



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0091073
(43) 공개일자 2013년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) *B01J 3/00* (2006.01)

B04B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0012322

(22) 출원일자 2012년02월07일

심사청구일자 2012년02월07일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김형일

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132-1304호

유종민

충청북도 청주시 상당구 사천동 684 남광하우스토
리아파트 203-1403호

(74) 대리인

김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 22 항

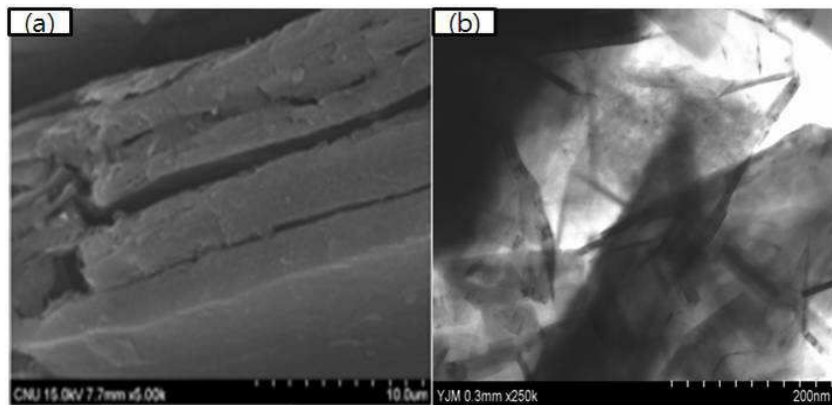
(54) 발명의 명칭 순간팽창법을 이용한 흑연으로부터 그래핀 제조방법 및 이에 따라 제조되는 그래핀

(57) 요약

본 발명은 용매에 그래파이트를 침적하여 그래파이트 층상 내부로 용매가 확산하도록 한 후, 고온가압상태에서 압력을 순간적으로 해제하여 용매를 기체화함으로써, 순간팽창에 의한 흑연에서 그래핀을 제조방법에 관한 것이다.

더욱 상세하게는 용매에 그래파이트를 가하여 침적시키는 단계; 상기 침적된 그래파이트의 층상으로 용매가 확산되도록 하는 단계; 고온고압 또는 고압하에서 순간적으로 압력을 해제하여 팽창시키는 단계; 를 포함하는 단계로부터 그래핀을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

용매에 그래파이트를 가하여 침적시키는 단계;

상기 침적된 그래파이트의 층간으로 용매가 확산되도록 하는 단계;

고온고압 또는 고압하에서 순간적으로 압력을 해제하여 팽창시키는 단계; 를 포함하는 단계로부터 그래핀을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래파이트의 층간으로 용매가 침투하는 단계는 그래파이트의 분쇄하는 수단을 더 포함하는 그래핀의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 팽창시키는 단계는 압력이 5기압 이상에서 압력을 순간적으로 해제함으로써, 용매가 기화하는 것에 의해 팽창되는 것인 그래핀의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 고온이 30℃ 내지 500℃인 그래핀의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 물, 유기용매 또는 이들의 혼합물인 그래핀의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 순간 팽창은 고압의 용기 내에서 순간적으로 압력을 해제함으로써, 용기 내의 온도에서 그래파이트 층간에 존재하는 용매의 기화에 의해 층간 분리되어 그래핀에 형성되는 그래핀의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제조방법은 그래핀의 회수단계를 더 포함하는 그래핀의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제조방법은 그래핀의 회수단계는 원심분리에 의해 그래핀을 회수하는 단계를 더 포함하는 것인 그래핀의 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 순간팽창시키는 단계를 2회 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

청구항 10

용매에 그래파이트를 가하여 침적시키는 단계;

상기 침적된 그래파이트의 층간으로 용매가 확산되도록 하는 단계;

고온고압 또는 고압하에서 순간적으로 압력을 해제하여 팽창시키는 단계; 를 포함하는 단계로부터 그래핀을 제조하는 방법으로서,

상기 그래파이트의 층간으로 용매가 침투하는 단계는 그래파이트의 분쇄하는 수단을 더 포함하고, 상기 팽창시키는 단계는 30~500℃, 5기압 이상에서 압력을 순간적으로 해제함으로써, 용매가 기화하는 것에 의해 팽창되는 그래핀의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서

상기 제조방법은 원심분리에 의해 그래핀을 회수하는 단계를 더 포함하는 것인 그래핀의 제조방법.

청구항 12

제 10항 내지 제 11항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 순간팽창한 후 다시 가온가압하여 순간팽창하는 단계를 1회 또는 2회 이상 더 수행하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

청구항 13

용매에 그래파이트를 가하여 침적시키는 단계;

상기 침적된 그래파이트의 층간으로 용매가 확산되도록 하는 단계;

용매가 확산된 그래파이트를 분리하기 위해 용매가 층간에 확산된 그래파이트를 분리단계; 및

고온고압 또는 고압하에서 순간적으로 압력을 해제하여 팽창시키는 단계; 를 포함하는 단계로부터 그래핀을 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 그래파이트의 층간으로 용매가 침투하는 단계는 그래파이트의 분쇄하는 수단을 더 포함하는 그래핀의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 팽창시키는 단계는 압력이 5기압 이상에서 압력을 순간적으로 해제함으로써, 용매가 기화하는 것에 의해 팽창되는 것인 그래핀의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 고온이 30℃ 내지 500℃인 그래핀의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 용매는 물, 유기용매 또는 이들의 혼합물인 그래핀의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 순간 팽창은 고압의 용기 내에서 순간적으로 압력을 해제함으로써, 용기내에 유지되는 온도에서 그래파이트 층간에 존재하는 용매의 기화에 의해 층간 분리되어 그래핀에 형성되는 그래핀의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 분리된 후 그래파이트와 용매의 무게비가 1: 1~5인 그래핀의 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 제조방법은 그래핀의 회수단계를 더 포함하는 그래핀의 제조방법.

청구항 21

제13항에 있어서,

상기 제조방법은 그래핀의 회수단계는 원심분리에 의해 그래핀을 회수하는 단계를 더 포함하는 것인 그래핀의 제조방법.

청구항 22

제 13항 내지 제 20항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 순간팽창한 후 다시 가온가압하여 순간팽창하는 단계를 1회 또는 2회 이상 더 수행하는 것을 특징으로 하는 그래핀의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 간단하고 용이한 그래핀의 신규한 제조방법을 제공하는 것이다. 구체적으로는 본 발명은 용매에 의한 그래파이트의 침투와 가압후 순간팽창으로 그래파이트의 층간이 분래되어 그래핀이 형성되는 새로운 그래핀의 제조방법을 제공하는 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 흑연(graphite)은 대표적인 층상 구조를 가지는 물질로서, 탄소 원자가 6각형 모양으로 연결된 판상의 2차원 그래핀(graphene)이 적층되어 있는 구조이다. 그래핀은 탄소 원자 3개가 SP² 혼성 오비탈 결합으로 결합되어 이루어진 대표적인 단일 평판 시트로, 6각형 결정 격자에 집적된 형태이다. 흑연에 있어서, 각 층을 이루는 그래핀 내의 탄소 원자 간 결합은 공유 결합으로 매우 강하지만, 그래핀과 그래핀 간의 결합은 반데르발스 결합으로서 상기한 공유 결합에 비하여 매우 미약하다. 그래핀은 흑연의 한 층, 즉 흑연의 (0001)면 단층을 말하는데, 흑연에 있어서 그래핀과 그래핀 간의 결합이 상기한 바와 같이 미약하므로 두께가 약 4 옹스트롬으로 매우 얇은 이차원 구조를 가지는 그래핀이 존재할 수 있다.

[0003] 이러한 그래핀에서는 기존의 물질과 다른 매우 유용한 특성이 발견되었다.

[0004] 가장 주목할 특징으로는 그래핀에서 전자가 이동할 경우 마치 전자의 질량이 제로(0)인 것처럼 흐른다는 것이며, 이는 전자가 진공 중의 빛이 이동하는 속도, 즉 광속으로 흐른다는 것을 의미한다. 또한 이러한 그래핀은 전자와 정공에 대하여 비정상적인 반정수 양자 홀 효과(half-integer quantum hall effect)를 갖는 특징이었다. 또한, 현재까지 알려진 상기 그래핀의 전자 이동도는 약 20,000 내지 50,000 cm²/Vs의 높은 값을 가진다고 알려져 있다. 무엇보다도 상기 그래핀과 비슷한 계열인 탄소나노튜브의 경우, 합성 후 정제를 거치는 경우 수율이 매우 낮기 때문에 값싼 재료를 이용하여 합성을 하더라도 최종 제품의 가격은 비싼 반면, 흑연은 매우 싸다는 장점이 있으며, 단일벽 탄소나노튜브의 경우 그 키랄성 및 직경에 따라 금속, 반도체 특성이 달라질 뿐

만이 아니라, 동일한 반도체 특성을 가지더라도 밴드갭이 모두 다르다는 특징을 가지므로, 주어진 단일벽 탄소 나노튜브로부터 특정 반도체 성질 또는 금속성 성질을 이용하기 위해서는 각 단일벽 탄소나노튜브를 모두 분리해야 될 필요가 있으며, 이는 매우 어렵다고 알려져 있다.

[0005] 반면, 그래핀의 경우, 주어진 두께의 그래핀의 결정 방향성에 따라서 전기적 특성이 변화하므로 사용자가 선택 방향으로의 전기적 특성을 발현시킬 수 있으므로 소자를 쉽게 디자인할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 그래핀의 특징은 향후 탄소계 전기 소자 또는 탄소계 전자기 소자 등에 매우 효과적으로 이용될 수 있다.

[0006] 이와 같은 그래핀의 우수한 특성으로 인하여 차세대 실리콘 및 ITO (INDIUM TIN OXIDE) 투명 전극 등을 대체할 물질로 주목을 받고 있다. 따라서, 그래핀을 얻기 위한 여러가지 방법들이 2004년 이후 지속적으로 보고되어 오고 있는데, 크게 기계적 박리법, 화학적 박리법, SiC 결정 열분해법, 박리-재삽입-팽창법, 화학 증기 증착법 및 에피택시 합성법 등이 있다.

[0007] 기계적 박리법은 스카치 테이프의 접착력을 이용한 것으로서, 흑연 시료에 셀로판 테이프를 붙인 다음 셀로판 테이프를 떼어내면 셀로판 테이프 표면에 흑연으로부터 떨어져 나온 그래핀이 붙어 있어 이를 수집하는 방식이다. 그러나, 이러한 기계적 박리법의 경우, 떨어져 나온 그래핀은 그 모양이 종이가 찢어진 형상으로 일정하지 않고, 그 크기가 마이크로 미터 수준에 불과하여 대면적의 그래핀을 얻는 것이 불가능하고, 최종 수율이 극히 낮아서 많은 시료가 필요한 연구에 적합하지 못하다는 문제가 있다. 화학적 박리법은 흑연을 산화시키고 초음파 등을 통해 과쇄하여 수용액 상에 분산된 산화 그래핀을 만든 후 하이드라진 등의 환원제를 이용하여 다시 그래핀으로 환원시키는 방법이다. 하지만, 산화된 그래핀이 완전히 환원되지 못하고 약 70% 정도만 환원되기 때문에, 그래핀에 많은 결함이 남게 되어 그래핀 고유의 우수한 물리적 및 전기적 특성이 떨어지는 문제가 있다. SiC 결정 열분해법은 SiC 단결정을 가열하게 되면, 표면의 SiC가 분해되어 Si는 제거되고 남아 있는 카본(C)에 의해 그래핀이 생성되는 원리를 이용한 방법이다. 그러나, 이와 같은 열분해 방법의 경우, 출발 물질로 사용하는 SiC 단결정이 매우 고가이며, 그래핀을 대면적으로 얻기가 매우 어렵다는 문제가 있다.

[0008] 박리-재삽입-팽창법은 흑연에 발연 황산을 삽입시킨 후 매우 높은 온도의 로(furnace)에 넣으면, 황산이 팽창하면서 그 가스에 의해 흑연이 팽창되고 이를 TBA와 같은 계면활성제에 분산시켜 그래핀을 제조하는 방법이다. 이러한 박리-재삽입-팽창법도 실제 그래핀 수율이 매우 낮으며 사용된 계면활성제로 인해 층간 접촉 저항이 커서 만족할만한 전기적 특성을 내지 못하고 있다.

[0009] 화학 증기 증착법은 고온에서 탄소와 카바이드 합금을 잘 형성하거나 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 방법이다. 이 방법은 공정이 까다롭고 증금속 촉매를 사용하고 있으며 대량 생산에는 많은 제한이 따르고 있다.

[0010] 에피택시 합성법은 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 기판 표면의 결을 따라 그래핀으로 성장되는 원리를 이용한 방법이다. 이 방법으로 제조된 그래핀은 기계적 박리법과 화학 증기 증착법에 의하여 성장한 그래핀 보다 상대적으로 전기 특성이 좋지 못할 뿐 아니라 기판이 매우 비싸고 소자를 제작하기 매우 어렵다는 단점이 있다.

[0011] 특히 상기한 화학 증기 증착법을 이용한 그래핀의 제조 방법과 관련하여, 국내 등록 특허 제10-923304호 "그래핀 시트 및 그의 제조 방법"(특허문헌 1)이 있다. 이 등록 특허 공보에서는 그래핀 제조 방법 중 CVD 공정을 최적화시킨 방법을 제안하고 있지만, 촉매(그래파이트화 촉매)를 사용하기 때문에, 산처리에 의한 촉매 제거 과정이 필요하고, 그래핀 제조 공정이 복잡한 문제가 있다.

[0012] 또한, 미국 특허 공개 제2010/0047154호 "그래핀 리본의 제조 방법"(특허문헌 2)에는 그래핀 리본을 대량으로 제조하는 방법으로서, 흑연을 잘게 자른 후, 잘게 잘려진 흑연에 물을 침투시키고, 물이 침투된 흑연을 열려서 팽창시킨 후 그래핀을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 공개 특허 공보에서는 흑연을 물리적으로 절단하고, 물이 어는 과정에서 부피 팽창에 의한 인장 응력을 이용하여 그래핀을 제조하는 방법이 개시되어 있는데, 이러한 그래핀 제조시에 초음파 처리 공정과 친수성 처리 공정이 필요하고, 그래핀 시트가 아니라, 리본 형태의 그래핀 조각을 얻을 수 있다는 한계가 있다.

[0013] 상기 방법에서는 복잡한 공정으로 인한 높은 제조가격과 균일한 품질을 얻기가 어렵고 대량생산을 하는 데에 많은 문제점을 가지고 있다.

[0014] 따라서 상기 에서 기술된 그래핀의 제조방법들은 그래핀을 대량으로 생산할 수 없고 여러 공정을 거치면서 그래핀의 고유 물성이 손상되는 문제가 있다. 이에, 본 발명자들은 그래핀의 제조방법을 연구하던 중 공정이 간단하고 그래핀 고유의 특성을 가지면서 용매에 그래파이트를 침적한 후, 가압하고 순간적인 팽창방법을 통하여

대량으로 그리고 용이하게 그래핀을 제조하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 국내 등록 특허 제10-923304호
- (특허문헌 0002) 미국 특허 공개 제2010/0047154호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 그동안 불가능하였던, 그래핀의 대량생산기술을 제공하는 것이다.
- [0017] 또한 본 발명은 간단하면서도 효율적인 그래핀의 제조방법을 제공하고 매우 품질이 높은 그래핀을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 또한 본 발명은 물리적 수단을 통하여 대량의 그래핀을 제조하는 새로운 그래핀의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0019] 따라서 기존의 통상적인 그래핀 제조 방법의 여러가지 문제점을 해결하고자, 본 발명의 목적은 물을 포함하는 혼합용매를 그라파이트에 침투하게 하고 이를 가압 및 순간팽창하는 수단을 채택함으로써 간단하고 용이하며 높은 효율로 그래핀 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 그래핀을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명은 용매에 그라파이트를 침적하여 그라파이트 층상 내부로 용매가 확산하도록 한 후, 고온가압상태에서 압력을 순간적으로 해제하여 용매를 기체화함으로써, 순간팽창에 의한 흑연에서 그래핀을 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 더욱 상세하게는 용매에 그라파이트를 가하여 침적시키는 단계;
- [0023] 상기 침적된 그라파이트의 층상으로 용매가 확산되도록 하는 단계;
- [0024] 고온고압 또는 고압하에서 순간적으로 압력을 해제하여 팽창시키는 단계; 를 포함하는 단계로부터 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0025] 또한 본 발명은 상기 용매가 확산된 후, 필터링하여 잉여분의 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 잉여분의 용매를 필터링 등의 공지의 수단을 통하여 제거한 후, 그라파이트와 그라파이트의 층간에 침투한 용매의 결합된 상태의 것을 별도의 고온고압용기에 투입하여 가압 가온하여 순간적으로 팽창하는 경우, 더욱 우수한 고수율의 그래핀이 제조되어 좋다. 상기 잉여 용매 제거후의 그라파이트와 용매의 비(용매/그라파이트의 비)는 5.0이하, 종게는 1~3.0, 더욱 종게는 1~2의 범위가 그래핀의 수율을 위하여 더욱 좋다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 방법에서 그라파이트의 층상으로 용매가 침투하는 단계는 그라파이트의 분쇄하는 수단을 더 포함하는 그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 발명의 양태에서 상기 팽창시키는 단계는 압력이 5기압 이상에서 압력을 순간적으로 해제함으로써, 용매가 기화하는 것에 의해 팽창되는 것인 그래핀의 제조방법을 제공하는 것이다. 팽창단계는 한번 순간 팽창한후, 이어서 다시 가온가압하여 팽창치는 단계를 1회 이상 더 가지는 것도 그래핀의 수율을 증가시키기 위하여서는 좋다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 제조방법들에서 팽창시키는데 사용하는 용기는 30℃ 내지 500℃, 더욱 종게는 50~400℃, 더욱 종게는 70~250℃의 온도에서 5기압 이상의 기압을 가한 후 순간 팽창시키는 그래핀의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명에서 순간 팽창이라는 의미는 고압의 용기 내에서 존재하는 그라파이트를 분산한 분산액을 압력을 일시에 해제함으로써, 그 온도에서 그라파이트 층간에 존재하는 용매의 기화에 의해서 층간 분리되어 그래핀에 형성

될 수 있는 정도의 팽창을 의미하며, 예를 들면, 솔레노이드 밸브에 의해 용기 내의 압력을 1분 이내에 좋게는 30초이내에 더욱 좋게는 10초 이내에 용기 내부의 압력을 50%이상 감소할 수 있는 것을 의미하며, 더욱 좋게는 90%이상의 압력을 해제할 수 있는 팽창을 의미한다.

[0030] 본 발명에서의 순간 팽창에 의해 용기내의 내용물이 일시에 용매의 기화에 의해 누출되므로, 이를 회수하기 위한 추가의 반응기보다 큰 부피를 가지는 응축조를 추가적으로 하나 이상 설치하는 것이 좋다.

[0031] 즉 본 발명은 구체적인 하나의 예로서는 용매에 그래파이트를 가하여 침적시키는 단계; 상기 침적된 그래파이트의 층간으로 용매가 확산되도록 하는 단계; 고온고압 또는 고압하에서 순간적으로 압력을 해제하여 팽창시키는 단계; 를 포함하는 단계로부터 그래핀을 제조하는 방법으로서, 상기 그래파이트의 층간으로 용매가 침투하는 단계는 그래파이트의 분쇄하는 수단을 더 포함하고, 상기 팽창시키는 단계는 30~500℃, 5기압 이상에서 압력을 순간적으로 해제함으로써, 용매가 기화하는 것에 의해 팽창되는 그래핀의 제조방법을 들 수 있다.

[0032] 본 발명의 또 다른 양태로는 상기의 다양한 발명의 양태에서 용매가 확산된 그래파이트를 분리하기 위한 분리단계를 용매확산단계와 순간팽창단계 사이에 가지는 것이 더욱 좋다. 이렇게 함으로서, 잉여용매의 함량을 낮추어 순간팽창 시 그래파이트의 층간에 존재하는 대부분의 용매가 순간적으로 기화함으로써, 층간 분리가 더욱 효율적으로 이루어진다. 이 때, 그래파이트와 용매의 무게비는 3이하 좋게는 1~2의 범주에 있는 것이 좋다. 이러한 용매가 확산된 그래파이트를 분리하여 팽창시키는 단계를 도입한 상기 양태에서 기타 단계는 모두 상기에서 설명된 단계를 추가로 더욱 포함할 수 있는 것임을 당업자라면 자명하게 인식할 수 있다.

[0033] 이하 상기 제조방법들을 더욱 상세히 설명한다.

[0034] 상기 침적단계 및/또는 확산단계에서는 분산액에서 용매가 그래파이트 안으로 침투되는 확산속도를 빠르게 하기 위하여 밀링(milling)등의 분쇄수단을 이용하여 그래파이트 파쇄하여 작은 사이즈로 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있는데, 분쇄하는 단계는 통상적으로 이분야에서 채택하는 어떠한 수단을 사용하여도 당업자라면 이용할 수 있다. 즉, 분쇄수단은 이 분야에서 통상적으로 공지된 것이라면 제한되지 않지만 예를들면, 볼밀, 디스크밀, 제트밀 등의 밀을 이용하여 분쇄 및 파쇄 단계를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 순간 팽창단계는 상기에서 제조된 침적 및/또는 확산단계를 거친 분산액을 그 자의 고압용기 또는 다른 고압용기로 이송시켜 순간 압력을 낮추는 순간팽창단계에 의해 용매가 순간적으로 기화하는데, 그래파이트의 층간에 침투된 용매 또는 순간적으로 압력이 낮아져 기화함으로써, 그래파이트의 층간층이 분리되어 그래핀이 제조되는 것이다. 이러한 고온고압의 팽창단계는 1회 또는 2회 이상 반복함으로써, 양질의 고수율로 그래핀이 제조된다. 본 발명에서는 1회의 순간 팽창에 의해 최대 90% 이상의 그래파이트가 그래핀으로 전환되는 것을 알 수 있었으며, 2회 이상 반복함으로써, 정량적으로 그래핀이 제조되는 것을 또한 확인할 수 있었다.

[0036] 따라서 본 발명에 따른 용매와 압력을 이용한 그래핀 제조방법은 일반적인 화학적 박리법에 비해 공정 시간이 단축되며 산화 환원공정을 거치지 않고 흑연으로부터 균일한 그래핀을 제조하는 방법으로 그래핀의 손상을 유발하지 않아 그래핀의 고유물성을 유지할 수 있으며, 제조공정이 간단하여 경제적인 제조방법을 제공하므로, 낮은 가격으로 그래핀을 대량으로 생산하는데 유용하게 이용될 수 있다.

[0037] 본 발명에 의한 그래파이트는 그래파이트 자체 또는 표면 개질한 그래파이트, 또는 환원된 그래파이트 등 다양한 종류의 그래파이트들이 모두 사용가능하여, 다양한 응용분야로 확대할 수 있는 장점이 있다.

[0038] 본 발명에서 분산액이란, 그래파이트(흑연계 탄소)가 용매에 분산된 상태를 의미하며, 분산이란, 단순한 물리적 분산이나 에멀전화 또는 콜로이드화 한 상태를 모두 포함하는 의미이다.

[0039] 본 발명의 용매는 본 발명의 용기내의 압력과 온도범위에서 액상으로 존재하고, 순간 팽창하였을 때 기화할 수 있는 것이라면 어떤 것이든 제한되지 않지만 예를 들면, n-메틸피롤리돈(n-methylpyrrolidone), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 글리세린(glycerin) 및 디메틸피롤리돈(dimethylpyrrolidone), 케톤류, 에스테르류, 알콜류, 아민류, 탄화수소류, 물 등의 것을 모두 사용가능하다.

[0040] 상기 용매를 좀더 구체적으로 살펴보면, 제한되지 않지만, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 톨루엔, 벤젠, 헥산, 헵탄, m-크레졸, 에틸 아세테이트, 카본디설파이드, 디메틸설폭사이드, 디클로로메탄, 디클로로벤젠, 클로로포름, 사염화탄소, 아세톤, 테트라히드로푸란, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 아세트산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있지만 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에서 제조되는 층간 분리된 그래핀의 회수단계를 포함한다. 회수단계는 예를 들면 원심분리기를 이용하여 회수할 수 있거나 또는 필터링함으로써 회수할 수 있는 등 이 분야의 통상의 회수 수단을 채택할 수 있다. 원

심분리기를 이용하는 경우 제한되지 않지만, 상기 원심 분리는 1,000 rpm 내지 100,000 rpm의 속도로, 바람직하게는 7,000 rpm 내지 30,000 rpm의 속도로, 30초 내지 2시간 동안, 바람직하게는 1분 내지 30분 동안 수행할 수 있다. 본 발명에 따른 그래핀의 순도는 90%이상, 예를 들면 90 내지 99%의 순도로 얻어질 수 있어서 매우 우수한 생산방법을 제공한다.

[0042] 본 발명에 따라 얻어지는 그래핀은 단일 층 또는 복수개 층으로 이루어진 것으로서 그 막의 두께는 그라파이트의 사이즈나 분쇄단계의 조건에 따라서 다양하게 조절될 수 있지만, 예를 들면 0.3 nm 내지 1000 nm으로 제조하는 것이 좋다. 또한, 본 발명의 목적은, 상기한 제조 방법으로 제조되고, 막의 두께가 0.3 nm 내지 1000 nm 인 것이 제조되어 더욱 좋다.

[0043] 또한 본 발명에서의 분산액은 가압 및/또는 가열하는데, 몇몇 실시예에서 상기 분산액의 가온 가압은 오토클레이브(anautoclave) 또는 고압 챔버 같은 온도와 압력을 견디는 용기면 한정되지 않으며 가열 및 압력을 이용할 수 있다.

[0044] 당해 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 가압환경에서 분산액을 가열하는 단계가 용매를 포함하는 분산액의 비등점을 가압에 의해 상승시키는 것을 이해할 수 있다. 분산액의 비등점은 본 발명의 조건에 따라서 다양한 용매를 선택하여 사용할 수 있으며, 예를 들면 30~500℃, 종게는 50~250℃가 좋다.

[0045] 본 발명의 하나의 양태로서 상기 분산액이 가열됨에 따라 교반이나 밀링등을 통하여 분쇄나 분산을 증가시키는 형태의 수단을 채택할 수도 있다. 본 발명에서 그라파이트 분산액은 가열 및 가압이 진행되고 어느 순간 순간적으로 압력을 낮추게 되면 용매의 순간 팽창에 의해 그라파이트 층간거리를 벌어지게 하는 역할과 동시에 균일하고 품질이 우수한 그래핀이 생성될 수 있다.

[0046] 상기 제조방법에 의해 제조되는 분산액은 순간 팽창을 시켰을 경우, 박리되지 않은 흑연 및 그래핀이 혼재하는 상태이므로 이를 분리하여야 한다. 이러한 분리방법은 이 분야에서 입자의 크기나 무게 등을 이용한 다양한 분리방법이 적용되므로, 그 어떤 것에 한정할 필요는 없다. 예를들면, 생성물을 분산시키고, 원심 분리시켜 고품질의 그래핀을 분리하는 것도 하나의 유용한 방법이 될 수 있다.

[0047] 상기 분리단계에서 원심 분리는 1,000 rpm 내지 100,000 rpm의 속도로, 바람직하게는 7,000 rpm 내지 25,000 rpm의 속도로, 30초 내지 2시간 동안, 바람직하게는 1분 내지 30분 동안 수행하여 고품질의 그래핀을 분리시킨다. 상기 원심 분리 속도가 1,000 rpm 미만이거나, 원심 분리 시간이 30초 미만인 경우에는 분리가 제대로 이루어지지 않고, 원심 분리 속도가 100,000 rpm을 초과하거나 원심 분리 시간이 2시간을 초과하는 것은 오히려 분리효율이 낮고 또한 원심분리기 튜브가 깨질 위험등의 물리적 손상의 위험이 있어서 좋지 않다.

[0048] 본 발명의 압력을 이용한 순간팽창법에 의해 제조된 그래핀은 환원공정이 필요없으며 0.3 내지1,000 nm 두께의 순수한 그래핀을 얻을 수 있다. 상기 방법에 얻어진 그래핀은 순도가 90%이상, 바람직하게는 95%이상 정량적으로 얻어 질 수 있다. 본 발명의 그래핀은 단일 층 또는 복수개 층으로 이루어진 것으로서 그 막의 두께는 0.3 nm내지 1000 nm로 조절하는 것이 좋다.

발명의 효과

[0049] 본 발명에 따른 용매를 포함하고 가열 및 압력을 이용한 그래핀 제조방법은 그라파이트에서 그래핀만을 분리할 수 있고, 그래핀의 손상을 유발하지 않아 그래핀의 고유물성을 유지할 수 있으며, 제조공정이 간단하여 경제적인 제조방법을 제공하므로, 그래핀을 대량으로 생산하는데 유용하게 이용될 수 있다.

[0050] 또한 본 발명은 그동안 불가능하였던, 그래핀의 대량생산기술을 제공할 수 있다. 또한 본 발명은 간단하면서도 효율적인 그래핀의 제조방법을 제공하고 매우 품질이 높은 그래핀을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.. 또한 본 발명은 물리적 수단을 통하여 대량의 그래핀을 제조하는 새로운 그래핀 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 실시예 1의 SEM (a)그라파이트 주사전자 현미경 사진 (b) 순간팽창법을 이용한 그래핀의 주사전자 현미경사진이고,

도 2는 실시예 1의 XRD 분석 데이터이고,

도 3은 실시예 1의 AFM(Atomic Force Microscope)분석 결과이고,

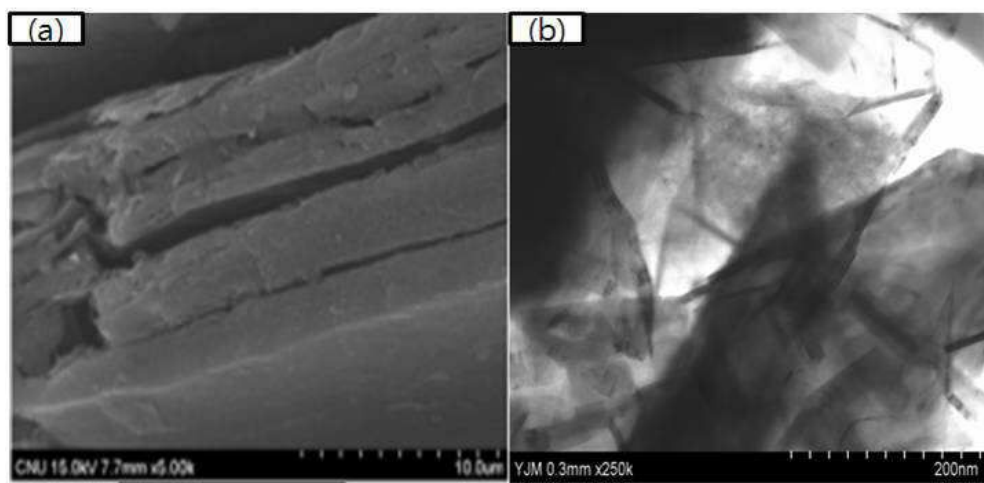
도 4는 실시예 3의 그래핀의 SEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

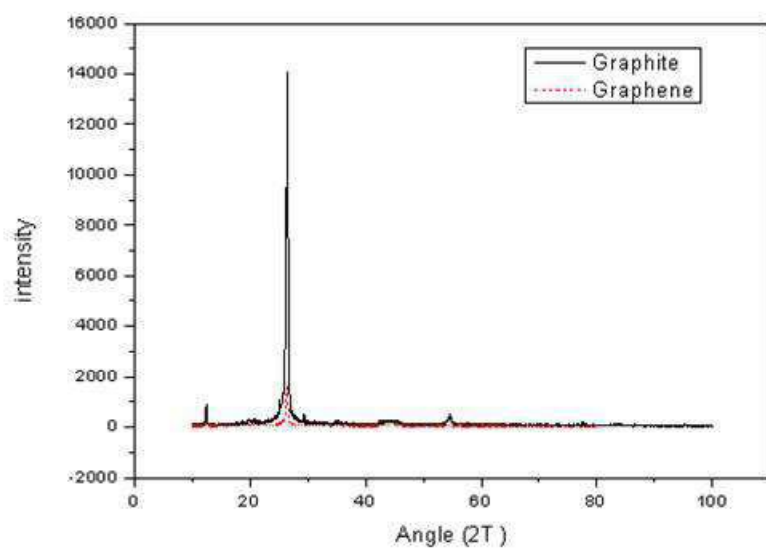
- [0052] 본 발명은 고 기능성 탄소 재료인 그래핀을 간단하고 저렴하면서도 대량으로 제조하는 방법 및 이러한 제조 방법에 의하여 얻어지는 그래핀에 관한 것이다.
- [0053] 더욱 상세하게는 그라파이트와 용매를 혼합한 후 용매가 흑연층간으로 빠른 확산을 유도하기 위해 밀링(milling)을 실시하고 온도와 압력을 이용하여 일정압력이 되면 순간적으로 상압으로 낮추어주면 순간팽창법에 의해 흑연층간이 벌어져 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 본 발명을 차례로 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0054] 이하 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀더 명확하게 이해하기 위하여 제시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.
- [0055] (실시예 1)
- [0056] 평균입경이 수15 μ m 인 흑연입자 100g을 N-메틸피롤리돈 200ml에 투입하고 지르코리아볼 Ø0.5 50g을 넣고, 펄프 트레이딩사의 모델명 PL-BM5L의 볼밀기를 이용하여 72시간 동안 분쇄하였다. 이어서 상기 분산액을 필터링하여 그라파이트와 용매의 무게비(용매/그라파이트의 비)가 1:1.5가 되도록 분리하였다. 상기 분리된 입자를 고온고압챔버에 투입하여 20/min℃의 온도로 200℃로 승온하고 이어서 10기압 되도록 추가승온하고, 이를 유지하였다. 이어서 솔레노이드 밸브를 이용하여 순간적으로 상압으로 팽창시켰다.
- [0057] 이어서 제조된 그래핀 10g을 용기 내에 투입하고 N-메틸피롤리돈을 300ml 투입하여 10분간 초음파를 실시하고, 이 분산액을 원심분리기에서 10000rpm으로 30분간 원심분리기를 이용하여 분리하여 제조된 그래핀의 전자현미경사진으로 관측한 결과 도 1과 같이 그래핀이 잘 생성됨을 알 수 있었다. 또한 XRD를 이용하여 분석한 결과, 도 2와 같이, 흑연 출발원료 및 Graphene 의 XRD 분석 결과 천연흑연 분말은 $2\theta = 26.5^\circ$ 위치에서 강하고 좁은 결정피크(흑연의 층간구조 (0 0 2) 면에서 관찰되는 대표적인 결정피크)를 나타나지만, Graphene 에서는 $2\theta = 26.5^\circ$ 위치의 결정피크가 대부분 사라지는 것으로 보아 층간구조가 박리가 되어 그래핀이 제조된 것을 확인할 수 있다. 또한 도 3과 같이 제조된 그래핀의 두께를 알아보기 위해 AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 측정하였을때 흑연의 층간거리는 3.35Å 두께이며 본 발명을 통하여 제조된 그래핀은 두께가 0.4nm 내지 3nm 임을 확인하여 그래핀이 잘 형성되었음을 알 수 있다.
- [0058] (실시예 2)
- [0059] 실시예 1에서 제조되어진 그래핀의 분리방법으로 N-메틸피롤리돈에 분산된 그래핀 1g을 용기 내에 투입하고 사이클로헥산을 같은 부피비로 넣고 추가로 물을 0.5ml 투입한 후 방치하여 물과 N-메틸피롤리돈의 강한 결합으로 인해 N-메틸피롤리돈과 사이클로헥산 중간층으로 그래핀을 분리되어 용이하게 분리하는 것을 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과 전자현미경 사진은 실시예 1과 동일한 규격의 그래핀이 제조됨을 알 수 있었다.
- [0060] (실시예 3)
- [0061] 실시예 1에서 용매의 확산과 분쇄 시 초음파진동기(JAC 4020)하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과 전자현미경 사진은 도 4와 같으며, 전자현미경 상에서 별도의 그라피아트가 관찰되지 않아 정량적으로 그래핀이 형성됨을 알 수 있었다.
- [0062] (실시예 4)
- [0063] 실시예 1에서 그라파이트와 용매의 무게비를 1: 2로 유지한 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 실시하였다. 그 결과 실시예 1의 전자현미경사진으로 관측되는 동일한 형태의 그래핀이 제조됨을 알 수 있었다.
- [0064] (실시예 5)
- [0065] 고온고압챔버의 압력을 15기압으로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과 실시예 1의 전자현미경사진으로 관측되는 동일한 형태의 그래핀이 제조됨을 알 수 있었으며, 또한 전자현미경 상으로 정량적으로 그래핀이 생성되는 것을 알 수 있었다.

도면

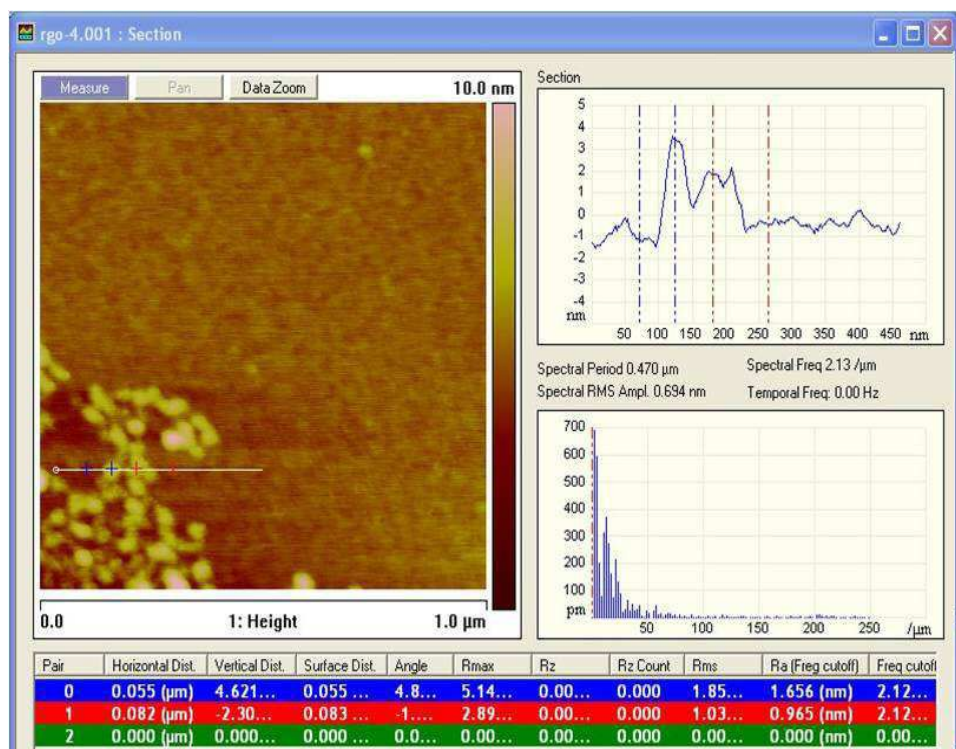
도면1



도면2



도면3



도면4

