



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0138283
(43) 공개일자 2017년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/04 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) C04B 41/82 (2006.01)
C07C 43/15 (2006.01) C09K 5/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/23 (2017.08)
C04B 35/013 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0070485

(22) 출원일자 2016년06월07일

심사청구일자 2016년06월07일

(71) 출원인

현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

(72) 발명자

송경화
서울특별시 송파구 오금로40길 8, 현대5차 52동 1004호
여인용
경기도 수원시 장안구 금당로39번길 33 조원주공 뉴타운아파트 101동 1201호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

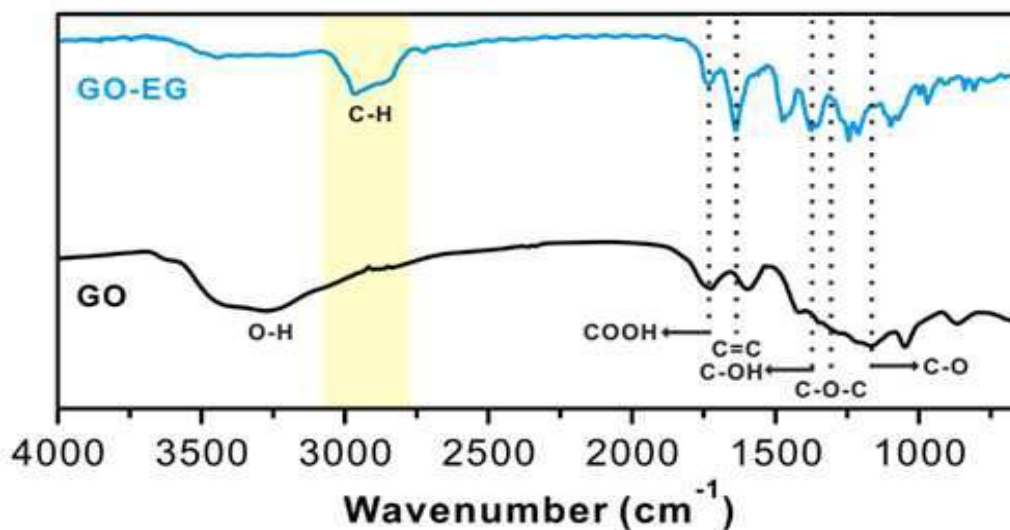
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 옥사이드 시트 유도체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래핀 옥사이드 시트 유도체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 특정 작용기가 결합되어 있는 것이 특징이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/62218 (2013.01)

C04B 41/82 (2013.01)

C07C 43/15 (2013.01)

C09K 5/20 (2013.01)

C01P 2006/22 (2013.01)

(72) 발명자

차진혁

경기도 수원시 장안구 화산로187번길 19, 삼성래미
안아파트 105-1902

김병수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박민주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

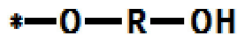
명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 옥사이드 시트의 표면에 하기 화학식 1로 표시된 작용기가 하나 이상 결합된 그래핀 옥사이드 시트 유도체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 C₁ 내지 C₁₀의 알킬렌기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 R이 에틸렌기, 또는 프로필렌기인 그래핀 옥사이드 시트 유도체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 결합된 그래핀 옥사이드 시트의 주쇄 탄소에 인접한 탄소에는 히드록시기가 결합된 그래핀 옥사이드 시트 유도체.

청구항 4

- 표면에 에폭시기가 결합된 그래핀 옥사이드 시트와 용매를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계;
- 글리콜계 화합물과 염기성 화합물을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계; 및
- 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 b) 단계의 글리콜계 화합물이 에틸렌글리콜, 또는 프로필렌글리콜인 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 b) 단계의 염기성 화합물이 수산화칼륨 및 수산화칼슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 b) 단계에서, 그래핀 옥사이드 시트와 글리콜계 화합물의 중량비율이 1:150 내지 250이 되도록 글리콜계 화합물을 제2 용액에 포함시키는 것인 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 c) 단계의 반응은, 상기 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 결합된 에폭시기의 개환 반응(ring opening)인 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 c) 단계는 상기 제1 용액을 40 내지 60 ℃로 가열한 후 상기 제2 용액과 혼합하여 반응시키는 것인 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법.

청구항 10

용매; 및

상기 용매에 분산된 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항의 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 포함하는 분산액.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 농도가 5.5 내지 9.0 mg/ml인 분산액.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 용매가 극성 용매인 분산액.

청구항 13

용매;

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항의 그래핀 옥사이드 시트 유도체; 및

부식방지제, 소포제 및 pH 조절제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함하는 부동액.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 용매가 에틸렌글리콜인 부동액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 옥사이드 시트를 기능화한 그래핀 옥사이드 시트 유도체 및 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 나노 기술 적용에 대한 관심이 커지면서 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브와 같은 1차원적인 나노 구조 물질에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 그 결과, 1차원적인 나노 구조물질이 전기 및 전자 분야, 화학 및 바이오 분야에서 다양한 응용 가능성이 있음이 확인되고 있다.

[0003] 특히, 1차원적인 나노 구조물질은 높은 열전도도를 가져, 이를 물 또는 에틸렌글리콜(Ethyleneglycole)과 같은 용매에 분산시킬 경우, 분산액의 열전도도가 효율적으로 상승됨이 밝혀진 바 있다. 이러한 점에 근거하여 1차원적인 나노 구조물질이 분산된 분산액을 부동액으로 사용하여 부동액의 성능을 향상시키고자 하는 연구가 꾸준히 이어지고 있다.

[0004] 상기 1차원적인 나노 구조물질 중 탄소 나노튜브는 탁월한 열전도도 특성을 가져 부동액의 개발에 이용되고 있

으나, 가격이 비싸기 때문에 부동액을 경제적으로 제공하는데 한계가 있다. 또한, 탄소 나노튜브는 무극성을 띄기 때문에 이를 물, 또는 에틸렌글리콜에 분산시키기 위해서는 다량의 첨가제(예를 들어, 계면활성제)를 투입하는 것이 요구되는데, 이러한 다량의 첨가제 투입은 부동액의 열전도도를 저하시키는 요인으로 작용하고 있다.

[0005] 한편, 그래핀은 열전도도가 좋고, 탄소 나노튜브에 비해 경제성도 얻을 수 있는 2차원적인 나노 구조물질이다. 그러나, 그래핀은 그래핀 간의 반데르발스힘에 의해 용매 안에서 균일한 분산이 어렵고 분산되더라도 분산상태가 장시간 유지되지 않아, 이를 다양한 분야에 응용하는 데는 실제로 한계가 있는 실정이다.

[0006] 따라서, 경제적이며 용매에 대한 분산성 및 분산안정성이 우수한 나노 구조물질을 개발하는 것이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1591305호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해, 경제적이며 용매에 대한 분산성 및 분산안정성이 우수한 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또, 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 포함하는 분산액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 포함하는 부동액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 하기 화학식 1로 표시된 작용기가 하나 이상 결합된 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] R은 C₁ 내지 C₁₀의 알킬렌기이다.

[0017] 또한, 본 발명은, a) 표면에 에폭시기가 결합된 그래핀 옥사이드 시트와 용매를 포함하는 제1 용액을 제조하는 단계; b) 글리콜계 화합물과 염기성 화합물을 포함하는 제2 용액을 제조하는 단계; 및 c) 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하여 반응시키는 단계를 포함하는 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또, 본 발명은, 용매; 및 상기 용매에 분산된 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 포함하는 분산액을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은, 용매; 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체; 및 부식방지제, 소포제 및 pH 조절제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함하는 부동액을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 결합되어 기능화됨에 따라 용매(예를 들어, 에틸렌글리콜)에 대한 분산성 및 분산안정성이 우수하다. 따라서 본 발명은 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 이용하여 부동액을 제조함에 따라 경제적이면서, 열전도도, 분산성 및 분산안정성이 우수한 부동액을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 실험예 1를 설명하기 위한 참고도이다.
 도 2는 본 발명의 실험예 2를 설명하기 위한 참고도이다.
 도 3 및 4는 본 발명의 실험예 3을 설명하기 위한 참고도이다.
 도 5는 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 설명하기 위한 참고도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

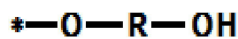
[0022] 이하 본 발명을 설명한다.

[0024] 본 발명은 그래파이트를 산화 및 박리하는 과정을 거쳐 얻어진 그래핀 옥사이드 시트에 특정 작용기를 도입하여 그래핀 옥사이드 시트의 표면을 기능화시키고, 기능화된 그래핀 옥사이드 시트를 분산액 및 부동액에 적용한 것으로, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

1. 그래핀 옥사이드 시트 유도체

[0027] 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 그래핀 옥사이드 시트를 포함하고, 상기 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 작용기가 하나 이상 결합되어 있다.

[0028] [화학식 1]



[0030] 상기 화학식 1에서,

[0031] R은 C₁ 내지 C₁₀의 알킬렌기이다.

[0032] 이때, R은 에틸렌기, 또는 프로필렌기인 것이 바람직하다. 상기 R이 에틸렌기, 또는 프로필렌기임에 따라 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 분산액 및/또는 부동액의 물성을 높이는데 효율적으로 응용할 수 있기 때문이다.

[0033] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 작용기는 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 결합된 에폭시기에서 유래된 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 상기 화학식 1로 표시되는 작용기와, 상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 결합된 그래핀 옥사이드 시트의 주쇄 탄소에 인접한 탄소에는 히드록시기가 결합된 것으로, 상기 화학식 1로 표시되는 작용기와, 이와 인접하여 결합된 히드록시기는 상기 에폭시기의 기능화에 의해 결합된 것이다.

[0034] 구체적으로, 그래핀 옥사이드 시트는 도 5에 도시된 구조 및 작용기를 가질 수 있으며, 이때, 작용기로는 하기 예들을 들 수 있는데, 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 하기 작용기 중 에폭시기가 상기 화학식 1로 표시되는 작용기와 히드록시기로 치환되어 기능화된 것이다.

[0036] R-OH (알콜기): 1차는 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재, 2차는 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재, 3차는 그래핀 옥사이드 시트 표면의 중앙에서 가장자리 전까지 광범위하게 존재

[0037] R-C-O-C-R (에폭시기); 그래핀 옥사이드 시트 표면의 중앙에서 가장자리 전까지 광범위하게 존재

[0038] R-CHO (알데히드기): 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재

[0039] R-COOH (카르복실기): 그래핀 옥사이드 시트 표면의 가장자리에 존재

[0041] 이러한 본 발명의 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 그래핀 옥사이드 시트에 결합된 에폭시기가 상기 화학식 1로

표시되는 작용기로 기능화됨에 따라 용매에 대한 분산성 및 분산안정성이 우수하다.

2. 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조방법

본 발명은 글리콜계 화합물과 염기성 화합물을 이용하여 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 제조하는 방법을 제공하는데, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

a) 제1 용액 제조

표면에 에폭시기가 결합된 그래핀 옥사이드 시트와 용매를 포함하는 제1 용액을 제조한다. 구체적으로, 용매에 그래핀 옥사이드 시트를 분산시켜 제1 용액을 제조하는 것이다.

상기 용매는 그래핀 옥사이드 시트를 용해시키는 것이 아니라면 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로, 증류수, 탈이온수, 순수 등을 들 수 있다. 또한 그래핀 옥사이드 시트의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 제조 효율을 고려할 때, 용매 1 ml 당 0.1 내지 3 mg을 사용하는 것이 바람직하다.

b) 제2 용액 제조

글리콜계 화합물과 염기성 화합물을 포함하는 제2 용액을 제조한다. 구체적으로, 글리콜계 화합물과 염기성 화합물을 혼합하여 제2 용액을 제조하는 것이다.

상기 글리콜계 화합물은 특별히 한정되지 않으나, 에틸렌글리콜, 또는 프로필렌글리콜인 것이 바람직하다. 또한 글리콜계 화합물의 사용량도 특별히 한정되지 않으나, 상기 제1 용액 제조 시 사용된 그래핀 옥사이드 시트(x)와 글리콜계 화합물(y)의 중량비율(x:y)이 1:150 내지 250이 되도록 글리콜계 화합물을 제2 용액에 혼합하는 바람직하다.

상기 염기성 화합물은 특별히 한정되지 않으나, 수산화칼륨 및 수산화칼슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 강염기성 화합물을 사용함에 따라 글리콜계 화합물의 (-)전하 특성이 활성화되어 그래핀 옥사이드 시트에 결합되어 있는 에폭시기와 반응성을 높일 수 있기 때문이다.

c) 제1 용액과 제2 용액의 반응

상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하여 반응시킨다. 이때, 제1 용액의 반응성을 높이기 위해 제1 용액을 40 내지 60 °C로 가열한 후 제2 용액과 혼합하여 반응시키는 것이 바람직하다.

이와 같은 반응은 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 결합된 에폭시기의 개환 반응(ring opening)으로, 이러한 반응이 진행됨에 따라 그래핀 옥사이드 시트의 표면에 결합된 에폭시기의 위치에 상기 화학식 1로 표시되는 작용기와, 히드록시기가 결합된다. 구체적으로, 염기성 화합물에 의해 글리콜계 화합물이 순간적으로 (-)전하를 띠게 되고, (-)전하를 띤 글리콜계 화합물이 그래핀 옥사이드 시트에 결합된 작용기 중 친전자성(electrophilic)을 갖는 에폭시기를 선택적으로 공격하게 되어 에폭시기의 개환 반응이 일어남에 따라 그래핀 옥사이드 시트의 표면(구체적으로, 표면의 기저면)에 상기 화학식 1로 표시되는 작용기와, 히드록시기가 도입되는 것이다.

여기서, 제1 용액과 제2 용액의 반응이 잘 이루어질 수 있도록, 상기 반응은 40 내지 60 °C의 온도에서 10 내지 15 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

3. 분산액

본 발명은 용매 및 상기 용매에 분산된 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 포함하는 분산액을 제공한다.

상기 용매는 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 용해시키지 않으면서 균일하게 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 극성 용매(예를 들어, 물, 에틸렌글리콜)인 것이 바람직하다.

또한, 상기 용매에 분산되는 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 상기 '1, 그래핀 옥사이드 시트 유도체'에 대한 설

명과 동일하므로 이에 대한 설명은 생략하도록 한다.

[0064] 이러한 본 발명의 분산액은 그래핀 옥사이드 시트 유도체가 5.5 내지 9.0 mg/ml의 농도로 분산되더라도 분산안정성이 우수하기 때문에 전기 및 전자 분야, 화학 및 바이오 분야 등의 다양한 산업 분야에서 효율적으로 사용될 수 있다.

[0066] 4. 부동액

[0067] 본 발명은 용매, 그래핀 옥사이드 시트 유도체, 및 부식방지제, 소포제 및 pH 조절제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함하는 부동액을 제공한다.

[0068] 상기 용매는 부동액 제조 시 사용되는 용매라면 특별히 한정되지 않으나, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등을 들 수 있으며, 그 중 에틸렌글리콜인 것이 바람직하다.

[0069] 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 상기 용매에 분산되는 것으로, 이에 대한 설명은 상기 '1, 그래핀 옥사이드 시트 유도체'에서 설명한 바와 동일하므로 생략하도록 한다. 여기서, 상기 그래핀 옥사이드 시트 유도체는 상기 화학식 1로 표시되는 작용기가 결합되어 있음에 따라 부동액의 주 용매로 사용되는 에틸렌글리콜과 분자구조가 유사하기 때문에 본 발명은 그래핀 옥사이드 시트 유도체의 분산성 및 분산안정성이 우수함과 동시에 그래핀 옥사이드 시트 유도체로 인해 열전도도도 우수한 부동액을 제공할 수 있다.

[0070] 상기 첨가제 중 부식방지제는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 인산염계 화합물, 규산염계 화합물, 아스코르빈산, 말레인산, 말론산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 케파닌, 헥사메타포스페이트 등을 들 수 있다. 상기 첨가제 중 소포제는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 실리콘계 화합물을 들 수 있다. 상기 첨가제 중 pH 조절제는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등을 들 수 있다.

[0071] 이외에도 본 발명의 부동액은 부동액 제조 시 사용되는 통상적인 첨가제를 더 포함할 수 있다.

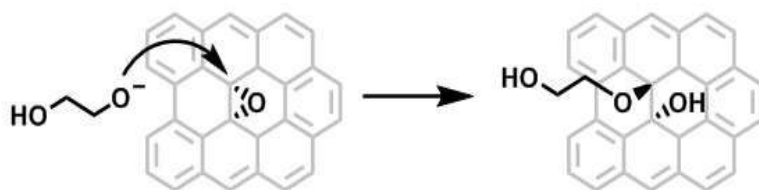
[0073] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] [실시예 1]

[0076] 그래핀 옥사이드 파우더(GO)를 tip sonicator 장비를 이용해 50 ml 증류수에 분산시켜 제1 용액(그래핀 옥사이드 시트 용액)을 제조하였다. 이때, 그래핀 옥사이드 파우더(GO)는 0.5 mg/ml 농도가 되도록 증류수에 투입하였다. 또한 그래핀 옥사이드 파우더(GO)는 그래파이트(Sigma-Aldrich, <20 μm)를 modified Hummer's 제조법으로 산화시키고, 초음파 처리로 박리시키는 과정을 거쳐 얻어진 것을 사용하였다.

[0077] 다음, 에틸렌글리콜(밀도: 1.1132 g/cm³) 5 ml에 수산화칼륨(KOH) 0.3 g을 투입하고 50 °C의 온도에서 1 시간 동안 용해시켜 제2 용액을 제조하였다.

[0078] 그 다음, 상기 제1 용액을 50 °C로 가열하고, 가열된 제1 용액에 상기 제2 용액을 천천히 첨가한 후 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에 의해 그래핀 옥사이드 시트에 결합된 에폭시기의 개환 반응일 일어나며, 이를 도식하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



[0079] 다음, 투석 과정(SpectraPore MWCO 12-14 K 이용)을 통해 부산물 및 미반응물을 제거하여 그래핀 옥사이드 시트 유도체(GO-EG)를 제조하였다.

[0082] [비교예 1]

[0083] 실시예 1에서 사용된 그래핀 옥사이드 파우더를 그래핀 옥사이드 시트(GO)로 적용하였다.

[0085] [실험예 1] FT-IR 분석

[0086] 실시예 1의 GO-EG와 비교예 1의 GO를 Fourier transform infrared spectroscopy로 분석하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0087] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 1의 GO-EG는 에폭시기의 개환 반응이 일어남에 따라 비교예 1의 GO와는 달리, 에폭시기에 해당되는 peak intensity가 감소되고, 2966 cm^{-1} 및 2865 cm^{-1} 에서 추가적인 peak가 나타난 것을 확인할 수 있다. 상기 추가적인 peak는 C-H 결합의 asymmetric, symmetric stretching mode에 의한 것이다. 이러한 분석 결과는 본 발명의 제조방법으로 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 제조함에 따라 에폭시기의 기능화가 잘 이루어진 것을 뒷받침하는 것이다.

[0089] [실험예 2] XPS 및 Element 분석

[0090] 실시예 1의 GO-EG와 비교예 1의 GO를 X-ray photoelectron spectroscopy(Thermo Fisher, K-alpha)로 각각 분석하였으며, 그 결과를 도 2 및 하기 표 1에 나타내었다. 또한, Element 분석(Flash 2000)을 실시하여 상대적인 원자 조성을 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	XPS 분석				Element 분석(원자%)			
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	S _{2p}	C	O	N	S
실시예 1(GO-EA)	69.6	26.1	ND	ND	47.7	42.0	ND	ND
비교예 1(GO)	71.1	27.4	ND	0.7 ^b	48.5	45.7	ND	1.0 ^b
ND: Not Detect								
^b a: GO의 합성에서 황산으로부터 유래된 황의 trace amount								

[0092] 상기 표 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1의 GO-EG는 에폭시기가 기능화됨에 따라 C와 O의 함량에 변동이 있음을 확인할 수 있다.

[0094] [제조예 1]

[0095] 실시예 1의 그래핀 옥사이드 시트 유도체(GO-EG)를 에틸렌글리콜에 분산시켜 분산액을 제조하였다. 이때, 그래핀 옥사이드 시트 유도체(GO-EG)는 9.0 mg/ml의 농도가 되도록 분산시켰다.

[0097] [제조예 2]

[0098] 실시예 1의 그래핀 옥사이드 시트 유도체(GO-EG)를 물과 에틸렌글리콜이 혼합된 용매에 분산시켜 분산액을 제조하였다. 이때, 그래핀 옥사이드 시트 유도체(GO-EG)는 9.0 mg/ml의 농도가 되도록 분산시켰으며, 물과 에틸렌글리콜의 혼합비율은 1:1의 부피비로 하였다.

[0100] [비교제조예 1]

[0101] 비교예 1의 그래핀 옥사이드 시트(GO)를 에틸렌글리콜에 분산시켜 분산액을 제조하였다. 이때, 그래핀 옥사이드 시트(GO)는 9.0 mg/ml의 농도가 되도록 분산시켰다.

[0103] [비교제조예 2]

[0104] 비교예 1의 그래핀 옥사이드 시트(GO)를 물과 에틸렌글리콜이 혼합된 용매에 분산시켜 분산액을 제조하였다. 이때, 그래핀 옥사이드 시트(GO)는 9.0 mg/ml의 농도가 되도록 분산시켰으며, 물과 에틸렌글리콜의 혼합비율은 1:1의 부피비로 하였다.

[0106] [실험예 3] 분산안정성 평가

[0107] 제조예 1 및 비교제조예 1의 분산액에 대한 분산안정성을 LUMiFuge LF 111 instrument(L.U.M. GmbH, Berlin, Germany)를 이용한 투과도 변화를 측정하여 평가하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 상기 LUMiFuge LF 111 instrument 사용 시 상온에서 4000 rpm의 원심력을 적용하였으며, 10 분 간격으로 1000 분 동안 투과도를 측정하였다. 상기 LUMiFuge LF 111 instrument를 이용한 투과도 변화는 근적외선(NIR)을 분산액에 조사하여 시간에 따른 투과도를 측정하는 것으로, 측정 원리는 도 4를 참고하도록 한다.

[0108] 도 3을 참조하면, 빨간색 선은 초기 투과도를, 녹색 선은 후기 투과도를 나타내는 것으로, 본 발명의 제조예 1의 분산액은 비교제조예 1의 분산액과는 달리, 투과도 변화가 거의 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다. 이러한 점은 본 발명의 분산액이 그래핀 옥사이드 시트 유도체를 고농도(9.0 mg/ml)로 함유하더라도 장시간 동안 우수한 분산안정성을 갖는다는 것을 뒷받침하는 것이다.

[0110] [실험예 4] 분산안정성의 정량적 평가

[0111] 제조예 1, 2 및 비교제조예 1, 2의 분산액에 대한 분산안정성을 불안정 지수(instability index)로 나타내어 정량적으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 구체적으로, 상기 실험예 3에서 얻어진 투과도 변화를 정규화(normalization)하고, 하기 수학적 식 1에 근거하여 불안정 지수를 계산하였다. 이때, 불안정 지수가 1에 가까울수록 불안정한 분산 상태(용매 내에서 빠른 시간 안에 침전이 일어남)를, 0에 가까울수록 안정한 분산 상태(용매 내에서 침전이 거의 일어나지 않음)를 나타내는 것으로 평가하였다.

[0112] [수학적 식 1]

$$\text{Instability index} = \frac{\Delta T_i}{\Delta T_{\max}} = \frac{\sum_{j=r_{\min}}^{r_{\max}} T_{i,j}^{\text{diff}}}{(\bar{T}_{\text{End}} - \bar{T}_1) \cdot (r_{\max} - r_{\min})}$$

[0113]

[0114] 상기 수학적 식 1에서,

[0115] r은 샘플 분석 범위에 따른 튜브의 위치이고,

[0116] T^{diff} 는 i번째 투과도(T_i)와 1번째 투과도(T_1)의 차($T_i - T_1$)이고,

[0117] ΔT_i 는 $r_{\min}$ 에서부터 $r_{\max}$ 까지의 T^{diff} 를 합한 값이고,

[0118] $\Delta T_{\max}$ 는 가장 마지막 투과도와 가장 처음 투과도의 차에 튜브의 위치를 곱한 값이다.

표 2

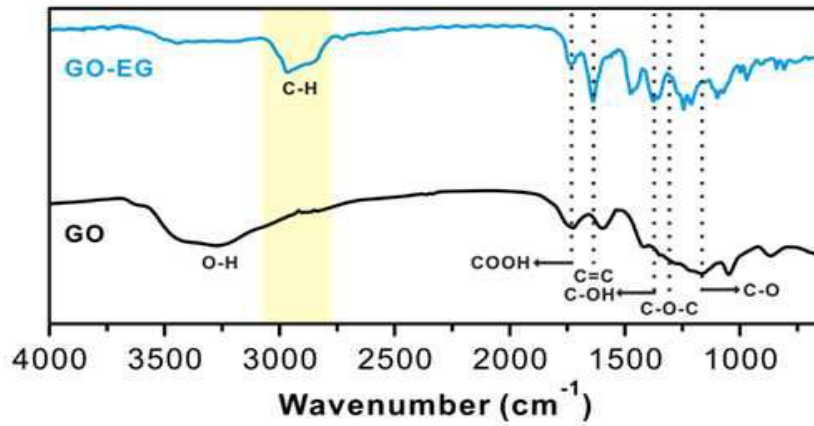
[0120]

	불안정 지수
제조예 1(용매: 에틸렌글리콜)	<0.01
제조예 2(용매: 물+에틸렌글리콜)	0.175
비교제조예 1(용매: 에틸렌글리콜)	0.958
비교제조예 2(용매: 물+에틸렌글리콜)	0.539

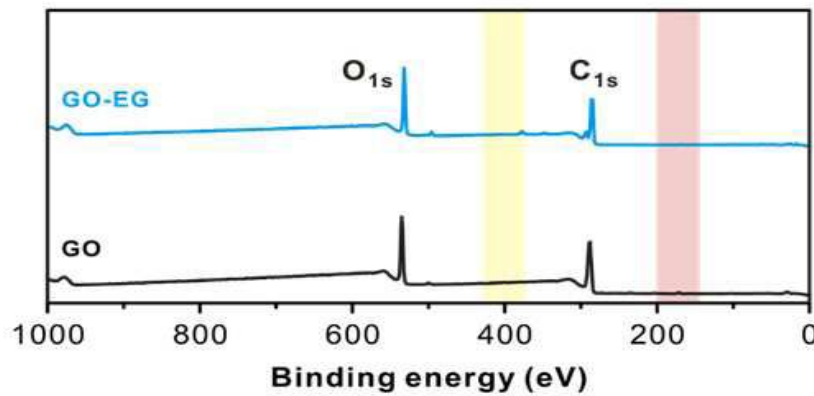
[0121] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명의 제조예 1, 2의 분산액은 불안정 지수가 0에 가까움에 따라 안정한 분산 상태를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교제조예 1, 2의 분산액은 불안정 지수가 1에 가까움에 따라 불안정한 분산 상태를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도면

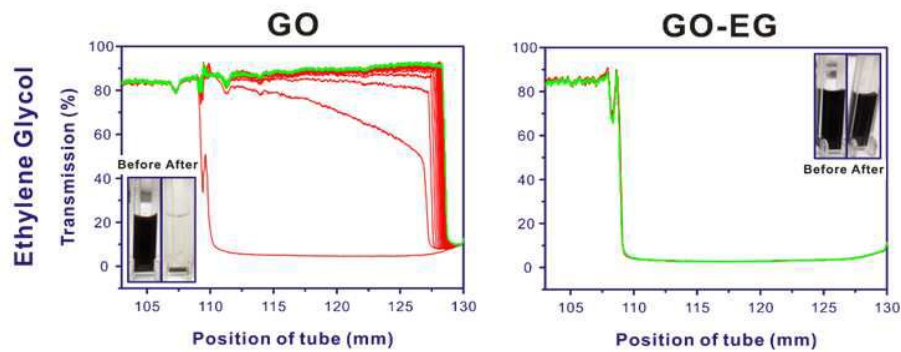
도면1



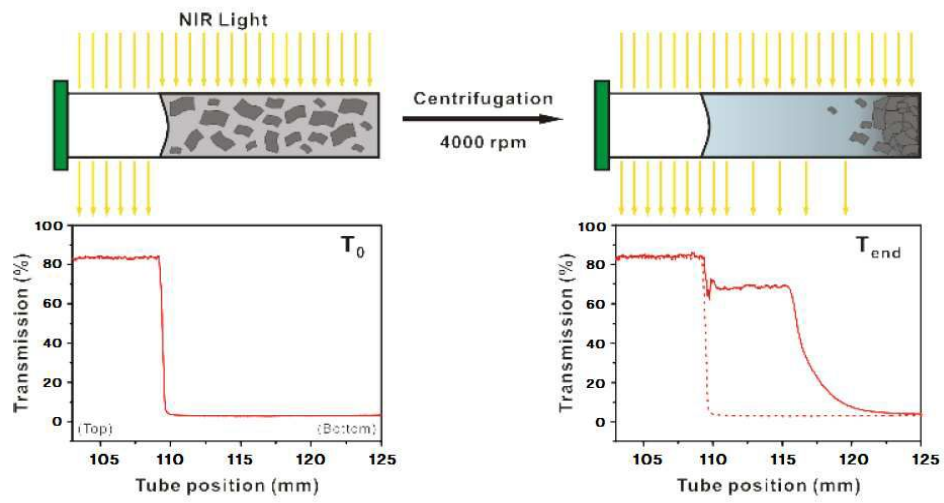
도면2



도면3



도면4



도면5

