



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0007492
(43) 공개일자 2018년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) C07C 211/03 (2006.01)
C07C 211/15 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/194 (2017.08)
C07C 211/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0088585
(22) 출원일자 2016년07월13일
심사청구일자 2016년07월13일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동신시가자아파트13단지)
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호(송도동, 송도금호어울림아파트)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 10 항

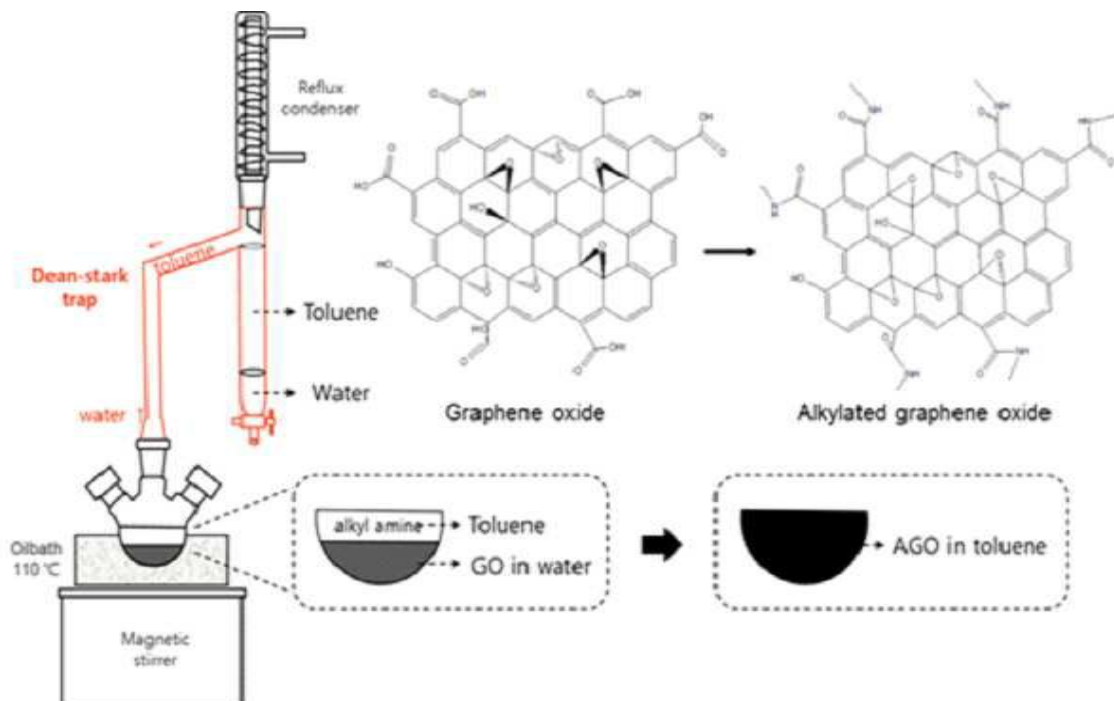
(54) 발명의 명칭 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법

(57) 요약

본 발명은 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 그래핀 전구체를 준비하는 단계; 물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체를 분산시킨 후 아민 전구체와 비수계 유기용제를 투입하여 혼합용액을 준비하는 단계; 딥-스탁 트랩(dean-stark trap)과 컨덴서를 플라스크에 설치한 후

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



교반시켜 탈수반응을 진행하는 단계; 및 상기 탈수반응 이후 상온에서 냉각시켜 비수계 유기용제 상에 분산된 알킬화 그래핀 전구체를 제조하는 단계;를 포함하는, 단-스택 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 단-스택 트랩을 이용할 경우 원스텝 공정으로 그래핀 분산액을 제조할 수 있어 공정을 간소화 할 수 있을 뿐만 아니라 특히 다양한 비수계 유기용제 상에 분산된 알킬화 산화그래핀을 빠른 시간 내에 제조할 수 있다. 또한, 알킬 사슬을 물에 녹이기 위해 필수적으로 첨가되는 상전이 촉매를 사용할 필요가 없으므로 친환경적인 방법으로 그래핀 분산액을 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 211/15 (2013.01)

(72) 발명자

정석현

인천광역시 남구 인하로91번길 134-1, 리더스캠프
301호 (용현동)

이민의

인천광역시 동구 화수로 38, 1동 1210호 (송현동,
동부센트레빌아파트)

송민영

충청남도 서산시 고운로 276, 113동 802호 (동문동, 한라비발디아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1044366

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 그래핀 소재 부품기술개발사업

연구과제명 기체/수증기(10-6 cc(g)m2day)급 차단 그래핀 복합필름제조 및 포장, 태양전지, 디스플레이

이 상용화 기술 개발

기 여 율 1/3

주관기관 (주)상보

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009601

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구

연구과제명 체내 이식형 웨어러블 디바이스를 위한 전(全)단백질 에너지저장장치 개발

기 여 율 1/3

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10041220

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 유연 전자 소자 적용을 위한 용액 공정용 고불소계 고유전율 절연 복합재료 개발

기 여 율 1/3

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2011.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 전구체를 준비하는 단계;

물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체를 분산시킨 후 아민 전구체와 비수계 유기용제를 투입하여 혼합용액을 준비하는 단계;

딘-스탁 트랩(dean-stark trap)과 컨덴서를 플라스크에 설치한 후 교반시켜 탈수반응을 진행하는 단계; 및

상기 탈수반응 이후 상온에서 냉각시켜 비수계 유기용제 상에 분산된 알킬화 그래핀 전구체를 제조하는 단계;를 포함하는, 딘-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 그래핀 전구체는,

산화그래핀, 산화그래핀 나노리본 및 산화그래핀 나노플레이크로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 딘-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 아민 전구체는,

도데실 아민(dodecyl amine), 데실아민(decylamine), 테트라데실아민(Tetradecylamine), 및 과불소 알킬 아민(perfluorine alkyl amine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 딘-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

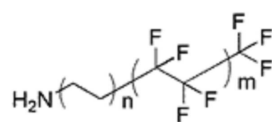
청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 과불소 알킬 아민은,

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 딘-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

n은 2 또는 3의 정수이고,

m은 3 또는 4의 정수임.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 과불소 알킬 아민은,

5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오르도데칸-1아민(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,1

2,12,12-heptadeca fluorododecan-1-amine), 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오르도데칸-1-아민(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecan-1-amine), 및 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-트리데카플루오르도데칸-1-아민(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorododecan-1-amine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 비수계 유기용제는,

톨루엔, 자일렌, 및 불소계 용제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 불소계 용제는,

트리플루오르톨루엔, 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6-도데카플루오로-2-트라이플루오로메틸헥산, 1,1,1,2,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄, 2,3,3,4,4-펜타플루오로테트라히드로-5-메톡시-2,5-비스[1,2,2,2-테트라플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸]-퓨란, 퍼플루오로트리프로필아민, 퍼플루오로트리부틸아민, 및 퍼플루오로트리헥틸아민으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 혼합용액을 준비하는 단계는,

물과 비수계 유기용제는 1 : (0.5 내지 1.5)의 부피비로 혼합하는 것을 특징으로 하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 혼합용액을 준비하는 단계는,

전체 100 중량%의 물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체 0.1 내지 1.0 중량%를 분산시키는 것을 특징으로 하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 탈수반응을 진행하는 단계는,

85 내지 95℃에서 6 내지 8시간 동안 교반시켜 수행하는 것을 특징으로 하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 그래핀(graphene)은 2차원의 육각형 벌집모양으로 이뤄진 구조에서 기인되는 뛰어난 전기적($15,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), 기계적(1,060 GPa), 열적(3,000 W/m K) 특성을 나타낸다. 이러한 우수한 물성을 바탕으로 산업분야에서 다방면의 응용을 시도하기 위해, 그래핀과 유기용매 간 혼합 분산용액을 거쳐 필름, 시트 또는 고분자와의 복합체로 제조가 가능하며 이에 따라 유연성을 지니는 디스플레이, 전자종이 등의 산업분야에서 가능성이 큰 신소재로 주목이 된다.
- [0003] 이때, 제조되는 그래핀 기반 제품의 성능구현은 분산용액 내 그래핀 분산의 정도에 따라 결정이 된다. 또한, 산업에서 대용량으로 사용하기 위해 저장용량이 커지고 장시간의 보관이 필요함에 따라 용매 내 분산안정성은 산업측면에서도 요구되는 필수요소가 되었다.
- [0004] 이에 따라 용매 내 분산을 위해 그라파이트(graphite)로부터 화학적 방법을 통해 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 제조하며 이를 용액공정 개발 적용으로 많은 보고가 되고 있다. 산화그래핀의 경우 다양한 친수성기를 갖고 있는 특징으로 물과 같은 수계 용매에 분산이 용이하다.
- [0005] 하지만, 공업적으로 많이 사용되는 톨루엔과 같은 유기계 용매에서는 분산이 용이하지 않기 때문에 그래핀 옥사이드의 표면처리나 열적, 화학적 환원 과정을 통해 유기계 용매 내 분산을 가능케 하려는 시도가 있다.
- [0006] 그럼에도 불구하고 이러한 종래의 방법도 공정과정이 까다롭고 복잡하거나 다양한 촉매를 사용해야 된다는 점에 서 가격의 적정성 및 환경 공해를 유발할 수 있다는 단점을 들 수 있다. 따라서, 저비용, 친환경적인 방법으로 그래핀 분산액을 제공할 수 있는 방법에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2012-0261612호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 그래핀 전구체의 표면개질을 통하여, 비수계 유기용제에 대한 분산안정성이 우수할 뿐만 아니라 간소화시킨 공정과정과 별도의 촉매를 사용하지 않기 때문에 불순물이 없는 순도 높은 분산용액을 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 그래핀 전구체를 준비하는 단계; 물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체를 분산시킨 후 아민 전구체와 비수계 유기용제를 투입하여 혼합용액을 준비하는 단계; 딥-스탁 트랩(dean-stark trap)과 컨덴서를 플라스크에 설치한 후 교반시켜 탈수반응을 진행하는 단계; 및 상기 탈수 반응 이후 상온에서 냉각시켜 비수계 유기용제 상에 분산된 알킬화 그래핀 전구체를 제조하는 단계;를 포함하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 딥-스탁 트랩을 이용할 경우 원스텝 공정으로 그래핀 분산액을 제조할 수 있어 공정을 간소화할 수 있을 뿐만 아니라 특히 다양한 비수계 유기용제 상에 분산된 알킬화 산화그래핀을 빠른 시간 내에 제조할 수 있다. 또한, 알킬 사슬을 물에 녹이기 위해 필수적으로 첨가되는 상전이 촉매를 사용할 필요가 없으므로 친환경적인 방법으로 그래핀 분산액을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

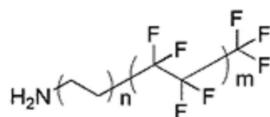
- [0011] 도 1은 Dean-stark trap을 이용한 AGO 제조 방법 모식도를 나타낸 도면이고,
도 2는 실시예 1에 따른 산화그래핀과 알킬화 산화그래핀의 FT-IR 분석을 나타낸 도면이며,

도 3은 실시예 1에 따른 산화그래핀과 알킬화 산화그래핀의 XPS 곡선을 나타낸 도면이고,
 도 4는 실시예 1에 따른 산화그래핀과 알킬화 산화그래핀의 TGA 데이터를 나타낸 도면이며,
 도 5는 실시예 1에 따른 산화그래핀과 알킬화 산화그래핀의 분산이미지(a), 및 분산안정성 평가(b)를 나타낸 도면이고,
 도 6은 실시예 1에 따라 제조된 그래핀 분산액을 주조한 기재필름 이미지(a), 및 투과율(transmittance)을 나타낸 도면이며,
 도 7은 실시예 2에 따른 산화그래핀 나노리본과 알킬화 산화그래핀 나노리본의 FT-IR 분석을 나타낸 도면이고,
 도 8은 실시예 2에 따른 산화그래핀 나노리본과 알킬화 산화그래핀 나노리본의 XPS 곡선을 나타낸 도면이며,
 도 9는 실시예 2에 따른 산화그래핀 나노리본과 알킬화 산화그래핀 나노리본의 분산이미지(a), 및 분산안정성 평가(b)를 나타낸 도면이고,
 도 10은 실시예 2에 따른 동일배열 폴리프로필렌 상에 증착된 알킬화 산화그래핀 나노리본 복합체의 DSC(a, b) 및 TGA(c)를 나타낸 도면이며,
 도 11은 실시예 2에 따른 동일배열 폴리프로필렌 상에 증착된 알킬화 산화그래핀 나노리본 복합체의 기계적 물성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0013] 본 발명의 발명자들은 종래 상전이 촉매의 사용을 대신하여 딥-스탁 트랩을 이용함으로써 원스텝 공정으로 비수계 유기용제 상에 그래핀을 분산시킬 수 있고, 또한 저비용, 친환경적인 방법으로 고순도의 그래핀 분산액을 제조할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0014] 본 발명은 그래핀 전구체를 준비하는 단계; 물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체를 분산시킨 후 아민 전구체와 비수계 유기용제를 투입하여 혼합용액을 준비하는 단계; 딥-스탁 트랩(dean-stark trap)과 컨덴서를 플라스크에 설치한 후 교반시켜 탈수반응을 진행하는 단계; 및 상기 탈수반응 이후 상온에서 냉각시켜 비수계 유기용제 상에 분산된 알킬화 그래핀 전구체를 제조하는 단계;를 포함하는, 딥-스탁 트랩을 이용한 그래핀 분산액 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 그래핀 전구체는 산화그래핀, 산화그래핀 나노리본 및 산화그래핀 나노플레이크로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 상기 아민 전구체는 도데실 아민(dodecyl amine), 데실아민(decylamine), 테트라데실아민(Tetradecylamine), 및 과불소 알킬 아민(perfluorine alkyl amine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 상기 과불소 알킬 아민은 하기 화학식 1로 표시될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] [화학식 1]



- [0019]
- [0020] 상기 화학식 1에서, n은 2 또는 3의 정수이고, m은 3 또는 4의 정수임.
- [0021] 상기 과불소 알킬 아민은 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오르도데칸-1-아민(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptadeca fluorododecan-1-amine), 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오르도데칸-1-아민(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecan-1-amine), 및 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-트리데카플루오르도데칸-1-아민(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluorododecan-1-amine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0022] 상기 비수계 유기용제는 톨루엔, 자일렌, 및 불소계 용제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 불소계 용제는 트리플루오르톨루엔, 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6-도데카플루오로-2-트라이플루오로 메틸헥산, 1,1,1,2,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄, 2,3,3,4,4-펜타플루오로테트라히드로-5-메톡시-2,5-비스[1,2,2,2-테트라플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸]-퓨란, 퍼플루오로트리프로필아민, 퍼플루오로트리부틸아민, 및 퍼플루오로트리헨틸아민으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 혼합용액을 준비하는 단계는 물과 비수계 유기용제는 1 : (0.5 내지 1.5)의 부피비로 혼합할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 또한 상기 물과 비수계 유기용제를 1 : 0.5 미만의 부피비로 혼합할 경우 용매치환에 긴 시간이 소요되는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 물과 비수계 유기용제를 1 : 1.5를 초과하는 부피비로 혼합할 경우 최종적으로 비수계용제에 분산되어 있는 그래핀의 농도가 낮아지는 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 혼합용액을 준비하는 단계는 물과 비수계 유기용제는 1 : (0.5 내지 1.5)의 부피비로 혼합하는 것이 바람직하며, 특히 물과 비수계 용제의 공비점이 1:1의 부피비에서 형성되는 점을 고려하였을 때, 상기 혼합용액을 준비하는 단계는 상기 물과 비수계 유기용제를 1 : 1로 혼합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0026] 상기 혼합용액을 준비하는 단계는 전체 100 중량%의 물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체 0.1 내지 1.0 중량%를 분산시킬 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 전체 100 중량%의 물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체를 0.1 중량% 미만으로 분산시킬 경우 최종 비수계 용제의 그래핀의 농도가 낮아지는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 준비된 그래핀 전구체를 1.0 중량% 초과하여 분산시킬 경우 고농도로 인한 응집되는 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 혼합용액을 준비하는 단계는 전체 100 중량%의 물을 포함하는 플라스크에 상기 준비된 그래핀 전구체 0.1 내지 1.0 중량%를 분산시키는 것이 바람직하며, 특히 최종 비수계 용제의 그래핀 농도를 0.2 중량% 이상을 제조하기 위해서 상기 준비된 그래핀 전구체를 0.5 중량% 분산시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 상기 탈수반응을 진행하는 단계는 85 내지 95℃에서 6 내지 8시간 동안 교반시켜 수행할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 또한 상기 탈수반응을 85℃ 미만에서 수행할 경우 알킬화가 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 탈수반응을 95℃ 초과하여 수행할 경우 모든 용제가 증발되는 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 탈수반응은 85 내지 95℃에서 수행하는 것이 바람직하며, 특히 물과 비수계 용제의 공비점을 고려하였을 때, 90℃에서 탈수반응을 수행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0030] 또한 상기 탈수반응을 6시간 미만으로 수행할 경우 알킬화가 충분히 진행되지 않거나 완벽한 용매치환이 되지 않는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 탈수반응을 8시간 초과하여 수행할 경우 모든 용제가 증발되는 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 탈수반응은 6 내지 8시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 특히 최적의 알킬화와 용매치환을 위해 7시간 동안 탈수반응을 수행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0031] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0032] <실시예 1> 그래핀 분산액 제조
- [0033] 1. 산화그래핀(Graphene oxide; 이하 'GO') 제조
- [0034] 그라파이트 파우더로부터 험머스 방법(Hummers' method)을 이용하여 GO를 제조하였다. 먼저 소듐 나이트레이트(Sodium nitrate, NaNO_3 , 시그마 알드리치, 미국) 0.5 g을 황산 수용액(Sulfuric acid solution, H_2SO_4 , 시그마 알드리치, 미국) 70 mL에 10분 동안 충분히 교반시켜 용해시킨 후 1 g의 그라파이트 파우더를 넣어줘서 충분한 교반시켜 혼합용액을 준비하였다.
- [0035] 교반이 끝난 후, 3 g의 과망간산칼륨(Potassium permanganate, KMnO_4 , Sigma-Aldrich, USA)을 혼합용액에 첨가한 후, 28 kHz의 진동수와 600 W의 전압으로 15분 동안 초음파 처리(Kodo technical research, Korea)하고, 다시 90분 동안 상온에서 교반시켰으며, 증류수 600 mL와 10% 과산화수소(Hydrogen peroxide, H_2O_2 , duksan,

Korea)로 함께 섞어준 용액을 추가로 서서히 부어주었다.

[0036] 약 3시간 후에, 혼합용액에 남아있는 금속이온을 제거하기 위해, 10% 염산 수용액(Hydrochloric acid solution, HCl, 시그마 알드리치, 미국)으로 3회 이상의 충분한 정제와 최종적으로 남아있는 불순물 정제를 위해 증류수로 정제과정을 거친 뒤 60 °C의 진공오븐에서 하루 동안 충분히 진공건조를 시켰다.

[0037] 더욱 순도 높은 GO를 얻기 위해 건조가 완료된 GO 파우더를 증류수에 분산을 시킨 후 액체질소에 얼리고 -45 °C, 0.045 mbar 조건으로 약 72시간 동안 동결건조기 (Freeze dryer, FDU-1200, 일본)를 통해 동결건조를 시켜 주었다. 최종적으로, 낮은 밀도를 갖는 고순도 GO를 얻었다.

[0038] 2. 알킬화 산화그래핀(Alkylated graphene oxide; 이하 'AGO') 제조

[0039] 50 mL 1구 플라스크에 GO가 분산되어 있는 물(0.5 wt%) 10 mL, 도데실 아민(Dodecyl amine, 시그마 알드리치, 미국) 0.05 g 및 톨루엔(Toluene, 시그마 알드리치, 미국) 10 mL을 투입하여 혼합용액을 준비하였다. 상기 플라스크에 딥-스타크 트랩(Aldrich® Dean-Stark trap, 시그마알드리치, 미국)과 컨테서를 설치하였다. 상기 혼합 용액을 90°C에서 플라스크 내에 물이 완전히 없어질 때까지 7시간 동안 교반시켰다. 이 후 물이 완전히 제거되면, 상온으로 냉각시켜 톨루엔 상에서 분산된 AGO를 얻었다.

[0040] **<실험예 1> 실시예 1의 톨루엔 상에서 분산된 AGO의 FT-IR 및 XPS 분석**

[0041] 적외선분광분석(Fourier transform infrared spectroscopy; 이하 'FT-IR')은 FT-IR(VERTEX 80v, Bruker Optics, Germany)을 이용하였으며, 광전자분광분석(X-ray photoelectron spectroscopic analysis; 이하 'XPS')은 XPS(PHI 5700 ESCA)를 이용하였다.

[0042] 도 2를 참조하면, GO의 경우, 3431 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} , 및 1060 cm^{-1} 에서 각각 하이드록실기, 카복실기, 에폭사이드기 및 에터기가 관찰되었다. 반면에 AGO의 경우, 하이드록실기 피크의 강도가 감소하였으며, 카복실기 피크는 관찰되지 않았다. 또한 C-H 결합과 관련된 2921 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 및 1384 cm^{-1} 의 피크의 강도는 증가하였다.

[0043] 도 3(a)는 GO의 XPS C 1s 그래프를 나타낸 것으로서, C-C 결합 및 C-O, C=O 결합이 각 285 eV, 286.9 eV, 288.3 eV에서 관찰되었다. 도 3(b)는 AGO의 XPS C 1s 그래프를 나타낸 것으로서, 상기 관찰된 C-C 결합 및 C-O, C=O 결합의 피크는 AGO에서도 관찰되지만 그 중 C-O와 C=O 결합의 피크 강도는 상당히 감소하였다.

[0044] 도 3(c) 및 도 3(d)는 GO 및 AGO의 XPS O 1s 그래프를 나타낸 것으로서, C=O와 C-O 결합의 피크는 532.2 eV, 532.8 eV에서 관찰되었고, 상기 관찰된 C=O와 C-O 결합의 피크의 강도는 AGO의 XPS O 1s에서 급격하게 감소하였다. 상기 결과를 통해, 아민의 친핵성 공격을 통해 GO의 에폭사이드 그룹과 알킬 아민이 반응했음을 알 수 있다. 상기 반응은 GO의 표면에 친핵성 첨가를 하는 동시에 산소 그룹들을 제거한다.

[0045] 도 3(e)는 AGO의 XPS N 1s 그래프를 나타낸 것으로서, 약 6 at.%의 질소 원자가 C-N과 N-C=O의 형태로 도입되었으며, 이는 AGO의 N 1s 399.6 eV, 400.3 eV 피크를 통해 확인하였다.

[0046] **<실험예 2> 실시예 1의 톨루엔 상에서 분산된 AGO의 TGA 분석**

[0047] 열중량분석(Thermogravimetric analyzer; 이하 'TGA')은 TGA(Q50, TA instruments, UK)를 이용하여 질소분위기 하에서 20°C ~ 800°C 범위의 온도와 승온 온도 10 °C/min을 기준으로 측정하였다.

[0048] GO에 도입된 알킬 사슬의 함량은 TGA를 통해 추정할 수 있다. 도 4를 참조하면, GO의 경우, 100°C ~ 170°C 에서 약 20% 정도의 급격한 무게 감소는 산소 포함 기능기들이 제거되면서 발생하였다. 170°C ~ 270°C 영역에서의 무게 감소는 탄소 구조의 열분해 때문에 발생하였다.

[0049] 반면에, AGO의 경우 210°C ~ 290°C 범위에서의 급격한 무게 감소는 알킬기의 분해 때문이며, 290°C ~ 600°C의 넓은 온도 영역에서 탄소 구조의 열분해가 일어났다. 상기 결과를 통해 알킬기가 AGO의 산소 포함 기능기들이 반응 과정에서 이미 제거되었음을 알 수 있었고, AGO에 약 15 wt.%의 알킬 그룹이 도입되었음을 나타내었다.

[0050] **<실험예 3> 실시예 1의 톨루엔 상에서 분산된 AGO의 분산 안정성 평가**

[0051] 상기 실시예 1에 의해 제조된 분산용액의 분산안정성 평가를 위해, 분산안정성변화 측정기(Turbiscan, Formulaction, France)를 이용하여 시간에 따른 분산용액의 상태를 관찰하였으며, 이를 정량적인 수치로 나타내었다.

- [0052] 도 5는 GO와 AGO의 분산 안정성 실험을 수행한 결과를 나타낸 것으로서, 톨루엔에서 72시간 동안 안정한 AGO의 콜로이드 용액을 확인하였다. 이는 알킬 아민의 알킬기가 AGO와 톨루엔 사이의 혼화성을 향상시켰음을 보여준다. 분산안정성에 대한 정량적 평가를 위해 터비스칸(turbiscan)을 이용하여 터비스칸 안정성 지수(turbiscan stability index; 이하 'TSI')를 측정하였다. TSI는 시간의 흐름에 따른 분산안정성의 변화를 나타내는 값으로, 표현되는 수치의 증가와 분산안정성과는 반비례한다. 톨루엔 내 0.3 중량%의 GO 분산 용액의 경우 분산이 원활하지 못하기 때문에 약 32의 높은 TSI 값을 갖는 반면, AGO의 경우 TSI의 값이 0.15로 상당히 낮은 수치를 보여줌에 따라 알킬화 반응 이후 톨루엔 내에서 AGO의 분산성이 크게 향상되었음을 확인하였다.
- [0053] 추가적으로, 제조된 분산용액을 기재 필름에 코팅한 뒤 가시광선분광광도계(Agilent 8453 UV-visible spectrophotometer, Agilent Technologies, Germany)로 파장수 400 nm ~ 600 nm 범위 내에서 광학특성평가를 수행하였다.
- [0054] 도 6을 참조하면, 톨루엔 내 안정한 AGO 분산용액을 PET 필름 상에 용해 주조(solution-casting)한 후 자외-가시광 분광법(UV-Vis Spectroscopy)을 통해 여러 스팟의 광투과율 평균값을 측정한 결과, 투과율(transmittance) 값이 약 86%로 유사하였다. 이를 통해 기재 필름 상에서 균일한 분산성을 확인하였다.
- [0055] <실시예 2> 그래핀 분산액 제조
- [0056] 1. 산화그래핀 나노리본(Graphene oxide nanoribbons; 이하 'GONRs') 제조
- [0057] 다층 탄소 나노튜브(multi-walled CNTs, 한화케미칼, 대한민국) 150 mg을 황산 수용액(Sulfuric acid solution, H₂SO₄, 시그마 알드리치, 미국) 70 mL에 투입하고, 12시간 동안 충분히 교반시켰다. 750 mg의 과망간산칼륨(Potassium permanganate, KMnO₄, 시그마 알드리치, 미국)을 혼합용액에 첨가한 후, 1시간 동안 상온에서 교반시켜 얻은 생성액을 증류수 600 mL와 30% 과산화수소(Hydrogen peroxide, H₂O₂, 덕산, 대한민국)을 함께 섞어준 용액에 서서히 부어주었다.
- [0058] 증류수로 정제과정을 거친 뒤 액체질소에 얼리고 -45℃, 0.045 mbar 조건으로 약 72시간 동안 동결건조기(Freeze dryer, FDU-1200, 일본)를 통해 동결건조를 시켜 산화그래핀 나노리본을 제조하였다.
- [0059] 2. 알킬화 산화그래핀 나노리본(Alkylated graphene oxide nanoribbons; 이하 'A-GONRs') 제조
- [0060] 50 mL 1구 플라스크에 GONR이 분산되어 있는 물(0.5 wt%) 10 mL, 도데실 아민(Dodecyl amine, 시그마 알드리치, 미국) 0.05 g 및 자일렌(Xylene, 덕산, 대한민국) 10 mL을 투입하여 혼합용액을 준비하였다. 상기 플라스크에 딥-스탁 트랩(Aldrich® Dean-Stark trap, 시그마알드리치, 미국)과 컨덴서를 설치하였다. 상기 혼합용액을 90℃에서 플라스크 내에 물이 완전히 없어질 때까지 7시간 동안 교반시켰다. 이 후 물이 완전히 제거되면, 상온으로 냉각시켜 자일렌 상에서 분산된 A-GONR을 얻었다.
- [0061] <실험예 4> 실시예 2의 자일렌 상에서 분산된 A-GONR의 FT-IR 및 XPS 분석
- [0062] 적외선분광분석(Fourier transform infrared spectroscopy; 이하 'FT-IR')은 FT-IR(VERTEX 80v, Bruker Optics, Germany)을 이용하였으며, 광전자분광분석(X-ray photoelectron spectroscopic analysis; 이하 'XPS')은 XPS(PHI 5700 ESCA)를 이용하였다.
- [0063] 도 7을 참조하면, GONR의 경우, 3433 cm⁻¹, 1724 cm⁻¹, 1163 cm⁻¹, 및 1056 cm⁻¹에서 각각 하이드록실기, 카복실기, 에폭사이드기 및 에터기가 관찰되었다. 반면에 A-GONR의 경우, 하이드록실기 피크의 강도가 감소하였으며, 카복실기 피크는 관찰되지 않았다. 또한 C-H 결합과 관련된 2921 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹, 및 1384 cm⁻¹의 피크의 강도는 증가하였다.
- [0064] 도 8(a)는 GONR의 XPS C 1s 그래프를 나타낸 것으로서, C-C 결합 및 C-O, C=O 결합이 각 284.4 eV, 286.6 eV, 288.5 eV에서 관찰되었다. 도 8(b)는 A-GONR의 XPS C 1s 그래프를 나타낸 것으로서, 상기 관찰된 C-C 결합 및 C-O, C=O 결합의 피크는 A-GONR에서도 관찰되지만 그 중 C-O와 C=O 결합의 피크 강도는 상당히 감소하였다.
- [0065] 도 8(c) 및 도 8(d)는 GONR 및 A-GONR의 XPS O 1s 그래프를 나타낸 것으로서, C=O와 C-O 결합의 피크는 530.9 eV, 532.0 eV에서 관찰되었고, 상기 관찰된 C=O와 C-O 결합의 피크의 강도는 A-GONR의 XPS O 1s에서 급격하게 감소하였다.
- [0066] 도 8(e)는 A-GONR의 XPS N 1s 그래프를 나타낸 것으로서, 약 5 at.%의 질소 원자가 C-N과 N-C=O의 형태로 도입

되었으며, 이는 A-GONR의 N 1s 399.6 eV, 및 400.1 eV 피크를 통해 확인하였다.

[0067] <실험예 5> 실시예 2의 자일렌 상에서 분산된 A-GONR의 분산 안정성 평가

[0068] 도 9는 GONR과 A-GONR의 분산 안정성 실험을 수행한 결과를 나타낸 것으로서, 자일렌에서 72시간 동안 안정한 A-GONR의 콜로이드 용액을 확인하였다. 또한 GONR의 경우 약 41.3의 높은 TSI 값을 갖는 반면, A-GONR의 경우 TSI의 값이 0.1로 상당히 낮은 수치를 보여줌에 따라 알킬화 반응 이후 자일렌 내에서 A-GONR의 분산성이 크게 향상되었음을 확인하였다.

[0069] <실시예 3> 동일배열 폴리프로필렌 상에 증착된 알킬화 산화그래핀 나노리본 복합체의 제조

[0070] 자일렌에서 안정한 A-GONR 콜로이드 용액을 동일배열 폴리프로필렌(isotactic-polypropylene; 이하 'iPP')과의 복합체에 응용하였다. iPP를 약 130℃의 자일렌에 용해시킨 후, 제조한 A-GONR 콜로이드 용액을 투입하여 충분히 교반시켜 혼합용액을 준비하였다. 이 때 자일렌 내 A-GONR의 양은 고분자 대비 0.05 중량%, 0.1 중량%, 및 0.3 중량%로 조절하였고, 각각을 NC-0.05, NC-0.1, 및 NC-0.3으로 명명하였다.

[0071] 상기 혼합용액을 과량의 메탄올에 천천히 부어 고분자복합체를 재침전한 후, 재침전하여 얻은 복합체를 70℃ 오븐에서 충분히 건조하여 동일배열 폴리프로필렌 상에 증착된 알킬화 산화그래핀 나노리본 복합체를 제조하였다.

[0072] <실험예 6> 실시예 3의 동일배열 폴리프로필렌 상에 증착된 알킬화 산화그래핀 나노리본 복합체의 DSC 및 TGA 분석

[0073] 도 10은 동일배열 폴리프로필렌 상에 증착된 알킬화 산화그래핀 나노리본 복합체의 A-GONR의 함량에 따른 DSC와 TGA 결과를 나타낸 것이다.

[0074] 결정화온도 (T_c)는 A-GONR의 함량이 증가할수록 서서히 증가하는데, A-GONR이 효과적인 기핵제로 작용했기 때문에 이는 알킬화반응을 통해 iPP 고분자 사슬과 GONR의 상호작용이 증대되었다. 분해 온도 (T_d)가 A-GONR의 함량이 증가할수록 증가하는 것을 통해 복합체의 열적 안정성이 증대되었음을 확인하였다.

[0075] <실험예 7> 실시예 3의 동일배열 폴리프로필렌 상에 증착된 알킬화 산화그래핀 나노리본 복합체의 기계적 물성 평가

[0076] 제조된 복합체의 경우 영 계수(Young's modulus)가 neat 동일배열 폴리프로필렌의 약 287 ± 36.9 MPa에서 A-GONR이 0.05, 0.1, 및 0.3 중량% 첨가함에 따라 각각 363.2 ± 25.0 , 497.0 ± 14.2 , 및 569.0 ± 13.1 MPa 까지 증가하였다.

[0077] 인장강도(Tensile strength)의 경우에는 neat 동일배열 폴리프로필렌 30.5 ± 0.8 MPa에서 A-GONR을 0.3 중량%를 넣었을 때 약 15 % 정도의 인장강도 증가율을 보였다.

[0078] 또한 연신율(elongation at the break) 값은 neat 동일배열 폴리프로필렌에 비해 최대 약 22.6 %까지 증가하였고, 인장강도와 연신율의 증가는 인성(toughness) 증가를 야기했다.

[0079] 이를 통해 neat 동일배열 폴리프로필렌 매트릭스와 A-GONR 간의 좋은 계면 접착력을 통해 동일배열 폴리프로필렌의 modulus와 strength가 증가하였음을 확인하였다.

[0080] 또한 A-GONR의 넓은 계면과 높은 중형비, 무수한 알킬기가 동일배열 폴리프로필렌 매트릭스와의 강한 맞물림을 가능하게 하여 결과적으로 복합체의 기계적 물성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0081] <실시예 4> 그래핀 분산액 제조

[0082] 1. 산화그래핀(Graphene oxide; 이하 'GO') 제조

[0083] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 GO를 제조하였다.

[0084] 2. 알킬화 산화그래핀(Alkylated graphene oxide; 이하 'AGO') 제조

[0085] 50 mL 1구 플라스크에 GO가 분산되어 있는 물(0.5 wt%) 10 mL, 과불소 알킬 아민(5,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heptafluorododecan-1-amine, 시그마알드리치, 미국) 0.05 g, 및 불소계 용제(FC-43, 3M, 미국) 10 mL을 투입하여 혼합용액을 준비하였다. 상기 플라스크에 딥-스타크 트랩(Aldrich® Dean-Stark trap, 시그마알드리치, 미국)과 컨덴서를 설치하였다. 상기 혼합용액을 90℃에서 플라스크 내에 물이 완전히 없어질 때까지 7시간 동안 교반시켰다. 이 후 물이 완전히 제거되면, 상온으로

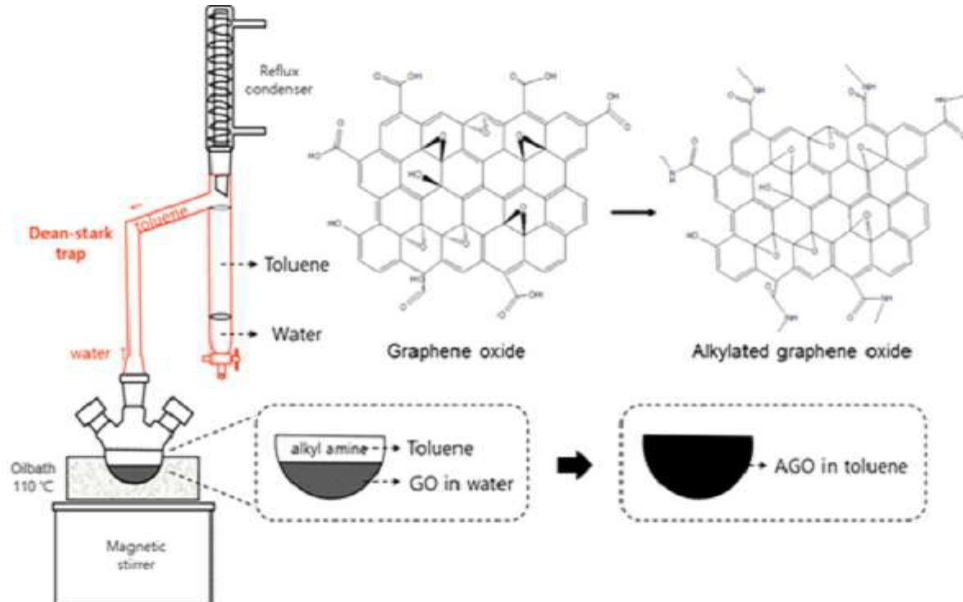
냉각시켜 불소계 용제 상에서 분산된 AGO를 얻었다.

[0086]

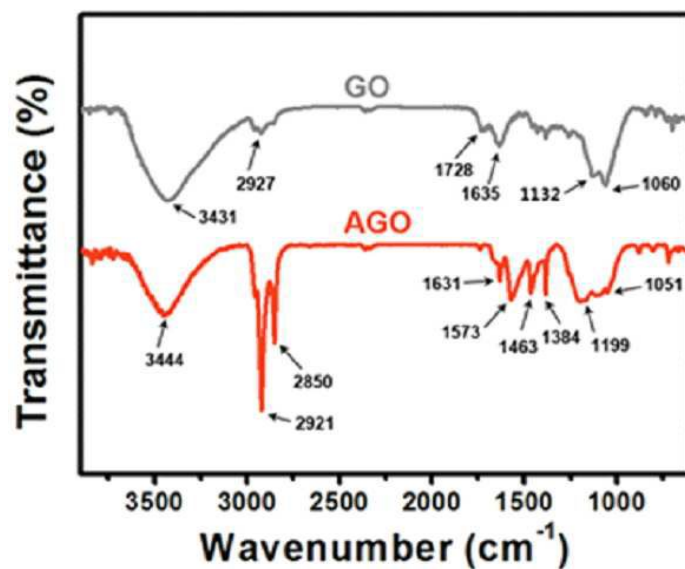
이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

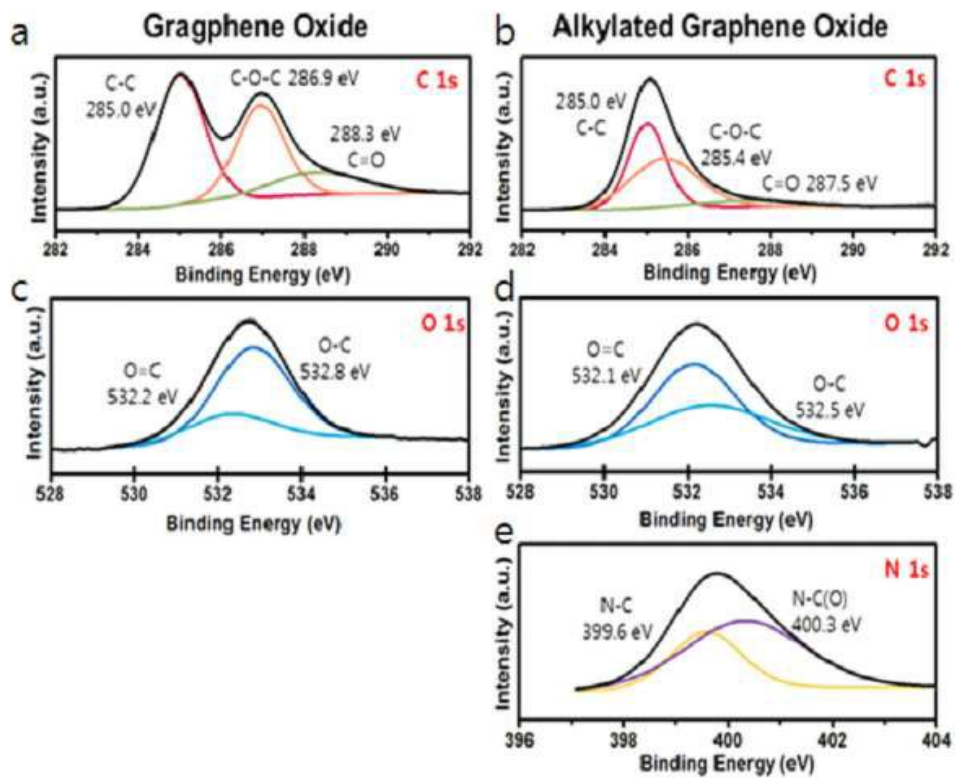
도면1



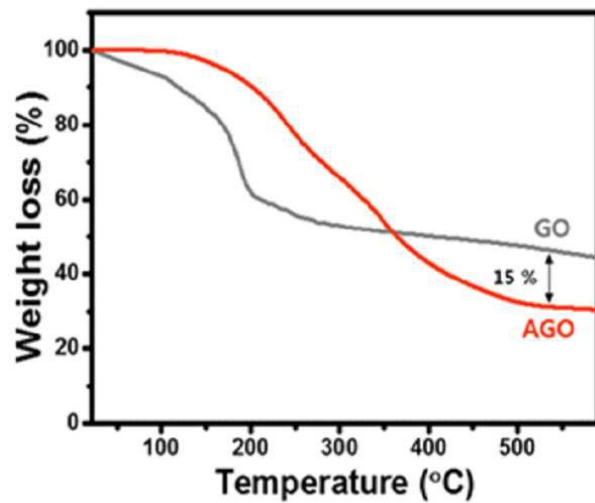
도면2



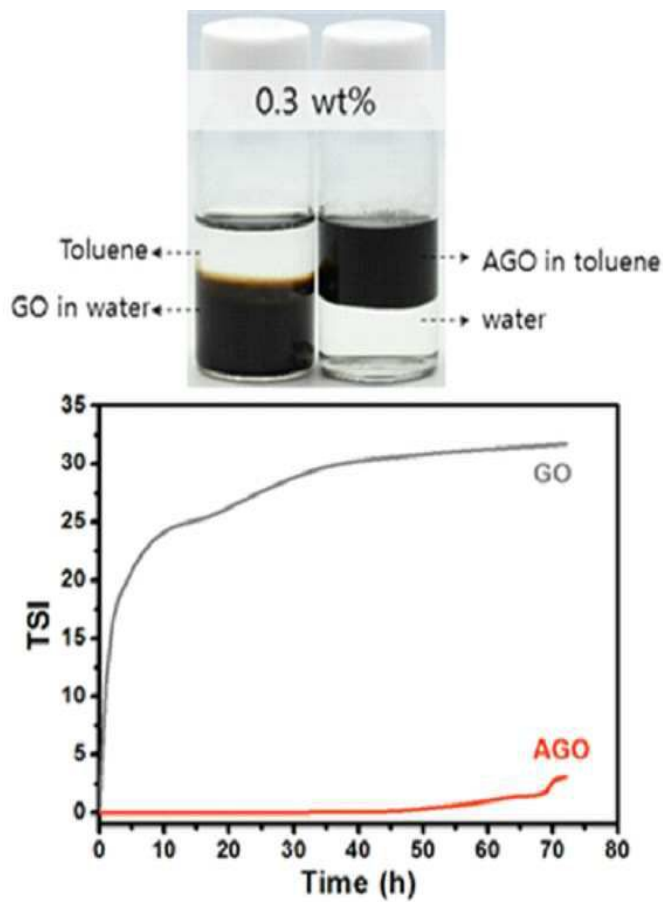
도면3



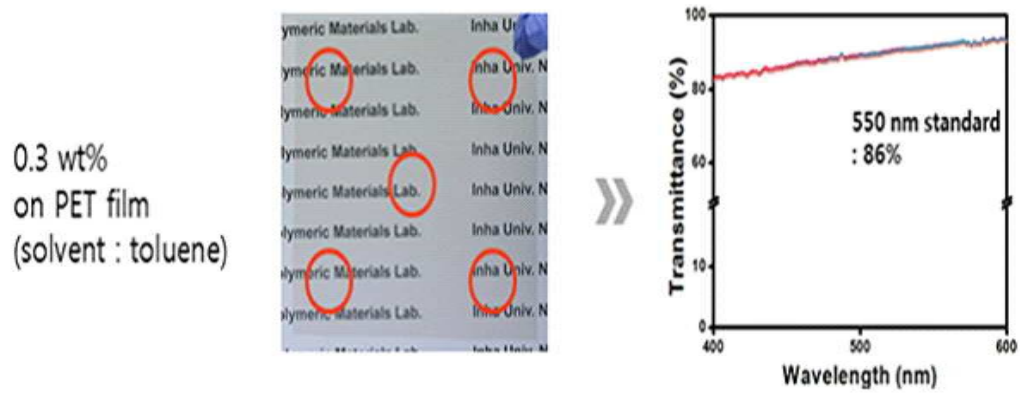
도면4



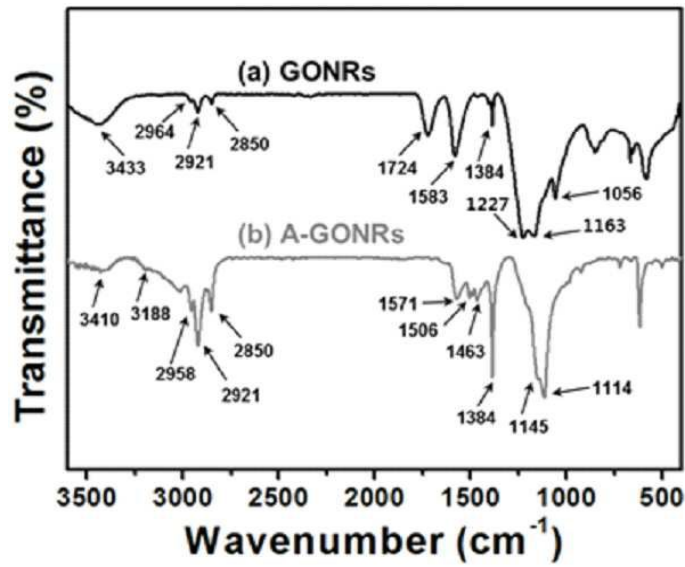
도면5



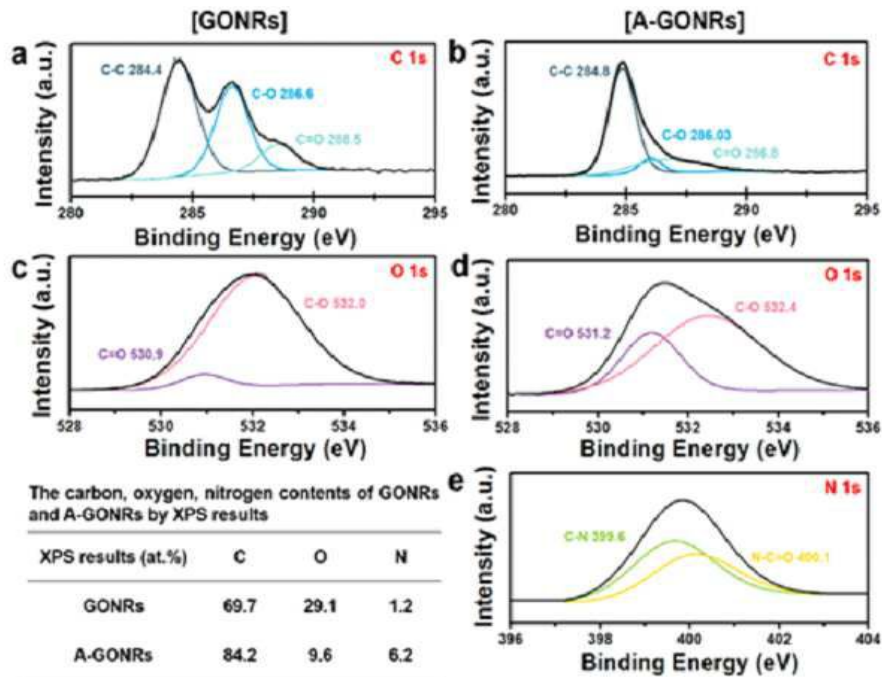
도면6



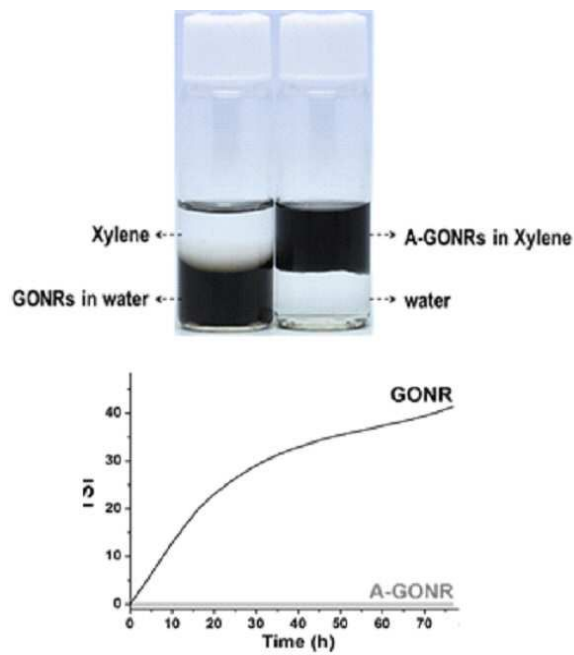
도면7



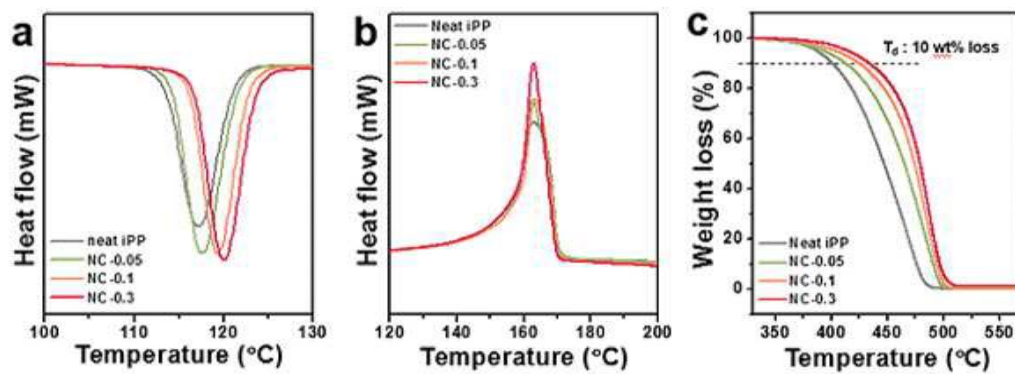
도면8



도면9

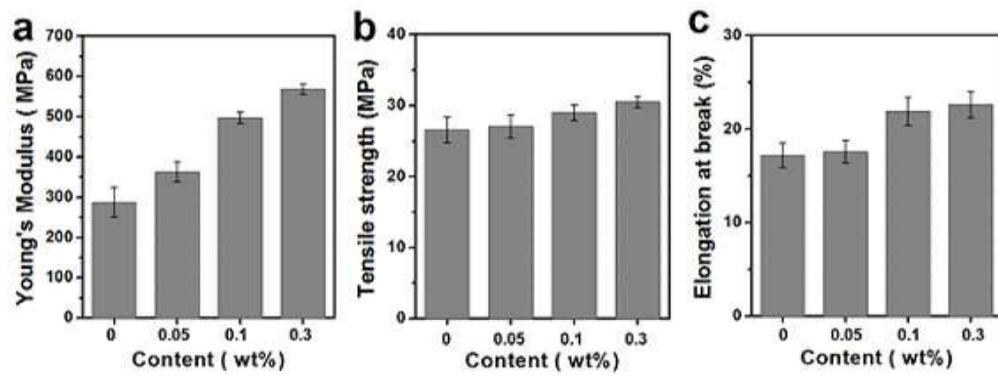


도면10



Sample	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
Neat iPP	117.2	163.1	401.4
NC-0.05	117.6	162.7	411.9
NC-0.1	119.4	163.6	424.0
NC-0.3	120.1	162.9	432.4

도면11



Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Neat iPP	287.4 ± 36.9	26.6 ± 1.8	17.2 ± 1.3
NC-0.05	363.2 ± 25.0	27.1 ± 1.6	17.6 ± 1.2
NC-0.1	497.0 ± 14.2	29.0 ± 1.1	21.9 ± 1.5
NC-0.3	569.0 ± 13.1	30.5 ± 0.8	22.6 ± 1.4