(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0053020
(43) 공개일자 2013년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)
G01N 27/407 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0118467
(22) 출원일자 2011년11월14일
심사청구일자 2011년11월21일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김동표
대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 905호 (어은동, 한빛아파트)
박찬필
경기도 용인시 기흥구 마북동 정광아파트 102동 404호
(74) 대리인
특허법인한빛

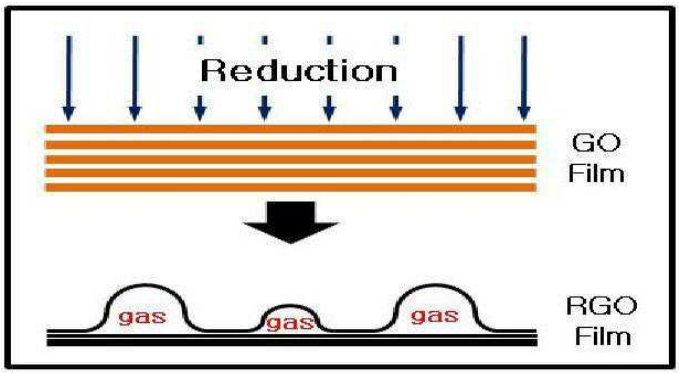
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 분산액, 이의 제조방법 및 이를 이용한 그래핀 필름**

(57) 요 약

본 발명은 환원된 그래핀 옥사이드 및 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 분산시키는 제1 유기용매를 포함하는 그래핀 분산액에 관한 것이다. 이러한 본 발명은 환원된 그래핀 옥사이드가 균일하게 분산된 그래핀 분산액을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 그래핀 분산액으로 제조된 필름은 우수한 전기전도성을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2008-0061983
부처명 교육과학기술부
연구사업명 창의적연구진흥사업
연구과제명 미세유체응용화학연구단
주관기관 충남대학교 산학협력단
연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

환원된 그래핀 옥사이드; 및

상기 환원된 그래핀 옥사이드를 분산시키는 제1 유기용매를 포함하며,

상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드인 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 디메틸폼아마이드 100중량부를 기준으로 상기 환원된 그래핀 옥사이드는 0.001~5중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액.

청구항 4

a) 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 형성하는 단계; 및

b) 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시키는 단계를 포함하며,

상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 a) 단계는,

a-1) 상기 그래핀 옥사이드에 환원제 및 제2 유기용매를 반응시켜 반응물을 제조하는 단계; 및

a-2) 상기 반응물을 정제하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제2 유기용매는 아세트산 무수물(Ac_2O)인 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제2 유기용매는 아세트산 무수물(Ac_2O)과 아세트산(AcOH)의 혼합물인 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 a) 단계는 상기 반응물을 초음파 분해시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 반응물의 초음파 분해는 15~95℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 그래핀 분산액의 제조방법.

청구항 10

제1항의 그래핀 분산액을 이용하여 제조된 그래핀 필름.

청구항 11

i) 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 형성하는 단계;

ii) 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시켜 그래핀 분산액을 준비하는 단계; 및

iii) 상기 그래핀 분산액을 기재 상에 도포하는 단계를 포함하며,

상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 필름의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 환원된 그래핀 옥사이드가 분산된 그래핀 분산액 및 상기 분산액을 이용하여 제조된 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀(graphene)은 탄소원자가 2차원 격자 내에 채워진 평면 단일층 구조를 의미하며, 이것이 적층 구조를 이루게 되면 흑연(graphite) 물질이 된다.

[0003] 이러한 그래핀을 이용한 필름은 유연성이 좋기 때문에 투명도전체(transparent conductor), 가스 센서(gas sensor), 고용량 캐패시터(supercapacitor) 등에 적용되고 있다.

[0004] 그래핀 필름은 물에 분산된 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide) 분산액을 이용하여 필름을 형성한 후 이를 열적으로 또는 화학적으로 환원하거나, 환원된 그래핀 옥사이드를 용매에 분산시킨 후 필름화하는 방법으로 제조될 수 있다. 이와 관련된 기술로 한국공개특허공보 제2010-0121978호, 한국공개특허공보 제2010-0136576호를 들 수 있다.

[0005] 그런데, 첫번째 방법은 그래핀 옥사이드 필름을 환원하는 과정에서 필름의 표면에 버블 랩(bubble wrap)이 형성되어 최종적으로 제조되는 그래핀 필름의 전기적, 기계적 물성을 현저히 저하시키는 문제점이 있다(도 1 및 2 참조). 또한, 그래핀 옥사이드 필름을 환원시키면 그 표면부터 환원이 이루어져 표면의 조밀도(membrane dense)가 높아지며, 이에 따라 그래핀 옥사이드 필름 내부의 환원반응이 매우 느려지는 문제점도 있다.

[0006] 한편, 두번째 방법으로 제조된 그래핀 필름은 상대적으로 버블 랩 형성과 같은 문제는 피할 수 있게 되었으나, 균일한 단일층의 그래핀 분산액을 만들 수 있는 기술이 부족하였다. 그래핀 옥사이드를 환원하는 과정에서 판상 구조의 그래핀 간에 응집 현상이 발생되어 본래의 흑연 물질과 같은 적층 구조를 형성하는 경우가 많았으며, 이를 억제하기 위해서는 추가의 분산제가 필요하거나, 다량의 용매를 사용해야 하는 등의 문제점이 있었다. 또한 추가의 분산제 사용은 제조공정을 복잡하게 할 뿐만 아니라, 제조된 그래핀 필름의 전기적 물성을 저하시키기 때문에 그래핀을 전도성 필름으로 활용하는데 한계를 갖게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해 환원된 그래핀 옥사이드가 유기용매에 균일하게 분산된 그래핀 분산액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또, 본 발명은 그래핀 옥사이드를 편리하고 안전하게 환원시킨 후 환원된 그래핀 옥사이드를 균일하게 분산시킬

수 있는 그래핀 분산액의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 그래핀 분산액을 이용한 그래핀 필름의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 환원된 그래핀 옥사이드; 및 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 분산시키는 제1 유기용매;를 포함하며, 상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 그래핀 분산액을 제공한다.

[0011] 여기서, 상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드인 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 본 발명은, a) 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 형성하는 단계; 및 b) 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시키는 단계를 포함하며, 상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 그래핀 분산액의 제조방법을 제공한다.

[0013] 한편, 본 발명은 상기 그래핀 분산액을 이용하여 제조된 그래핀 필름을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은, i) 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 형성하는 단계; ii) 상기 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시켜 그래핀 분산액을 준비하는 단계; 및 iii) 상기 그래핀 분산액을 기재 상에 도포하는 단계를 포함하며, 상기 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 및 아세토나이트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 그래핀 필름의 제조방법도 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 분산력이 뛰어난 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 또는 아세토나이트릴을 포함하는 제1 유기용매를 이용하여 그래핀 분산액을 제조하였기 때문에 환원된 그래핀 옥사이드가 균일하게 분산된 그래핀 분산액을 제공할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 환원된 그래핀 옥사이드가 균일하게 분산된 그래핀 분산액을 이용하여 그래핀 필름을 제조하였기 때문에 전기전도성이 우수한 그래핀 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도1은 종래의 그래핀 필름의 제조방법을 설명하기 위한 것이다.

도2는 종래의 그래핀 필름을 확대하여 촬영한 사진이다(필름에 버블랩 형성).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 설명한다.

[0019] **1. 그래핀 분산액 및 이의 제조방법**

[0020] 본 발명의 그래핀 분산액은 환원된 그래핀 옥사이드 및 제1 유기용매를 포함한다.

[0021] 본 발명의 그래핀 분산액에 포함되는 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide)는 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 환원시킨 것으로, 실제로는 최종산물인 그래핀을 의미한다.

[0022] 본 발명의 그래핀 분산액에 포함되는 제1 유기용매는 환원된 그래핀 옥사이드를 균일하게 분산시킬 수 있는 것으로, 환원된 그래핀을 분산시키는 물질이면 특별히 한정되지 않으나, 디메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 및 아세토나이트릴(acetonitrile)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0023] 즉, 본 발명의 환원된 그래핀 옥사이드를 분산시키기 위한 제1 유기용매는 디메틸폼아마이드, 디메틸설폭사이드 또는 아세토나이트릴를 각각 단독으로 사용하거나 서로 혼합하여 사용할 수 있으며, 이외의 다른 극성 유기용매를 추가적으로 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0024] 여기서, 본 발명의 그래핀 분산액에 포함되는 제1 유기용매는 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 분산력이 우수한 디메틸폼아마이드인 것이 더욱 바람직하다.

[0025] 본 발명의 그래핀 분산액에 포함되는 제1 유기용매로 디메틸폼아마이드를 사용할 경우에는 환원된 그래핀 옥사이드의 농도 및 분산상태를 고려할 때 디메틸폼아마이드 100중량부를 기준으로 환원된 그래핀 옥사이드 0.001~5 중량부로 분산시키는 것이 바람직하다.

[0026] 이와 같은 본 발명의 그래핀 분산액은 그래핀 옥사이드를 환원시킨 후 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시키는 과정을 포함하여 제조될 수 있는데, 이에 대해 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0027] 먼저, 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드(그래핀)를 형성한다. 이때, 그래핀 옥사이드는 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용될 수 있다.

[0028] 한편, 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 형성시키는 방법도 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 그래핀 옥사이드를 환원제 및 제2 유기용매를 사용하여 환원시키는 것이 바람직하다.

[0029] 이때, 환원제로 사용 가능한 물질은 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 무수 히드라진(anhydrous hydrazine, NH_2NH_2), 히드라진하이드레이트(hydrazine hydrate, $N_2H_4H_2O$) 또는 아이오딘수소산(hydroiodic acid, HI) 등을 들 수 있다. 또한, 제2 유기용매로 사용 가능한 물질도 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 아세트산무수물(Acetic Anhydride, Ac_2O), 아세트산(Acetic acid, AcOH)을 사용하는 것이 바람직하며, 아세트산무수물과 아세트산의 혼합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0030] 종래에는 그래핀 옥사이드를 친수성 용매(예를 들어, 물)에 분산시키는 과정을 통해 그래핀 옥사이드를 환원시켰기 때문에 최종적으로 환원된 그래핀 옥사이드를 형성하기 위해서는 친수성 용매를 제거하는 과정(예를 들어, 물을 제거하기 위해 건조시키는 단계)이 추가되어야 했다. 친수성 용매가 제거되지 않는 상태의 환원된 그래핀 옥사이드를 이용하여 분산액을 형성하는 경우에는 분산액의 농도가 현저히 낮게되고, 고농도의 분산액을 형성하는 경우에는 분산액의 층안정성에 심각한 문제가 발생하였으며, 필름을 제조할 경우 제조되는 필름의 전기전도성이 떨어지게 되었다. 이에 따라 종래에는 환원된 그래핀 옥사이드를 형성시키는 과정이 복잡하고, 장시간이 소비되었다.

[0031] 그러나, 본 발명은 제2 유기용매로 아세트산무수물을 사용하여 그래핀 옥사이드 환원 시 그래핀 옥사이드 용액을 제조하기 위하여 포함된 물을 화학적인 방법으로 제거함에 따라 종래의 친수성 용매를 제거하는 과정을 거치지 않고도 간편하고 편리하게 그래핀 옥사이드를 환원시킬 수 있다. 즉, 그래핀 옥사이드를 환원시키기 위해서는 그래핀 옥사이드를 친수성 용매에 분산시킨 그래핀 옥사이드 용액을 이용하여 환원과정을 거치게 되는데, 본 발명은 이러한 그래핀 옥사이드 용액에 포함된 친수성 용매(예를 들어, 물)를 아세트산무수물과 반응시켜 제거한 것이다. 여기서, 그래핀 옥사이드가 아세트산무수물 조건하에서 분산성 및 반응성을 높이기 위해 아세트산을 추가로 투입하여 반응시키는 것이 바람직하다.

[0032] 한편, 그래핀 옥사이드 환원 시 사용되는 환원제 및 제2 유기용매의 사용량은 특별히 한정되지 않으며, 그래핀 옥사이드 용액에 포함된 친수성 용매의 함량에 따라서 그 사용량을 적절히 조절할 수 있다.

[0033] 상기와 같이 그래핀 옥사이드를 환원제 및 제2 유기용매와 반응시켜 반응물을 제조한 후 제조된 반응물을 정제하는 과정을 거쳐 본 발명에 따른 환원된 그래핀 옥사이드를 형성할 수 있다. 이때, 반응물을 정제하는 과정은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 암모니아(NH_4OH)를 투입하고 quenching하는 것이 적용될 수 있으며, 경우에 따라 소량의 환원제가 투입될 수 있다. 이와 같이 반응물을 정제하여 환원된 그래핀 옥사이드를 형성할 경우 순도가 높은 환원된 그래핀 옥사이드를 형성시킬 수 있다. 정제하는 과정에서 quenching하는 온도는 한정되지 않으나, 공정의 안전성을 고려하여, 50℃ 이하, 구체적으로는 0~50℃에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명은 환원된 그래핀 옥사이드를 형성시킴에 있어 초음파 분해(sonication)하는 과정이 추가될 수 있다. 구체적으로, 본 발명은 그래핀 옥사이드에 환원제 및 제2 유기용매를 투입하여 환원시키는 과정에서 반응물의 응집 현상을 억제하고, 반응 속도를 높이기 위해서 초음파를 가하는 것을 추가할 수 있다.

[0035] 여기서, 본 발명의 반응물을 초음파 분해하는 온도 및 시간은 특별히 한정되지 않으나, 15~95℃에서 10~180분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0036] 상기 과정을 통해 환원된 그래핀 옥사이드를 형성한 후, 반응에 사용된 제2 유기용매를 분산성이 우수한 제1 유기용매로 치환 및 분산하는 과정을 거쳐 그래핀 분산액이 제조된다. 이때, 사용되는 제1 유기용매는 디메틸폼아

마이드, 디메틸설폭사이드 또는 아세토나이트릴을 각각 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 이중에서도 환원된 그래핀 옥사이드에 대한 분산성이 우수한 디메틸폼아마이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0037] 한편, 제2 유기용매를 제1 유기용매로 치환하는 방법은 당업계에 공지된 방법이라면 특별히 한정되지 않으나, 여과 공정이 적용될 수 있다. 또한, 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시키는 방법도 특별히 한정되지 않으나, 환원된 그래핀 옥사이드가 제1 유기용매에 더욱더 균일하게 분산될 수 있도록 분산 시 상기에서 설명한 초음파 분해를 적용할 수 있다.

[0038]

[0039] **2. 그래핀 필름 및 이의 제조방법**

[0040] 본 발명은 상기에서 설명한 그래핀 분산액을 이용하여 그래핀 필름을 제조하는 방법 및 상기 제조방법으로 제조된 그래핀 필름을 제공할 수 있는데, 이에 대해 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0041] 본 발명은 그래핀 필름을 제조하기 위해 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 형성한 후, 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시켜 그래핀 분산액을 준비한다. 이때, 그래핀 옥사이드를 환원하는 방법 및 환원된 그래핀 옥사이드를 제1 유기용매에 분산시키는 방법에 대해서는 상기에서 설명한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.

[0042] 다음으로, 그래핀 분산액이 준비되면 기재 상에 그래핀 분산액을 도포한다. 구체적으로는, 그래핀 분산액을 기재 상에 도포한 후 여과하여 그래핀 입자(graphene powder)를 수득한다. 이때, 사용 가능한 기재는 그래핀 필름을 형성한 후 분리가 용이하고, 다공성을 가지고 있는 기재라면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 기재의 비제한적인 예로는 막 또는 판 형태의 다공성 고분자 수지 또는 다공성 합성 섬유 등을 사용할 수 있다. 또한, 그래핀 분산액을 기재 상에 도포하는 방법은 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

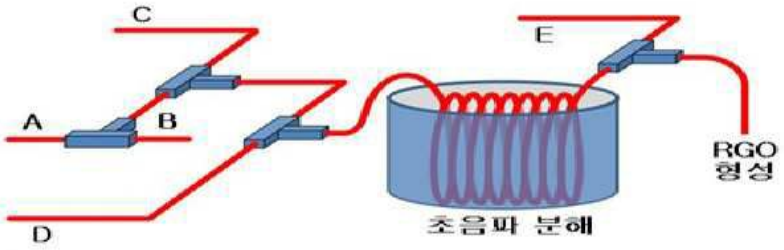
[0043] 이후, 기재 상에 수득된 그래핀 입자를 세정한 후 건조시켜 그래핀 필름을 제조할 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따른 그래핀 필름은 환원된 그래핀 옥사이드가 균일하게 분산된 그래핀 분산액을 이용하여 제조되기 때문에 우수한 전기전도성을 나타낼 수 있다.

[0044] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] **[실시예 1] 그래핀 분산액 제조**

[0046] 1. 환원된 그래핀 옥사이드 형성(RGO 형성)

[0047] 하기 그림과 같은 연속식 반응구조(미세반응기)를 이용하여 그래핀 옥사이드를 환원시켰다. 하기 구조에서 빨간색 라인은 직경이 500㎛인 PTFE(polytetrafluoroethylene) 재질의 관(capillary)을 의미한다. 이때, PTFE관 대신에 유리관을 사용할 수도 있다. 또한, 관의 직경은 100㎛~5㎜까지 조절할 수 있다. 이와 같은 반응구조를 이용함에 따라 환원 반응의 안정성 및 환원 특성을 확보할 수 있다.



[0048]

[0049] 경로 D에는 물 1ml에 4mg이 분산된 그래핀 옥사이드 용액를 20㎕/min씩 주입하고, 경로 A에는 아세트산무수물을 30㎕/min씩 주입하고, 경로 C에는 아이오딘수소산(55 % aq. Solution)을 2㎕/min씩 주입하여 반응시켰다. 이후, 반응물을 65℃에서 60분 동안 초음파 분해한 후 경로 E에 암모니아(28 % aq. Solution)를 3㎕/min씩 주입하고,

quenching하여 그래핀 옥사이드를 환원시켜 환원된 그래핀 옥사이드를 형성하였다.

[0050] 반응에 적정 농도를 조절하기 위하여 경로 B에는 아세트산을 추가로 투입하게 되는데, 그 양은 반응 조건에 따라 결정되며, 실시예 1에서는 100㎕/min를 사용하였다.

[0051]

[0052] 2. 그래핀 분산액 제조

[0053] 상기에서 형성된 환원된 그래핀 옥사이드를 여과하여 사용된 용매를 디메틸폼아마이드로 치환하여 디메틸폼아마이드 60중량부를 포함하는 환원된 그래핀 옥사이드(wet 케이크 상태)를 형성한 후, 환원된 그래핀 옥사이드 5.2mg을 디메틸폼아마이드 100ml에 분산하고, 5일 동안 안정화시켜 그래핀 분산액을 제조하였다. 분산에 사용한 디메틸폼아마이드는 알드리치에서 구매하여 정제없이 사용하였다. 또한, 환원된 그래핀 옥사이드 제조시 사용된 그래핀 옥사이드는 당업계에 공지된 방법으로 제조된 것을 사용하였다.

[0054] **[실시예 2]**

[0055] 상기 실시예 1의 반응물의 초음파 분해 온도를 70℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0056] **[실시예 3]**

[0057] 상기 실시예 1의 반응물의 초음파 분해 온도를 80℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0058] **[실시예 4]**

[0059] 상기 실시예 1의 반응물의 초음파 분해 온도를 90℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0060] **[실시예 5]**

[0061] 상기 실시예 1의 반응물의 초음파 분해 온도를 95℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0062] **[실시예 6]**

[0063] 상기 실시예 1에 사용된 디메틸폼아마이드 대신에 디메틸설폭사이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0064] **[실시예 7]**

[0065] 상기 실시예 1에 사용된 디메틸폼아마이드 대신에 아세토나이트릴을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0066] **[비교예 1]**

[0067] 경로 A에는 아세트산무수물을 15㎕/min씩 주입하고, 경로 B에는 물을 15㎕/min씩 주입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0068] **[비교예 2]**

[0069] 경로 A에는 아세트산무수물을 20㎕/min씩 주입하고, 경로 B에는 물을 10㎕/min씩 주입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0070] **[비교예 3]**

[0071] 상기 실시예 1에 사용된 디메틸폼아마이드 대신에 톨루엔을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래핀 분산액을 제조하였다.

[0072] **[제조예 1 내지 5] 그래핀 필름 제조**

[0073] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 그래핀 분산액을 0.45㎛ 기공크기를 가지는 나일론막에 여과하고, 아세트산무수물 및 디메틸폼아마이드로 세정하였다. 이후, 나일론막에 걸러진 환원된 그래핀 옥사이드(membrane cake 상태) 0.1~0.2mg을 1ml의 디메틸폼아마이드에 재분산시키고, 약 10분 동안 초음파 분해를 적용하였다. 이후, 0.45㎛ 나일론막에 여과하고, 120℃의 오븐에서 하루 동안 건조시켜 그래핀 필름을 제조하였다.

[0074] **[비교제조예 1 및 2]**

[0075] 실시예 1에서 제조된 그래핀 분산액 대신에 비교예 1 및 2에서 제조한 분산액을 적용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1 내지 5와 동일한 방법으로 그래핀 필름을 제조하였다.

[0076] **[실험예 1] 분산액 육안 평가**

[0077] 실시예 1, 6, 7 및 비교예 3에서 제조된 그래핀 분산액의 분산 상태를 육안으로 확인한 후 그 정도를 평가하여, 결과를 하기 표1에 나타내었다.

표 1

[0078]

	실시예 1	실시예 6	실시예 7	비교예 3
분산상태 이미지				
분산평가	◎	○	○	×

1) 분산이 우수하면: ◎
2) 분산이 양호하면: ○
3) 분산이 떨어지면: △
4) 분산이 되지 않으면: ×

[0079] 상기 표1을 참조하면, 본 발명에 따른 그래핀 분산액은 환원된 그래핀 옥사이드가 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있다.

[0080] **[실험예 2] 전기전도성 평가**

[0081] 4-probe technique을 적용하여 제조예 1, 비교제조예 1 및 2에 따른 그래핀 필름의 전기전도성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

[0082]

[0083] **[실험예 3] 원소 분석(Elemental analysis)**

[0084] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조된 그래핀 분산액을 아세톤으로 3번 세정하고, 120℃에서 3시간 동안 건조한 후 atomic percentage를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

표 2

[0085]

	원소 분석				전기전도성(S/m)
	C	H	N	O	
실시예 1/ 제조예 1	80.6	0.99	0	9.3	4,010
비교예 1/ 비교제조예 1	-	-	-	-	2,500
비교예 2/ 비교제조예 2	-	-	-	-	3,560

[0086] 상기 표2를 참조하면, 본 발명에 따른 그래핀 분산액을 사용한 제조예 1은 전기전도성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 반면, 아세트산무수물 이외에 물이 투입된 그래핀 분산액을 이용한 비교제조예 1 및 2는 전기전도성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 물이 존재하는 환원된 그래핀 옥사이드를 이용하여 그래핀 필름을 제조할 경우 전기전도성이 떨어짐을 확인할 수 있는 것이다.

[0087] 또한, 물이 많이 존재할수록 그래핀 옥사이드의 환원이 이루어지지 않아 환원된 그래핀 옥사이드에 포함된 산소의 양이 상대적으로 많음을 예측할 수 있고, 이에 따라 그래핀 필름의 전기전도성이 더 떨어지는 것을 확인할 수 있다(비교제조예 1보다 비교제조예 2의 전기전도성이 더 떨어짐).

[0088] 한편, 상기 비교예 3과 같이 제1 유기용매로 톨루엔을 사용할 경우 환원된 그래핀 옥사이드의 분산이 이루어지지 않아 그래핀 필름을 제조하는데 사용하기 어려움을 예측할 수 있다.

[0089] **[실험예 4] 초음파 분해 온도에 따른 원소 분석 및 전기전도성 평가**

[0090] 상기 실시예 2 내지 5에서 제조된 그래핀 분산액을 아세톤으로 3번 세정하고, 120℃에서 3시간 동안 건조한 후 atomic percentage를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표3에 나타내었다.

[0091] 4-probe technique을 적용하여 제조예 2 내지 5에 따른 그래핀 필름의 전기전도성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표3에 나타내었다.

표 3

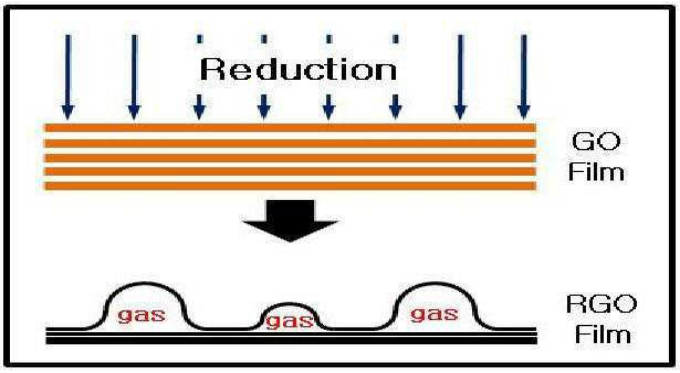
[0092]

	온도	원소 분석				전기전도성(S/m)
		C	H	N	O	
실시예 2/ 제조예 2	70℃	-	-	-	-	4,990
실시예 3/ 제조예 3	80℃	82.01	0.79	0	7.90	7,120
실시예 4/ 제조예 4	90℃	-	-	-	-	7.920
실시예 5/ 제조예 5	95℃	83.13	0.65	0	7.02	8,040

[0093] 상기 표3을 살펴보면 초음파 분해 온도가 높을수록 그래핀 필름의 전기전도성이 높아지는 것을 확인할 수 있으며, 특히 95℃에서 전기전도성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다. 한편, 95℃를 초과하여 초음파 분해를 시도한 결과 용매의 휘발성 문제가 발생하고, 추가적인 압력 조절장치가 필요함을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

