



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0059999
(43) 공개일자 2017년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/182 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0476 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7007181
(22) 출원일자(국제) 2015년09월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년03월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/071367
(87) 국제공개번호 WO 2016/042099
국제공개일자 2016년03월24일
(30) 우선권주장
14382352.4 2014년09월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
렘솔, 에스.에이
스페인, 마드리드 28045, 씨/멘데스 알바로 44
(72) 발명자
파예즈 듀엔나스, 안토니오
스페인 마드리드 이-28935 모스톨레스 카레테라
드 엑스트레마두라 에스/엔 센트로 드 테크놀로지
아 렘솔
가르시아 산 루이스, 헤수스
스페인 마드리드 이-28935 모스톨레스 카레테라
드 엑스트레마두라 에스/엔 센트로 드 테크놀로지
아 렘솔
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

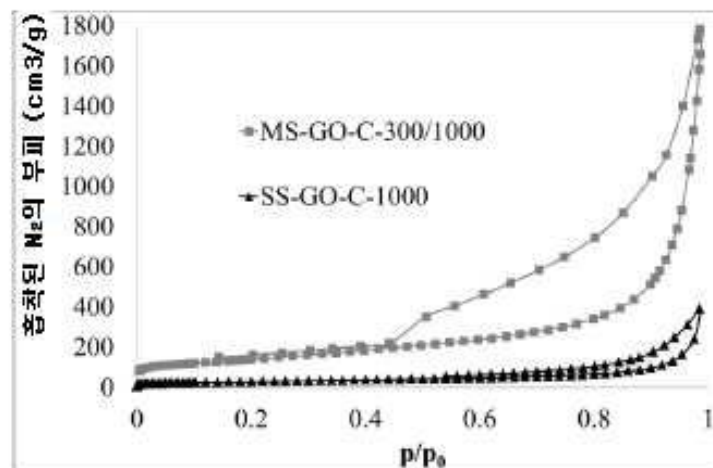
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 다단계 열 환원 공정에 의한 가변 특성을 갖는 그래핀 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 박리를 일으키기 충분한 700℃ 이하의 온도 및 불활성 분위기 하에서 그래파이트 옥사이드를 플래시 열 처리; b) 90℃ 아래에서 이전 단계에서 얻어진 물질을 냉각; 및 c) 단계 a)에서의 온도보다 높은 온도 및 불활성 분위기 하에서 이전 단계로부터 결과된 물질을 가열하는 단계를 포함하고, 상기 가열 속도는 1 내지 15℃/분인 그래핀 제조 공정에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 우수한 물리-화학적 특성을 나타내는, 그렇게 얻어진 그래핀에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

알바레즈 로드리게즈, 파트리시아

스페인 오비에도 이-33080 아프도 73 아이엔씨에이
알-씨에스아이씨 인스티튜토 나씨오날 델 카르본

그란다, 마르코스

스페인 오비에도 이-33080 아프도 73 아이엔씨에이
알-씨에스아이씨 인스티튜토 나씨오날 델 카르본

블란코 로드리게즈, 클라라

스페인 오비에도 이-33080 아프도 73 아이엔씨에이
알-씨에스아이씨 인스티튜토 나씨오날 델 카르본

산타마리아 라미레즈, 리카르도

스페인 오비에도 이-33080 아프도 73 아이엔씨에이
알-씨에스아이씨 인스티튜토 나씨오날 델 카르본

블란코, 파트리시아

스페인 오비에도 이-33080 아프도 73 아이엔씨에이
알-씨에스아이씨 인스티튜토 나씨오날 델 카르본

페르난데즈, 라우라

스페인 오비에도 이-33080 아프도 73 아이엔씨에이
알-씨에스아이씨 인스티튜토 나씨오날 델 카르본

메넨데즈 로페즈, 로사 마리아

스페인 오비에도 이-33080 아프도 73 아이엔씨에이
알-씨에스아이씨 인스티튜토 나씨오날 델 카르본

카예 고메즈, 페르난도

스페인 마드리드 이-28040 아브다. 콤폴루텐세 30
아이에스오엠 앤 디피티오. 인게니리아 엘렉트로니
카 이.티.에스.아이. 드 텔레코뮤니카씨온 유니베
르시다드 폴리테크니카 드 마드리드

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 단계들을 포함하는 그래핀 제조 공정:

- a) 박리를 생성하기에 충분한 700℃ 이하의 온도 및 불활성 분위기 하에서 그래파이트 옥사이드를 플래시 열 처리하는 단계;
- b) 90℃ 아래에서 이전 단계에서 얻어진 물질을 냉각하는 단계; 및
- c) 단계 a)에서의 온도보다 높은 온도 및 불활성 분위기 하에서 이전 단계로부터 결과된 물질을 가열하는 단계로서, 가열 속도는 1 내지 15℃/분인 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 가열 램프는 2 내지 10℃/분인 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 물질은 단계 b)에서 40℃ 미만의 온도에서 냉각되는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 4

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서, 하기의 단계들을 포함하는 것인 그래핀 제조 공정:

- a) 박리를 생성하기에 충분한 90℃ 내지 700℃ 이하의 온도 및 불활성 분위기 하에서 그래파이트 옥사이드를 플래시 열 처리하는 단계;
- b) 40℃ 아래에서 이전 단계에서 얻어진 물질을 냉각하는 단계; 및
- c) 700℃ 초과 및 3000℃ 이하의 그래핀 옥사이드 환원 온도 및 불활성 분위기 하에서 이전 단계에서 얻은 물질을 가열 속도 2 내지 10℃/분으로 가열하는 단계.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 플래시 열 처리는 90℃보다 높은 온도에서 수행되는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 플래시 열 처리는 300 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 b)의 냉각은 실온으로의 하강으로 수행되는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 c)는 800℃ 내지 2800℃의 온도에서 수행되는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 c)는 400℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행되는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 그래파이트 옥사이드는 산화에 의하여 그래파이트로부터 제조되는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 11

제10항에 있어서, 그래파이트는 흑연화에 의하여 코크스로부터 얻어지는 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응기 부피/그래핀 양 (mass)은 $20\text{--}100\text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것인 그래핀 제조 공정.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 기재된 공정에 의하여 수득 가능한 그래핀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공업적 그래핀 제조 방법 분야에 관한 것이고, 특히 그래파이트 옥사이드의 열 박리/환원에 의하여 제어된 특징을 갖는 그래핀을 제조하는 신규한 다단계 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀 및 그래핀계 물질들은 그 매력적인 특성 및 잠재적 활용도 덕분에 큰 관심을 끌었다 (Park S, Ruoff, RS. Nat Nanotechnol 2009; 4: 217-24). 그래파이트 옥사이드를 박리시켜 그래핀 옥사이드를 수득한 후 환원 공정이 뒤따르는 것은 그래핀을 얻는 간단한 방법을 제공한다 (Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. ACS Nano 2010; 4: 4806-14; 및 Gao X, Jang J, Nagase S. J Phys Chem C 2010; 114: 832-42). 이 방법은 쉽게 규모화될 수 있다는 장점을 가지며, 또한 그 모(母) 그래파이트의 특징에 따라서, 가변량의 산소를 이용하여 (Botas C, Alvarez P, Blanco C, Santamaria R, Granda M, Ares P, et al. Carbon 2012; 50: 275-82), 및 가변량의 산화와 환원 양자 모두라는 실험 조건을 이용하여 (Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Carbon 2007; 45: 1558-65) 그래핀 물질을 제조할 능력을 갖는다. 그러나, 다른 중요한 특징들, 예컨대 비표면은 가변 가능하지 않다. 몇 가지 공정들이 그래핀 옥사이드의 환원을 위하여 고려되어 왔다. 이들은 예컨대: i) 가장 흔하기로는 하이드라진인, 여러 가지 시약들을 이용한 화학적 환원 (Menendez, R. et al.. RSC Adv., 2012, 2, 9643-9650); ii) 마이크로파 보조되거나 여러 가지 분위기 (아르곤, 진공, 수소, 수소/아르곤)에서 수행될 수 있는 열 환원 (Kaniyoor, A, Baby TT, Arockiadoss T, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S., J Phys Chem C 2011; 115: 17660-9); iii) 전기화학적 환원 (Sundaram RS, Gomez-Navarro C, Balasubramanian K, Burghard M, Kern K., Adv Mater 2008; 20: 3050-3) 및 iv) 여러 가지 방법들의 조합, 예컨대 화학적 환원/열 어닐링 또는 열 환원/수소화를 포함한다.

[0003] 열 환원의 경우, 상기 공정이 그래핀 옥사이드에 결합된 산소는 CO 및 CO₂ 형태로 방출되고 남은 탄소는 환원되는, 그래핀 옥사이드의 열 분해라는 점이 고려되어야 한다. 그래파이트 옥사이드의 열 박리/환원은 다음과 같은 이유로 그래핀 물질의 제조를 위한 화학적 환원의 흥미로운 대안이다: i) 단순성, 그 이유는 그래핀 옥사이드를 생성하기 위한 그래파이트 옥사이드의 박리 및 그 그래핀으로의 열 환원이 모두 하나의 단계로 일어나기 때문이고; ii) 지속 가능성, 그 이유는 환경적으로 비친화적인 화학물질들의 사용을 피하게 해주기 때문이며; 및 iii) 규모화 가능성. 그러나, 그래핀 단일 시트가 그래파이트 옥사이드의 열 확장에 의하여 제조될 수 있는 효율 및 그 그래핀 시트의 품질은 상기 그래파이트의 산화 정도 및 그 열 처리의 조건에 의존적이다. 요건들 중 하나는 열 처리 단계들 도중 충분한 압력을 구축하는 것이다 (McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, et al., Chem Mater 2007; 19: 4396-404).

[0004] 그래파이트 옥사이드의 열 처리를 위한 몇 가지 방법들이 문헌에 개시되어 있다. 그들 대부분은 상기 청구의 주 목적인, 얻어지는 그래핀의 환원도 제어에 초점을 맞추고 있다. 그러나, 어떤 활용에 있어서는, 환원도 (필수 특성)를 얻는 것 뿐 아니라 이러한 특정 그래핀의 다른 특성들을 원하는 온도까지 저감되도록 조절하는 것이 필

요하다. 이는, 예컨대 에너지 저장 장치 (예컨대, 배터리, 커패시터) 등의 활용에 있어서 필수적인 특성인 표면적, 또는 용해도 특성의 경우인데, 이는 촉매적 활용에 증가되어야만 하는 것이다.

[0005] 상기 문헌에 개시된 대부분의 처리는 하나의 단계에서 그래핀 시료의 원하는 온도까지의 열 가열에 초점을 맞춘다. 그 예시들의 대부분 역시 단일-단계 처리의 최종 온도를 변경함으로써 얻어지는 그래핀의 환원도가 제어될 수 있다고 제시 (또는 심지어 분석)한다. 이러한 문헌들은 그러나, 다른 중요한 특성들 (예컨대, BET 표면적 또는 가공 가능성 문제)에 대하여 침묵하고 있다. 이는, 하나의 단계에서 400℃의 온도로 (핫 플레이트 상에서) 신속 가열의 경우로서, 이는 편상의 그래파이트 옥사이드로부터 대량의 단일 기능화된 그래핀 시트를 얻기 위하여 사용되어 왔고, 가공 가능성 문제를 나타내었다 (Potts, J, et al. Composites science and technology 74 (2013) 166-172). 문헌 [Carbon 52 (2013) 476-485]에서 Menendez, R. et al.은 시트의 뒤틀림을 최소화할 목적으로 5℃/분의 느린 가열 속도를 이용한 127℃, 300℃, 400℃, 600℃, 700℃, 800℃ 및 1000℃의 온도에서의 옥사이드 그래파이트의 열 박리/환원을 기술하고 있다. 그 저자들은 또한, 30℃/분의 높은 가열 속도는 시트를 더 주름지게 하고 박리를 낮춘다는 것을 관찰하였다. 일반적으로, 이러한 방법론에서는 낮은 BET 표면이 보고되었다. 또 다른 예는 봉합 튜브에서의 1050℃ 이하의 열 플래쉬 가열인데 (McAllister, M.J. et al., chem. Mater. 2007, 19, 4396-4404), 여기서는 높은 BET 표면적을 갖는 그래핀이 얻어진다. 그러나, 용해도 문제에 관하여는 어떠한 언급도 없다.

[0006] 어느 경우든, 단일 단계의 이용은 얻어지는 그래핀의 특성의 가변을 허용치 않는다; 일단 최종 온도가 고정되면, 이는 그들을 각각 조정할 가능성은 없이 고정된 특성 (C/O 비, BET 표면적, 가공 가능성 문제)을 결과한다.

[0007] 제어된 특징을 갖는 그래핀을 제조하려는 시도에서, Zhang et al.은 빠른 가열 램프 (가열 속도 100℃/분)를 이용하여 700℃에서의 낮은 열 온도 박리라는 초기 단계 후 환원된 그래핀 옥사이드 시트가 1500℃ 및 진공하 40 MPa 단일축 압력으로 어닐링되는 제2 열 처리로 이루어지는 순차적 열 처리를 이용하고 있다 (Zhang Y et al. Carbon 54, 2013, 143-148). 얻어진 그래핀은 적은 양의 잔류 산소를 나타낸다 (어떠한 D 피크도 레이만 스펙트럼에서 검출되지 않았다). 이러한 그래핀은, 일정량의 산소화된 기능기의 존재가 유리한, 더하여, 환원된 시료의 더 큰 표면적 및 적절한 가공 가능성 (특정 용매 내 현탁 특성)이 또한 요구되는, 배터리 및 다른 장치들에 대하여는 부적절하다.

[0008] US 2011/0157772는 그 구조 내에 스페이서를 포함함으로써 변형되는 그래핀의 제조 방법에 관한 것이다. 이는 그래파이트 물질 (섬유)가 미리 가열된 600℃의 노에서 30 초간 가열되고, 이어서 1100℃에서 20 분간 가열되는 공정을 개시한다.

[0009] 문헌 [Carbon, 2005(vol. 109)]의 12710-12717 면에서, Angela D. Lueking et al.은 그래파이트 옥사이드를 700℃에서 2 분간 신속히 가열한 후, 36 시간 동안 1000℃에서 가열하는 단계를 포함하는 공정을 개시한다.

[0010] 문헌 [Carbon, 2013(vol. 62)]의 11-24 면에서, Zhang Chen et al.은 다른 것들 중에서도, 그래파이트 옥사이드를 낮은 온도 및 고진공 (high vacuum) 하에서 박리하는 공정을 논의한다.

[0011] 따라서, 대안의 개선된 그래핀 물질을 제공할 필요가 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0012] 발명의 요약

[0013] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도 새로운 합성 공정의 방법을 이용하여 제어되는 방식으로 열 환원된 그래핀을 제조하는 것이 가능하다는 것을 알게 되었다. 결과물인 그래핀은 잔류 산소화된 기능기 분율의 제어 뿐 아니라 (처리시 선택되는 최종 온도의 직접적 결과) 그 부피와도 관련되는 표면적 제어를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명의 공정에 의하여 얻어지는 그래핀은 용매 내에서 분산되는 놀랍게도 높은 성능을 나타내며 따라서, 우수한 가공 가능성을 갖는다.

[0015] 다른 특성들 중에서도, 상기 얻어지는 그래핀은 또한 온도에 따라 탄소 구조의 재구축이 매우 훌륭하게 나타나는데, 이는 이들을 배터리와 같은 다양한 활용에 매우 적합하게 한다.

[0016] 따라서, 한 가지 측면에 있어서, 본 발명은 하기의 단계들:

- [0017] a) 박리를 일으키기 충분한 700℃ 이하의 온도에서 그래파이트 옥사이드의 불활성 분위기 하에서의 플래시 열 처리 단계;
- [0018] b) 90℃ 아래에서 이전 단계에서 얻어진 물질을 냉각 단계; 및
- [0019] c) 단계 a)에서의 온도보다 높은 온도의, 불활성 분위기 하에서 이전 단계로부터 결과된 물질을 가열 단계를 포함하고, 상기 가열 속도는 1 내지 15℃/분인 신규한 다단계 그래핀의 제조 공정에 관한 것이다.
- [0020] 를 포함하고, 상기 가열 속도는 1 내지 15℃/분인 신규한 다단계 그래핀의 제조 공정에 관한 것이다.
- [0021] 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은 이러한 다단계 공정에 의하여 얻어지는 그래핀에 관한 것이다.
- [0022] **도면의 설명**
- [0023] **도 1:** 본 발명의 다단계 열 공정 (MS) 및 단일 단계 공정 (SS)에 의하여 얻어지는 여러 가지 그래핀 시료들의 이미지. 도 1a는 MSGO-C-300/1000 (실시예 1)의 외관과 SS-GO-C-1000 시료 (실시예 2)의 외관을 비교한다. 도 1b는 MS-GO-P-460/700 (실시예 3)의 외관과 SS-GO-P-700 시료 (실시예 4)의 외관 및 수도MS-GO-P-460ramp/700 (pseudoMS-GO-P-460ramp/700)(실시예 5)의 외관을 비교한다. 도 1c는 MS-GO-P-300/700 (실시예 6)의 외관과 MS-GO-P-400/700 (실시예 7)의 외관을 비교한다. 도 1d는 MS-GO-S-300/1000 (실시예 8)의 외관과 SS-GO-S-1000 시료 (실시예 9)의 외관을 비교한다.
- [0024] **도 2:** 본 발명의 다단계 열 공정 (MS) 및 단일 단계 공정 (SS)에 의하여 얻어지는, DMSO 내의 여러 가지 그래핀 시료 현탁액들의 이미지. 도 2a는 t=0에서 SS-GO-C-1000 (좌측 바이알) 및 MS-GO-C-300/1000 (우측 바이알)의 DMSO 내 현탁액, 및 5 분 후 (t=5) 동일한 현탁액들을 보여준다. 또한, 실시예 1 및 2 참조. 도 2b는 MS-GO-P-460/700 (실시예 3)의 DMSO 현탁액과, SSGO-P-700 시료 (실시예 4)의 DMSO 현탁액 및 수도MS-GO-P-460ramp/700 (실시예 5)의 DMSO 현탁액을 비교한다. 도 1c는 MS-GO-P-300/700 (실시예 6)의 현탁액과 MS-GO-P-400/700 (실시예 7)의 DMSO 현탁액을 비교한다. 도 1d는 MS-GO-S-300/1000 (실시예 8)의 DMSO 현탁액과 S-GO-S-1000 시료 (실시예 9)의 DMSO 현탁액을 비교한다.
- [0025] **도 3:** MS-GO-C-300/1000 및 SS-GO-C-1000의 질소 흡착 등온선. 또한, 실시예 1 및 2 참조.
- [0026] **도 4:** 도 4는 그래파이트 옥사이드의 플래쉬 열 처리 단계 a)를 수행하기 위한 본 발명의 반응기의 한 구현예를 보여준다.
- [0027] **본 발명의 설명**
- [0028] 본 발명을 통관하여, 그래핀은 명명법 Y-GOX-T에 따라 이름 붙이는데, 여기서 Y는 SS (단일 단계) 또는 MS (다단계)이고, GO는 그래파이트 옥사이드 (Graphite Oxide)를 나타낸다. X는 그래파이트의 기원을 나타내는데, 여기서 S는 "합성"을, C는 "시판"을 나타내고, CC는 "연소 코크스"를, P는 "석유 코크스"를 나타낸다. T는 그래핀이 얻어지는 온도를 나타낸다. 단일 단계 (SS) 그래핀에 대하여는, 오로지 하나의 온도가 표시되고, 다단계 공정 (MS)에 대하여는 첫번째 온도는 제1 가열 온도에 대응하여 표시되고, "/" 후에 제2 가열 온도가 표시된다.
- [0029] 특정 구현예에 따르면, 상기 그래핀 제조 공정은, 단계 a)와 b) 사이에 냉각 단계인 a')을 더 포함한다. 또 다른 특정 구현예에서, 본 발명의 상기 그래핀 제조 공정은:
- [0030] a) 박리를 일으키기 충분한 90℃ 내지 700℃ 이하의 온도에서 그래파이트 옥사이드의 불활성 분위기 하에서의 플래시 열 처리 단계;
- [0031] b) 40℃ 아래의 온도에서 이전 단계에서 얻어진 물질의 냉각 단계; 및
- [0032] c) 700℃ 초과 및 3000℃ 이하 온도의, 불활성 분위기 하에서 가열 속도 2 내지 10℃/분으로 이전 단계에서 얻어진 물질의 가열 단계를 포함한다.
- [0033] 그래핀 옥사이드를 냉각하는 단계 b)는 이전 단계인 a)에서 도달한 온도 아래의 온도까지 수행된다. 그 냉각 온도는 항상 90℃ 미만인 것으로 변화할 수 있다. 통상, 냉각은 실온 아래에서 완결될 수 있다. 본 발명에서, 실온은 통상 40℃ 아래, 예컨대 10℃ 내지 30℃를 말한다.
- [0034] 본 발명을 통관하여 "플래시 열 처리"라는 용어는 시료가 표시된 온도까지 사전 가열된 시스템과 접하게 되는 처리로서 이해되어야 한다. 예컨대, 어븐에서 처리된다면, 본 발명에 따른 플래시 열 처리는 오븐 전체 부피를 표시된 온도로 가열한 후 시료를 도입하여 그러한 온도가 순식간에 제공되는 단계를 포함한다.
- [0035] 특정 구현예에 따르면, 상기 플래시 열 처리는 90℃보다 높은 온도, 종기로는 120℃보다 높은 온도에서 수행된

다. 보통 박리는 온도와 선형을 이루며 일어나지는 않으나, 그 온도에서 그래파이트 옥사이드의 분해로 형성된 기체들이 갑자기 방출되어 물질 대부분을 박리시키는 결과가 되는 통상의 임계적 온도가 있다 ("폭발 온도 (explosion temperature)". 상이한 그래파이트 옥사이드들은 상이한 폭발 온도를 나타내고, 그 온도는 당업자에 의하여 측정될 수 있다. 플래시 열 처리 온도는 폭발 온도와 관련하여 증가하기 때문에, 보통 더 큰 BET 값을 갖는 그래핀이 얻어진다. 따라서, 본 발명의 공정은 자유자재로 높은 BET 값 및 저환원의 그래핀 뿐 아니라, 낮은 BET 값 및 고환원된 그래핀을 결과할 수 있는데, 동시에 우수한 분산 안정성과 가공 가능성도 제공한다. 또 다른 특정 구현예에 있어서, 상기 플래시 열 처리는 300℃보다 높은 온도, 더욱 특히 450℃보다 높은 온도에서 수행된다. 특정 구현예에 있어서, 상기 플래시 열 처리는 460℃에서 수행된다. 또 다른 특정 구현예에 있어서, 단계 a)의 온도는 100 내지 700℃ 사이로, 특히, 300 내지 600℃ 사이로 맞춰진다. 또 다른 특정 구현예에 있어서, 상기 단계 a)의 온도는 100 내지 250℃ 사이로 맞춰진다.

[0036] 특정 구현예에 따르면, 플래시 열 처리는 도 4에 도시된 것과 같은 특별히 설계된 반응기에서 일어날 수 있다. 이러한 반응기는 본 발명의 다른 측면을 구성하는 본 발명의 방법을 수행하기 위한 장치의 일부이다. 하기 설명 하듯이, 이는 본 발명의 단계 a)를 수행하기에 특히 적합하다. 본 발명의 또 다른 측면은 그래파이트 옥사이드의 플래시 열 처리를 수행하기 위하여 특히 설계된 반응기를 포함하는 장치에 관한 것이다. 특정 구현예에 따른 상기 반응기는 도 4에 나타나 있고, 여기서 상기 반응기는 입구 (1), 및 입구 밸브 (8), 오븐 (3) 및 방출 밸브 (4)를 포함하는 사전 가열 부피 (2), 가열 수단 (5), 기체 입구 (6) 및 기체 출구 (7)을 포함한다.

[0037] 이 반응기는 본 발명의 공정 중 단계 a)인, 그래파이트 옥사이드의 그래핀 옥사이드로의 박리를 반연속적인 모드 (semicontinuous mode)로 수행되도록 한다.

[0038] 한 가지 구현예에 따르면, 상기 반응기는 그래파이트 옥사이드의 첨가에 적합한 입구 (1)를 포함하고, 상기 입구 (1)는, 방출 밸브 (4)와 연결된 오븐 (3)을 포함하는 사전 가열 부피 (preheated volume)(2)와는 입구 밸브 (8)에 의하여 분리되어 있으며, 상기 가열 부피 (2)는 기체 입구 (6) 및 기체 출구 (7)과 연결되어 있고 가열 수단 (5)와 접하고 있으며, 상기 방출 밸브 (4)는 박리된 물질이 회수되고 필요에 따라 냉각되게 되는 방출 수단 (9)[도시하지 않음]과 연결된다. 상기 반응기는 원치 않는 연소를 피하기 위하여 불활성 분위기에 작동시킨다.

[0039] 그래핀 옥사이드는 상기 반응기의 입구 (1)로 도입되고, 입구 밸브 (8)를 통하여 플래시 열 박리가 일어나는 사전 가열 부피 (2)에 도달한다. 본 발명의 발명자들은 적절한 박리를 달성하기 위하여, 그래파이트 옥사이드를 사전 가열 영역에 도입하는 것이 중요하고, 그로써 상기 그래파이트 옥사이드가 순식간에 700℃ 이하의 온도에 들어가는 것이 중요하다는 것을 관찰하였다. 또한, 반응기에 도입되는 그래핀 옥사이드의 질량 (그램)과 상기 사전 가열 부피 (2)의 부피 (cm^3)의 관계는 유리하게 제어될 수 있다. 상기 사전 가열 부피 (2)는 관용 수단에 의하여 상기 오븐 (3) 내에서 사전 가열된다. 상기 가열 수단의 성질은 중요한 것은 아니고 통상 전기적 가열 시스템을 수반한다. 박리 후, 그래핀 옥사이드는 방출 밸브 (4)를 통하여 방출되어 단계 b) 및 c)를 거치도록 준비된다. 반응기 내의 체류 시간은 인가되는 온도에 따라 통상 약 2 내지 10 분, 특히 약 5 분이다.

[0040] 특정 구현예에 따르면, 단계 c)는 800℃ 내지 2800℃, 더욱 특히 900℃ 내지 2500℃, 더더욱 특히 1000℃ 내지 2000℃인 온도에서 수행된다. 또 다른 구현예에서, 상기 단계 c)는 400℃ 내지 1200℃, 더욱 특히 450℃ 내지 1050℃, 더욱 특히 500℃ 내지 1000℃, 더더욱 특히 600℃ 내지 1000℃인 온도에서 수행된다. 이 단계는 1 내지 15℃/분, 더욱 특히 2 내지 10℃/분, 예컨대 3℃/분, 4℃/분, 5℃/분, 6℃/분 또는 7℃/분으로 변하는 가열 속도를 갖는 그래파이트 오븐에서 수행될 수 있다.

[0041] 본 발명의 공정은 N_2 , Ne, Ar, 등과 같은 임의의 불활성 기체를 도입함으로써 달성될 수 있는 불활성 분위기하에서 수행된다. 특정 구현예에 있어서, 단계 a)는 N_2 분위기하, 유속 50 내지 300 mL/분으로 수행되고, 단계 c)는 유속 2 내지 4 L/분의 Ar 분위기에서 수행된다.

[0042] 특정 구현예에 따르면, 상기 사전 가열되는 부피와 첨가되는 그래파이트 옥사이드의 비는 20-100 cm^3/g 이다. 이러한 특정 범위는 상기 사전 가열된 부피 내의 그래파이트 옥사이드량에 그래파이트 옥사이드의 최적 박리를 보장하기 위한 충분한 공간을 제공하며, 결과물인 그래핀 옥사이드의 과도한 스테킹 위험을 최소화한다.

[0043] 원칙적으로, 임의의 그래파이트 옥사이드가 본 발명의 공정에서 출발 물질로서 사용될 수 있다. 양호한 구현예에 따르면, 그래파이트 옥사이드는 그래파이트를 산화시킴으로써 제조된다. 산화는 휴머 방법 (Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society 1958; 80: 1339-

40) 또는 변형된 휴머 방법과 같은 이 기술 분야에서 잘 알려진 임의의 방법에 의하여 수행될 수 있다. 또한, 이는 브로디 방법 (Brodie BC. Sur le poids atomique du graphite. Annales de chimie et de physique 1860; 59: 466-72), 스타우덴메이어 방법 (L.Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1898, 31, 1481), 여러 가지 반응물들 (H_2O_2 , 등)을 이용한 그래파이트의 약한 산화 (US 특허출원 20090028777)과 같은 다른 방법론들에 의하여 제조될 수도 있다. 한 가지 양호한 구현예에 있어서, 상기 그래파이트 옥사이드는 실시예에 기재되는 바와 같이 휴머 방법 또는 임의의 변형된 휴머 방법에 의하여 제조된다.

[0044] 차례로, 그래파이트는 천연의 또는 합성 그래파이트일 수 있다. 특정 구현예에 있어서, 상기 출발 물질로서 이용되는 그래파이트는 시판 그래파이트, 석유화학 그래파이트 또는 반합성 그래파이트이다. 합성 그래파이트는 예컨대, 탄소화학적, 석유화학적 또는 합성 흑연화 가능 탄소질 전구체들, 예컨대 코크스, 피치 또는 중합 방향족 화합물들의 흑연화에 의하여 얻어질 수 있다. 한 가지 양호한 구현예에 따르면, 그래파이트는 흑연화에 의하여 코크스로부터 얻어진다.

[0045] 본 발명의 그래핀은 다음과 같은 여러 가지 방법들에 의하여 특징지워진다:

[0046] 원소 분석:

[0047] 시료의 탄소, 수소, 황 및 질소 함량은 LECO-CHNS-932 마이크로분석기를 이용하여 측정되었다. 산소 함량은 상기 마이크로분석기에 커플링된 LECO-VTF-900 노를 이용하여 직접 얻었다. 근접 분석 (proximate analysis)은 ASTM D3174-04 표준 시험 방법을 따라 수행되었다. 모든 분석은 분쇄되어 <0.2 mm로 체를 친 시료 1 mg을 이용하여 이루어졌다. 4번의 측정으로부터의 평균값으로서 결과를 인용하였다. 모든 경우에, 표준 편차는 절대값 <0.5%로 나타났다. 상기 결과는 사용된 그래파이트 옥사이드의 유형, 그래파이트의 유형, 상기 그래파이트 옥사이드 제조의 반응 조건 및 열 처리 온도와 같은 인자들에 따라 특정 범위 내에서 변화한다.

[0048] 표면 BET: 여러 가지 시료들의 조직 특성을 77 K에서 N_2 흡착을 이용하여 분석하였다. 이들 분석은 ASAP 2020 마이크로메트릭 장비에서 수행되었다. 측정은 변형된 ASTM 스탠다드 D-6556에 따라 수행되었다: 실험 전에, 시료는 각 실험에서 시료 약 100 mg을 이용하여 350°C에서 10 시간 동안 진공 하에서 (압력 10^{-3} Pa 미만) 탈가스화되었다. 겔보기 표면적이 BET 방정식을 이용한 N_2 -흡착 등온선으로부터 결정되었다. 본 발명의 공정에 의하여 얻어진 그래핀의 증가된 표면적은 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 좋기로는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 좋기로는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 더더욱 좋기로는 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 및 가장 좋기로는 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 측정되었다.

[0049] 용매 내 그래핀의 분산 안정성: 여러 가지 그래핀의 분산 안정성이 실온 및 1 기압에서 DMSO 10 mL 중 그래핀 10 mg을 분산시킴으로써 평가되었다. 15 분간 초음파 내에 도입한 후, 그 현탁액을 실온에서 방치하고 침전의 존재를 정성적으로 평가하였다. 5 분 후에 어떠한 두드러진 침전이 관찰되지 않는다면 해당 그래핀은 안정한 현탁액을 형성하는 것으로 간주되었다.

[0050] 얻어진 시료의 부피: 특정량의 그래핀이 차지하는 부피의 비교 목적으로, 얻어진 그래핀 22.5 그램이 차지한 부피에 대한 디지털 이미지를 도 1에 보여준다.

[0051] 본 발명의 그래핀은 다른 특징들 중에서도, 주로 초기 플래시 열분해 단계의 온도 요인으로서 제어된 표면적을 제공하는 반면, 원하는 환원을 얻는데 필요한 최종 온도까지 램프에서의 후속 단계는 실질적으로는 표면적을 증가시키지 않는다. 표면적의 제어의 결과로서, 시료를 차지하는 부피 또는 특정 용매에서 시료를 분산시키는 가능성과 같은 파라미터들 또한 정립된다. 이들 파라미터들 (및 그들의 제어)는 배터리와 같은 다양한 응용 영역에 결정적이다.

[0052] 더욱이, 본 발명의 공정에 의하여 얻을 수 있는 그래핀은 용매 내에서 매우 안정한 분산물을 형성할 수 있으므로, 문헌에 기재되는 다른 그래핀들에 비하여 개선된 가공 가능성을 제공한다. 이는 현재 핵심적 관심 기술 분야에서 개선된 특성을 갖는 물질을 제공하기 위하여 그래핀 페이스트 제조 및 다른 성분들, 예컨대 폴리머들과의 균질한 혼합물을 형성하기 위하여 매우 중요한 특징이다.

[0053] 예컨대, 이러한 가공 가능성은 저장 에너지 (예컨대, 배터리, 슈퍼콘덴서)를 목적하는 개선되고 보다 균질한 물질들을 제조하기 위하여 스피넬 및 기타 필터들과 함께 개선된 혼합물을 제공할 수 있다. 하기 실시예는 비제한적이고 단지 본 발명의 다양한 측면들을 대표할 뿐이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 실시예
- [0055] 본 발명은 하기 실시예로부터, 보다 구체적으로는 본 발명에서 개발된 다단계 과정의 양호한 (그러나 비제한적인) 구현예들에 의하여 제조된 시료들의 특징과 (실시예 1, 3, 6, 7 및 8), 동일한 최종 온도 이하에서 열 처리에 의하지만 선행 기술에 기재되는 표준 과정들에 의하고 본 발명에서 재현된 동일한 세트 시료들의 특징 (실시예 2, 4, 5 및 9)을 비교함으로써 더욱 잘 이해될 것이다.
- [0056] (본 발명에 따른) 실시예 1: 300℃의 제1 플래시 열 처리 및 1000℃의 제2 열 처리를 이용한 시판 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (MS-GO-C-300/1000)
- [0057] MS-GO-300/1000는 출발 물질로서 하기 기술되는 변형된 휴머 방법을 이용하여 시판 그래파이트로부터 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-C)를 이용하여 제조되었다.
- [0058] 그래파이트 옥사이드의 제조
- [0059] 이 방법은 추가량의 NaNO_3 및 KMnO_4 와 함께 휴머 시약을 사용한다. 농축 H_2SO_4 (360 mL)을 그래파이트 (7.5 g) 및 NaNO_3 (7.5 g)의 혼합물에 첨가하고, 그 혼합물을 얼음 수조를 이용하여 0℃까지 냉각시켰다. KMnO_4 (45 g)을 소량으로 천천히 첨가하여 반응 온도를 20℃ 아래로 유지시켰다. 용액을 35℃까지 가열하고 3 시간 동안 교반하였으며, 그 시점에 3% H_2O_2 (1.5 L)를 천천히 첨가하자 98℃까지 확실한 발열 효과가 나타났다. 반응 혼합물을 30 분간 교반하였고, 최종적으로 상기 혼합물을 원심분리하였으며 (3700 rpm, 30 분), 상층액을 제거하였다. 남은 고체 물질은 그 후 600 mL의 물로 수세되었고 다시 원심분리되고, 이 과정을 pH가 중성이 될 때까지 반복하였다.
- [0060] MS-GO-C-300/1000의 제조
- [0061] 플래시 열 처리의 제1 단계에서, 0.3 g의 GO-C를 N_2 (100 mL 분⁻¹) 분위기 하에서 300℃로 미리 가열된 25 cm³ 부피를 갖는 오븐에 도입하였다. 그 후, 시료를 실온까지 냉각되도록 하였다. 열 처리의 제2 단계에서, 이전에 얻어진 상기 시료는 오븐에 도입되어 700℃까지 5℃분⁻¹의 가열 속도로, Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 1000℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 MS-GO-C-300/1000라고 이름 붙였다.
- [0062] MS-GO-C-300/1000의 특징 분석
- [0063] 얻어진 시료는 솜털같은 (fluffy) 외관을 보인다 (도 1a 우측). DMSO 중의 MS-GO-C-300/1000는 균질하고 5 분 후 안정하다 (도 2, 두 그림 상에서 우측 시료). 이 시료에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다 (표 1). 원소 분석에 의하여 계산된 C/O 비는 1000℃에서 열 처리된 시료들 범위와 잘 맞는 130이지만 (표 1), 매우 높은 SBET 및 우수한 분산 안정성을 갖는다.
- [0064] (비교) 실시예 2: 가열 속도 5℃/분을 이용한 1000℃의 단일 단계 열 처리에 의한 시판 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (SS-GO-C-1000)
- [0065] SS-GO-C-1000의 제조
- [0066] SS-GO-C-1000은 출발 물질로서 실시예 1에서 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-C)를 이용하여 제조되었다. GO는 오븐에서 열 처리되어, 5℃/분의 가열 속도로 Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 1000℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 SS-GO-C-1000이라고 이름 붙였다.
- [0067] SS-GO-C-1000의 특징 분석
- [0068] SS-GO-C-1000은 MS-GO-C-300/1000과는 완전히 다른 외관을 보인다 (도 1a, 우측 시료). 상기 이미지는 각 시료 22.5 mg이 차지하는 부피를 보여주는데, 부피는 다단계 MS-GO-C-300/1000에 의한 것보다 단일 단계로 얻어지는 시료의 경우에서 훨씬 작다.
- [0069] DMSO 중의 시료 현탁액은 MS-GO-C-300/1000 만큼 균질하지 않으며, 심지어 5 분 후 침전된다 (도 2 두 그림에서 좌측 시료). SS-GO-C-1000에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고 (표 1), 이는 MS-GO-C-300/1000에서 얻어진 값보다 훨씬 작다.

- [0070] 원소 분석으로 계산된 C/O 비는 (표 1) 69이고, 이는 1000℃에서 열 처리된 시료에 대하여 기대되는 범위 내이다. 이 값은 다단계에 의하여 얻어지는 시료에 대한 값보다 약간 크다.
- [0071] 상기 결과는 동일한 최종 온도 이하의 다단계 과정이 변형된 특징을 갖는 환원 그래핀을 결과한다는 가설의 유효성을 입증한다. 특히, 더 안정한 현탁액이 얻어지고, 시료는 SBET 표면적 증가를 보인다. 시료의 환원은, 비록 다단계 과정의 경우에서 약간 큰 것이지만, 기대된 범위이다.
- [0072] (본 발명에 따른) 실시예 3: 460℃의 제1 플래시 열 처리 및 700℃의 제2 열 처리를 이용한 석유화학 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (MS-GO-P-460/700)
- [0073] MS-GO-P-460/700의 제조
- [0074] MS-GO-P-460/700는 출발 물질로서, 실시예 1에 기재된 휴머 방법을 이용하여, 석유 코크스의 2800℃에서의 흑연화로 얻어진 그래파이트의 산화로 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-P)를 이용하여 제조되었다. 플래시 열 처리의 제1 단계에서, 0.3 g의 GO-P를 N₂ (100 mL 분⁻¹) 분위기 하에서 460℃로 미리 가열된 25 cm³ 부피를 갖는 오븐에 도입하였다. 그 후, 시료를 실온까지 냉각하였다. 열 처리의 제2 단계에서, 이전에 얻어진 상기 시료는 오븐에 도입되어 5℃분⁻¹의 가열 속도로, Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 700℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 MS-GO-P-460/700라고 이름 붙였다.
- [0075] MS-GO-P-460/700의 특징 분석
- [0076] 얻어진 시료는 솜털같은 (fluffy) 외관을 보인다 (도 1b 우측). DMSO 중의 MS-GO-P-460/700는 균질하고 5 분 후 안정하다 (도 2b 우측). 이 시료에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다 (표 1). C/O 비는 700℃에서 열 처리된 시료들 범위와 잘 맞는 16.3이지만 (표 1), 매우 높은 SBET 및 우수한 분산 안정성을 갖는다.
- [0077] (비교) 실시예 4: 가열 속도 5℃/분을 이용한 700℃의 단일 단계 열 처리에 의한 석유화학 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (SS-GO-P-700)
- [0078] SS-GO-P-700의 제조
- [0079] SS-GO-P-700은 출발 물질로서 실시예 3에서 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-P)를 이용하여 제조되었다. GO-P는 오븐에서 열 처리되어, 5℃/분의 가열 속도로 Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 700℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 SS-GO-P-700이라고 이름 붙였다.
- [0080] SS-GO-P-700의 특징 분석
- [0081] SS-GO-P-700은 MS-GO-C-460/700과는 완전히 다른 외관을 보인다 (도 1b, 중앙). 상기 이미지는 각 시료 22.5 mg이 차지하는 부피를 보여주는데, 부피는 다단계 MS-GO-C-460/700보다 단일 단계로 얻어지는 시료 (SS-GO-P-700)의 경우에서 시각적으로 훨씬 작다. DMSO 중의 시료 현탁액은 MS-GO-C-460/700 만큼 균질하지 않으며, 심지어 5 분 후 침전된다 (도 2b 중앙). SS-GO-P-700에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, 이는 MS-GO-P-460/700에서 얻어진 값 ($530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)보다 훨씬 작다. C/O 비는 (표 1) 15이고, 이는 MS-GO-C-460/700처럼 700℃에서 열 처리된 시료의 범위 내이다.
- [0082] 실시예 3 및 4에서 보여진 결과로부터, 본 발명의 공정이 더 안정한 현탁액을 형성하고 더 큰 SBET 표면적을 갖는 환원 그래핀을 결과한다는 것을 볼 수 있다. 우리는 또한, 초기 열 처리의 초기 온도가 얻어진 SBET 표면적을 제어하기 위하여 특정 지점으로 변형될 수 있다는 것을 입증한다.
- [0083] (비교) 실시예 5: 5℃/분의 램프를 이용하여 460℃까지 제1 열 처리, 300℃까지 냉각, 및 5℃/분의 램프를 이용하여 700℃까지 제2 열처리에 의한 석유화학 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (수도MS-GO-P-460ramp/700)
- [0084] 수도MS-GO-P-460ramp/700의 제조
- [0085] 수도MS-GO-P-460ramp/700은 출발 물질로서 실시예 3에서 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-P)를 이용하여 제조되었다. GO-P는 오븐에서 열 처리되어, 5℃/분의 가열 속도로 Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 460℃까지 가열되었다. 그 후, 시료는 실온까지 냉각되었다. 열 처리의 제2 단계에서, 이전에 얻어진 시료는 오븐에 도입되어 5℃/분의 가열 속도로 N₂ (3 L/분) 분위기 하에서 700℃까지 가열되었고, 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다.

- [0086] 수도MS-GO-P-460ramp/700의 특징 분석
- [0087] 수도MS-GO-P-460ramp/700은 MS-GO-C-460/700과는 완전히 다른 외관을 보인다 (도 1b, 좌측). 상기 이미지는 각 시료 22.5 mg이 차지하는 부피를 보여주는데, 그 부피는 다단계 MS-GO-C-460/700보다 훨씬 작다. 또한, DMSO 중의 시료 현탁액 안정성은 SS-GO-P-700의 그것과 유사하고 (도 2b 좌측), 또한 그 C/O 비 (15, 표 1) 및 계산된 SBET 표면적 $\approx 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (표 1)은 MS-GO-P-460-700에서 얻어진 것 ($530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)보다 훨씬 작다.
- [0088] 따라서, 최초 플래시 열분해 단계를 포함하는 본 발명의 다단계 과정이 개선된 특징을 갖는 그래핀을 유도한다는 것을 볼 수 있다.
- [0089] (본 발명에 따른) 실시예 6: 300℃의 제1 플래시 열 처리 및 700℃의 제2 열 처리를 이용한 석유화학 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (MS-GO-P-300/700)
- [0090] MS-GO-P-300/700의 제조
- [0091] MS-GO-P-300/700는 출발 물질로서, 실시예 3에서 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-P)를 이용하여 제조되었다. 플래시 열 처리의 제1 단계에서, 0.3 g의 GO-P를 N_2 (100 mL 분^{-1}) 분위기 하에서 300℃로 미리 가열된 25 cm^3 부피를 갖는 오븐에 도입하였다. 그 후, 시료를 실온까지 냉각하였다. 열 처리의 제2 단계에서, 이전에 얻어진 상기 시료는 오븐에 도입되어 5°C 분^{-1} 의 가열 속도로, Ar (3 L 분^{-1}) 분위기 하에서 700℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 MS-GO-P-300/700라고 이름 붙였다.
- [0092] MS-GO-P-300/700의 특징 분석
- [0093] 얻어진 시료는 솜털같은 (fluffy) 외관을 보인다 (도 1c 우측). DMSO 중의 MS-GO-P-300/700는 MS-GO-P-460/700 (실시예 3)보다는 덜하지만 균질하고 5 분 후 안정하다 (도 2c 우측). 이 시료에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다 (표 1). 이 값은 MS-GO-P-460/700의 그것보다는 낮은 것이다. 그러나, C/O 비는 13으로서 (표 1), MS-GO-P-460/700의 범위이다. 다시금, 본 발명에 따른 공정은 개선된 SBET, 제어된 산소 함량 및 우수한 분산 안정성 및 가공 가능성을 갖는 그래핀을 이끌어 내는 것이다.
- [0094] (본 발명에 따른) 실시예 7: 400℃의 제1 플래시 열 처리 및 700℃의 제2 열 처리를 이용한 석유화학 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (MS-GO-P-400/700)
- [0095] MS-GO-P-400/700의 제조
- [0096] MS-GO-P-400/700는 출발 물질로서, 실시예 3에서 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-P)를 이용하여 제조되었다. 플래시 열 처리의 제1 단계에서, 0.3 g의 GO-P를 N_2 (100 mL 분^{-1}) 분위기 하에서 400℃로 미리 가열된 25 cm^3 부피를 갖는 오븐에 도입하였다. 그 후, 시료를 실온까지 냉각하였다. 열 처리의 제2 단계에서, 이전에 얻어진 상기 시료는 오븐에 도입되어 5°C 분^{-1} 의 가열 속도로, Ar (3 L 분^{-1}) 분위기 하에서 700℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 MS-GO-P-400/700라고 이름 붙였다.
- [0097] MS-GO-P-400/700의 특징 분석
- [0098] 얻어진 시료는 솜털같은 (fluffy) 외관을 보인다 (도 1c 좌측). DMSO 중의 MS-GO-P-400/700는 MS-GO-P-460/700 (실시예 3)과 유사하게 균질하고 5 분 후 안정하다 (도 2c 좌측). 이 시료에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다 (표 1). 이 값은 MS-GO-P-460/700의 그것보다는 낮은 것이다. 그러나, C/O 비는 15로서 (표 1), MS-GO-P-460/700의 범위이다. 실시예 3, 6 및 7과 비교하여, 우리는 최종 표면적에 최초 플래시 열분해 단계의 기여가 결정적이지만, 제2 단계는 이러한 표면적을 제어하고 또한 원하는 환원도를 달성하기 위하여 필요하다는 것을 확인하였다. 다시금, 본 발명에 따른 공정은 개선된 SBET, 제어된 산소 함량 및 우수한 분산 안정성 및 가공 가능성을 이끌어 낸다.
- [0099] (본 발명에 따른) 실시예 8: 300℃의 제1 플래시 열 처리 및 1000℃의 제2 열 처리를 이용한 합성 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (MS-GO-S-300/1000)
- [0100] MS-GO-S-300/1000의 제조
- [0101] MS-GO-S-300/1000는 출발 물질로서, 실시예 1에 기재된 휴머 방법을 이용하여, 합성 그래파이트로부터 제조된

그래파이트 옥사이드 (GO-S)를 이용하여 제조되었다. 플래시 열 처리의 제1 단계에서, 0.3 g의 GO-S를 N_2 (100 mL 분⁻¹) 분위기 하에서 300℃로 미리 가열된 25 cm³ 부피를 갖는 오븐에 도입하였다. 그 후, 시료를 실온까지 냉각하였다. 열 처리의 제2 단계에서, 이전에 얻어진 상기 시료는 오븐에 도입되어 5℃분⁻¹의 가열 속도로, Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 1000℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 MS-GO-S-300/1000라고 이름 붙였다.

[0102] MS-GO-S-300/1000의 특징 분석

[0103] 얻어진 시료는 솜털같은 (fluffy) 외관을 보인다 (도 1d 우측). DMSO 중의 MS-GO-S-300/1000는 균질하고 5 분 후 안정하다 (도 2d 우측). 이 시료에 대하여 계산된 C/O 비는 163으로서 (표 1), 이 온도에서 가열된 다른 시료들과 유사하다. 이 시료에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다 (표 1).

[0104] (비교) 실시예 9: 가열 속도 5℃/분을 이용한 1000℃의 단일 단계 열 처리에 의한 합성 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (SS-GO-S-1000)

[0105] SS-GO-S-1000의 제조

[0106] SS-GO-S-1000은 출발 물질로서 실시예 8에서 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-S)를 이용하여 제조되었다. GO-S는 오븐에서 열 처리되어, 5℃/분의 가열 속도로 Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 1000℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 SS-GO-S-1000이라고 이름 붙였다.

[0107] SS-GO-S-1000의 특징 분석

[0108] SS-GO-S-1000은 MS-GO-S-300/1000과는 완전히 다른 외관을 보인다 (도 1d, 좌측). 상기 이미지는 각 시료 22.5 mg이 차지하는 부피를 보여주는데, 부피는 단단계 MS-GO-S-300/1000에 의한 것보다 단일 단계로 얻어지는 시료의 경우에서 훨씬 크다. 이 시료에 대한 C/O 비는 159이다 (표 1). SS-GO-S-1000에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, 표 1, 이는 MS-GO-S-300/1000에서 얻어진 값 ($\approx 530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 표 1)보다 훨씬 작다. DMSO 중의 시료 SS-GO-S-1000 현탁액은 MS-GO-S-300/1000 만큼 균질하지 않으며, 심지어 5 분 후 침전된다 (도 2d 좌측).

[0109] (본 발명에 따른) 실시예 10: 400℃의 제1 플래시 열 처리 및 1000℃의 제2 열 처리를 이용한 합성 그래파이트로부터의 그래핀 제조 (MS-GO-S-400/1000)

[0110] MS-GO-S-400/1000의 제조

[0111] MS-GO-S-400/1000는 출발 물질로서, 실시예 1에 기재된 휴머 방법을 이용하여, 합성 그래파이트로부터 제조된 그래파이트 옥사이드 (GO-S)를 이용하여 제조되었다. 플래시 열 처리의 제1 단계에서, 0.3 g의 GO-S를 N_2 (100 mL 분⁻¹) 분위기 하에서 400℃로 미리 가열된 25 cm³ 부피를 갖는 오븐에 도입하였다. 그 후, 시료를 실온까지 냉각하였다. 열 처리의 제2 단계에서, 이전에 얻어진 상기 시료는 오븐에 도입되어 5℃분⁻¹의 가열 속도로, Ar (3 L 분⁻¹) 분위기 하에서 1000℃까지 가열되었고, 시료는 이 온도에서 1 시간 동안 유지되었다. 이렇게 얻어진 시료를 MS-GO-S-400/1000라고 이름 붙였다.

[0112] MS-GO-S-400/1000의 특징 분석

[0113] 얻어진 시료는 솜털같은 (fluffy) 외관을 보인다. DMSO 중의 MS-GO-S-400/1000는 균질하고 5 분 후 안정하다. 이 시료에 대하여 계산된 C/O 비는 129로서 (표 1), 이 온도에서 가열된 다른 시료들과 유사하다. 이 시료에 대하여 계산된 SBET 표면적은 $\approx 355 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이었다 (표 1).

표 1

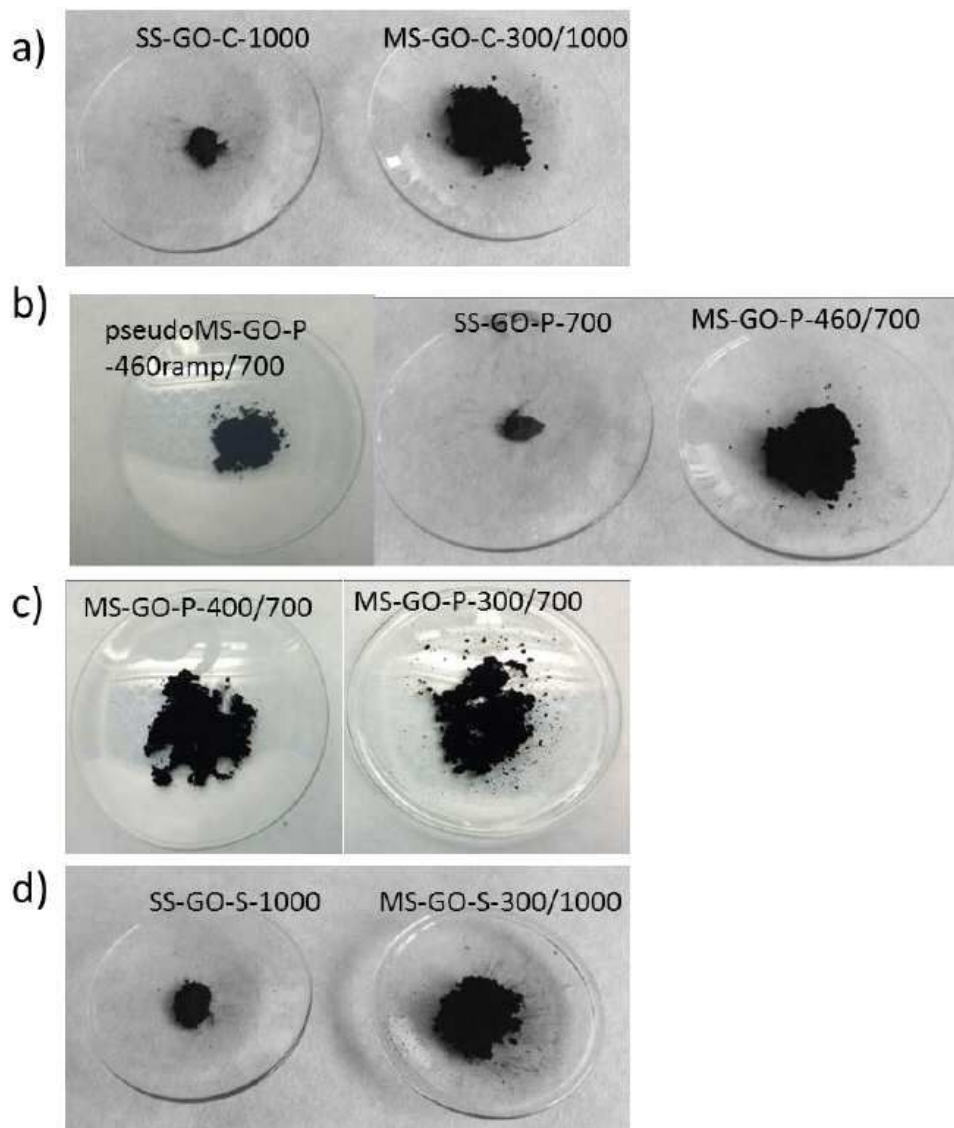
[0114]

물질	실시예	종류	플래시	BET	C/O	분산
MS-GO-C-300/1000	1	본 발명	예	430	130	안정
SS-GO-C-1000	2	비교예	램프 5° C/분	100	69	침전
MS-GO-P-460/700	3	본 발명	예	530	16	안정

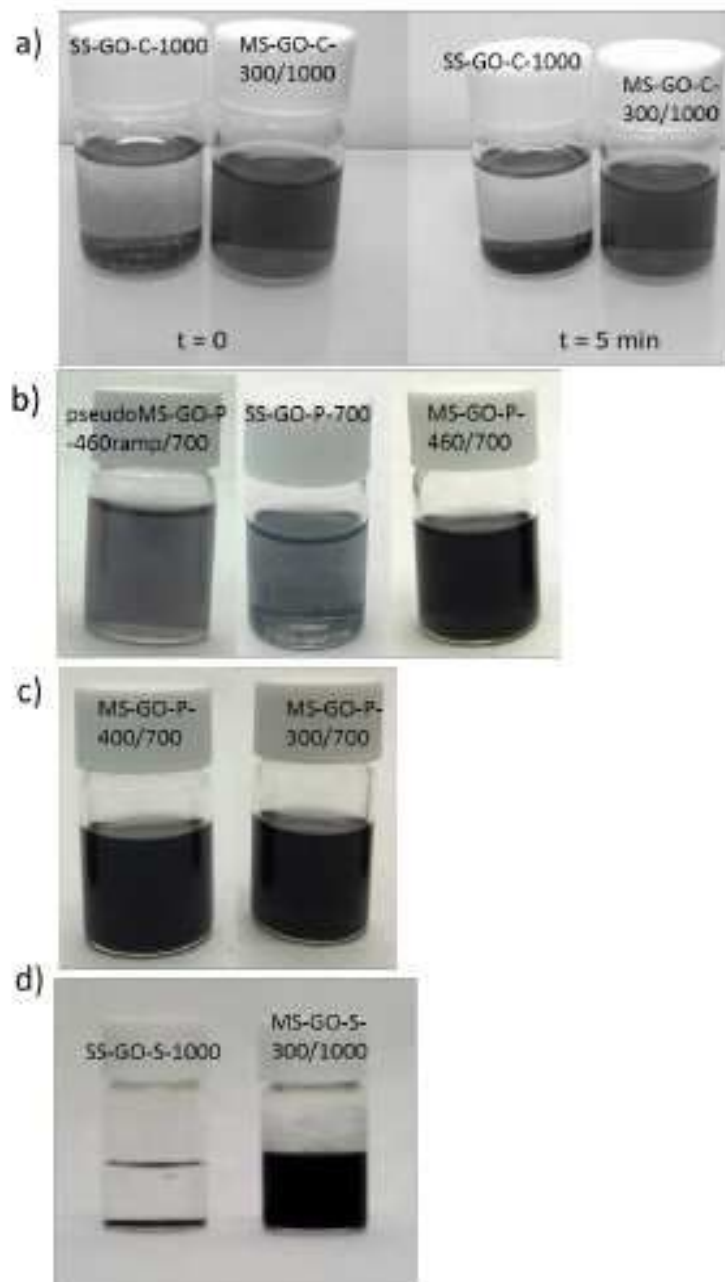
SS-GO-P-700	4	비교예	램프 5° C/ 분	210	15	침전
수도MS-GO-P-460r amp/700	5	비교예	램프 5° C/ 분	200	15	침전
MS-GO-P-300/700	6	본 발명	예	270	15	안정
MS-GO-P-400/700	7	본 발명	예	450	15	안정
MS-GO-S-300/1000	8	본 발명	예	530	163	안정
SS-GO-S-1000	9	비교예	램프 5° C/ 분	270	159	침전
MS-GO-S-400/1000	10	본 발명	예	355	129	안정

도면

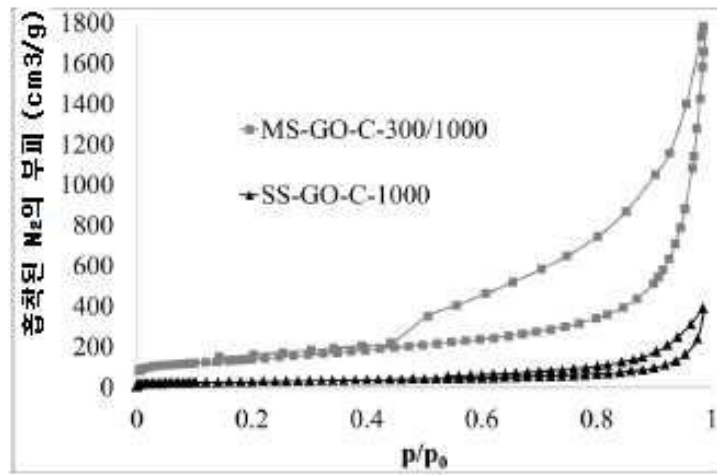
도면1



도면2



도면3



도면4

