(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0094241
(43) 공개일자 2015년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B01J 19/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0015285
(22) 출원일자 2014년02월11일
심사청구일자 2014년02월11일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울 강남구 역삼로 315-1, 503동 2103호 (역삼동, 개나리SK뷰)
이슬이
인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법**

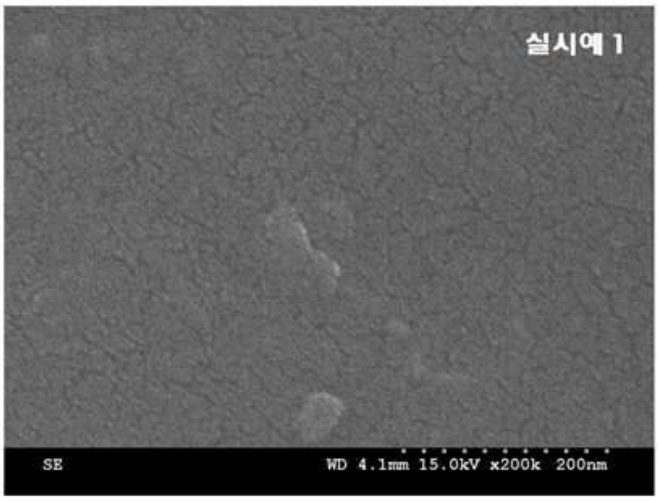
(57) 요 약

본 발명은 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 옥사이드 나노분말이 균일하게 분산된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 항온이 유지되는 음파처리 장치에서 적하시킴으로써, 가요성을 갖고 크기 및 두께의 제어가 가능한 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제공하는 효과가 있다.

또한, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 페이퍼는 화학적, 전기화학적으로 안정할 뿐만 아니라, 다량의 산소관능기 도입으로 인한 우수한 유전체 특성을 보이며, 대면적 제조가 가능하고, 우수한 기공성으로 인하여 이온들이 빠르게 출입 또는 확산될 수 있는 통로를 제공하여 슈퍼커패시터나 이차전지의 전극 분리막으로 사용될 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0031985
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
연구사업명 KoreaCCS2020
연구과제명 상온, 상압용 이산화탄소 포집을 위한 탄소기반 흡착소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 그래핀 옥사이드 분말을 분산매에 분산시켜 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조하는 단계;

(2) 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 음파가 제공되는 항온조에서 적하하여 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제조하는 단계;를 포함하는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 분산매는 증류수(distilled water), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 디에틸포름아미드(diethylformamide) 및 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액은 농도가 0.01 내지 20 vol.%인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 항온조는 50 내지 150 ℃로 유지되는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액의 적하시 사용되는 지지 시트는 나일론, 폴리아미드, 셀룰로오즈 에스터, 폴리에스터설폰, 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리테트라플루오르에틸렌 또는 폴리카보네이트인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 콜로이드 적하법과 초음파를 이용한 고품질의 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀 옥사이드는 일반적으로 화학적 박리법으로 제조되는 그래핀을 위한 그래핀 프리커서로서, 그래핀 구조의 기저면에 히드록시기나 에폭시 관능기가 다량 존재하고 끝 부분에는 카르복실기 및 케톤기가 소량 존재하는 것으로 알려져 있다. 이러한 산소 관능기들은 그래핀 옥사이드의 친수성에 큰 영향을 미치며, 이러한 산소 관능기로 인하여 그래핀 옥사이드가 페이퍼 형태로 제조될 수 있다. 또한, 분산매 안에서 기계적 박리 처리 시에 완전하게 분리되어 매우 안정한 분산액으로 유지하게 하는데 큰 역할을 한다.

[0003] 그래핀 옥사이드 페이퍼는 우수한 내화학성 및 높은 기계적 특성을 나타내며 순수한 탄소로만 이루어져 있어 매우 친환경적인 소재라 할 수 있다. 특히, 그래핀 옥사이드는 제조과정에서 강한 산화과정으로 인해 그래파이트의 sp2 구조가 붕괴되기 때문에 전기전도도를 포함한 그래핀 고유의 물리적 특성은 사라지고 완벽한 유전체 특성을 갖는다. 이에, 본 발명자들은 이러한 특성을 이용하여 슈퍼커패시터 및 이차전지 등의 분리막에 사용하기 위한 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0004] 종래 알려진 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제조하는 방법으로는 한국 공개특허 제10-2013-0105063호(그래핀 옥사이드 박막의 제조방법 및 그래핀 옥사이드 박막) 등이 있으며, 진공-여과법을 이용한 방법이 널리 알려져 있다. 그러나, 이는 그래핀 옥사이트 페이퍼의 크기가 진공-여과 장치의 조건에 제약을 받아 대면적으로 제조하기 어려운 단점이 있고, 진공 과정이 수반됨에 따라 제조 시에 그래핀 옥사이드 분말들이 외부 압력에 의해 압축됨에 따라 그래핀 옥사이드의 표면이 매끈하고 기공률이 낮은 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 슈퍼커패시터, 이차전지 등의 분리막에 사용될 수 있는 대면적 제조가 가능하고 우수한 기공률을 갖는 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드 분말을 분산매에 분산시켜 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 음파가 제공되는 항온조에서 적하하여 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제조하는 단계;를 포함하는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법을 제공한다.

[0007] 상기 (1)단계에서 분산매는 증류수(distilled water), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 디에틸포름아미드(diethylformamide) 및 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액은 농도가 0.01 내지 20 vol.%인 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 (2)단계에서 항온조는 50 내지 150 ℃로 유지되는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (2)단계에서 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액의 적하시 사용되는 지지 시트는 나일론, 폴리아미드, 셀룰로오즈 에스터, 폴리에스터설폰, 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리테트라플루오르에틸렌 또는 폴리카보네이트인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래핀 옥사이드 나노분말이 균일하게 분산된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 항온이 유지되는 음파처리 장치에서 적하시킴으로써, 가요성을 갖고 크기 및 두께의 제어가 가능한 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제공하는 효과가 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 페이퍼는 화학적, 전기화학적으로 안정할 뿐만 아니라, 다량의 산소관능기 도입으로 인한 우수한 유전체 특성을 보이며, 대면적 제조가 가능하고, 우수한 기공성으로 인하여 이온들이 빠르게 출입 또는 확산될 수 있는 통로를 제공하여 슈퍼커패시터나 이차전지의 전극 분리막으로 사용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 그래핀 옥사이드 페이퍼의 SEM 이미지

도 2는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 XRD 그래프

도 3은 그래핀 옥사이드 페이퍼의 사진 이미지

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 (1) 그래핀 옥사이드 분말을 분산매에 분산시켜 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 음파가 제공되는 항온조에서 적하하여 그래핀 옥사이드 페이퍼를 제조하는 단계;를 포함하는 그래핀 옥사이드 페이퍼의 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 (1)단계에서 분산매는 증류수(distilled water), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 디에틸포름아미드(diethylformamide) 및 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것이 바람직하며, 친환경적이고 경제적인 증류수를 사용하는 것이 좋다.

[0017] 상기 (1)단계에서 제조한 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액은 농도가 0.01 내지 20 vol.%, 바람직하게는 0.05 내지 5 vol.%인 것이 최적의 효과를 나타낸다. 농도가 0.05 vol.% 미만일 경우 건조시 너무 많은 시간을 소모하므로 적합하지 않고, 5 vol.%를 초과할 경우 그래핀 옥사이드가 용액 속에서 충분히 분산되지 않을 수 있기 때문에 적합하지 않다.

[0018] 상기 (2)단계에서 항온조는 프로브 타입 또는 배쓰 타입으로 항온이 유지되는 배쓰 타입 음파처리 장치를 이용하는 것이 바람직하며, 50 내지 150 ℃, 바람직하게는 60 내지 120 ℃로 유지되는 것이 최적의 효과를 나타낸다.

[0019] 상기 (2)단계에서 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액의 적하시 사용되는 지지 시트는 나일론, 폴리아미드, 셀룰로오즈 에스터, 폴리에스터설폰, 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리테트라플루오르에틸렌 또는 폴리카보네이트인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 (2)단계에서 그래핀 옥사이드 페이퍼는 80 내지 120 ℃의 건조오븐에서 2 시간 이상 건조시킨 후 15 내지 25 ℃의 상온에서 냉각시키는 것이 바람직하다. 상기와 같이 제조된 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 페이퍼는 시트지로부터 쉽게 분리되며 우수한 가요성을 갖는다.

[0021] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드 페이퍼는 직경 1 내지 15 inch 및 두께 0.5 내지 50 ㎛를 갖는다.

[0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0023] **실시예 1.**

[0024] 0.04 mg의 그래핀 옥사이드 분말을 증류수 40 mL에 넣고 프로브타입 울트라 초음파 장치를 사용하여 2 시간 동안 분산시켜 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조하였다. 이후, 항온이 유지되는 음파처리 장치에 물을 채운 후 90 ℃를 유지하고, 샬레 위에 지름이 2 inch인 나일론 재질의 시트를 놓고 스포이트를 이용하여 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 천천히 적하하여 30 분간 유지시켰다. 100 ℃의 건조오븐에서 24 시간 동안 완전히 건조하고 상온에서 식힌 다음, 최종적으로 시트로부터 그래핀 옥사이드 페이퍼를 분리하였다.

[0025] **실시예 2.**

[0026] 0.24 mg의 그래핀 옥사이드 분말을 에탄올 160 mL에 넣고 프로브타입 울트라 초음파 장치를 사용하여 2 시간 동안 분산시켜 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조하였다. 이후, 항온이 유지되는 음파처리 장치에 물을 채운 후 70 ℃를 유지하고, 샬레 위에 지름이 10 inch인 폴리아미드 재질의 시트를 놓고 스포이트를 이용하여 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 천천히 적하하여 30 분간 유지시켰다. 100 ℃의 건조오븐에서 24 시간 동안 완전히 건조하고 상온에서 식힌 다음, 최종적으로 시트로부터 그래핀 옥사이드 페이퍼를 분리하였다.

[0027] **실시예 3.**

[0028] 0.08 mg의 그래핀 옥사이드 분말을 디메틸포름아미드 60 mL에 넣고 프로브타입 울트라 초음파 장치를 사용하여 2 시간 동안 분산시켜 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 제조하였다. 이후, 항온이 유지되는 음파처리 장치에

물을 채운 후 115 ℃를 유지하고, 샬레 위에 지름이 5 inch인 폴리아미드 재질의 시트를 놓고 스포이트를 이용하여 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액을 천천히 적하하여 30 분간 유지시켰다. 100 ℃의 건조오븐에서 24 시간 동안 완전히 건조하고 상온에서 식힌 다음, 최종적으로 시트로부터 그래핀 옥사이드 페이퍼를 분리하였다.

[0029] **측정예 1. 제조된 그래핀 옥사이드 페이퍼의 표면 이미지**

[0030] 주사전자현미경(Hitachi S-4300, Hitachi, Japan)을 통해 제조된 그래핀 옥사이드 페이퍼의 표면을 관찰하였다.

[0031] **측정예 2. 제조된 그래핀 옥사이드 페이퍼의 구조 분석**

[0032] X-선 회절분석(D2 Phaser, Bruker, Germany)을 통해 제조된 그래핀 옥사이드 페이퍼의 구조를 관찰하였다.

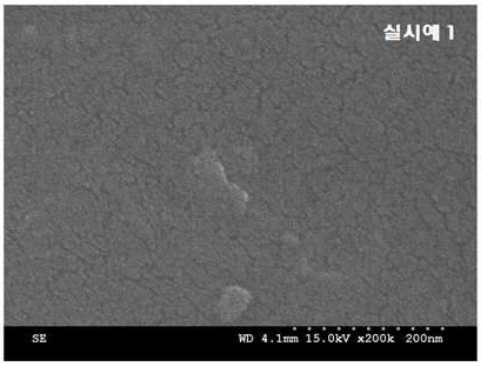
[0033] **측정예 3. 제조된 그래핀 옥사이드 페이퍼의 카메라 이미지**

[0034] Digital Single Lens Reflex 카메라(DSLR-D600, Canon, Japan)를 이용하여 제조된 그래핀 옥사이드 페이퍼의 형태 및 이미지를 관찰하였다.

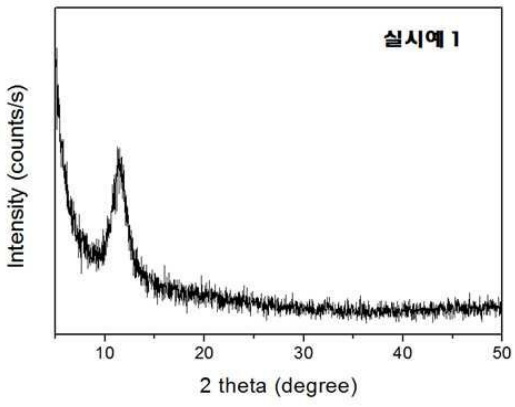
[0035] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

