>Adv. Mater.</i> 2010	Stacked graphene carbon nanotubes	Carbonization using anodic alumina membrane	0.05
33	<i>Nanotechnology</i> 2010	Ag-funtionalized graphene	Drop coating	13.7
34	<i>Nano Letters</i> 2009	Graphene	Mechanical exfoliation	1
35	<i>Appl. Phys. Lett.</i> 1998	PPV/viologen composite	Spin-coated	50

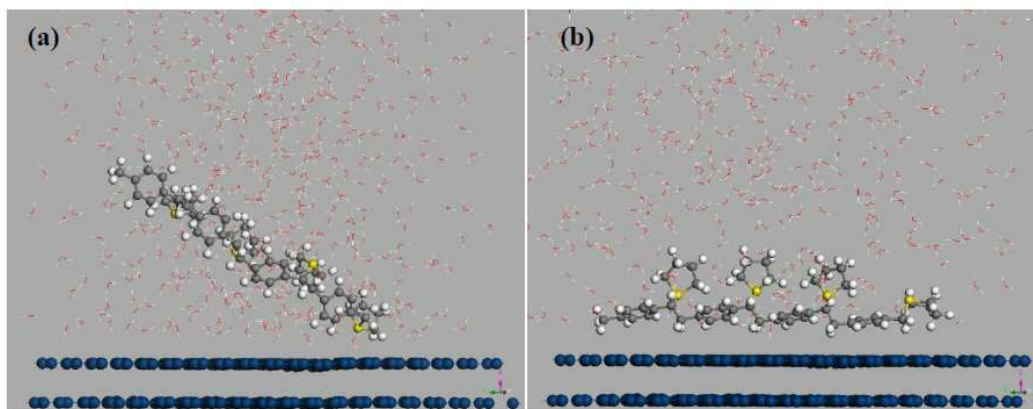
- [0220] 전하-전달 복합체 형성은 LbL-적층 다층박막에서 유리하게 구현되었는바, 여기서 PPV 및 2D형 고유 그래핀은 아주 근접하여 균일하게 정렬되었고, 이에 따라 PPV 및 그래핀 파동함수 사이의 효과적인 오버랩이 가능케 되었다.
- [0221] PPV로부터 그래핀으로의 신속한 광 캐리어 전달은 바운드 폴라론(Bound polarons)의 형성을 가능케 하였고, 충분한 열적 에너지 이러한 폴라론만이 분리되어 자유 캐리어를 형성할 수 있었다.
- [0222] 일부 폴라론은 트랩된 상태로 남아 재결합하여 엑시톤을 형성하였으며, 그 결과 방사성 및 비방사성 방출을 발생시켰다.
- [0223] 270초 간격으로 온/오프 스위칭될 수 있는 조건으로 백색 광원($\lambda > 460 \text{ nm}$, 0.5 mW)을 유효 소자 면적(0.3 mm^2)에 적용하여, $(\text{GPPV/RGO})_n$ 박막($n = 5, 10$ 및 15)을 사용해 제작된 광전자 소자($V_{\text{bias}} = 1\text{V}$)의 가역적 광응답도를 실험하였다(도 13b).
- [0224] 그 결과, 박막 광전자 소자는 조사 광의 온/오프 스위칭에 응답하여 안정적으로 광전류의 가역적인 증가 및 감소를 나타내었는바 신뢰성을 확인할 수 있었다.

도면

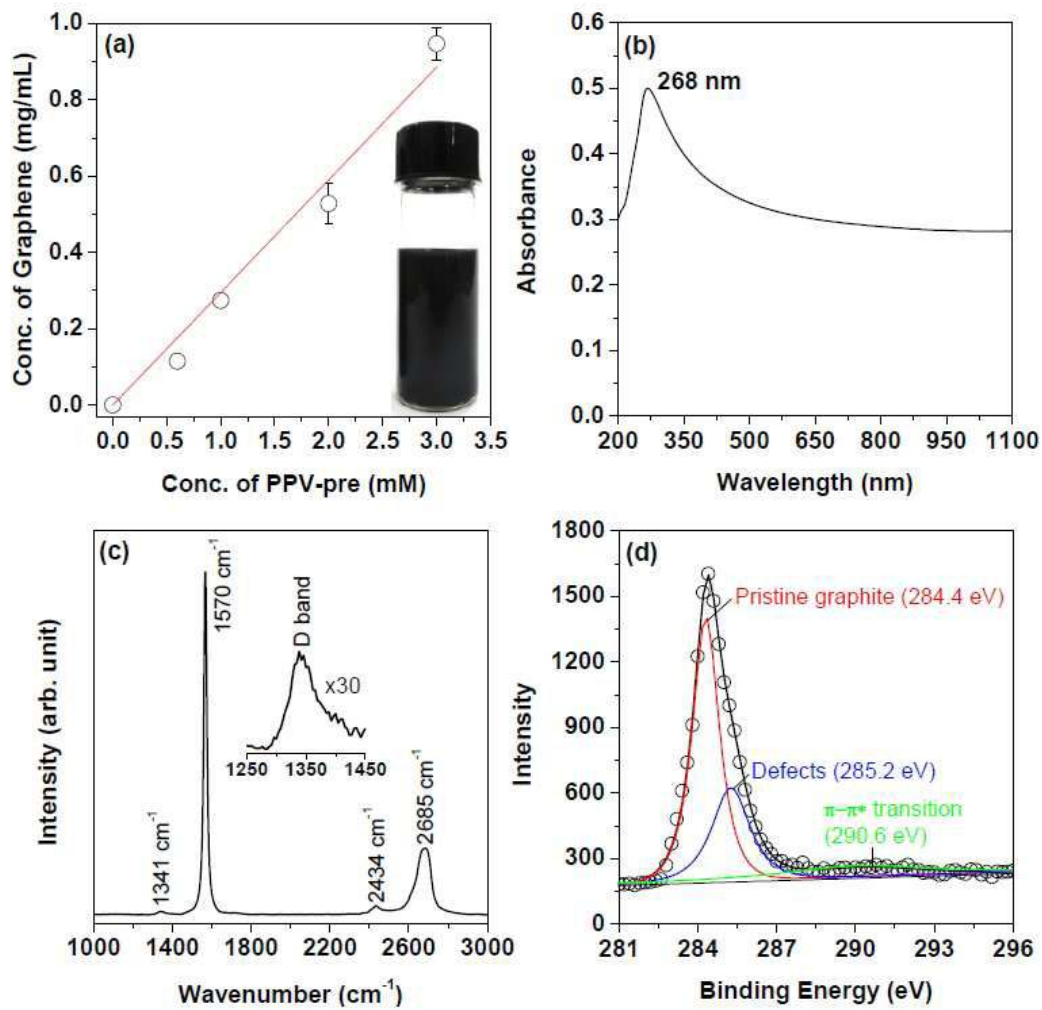
도면1



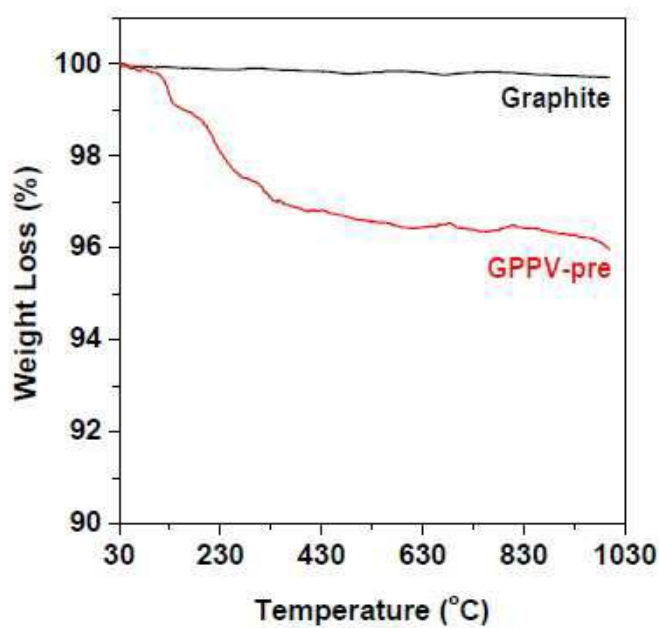
도면2



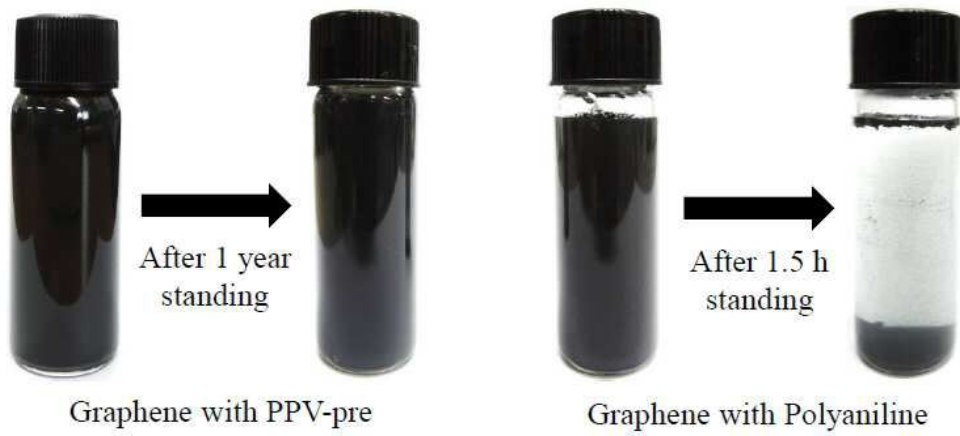
도면3



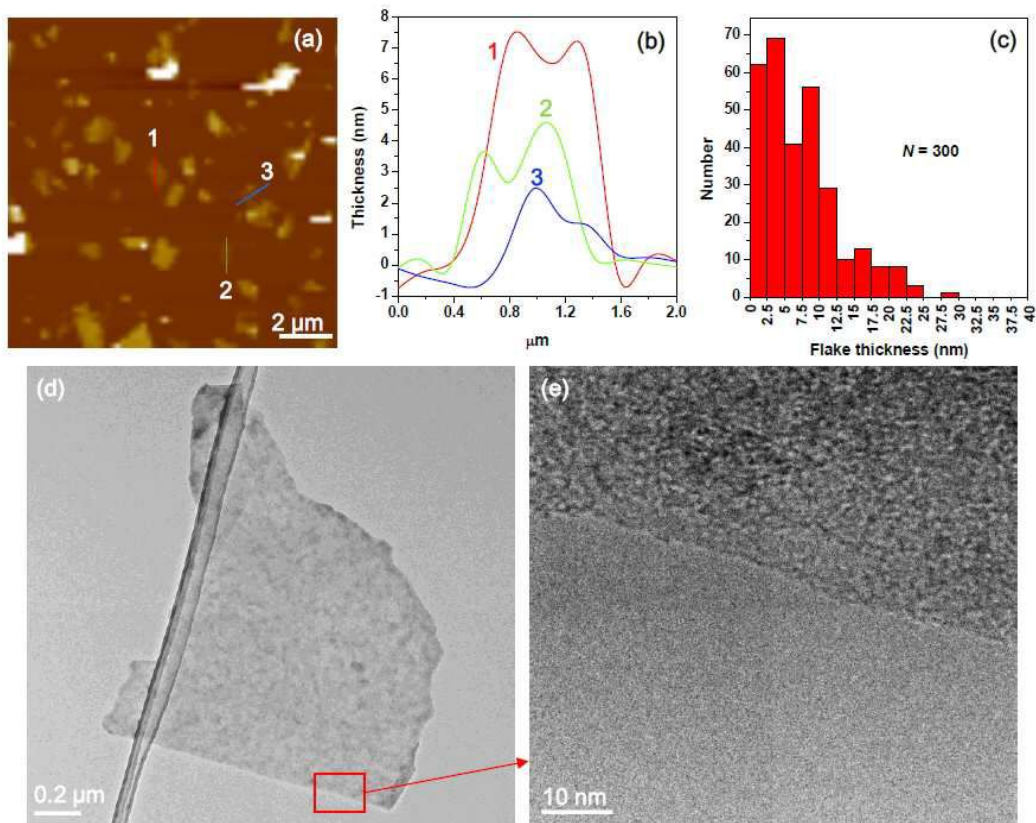
도면4



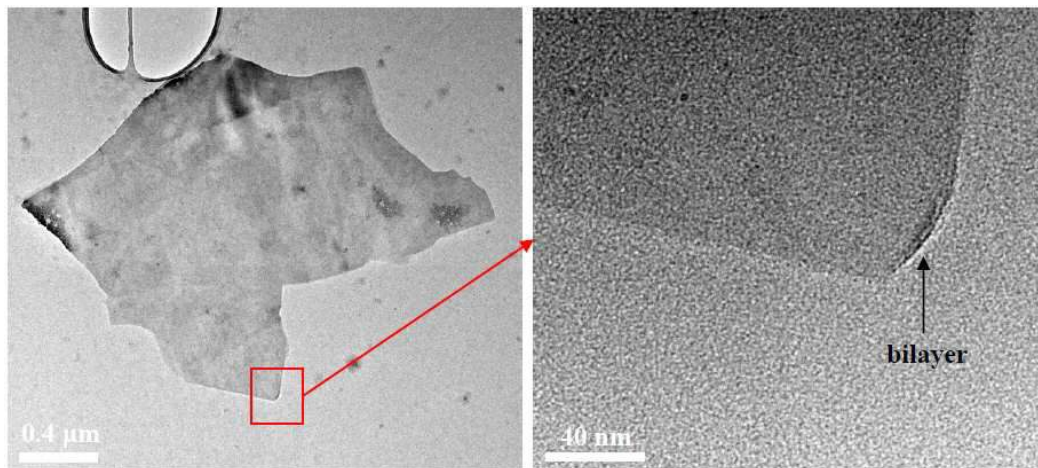
도면5



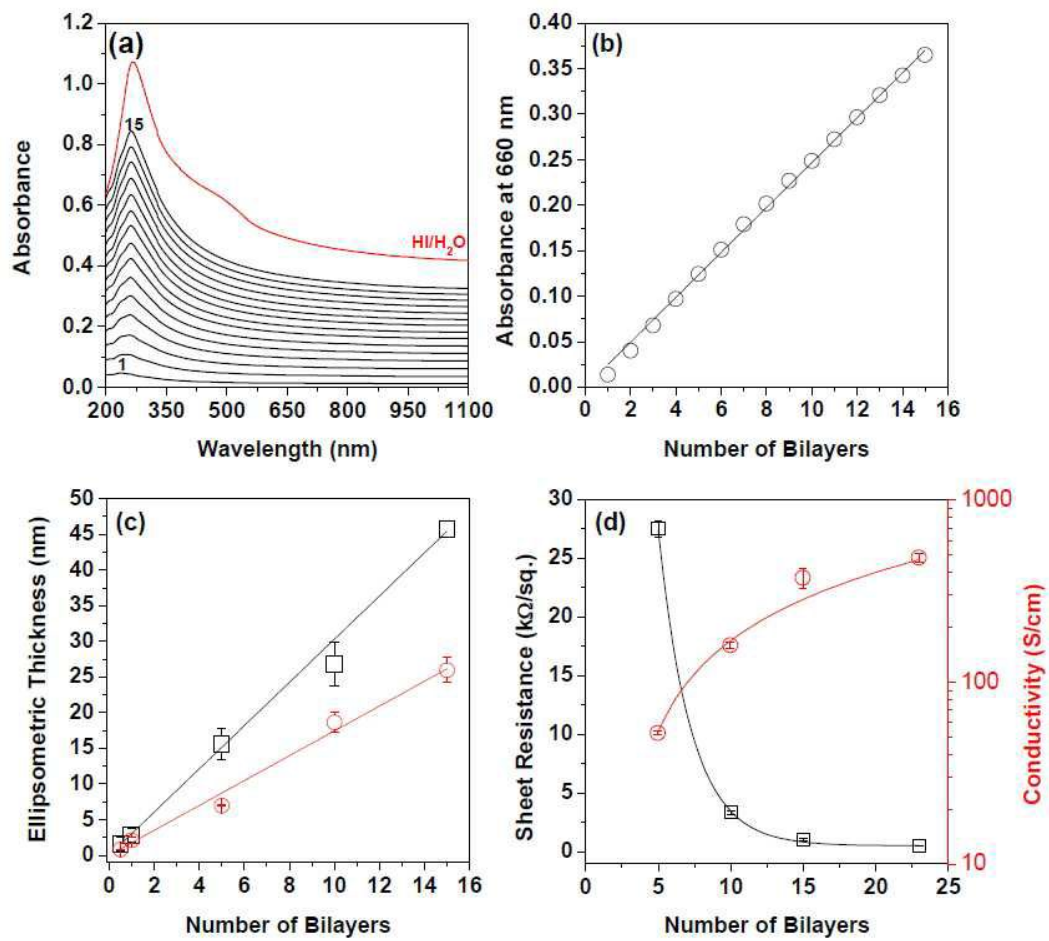
도면6



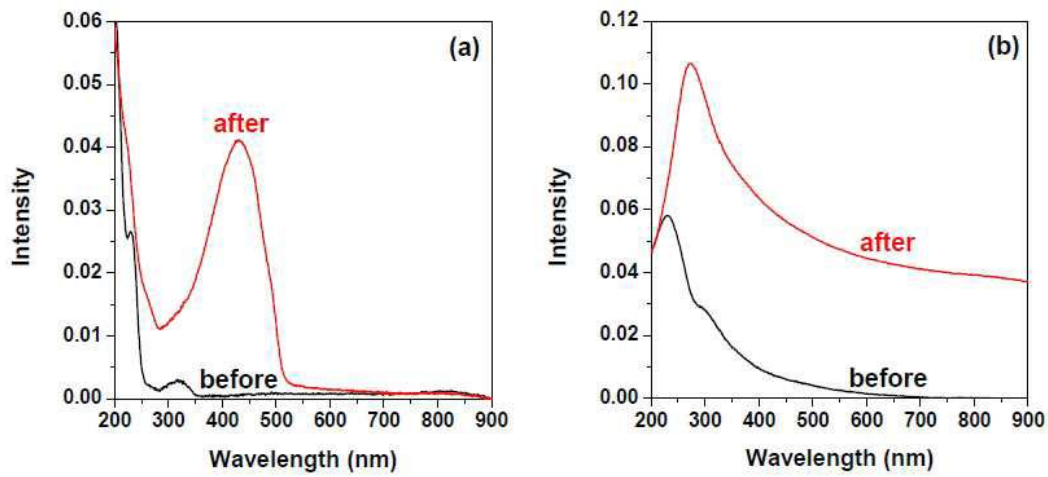
도면7



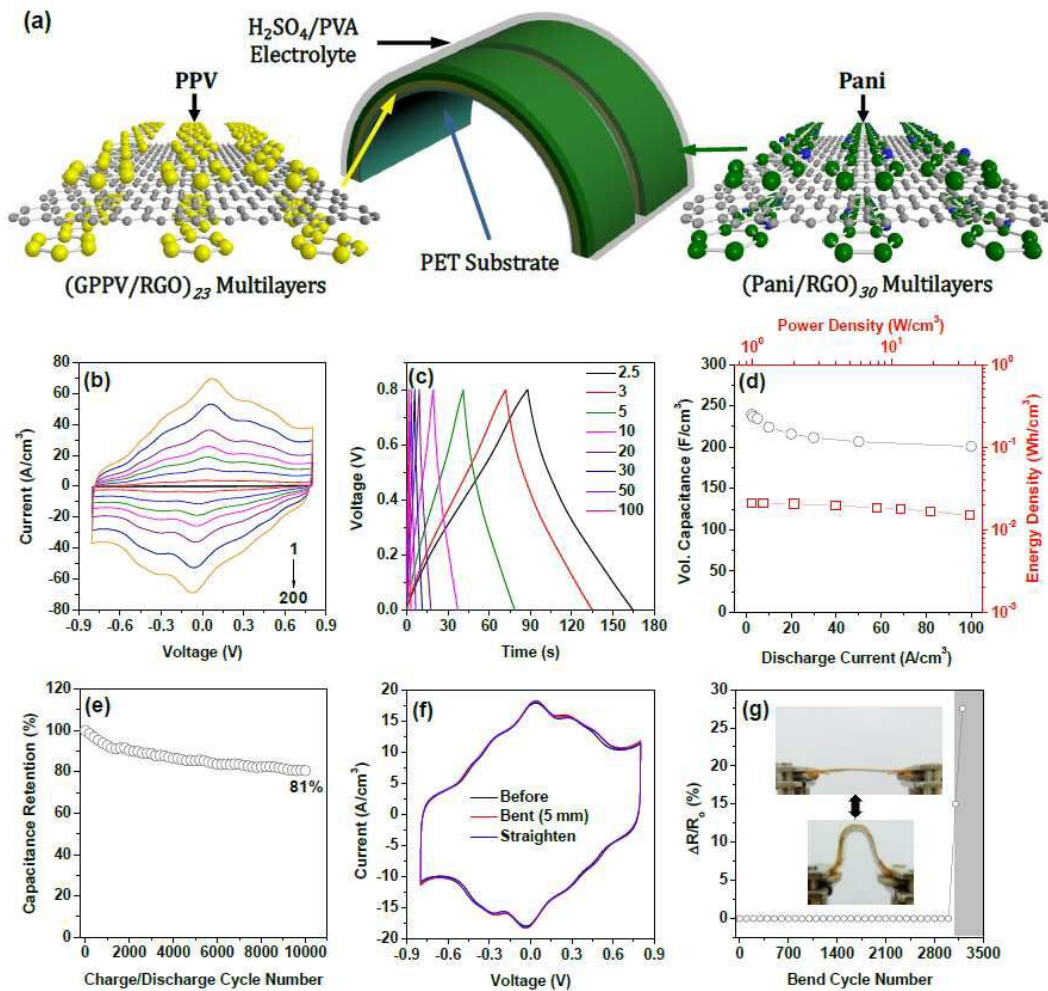
도면8



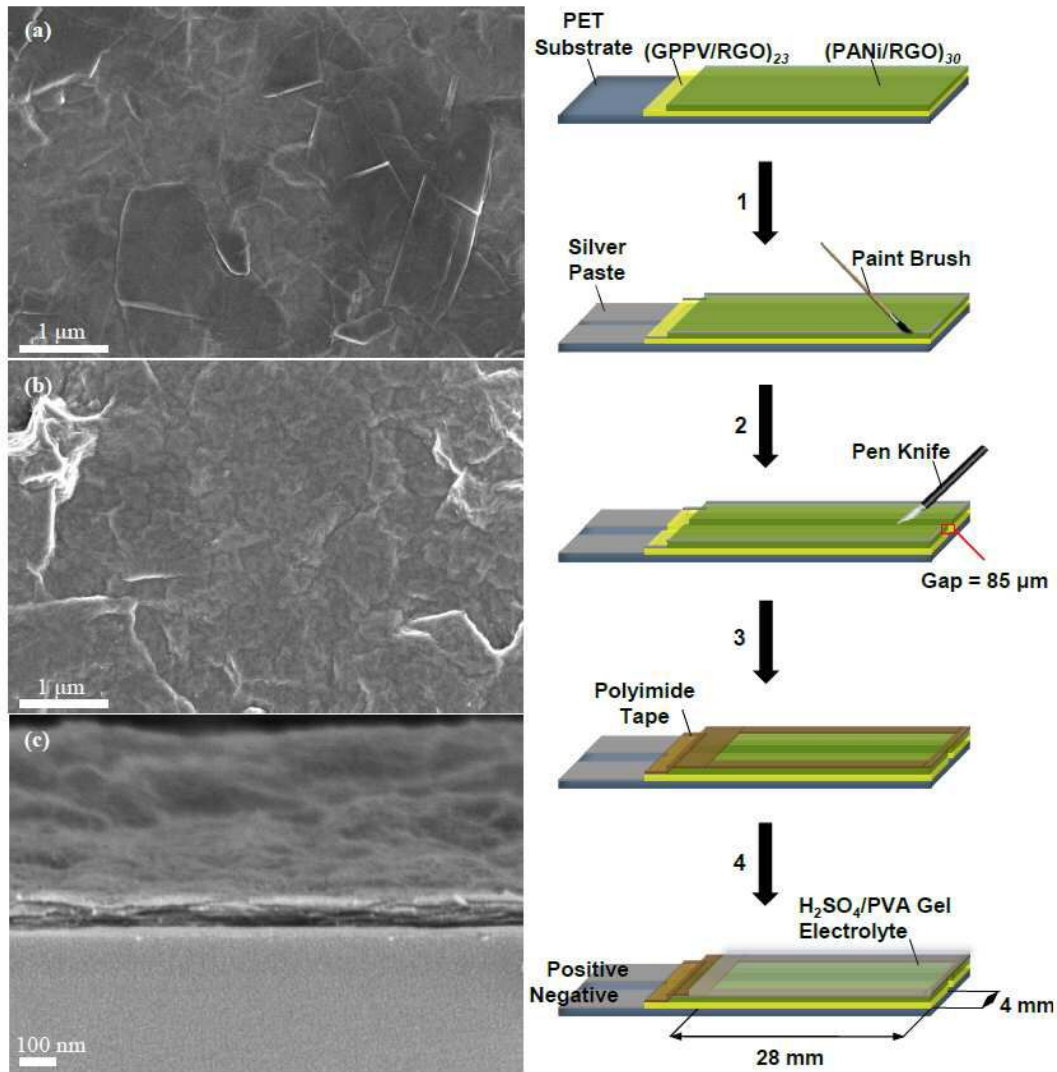
도면9



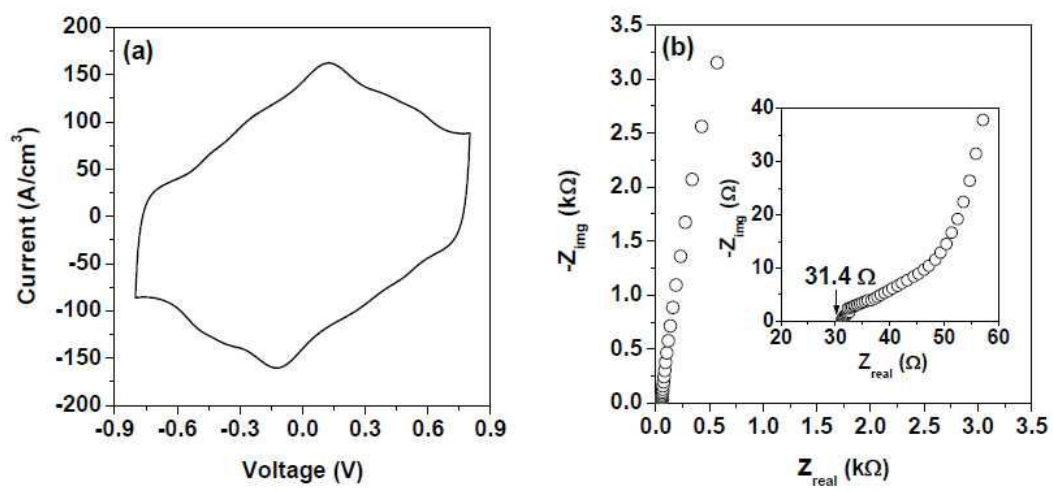
도면10



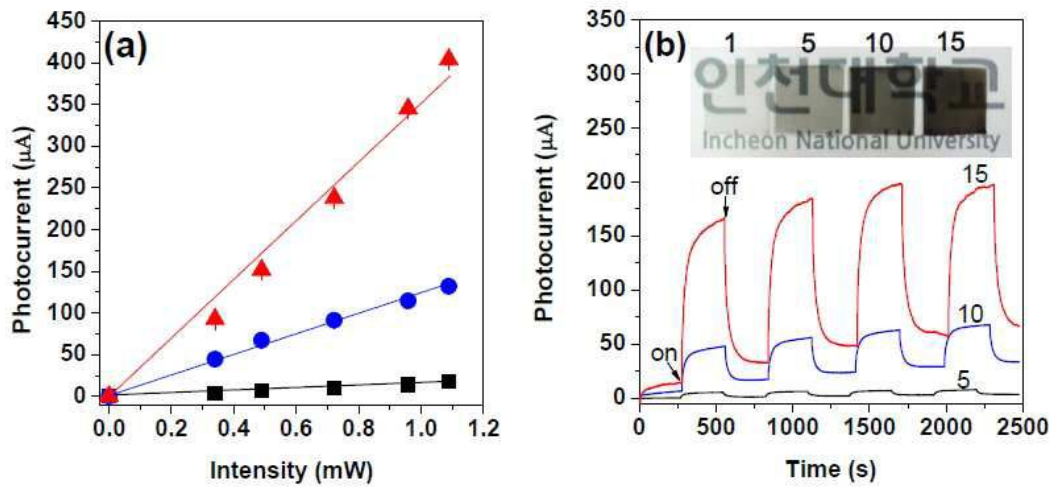
도면11



도면12



도면13



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제16항

【변경전】

다층박막((Pani/RGO) n)을

【변경후】

(Pani/RGO) n 다층박막을