



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월24일
 (11) 등록번호 10-1388683
 (24) 등록일자 2014년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 31/02 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0045748
 (22) 출원일자 2012년04월30일
 심사청구일자 2012년04월30일
 (65) 공개번호 10-2013-0122428
 (43) 공개일자 2013년11월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2011069895 A1
 US20120088240 A1

(73) 특허권자
 한국교통대학교산학협력단
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
 (72) 발명자
 이지훈
 충북 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호 (연수동, 연수힐스테이트)
 김성룡
 경기 성남시 분당구 이매로 16, 703동 402호 (이매동, 아람마을효성아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 7 항

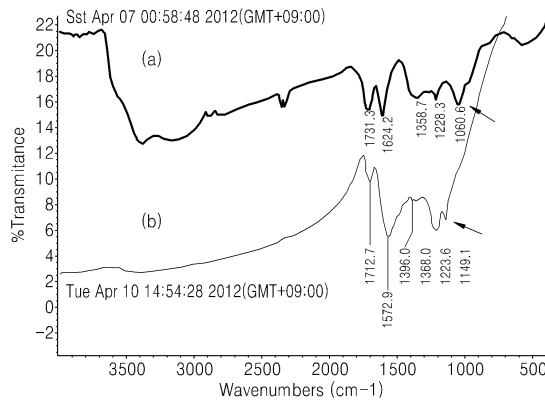
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **제거가 용이한 화합물을 이용한 가용성 그래핀 용액의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 가용성 그래핀 용액의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 그래핀옥사이드의 히드록시기를 제거가 용이한 작용기로 치환시킨 후, 이를 환원시킴으로써, 화학적으로 안정하고, 보관이 용이하여, 다분야에 응용 가능한 가용성 그래핀 용액을 제공하는 기술에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
인인식
충북 충주시 가금면 청금로 433-3,

이남진
충북 청원군 오송읍 가로수로 214-11,

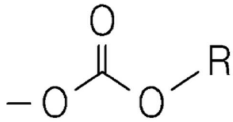
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2010-13-대-04-052
부처명 교육과학기술부
연구사업명 지역혁신인력양성사업
연구과제명 용해형 그래핀 나노소재를 이용한 플렉시블 투명전극 개발
기여율 1/1
주관기관 한국교통대학교
연구기간 2010.07.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

히드록시기가 하기의 [화학식 1]의 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R은 탄소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R은 탄소수 4~12의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀옥사이드.

청구항 3

그라파이트를 산 용액으로 처리하여 그래핀옥사이드를 형성하는 단계;

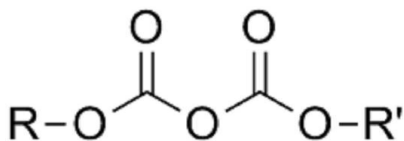
상기 그래핀옥사이드를 하기 [화학식 2]의 화합물과 반응시켜 그래핀옥사이드의 히드록시기를 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환시키는 단계;

상기 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드를 극성 용매에 용해시켜 그래핀옥사이드 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액에 환원제를 투입하여 그래핀옥사이드를 그래핀으로 환원시키거나, 상기 혼합 용액을 이용해 원하는 특정 기질 위에 박막을 형성시킨 뒤 열이나 광으로 치환기를 제거하고 연이어 그래핀으로 환원시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 가용성 그래핀 용액의 제조방법.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R,R'은 탄소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물에서 R,R'은 탄소수 4-12의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 가용성 그래핀 용액의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 산 용액은 산화 산 용액인 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 가용성 그래핀 용액의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 산 용액은 황산, 과망간산칼륨, 염산 및 질산으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 가용성 그래핀 용액의 제조방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 환원제는 히드라진, 염화티오닐 및 나트륨붕소소화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 가용성 그래핀 용액의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가용성 그래핀 용액의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 그래핀옥사이드의 히드록시기를 제거가 용이한 작용기로 치환시킨 후, 이를 환원시킴으로써, 화학적으로 안정하고, 보관이 용이하여, 다분야에 응용 가능한 가용성 그래핀 용액을 제공하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 그래핀은 인공 나노 물질로서, 상온에서 단위 면적당 구리보다 약 100배, 실리콘보다 100배 이상 전류를 빠르게 전달할 수 있다. 또한, 열전도성이 다이아몬드보다 2배 이상 높고, 기계적 강도는 강철보다 200배 이상 강하며, 신축성이 좋아 늘리거나 접어도 전기 전도성을 잃지 않는다.

[0003] 이러한 우수한 특성은 육각형의 탄소구조가 가지는 전자배치에서 비롯된다. 그러나 그래핀은 용매에 녹지 않기 때문에 응용에 있어서 많은 제한을 받고 있다. 용매에 녹이기 위해서는 그래핀을 산화시켜 가용성의 그래핀옥사이드를 제조하지만, 그래핀옥사이드는 그래핀의 고유 특성인 전도성을 잃게 된다.

[0004] 따라서 전도성을 되찾기 위하여 환원과정을 거치게 되는데, 이 과정에서 응집 현상이 발생하기 때문에 해당 그래핀을 사용할 수 없다는 문제가 있다. 따라서 그래핀의 다양한 응용을 위하여 용액 상에서 그래핀이 안정하게 분산된 가용성 그래핀 용액을 제조할 필요가 있었다.

[0005] 한편, 그래핀 제조 시 일반적으로 사용되는 CVD 증착법 등을 바탕으로 하는 bottom-up 방법을 사용하면 결점이 매우 적고 전기적 특성이 우수한 투명전극용 그래핀 필름을 제조할 수 있으나 금속 촉매 층이 필요하고 고온의 열처리 공정이 필요하여 대량 생산이 불가능하다는 단점에 있다.

- [0006] 이와 달리, top-down 방법 중 흑연에서 바로 단일 원자 두께의 그래핀을 떼어내는 것을 특징으로 하는 영국 맨체스터 교수진에 의해 최초 보고된 물리적 박리법 역시 가장 결함이 적은 이상적인 단일 그래핀 소자를 제조할 수 있으나 양산성이 극히 제한적이어서 대량의 그래핀 소재가 필요한 그래핀/전도성 고분자 나노복합체용 나노필러 재료로서는 널리 활용되지 못하고 있다.
- [0007] 이외에도 유기 용매(Nature Nanotechnology 2008, 3, 563-568p) 혹은 계면활성제(ACS Nano 2010, 4, 7515-7523)를 사용하여 흑연으로부터 직접 그래핀을 기계적 박리하여 그래핀 분산 유기용액 혹은 수용액을 제작하는 보고 또한 있으나 그 수율이 매우 낮고 독성이 심한 유기 용제 혹은 계면 활성제의 사용량이 매우 많아서 양산에서 문제점이 있을 수 있고 또한 경우에 따라 이렇게 제작된 그래핀에 매우 많은 양의 결점이 존재 가능하다.
- [0008] 화학적 박리법에 의한 top-down 그래핀 제조 공정으로는, 흑연을 강산과 강산화제 조건에서 산화시켜서 그래파이트 옥사이드를 만들고 이에 초음파 등을 가해서 그래핀 옥사이드(GO)를 만드는 방법이 널리 알려져 있다 (Nature 2006, 442, 282-286).
- [0009] 한편, Ruoff 연구진은 동 논문에서 이와 같이 제작된 GO의 작용기를 관능화하여 페닐 그룹을 공유결합으로 붙이고 이를 이용하여 그래핀/폴리스티렌 나노복합체를 제조하고 매우 적은 양의 그래핀(0.1 부피%)로도 폴리스티렌 나노복합체가 부도체에서 전도체로 전이된다는 사실을 밝혀서 현재까지도 그래핀/전도성 고분자 나노복합체에서 가장 낮은 퍼컬레이션 한계점(percolation threshold)로 평가받고 있다.
- [0010] 그러나 기본적으로 상기와 같은 방법으로 제조된 그래핀의 경우 분산성이 좋지 않아 그 응용에 한계를 가지고 있다. 또한 용해성을 향상시키기 위해 공유결합으로 도입한 그룹들의 존재로 인해 전기적, 열적 물성 등이 저하되는 단점을 극복하기가 어렵다.
- [0011] 따라서 용해성을 향상시키기 위해 적절한 기능기를 도입하되 이 기능기를 후공정에서 용이하게 제거할 수 있는 기술의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

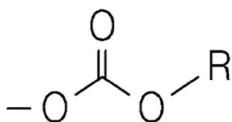
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 그래핀옥사이드의 히드록시기를 제거가 용이한 작용기로 치환시킨 후, 이를 환원시킴으로써, 화학적으로 안정하고, 보관이 용이하여, 다분야에 응용 가능한 가용성 그래핀 용액을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀옥사이드는 히드록시기가 하기의 [화학식 1]의 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 것을 특징으로 한다.

- [0014] [화학식 1]

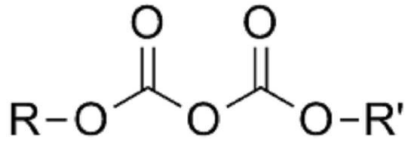


- [0015]
- [0016] (상기 화학식 1에서, R은 탄소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

- [0017] 한편, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 일실시예에 따른 가용성 그래핀 용액의 제조방법은 그래파이트를 산 용액으로 처리하여 그래핀옥사이드를 형성하는 단계; 상기 그래핀옥사이드를 하기 [화학식 2]의 화합

물과 반응시켜 그라핀옥사이드의 히드록시기를 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환시키는 단계; 상기 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그라핀옥사이드를 극성 용매에 용해시켜 그라핀옥사이드 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 혼합용액에 환원제를 투입하여 그라핀옥사이드를 그라핀으로 환원시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] (상기 화학식 2에서, R,R'은 탄소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의해 제조된 가용성 그라핀 용액은 환원과정에서 침전이 발생하지 않는바, 화학적으로 안정하고, 보관이 용이하여, 다분야에 응용 가능하다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 비교예 1의 그라핀 옥사이드(GO) 및 실시예 1의 t-부틸옥시카르보닐이 치환된 그라파이트(t-Boc GO)의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 것이다.

도 2는 비교예 1의 TGA 데이터이다.

도 3은 실시예 1의 TGA 데이터이다.

도 4는 (a) 비교예 1의 그라핀 옥사이드(GO) 및 (b) 실시예 1의 t-부틸옥시카르보닐이 치환된 그라파이트(t-Boc GO)의 일반 용매에서의 용해도를 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.

[0024] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이어서, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

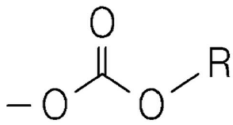
[0025] 이하에서는 본 발명에 따른 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그라핀옥사이드 및 이를 이용한 가용성 그라핀 용액의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그라핀옥사이드.

[0027] 본 발명은 히드록시기가 하기의 [화학식 1]의 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그라핀옥사이드를 제공한다.

[0028]

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] (상기 화학식 1에서, R은 탄소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

[0032] 상기 화학식 1에서 좀 더 바람직하게는, R은 탄소수 4~12의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

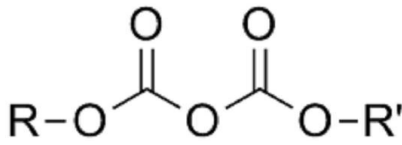
[0033]

[0034] 상기의 히드록시기가 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드는 응집 현상에 의한 침전이 잘 생기지 않기 때문에, 가용성 그래핀 용액의 제조에 용이하다.

[0035] 상기의 히드록시기가 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드는 그래핀옥사이드를 하기 [화학식 2]의 화합물을 염기조건에서 반응시켜 제조한다.

[0036]

[0037] [화학식 2]



[0038]

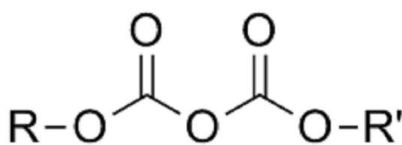
[0039] (상기 화학식 2에서, R,R'은 탄소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

[0040] 본 발명의 히드록시기가 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드의 제조방법에 대해서는 하기의 가용성 그래핀 용액의 제조방법에서 더욱 상세히 설명하기로 한다.

[0041] **가용성 그래핀 용액의 제조방법**

[0042] 본 발명의 일실시예에 따른 가용성 그래핀 용액의 제조방법은 그래파이트를 산 용액으로 처리하여 그래핀옥사이드를 형성하는 단계; 상기 그래핀옥사이드를 하기 [화학식 2]의 화합물과 반응시켜 그래핀옥사이드의 히드록시기를 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환시키는 단계; 상기 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드를 극성 용매에 용해시켜 그래핀옥사이드 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액에 환원제를 투입하여 그래핀옥사이드를 그래핀으로 환원시키거나, 상기 혼합 용액을 이용해 원하는 특정 기질 위에 박막을 형성시킨 뒤 열이나 광으로 치환기를 제거하고 연이어 그래핀으로 환원시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0043] [화학식 2]



[0044]

[0045] (상기 화학식 2에서, R,R'은 탄소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

[0046] 먼저, 그래파이트를 산 용액으로 처리하여 그래핀옥사이드를 형성한다.

[0047] 그래파이트는 탄소로만 이루어진 물질로서 용액상에서 분산이 거의 불가능하기 때문에, 그래파이트를 산 용액으로 처리하여 그 표면에 히드록시기 또는 에폭시기를 붙여줌으로써 그래핀옥사이드를 형성한다. 그래핀옥사이드는 표면이 히드록시기, 카르복실기 또는 에폭시기로 기능화되었으므로 친수성을 띄게 된다.

[0048] 본 단계에서 사용되는 그래핀옥사이드 형성을 위해 그래파이트를 산화시키는 방법은 본 기술 분야에 공지된 모든 기술을 적용할 수 있으며, 특정한 방법에 한정되지 않는다.

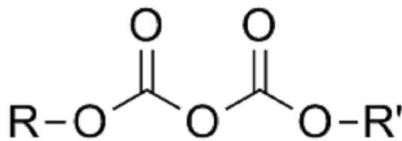
[0049] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 그래파이트를 산 용액으로 처리하여 그래핀옥사이드를 제조할 수 있다. 상기 산 용액은 산화 산 용액을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 황산, 과망간산칼륨, 염산 및 질산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 단독 또는 함께 사용될 수 있으며, 예를 들어 황산과 과망간산칼륨을 함께 사용하면 매우 우수한 산화력을 얻을 수 있게 된다.

[0050] 이러한 그래파이트를 산 용액으로 처리하는 과정의 일 실시예에 따르면, 직접 합성한 그래파이트 또는 시판하는 그래파이트를 박리하기 위한 NaNO_3 와 함께 혼합하여 냉각시킨 다음 교반하면서 황산을 첨가하고, 이후 과망간산칼륨, 황산 수용액을 차례로 첨가한다.

[0051] 이후, 과망간산칼륨을 분해하기 위해 과산화수소 수용액을 일정량 첨가하여 혼합물을 제조한다. 제조한 혼합물을 침전시키고, 증류수 교환을 통해 pH를 중성으로 조절한 후 건조하여 그래핀옥사이드 분말을 얻을 수 있다.

[0052] 다음으로, 상기 그래핀옥사이드를 하기 [화학식 2]의 화합물과 염기조건 하에서 반응시켜 그래핀옥사이드의 히드록시기가 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드를 제조한다.

[0053] [화학식 2]



[0054]

[0055] (상기 화학식 2에서, R,R'은 소수 1~30의 선형 알킬, 가지형 알킬, 고리형 알킬, 방향족, 헤테로 방향족 중에서 선택되는 1종 이상이다.)

[0056] 상기 화학식 2에서 R,R'은 탄소수는 4~12인 것이 더욱 바람직하다. 탄소수가 상기 범위 미만인 경우에는 용해성 향상에 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 제거가 어려워지거나 특히 박막 내에 잔류할 수 있는 문제가 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에서, 그래핀옥사이드는 t-부틸옥시카르보닐이 치환된 형태일 수 있다. t-부틸옥시카르보닐이 치환된 그래핀옥사이드는 그래핀옥사이드와 달리 DMF, DMSO와 같은 유기 극성용매에 대한 용해도가 그래핀옥사이드보다 우수하기 때문에, 유리나 ITO 등과 같은 기질에 쉽게 박막을 형성시킬 수 있다.

[0058] 다음으로, 상기 알킬옥시카르보닐 작용기로 치환된 그래핀옥사이드를 극성 용매에 용해시켜 그래핀옥사이드 혼합용액을 제조한다. 극성용매에는 특별히 제한이 없다.

[0059] 마지막으로, 상기 혼합 용액에 환원제를 투입하여 그래핀옥사이드를 그래핀으로 환원시키거나, 혼합 용액을 이

용해 원하는 특정 기질 위에 박막을 형성시킨 뒤 열이나 광으로 치환기를 제거하고 연이어 그래핀으로 환원시킨다.

[0060] 이 과정에서 본 발명의 알킬옥시카르보닐 작용기가 치환된 그래핀옥사이드는 응집 현상에 의한 침전이 잘 생기지 않는다.

[0061] 여기에서, 상기 환원제는 히드라진, 염화티오닐 및 나트륨붕소수소화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0062] 본 단계의 환원 반응의 조건은 환원제의 종류에 따라 통상의 기술자가 적절하게 선택할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 히드라진을 사용하는 환원 반응의 경우, 약 80~100℃에서 24~36시간 동안 교반시킴으로써 실시할 수 있다.

[0063]

[0064] 이와 같은 과정에 의하여 가용성 그래핀 용액을 제조할 수 있으며, 이러한 그래핀 용액에 코팅, 건조, 열처리 등의 공정을 가하여 박막을 형성함으로써, 그래핀을 다양한 분야에 활용될 수 있게 된다.

[0065] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명의 가용성 그래핀 용액의 제조방법을 설명하기로 한다.

[0066] **실시예 및 비교예**

[0067]

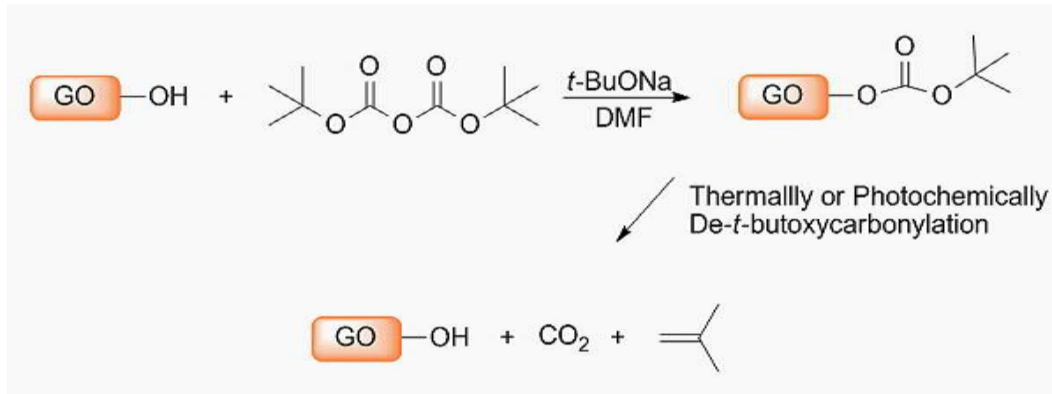
[0068] **비교예 1 - 그래핀옥사이드의 제조**

[0069] 그래파이트 5 g과 NaNO₃ 3.8 g을 10L 비커에 넣은 후 비커를 아이스배쓰에 넣어준 다음 H₂SO₄ 169 ml를 교반과 함께 첨가하였다. KMnO₄ 22.5 g을 첨가한 후 1시간 동안 교반하고, 2시간 후에 아이스배쓰를 제거하였다. 그리고 5일 동안 교반을 계속 하여준다. 5일 후에 5 wt% H₂SO₄ 500 ml(H₂O 475 ml + H₂SO₄ 25 ml)를 넣어준다. 2시간 교반을 더 시켜준 후 H₂O₂ 용액 50 ml(H₂O₂ 15 ml + H₂O 35 ml: 30 wt% 수용액)를 교반하면서 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 3 wt% H₂SO₄와 0.5 wt% H₂O₂ 용액 500 ml(H₂SO₄ 15 ml + H₂O₂ 2.5 ml + H₂O 482.5 ml)에 혼합물을 첨가한 후에 이를 정도 침전시키고 나서 계속 증류수를 교환해 주면서 pH를 중성으로 조절하였다. 8000 rpm 30 분 동안 건조시켜 그래핀 옥사이드 분말 4.8 g을 얻었다.

[0070] **실시예 1 - 가용성 t-부틸옥시카르보닐기로 치환된 그래핀옥사이드(t-Boc GO)의 제조**

[0071] 상기 비교예 1에서 제조된 그래핀옥사이드(10 mg)를 무수 DMF(40 mL)에 첨가한 후 1 시간 동안 초음파분해처리(Sonication)하였다. 그 후 소듐-tert-부톡사이드(44 mg, 0.46 mmol)와 디-tert-부틸디카보네이트(0.11 mL, 0.46 mmol)를 첨가하고, 100℃ 에서 70 시간 동안 교반하였다. 그 후 PTFE 0.2 μm 멤브레인필터를 이용하여 t-Boc 그래핀옥사이드를 필터링하고, 증류수 300mL 와 THF 300mL 로 세척한 후 상온 건조 하여 9 mg의 t-Boc 그래핀옥사이드를 얻었다. 이 때의 반응식은 다음과 같다.

[0072] [반응식 1]



[0073]

[0074] **시험예 1: 그래핀의 구조 확인**

[0075] 실시예 1 및 비교예 1의 분자구조에 대한 분석을 XRD, UV-Vis, FT-IR, NMR 등으로 비교확인하였다.

[0076] 구체적으로, 도 1은 그래핀옥사이드(비교예 1)와 그래핀이트와 t-부틸옥시카르보닐이 치환된 그래핀옥사이드(실시예 1)의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 것이다.

[0077] 도 2로부터, 그래핀옥사이드(비교예 1)의 FT-IR에서 3400 cm⁻¹에서의 -OH 피크가 거의 사라지고 1729 cm⁻¹ (C=O)와 1621 cm⁻¹ (C=C)의 위치가 t-부틸옥시카르보닐이 치환된 그래핀옥사이드의 스펙트럼에서 각각 1708 cm⁻¹와 1579 cm⁻¹의 낮은 주파수 영역으로 이동하고 역시 상대적인 세기도 변함을 알 수 있다. 또한 1060 cm⁻¹에서 나타나는 C-O (alkoxy) 흡수피크가 사라지고 1160 cm⁻¹에서 t-부틸의 C-H (bending)이 새롭게 나타나는 것으로 보아 GO에 존재하는 대부분의 -OH가 사라지고 GO가 t-부틸옥시카르보닐화 되었음을 알 수 있었다.

[0078] 도 2는 그래핀옥사이드(비교예 1)의 TGA (열중량분석) 데이터이다. 일반적으로 잘 알려져 있는 다단계분해 (Multi-step decomposition)를 보여주고 있다. 100도 근처에서의 수분이 날라가고 200도 근처에서의 탈카르복실화가 일어남을 알 수 있었다

[0079] 하지만 도 3의 t-부틸옥시카르보닐이 치환된 그래핀옥사이드(실시예 1)의 TGA 데이터에서는 작용기로 기능화된 그래핀옥사이드(functionalized GO)에서 보이는 전형적인 단단계 분해(one-step decomposition)과정을 잘 보여주고 있음을 알 수 있었다.

[0080] 도 4는 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 화합물들의 다양한 용매에서의 용해도를 비교 실험한 것을 보여주고 있다. 도 4(a)는 비교예 1의 그래핀옥사이드의 경우 실험에 사용된 용매들 (H₂O, MeOH, DMSO)에 어느 정도 분산이 되는 것을 볼 수 있으나 투명하게 보이지는 않았다. 그러나 도 4(b)에서 확인할 수 있듯, t-부틸옥시카르보닐이 치환된 그래핀옥사이드(실시예 1)의 경우 극성유기용매인 DMSO에는 용해도가 크게 증가함을 알 수 있었다. 그 이유는 그래핀옥사이드에 있었던 히드록시기가 t-부틸옥시카르보닐이기와 반응하여 생성된 카보네이트 결합으로 인해 친수성이 어느 정도 떨어짐에 기인된 것으로 설명될 수 있다.

[0081] **시험예 2: 가용성 및 장기 안정성 측정**

[0082] 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 가용성 그래핀 용액에 대하여 가용성 실험을 하였다. 그 결과 용매인 물에 대하여 용해도가 뛰어났으며 1개월간 응집현상이 일어나지 않았다. 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	GO 또는 t-Boc GO	장기안정성
실시예 1	안정된 가용성	1 개월
비교예 1	불안정한 가용성	침전유지 불안정

[0083]

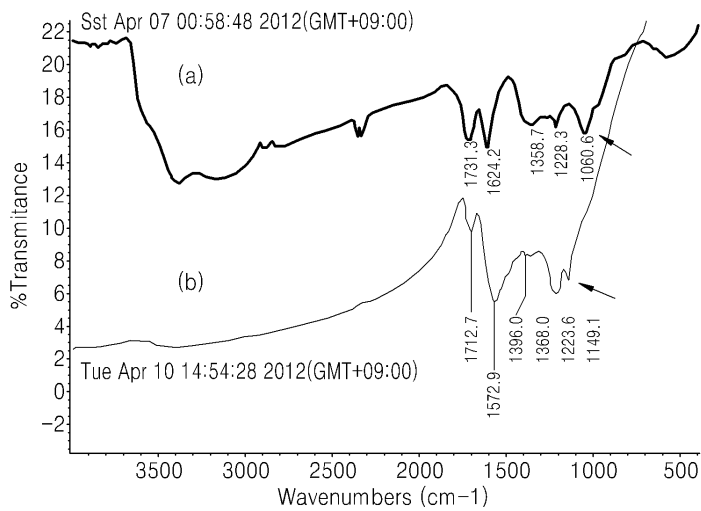
[0084] 수용액 상태의 비교예 1의 그라핀옥사이드의 용해도 테스트 결과, 용매인 물에 대하여 그라핀옥사이드는 뛰어난 용해성을 보였으나, 8일 이상이 지나자 침전현상이 발생하여 장기 안정성이 취약하였으며, 그라핀옥사이드를 환원시키는 경우에는 바로 침전현상을 나타내었다.

[0085] 지금까지 본 발명에 따른 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안되며, 후술하는 특허청구의 범위뿐만 아니라, 이 특허청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

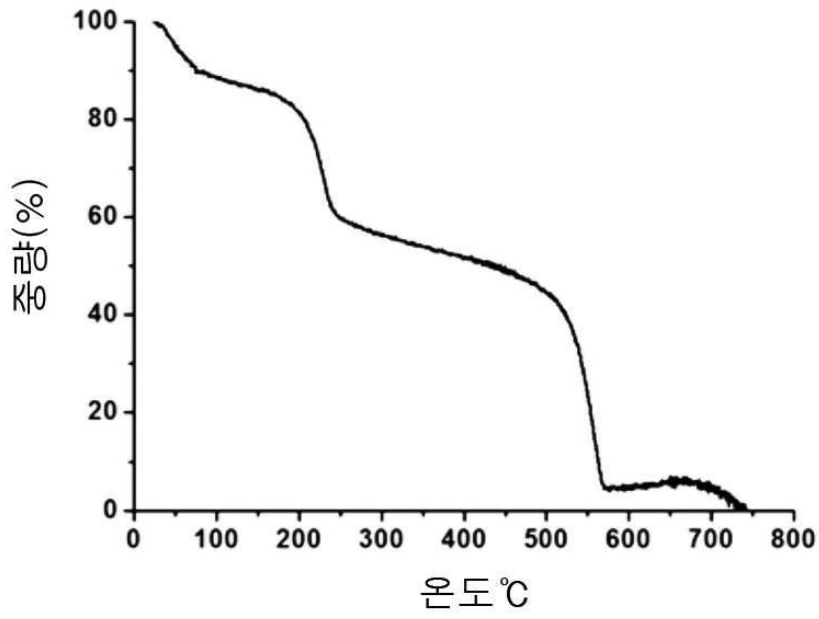
[0086] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고, 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

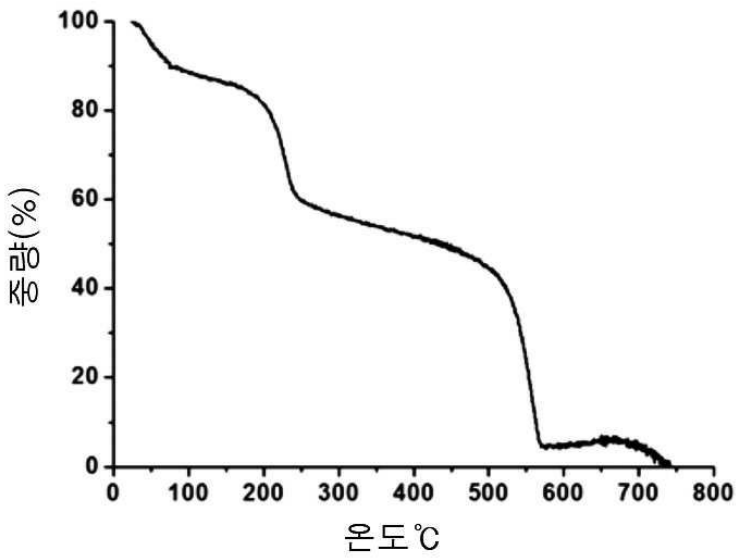
도면1



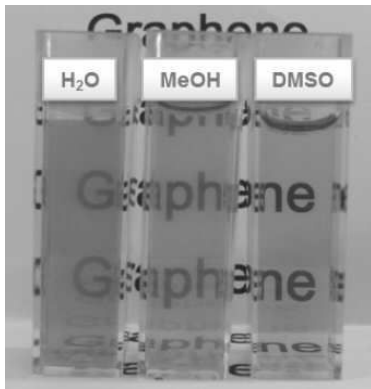
도면2



도면3



도면4a



도면4b

