



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월10일

(11) 등록번호 10-2338321

(24) 등록일자 2021년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/184 (2017.01) C01B 32/198 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/184 (2017.08)

C01B 32/198 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0085127

(22) 출원일자 2020년07월10일

심사청구일자 2020년07월10일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Membrane Science. 2020, Vol. 612, Article No. 118454 (2020.06.30.)*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김대우

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스관 301호

김지훈

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS칼텍스관 308호

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 5 항

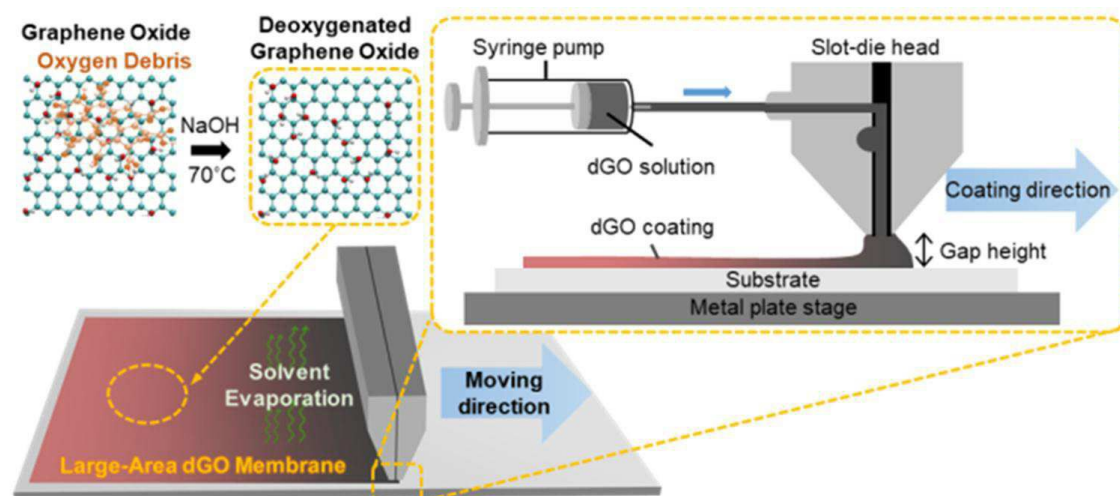
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 그래핀 박막의 연속 제조방법

(57) 요약

본 발명은 슬롯-다이 코터를 이용한 그래핀 박막의 연속 제조방법에 관한 것으로, 본 발명은 수중 및 고압에서 구조적 안정성이 뛰어나고 여과 특성이 우수한 고품질의 그래핀 박막을 슬롯-다이 코터를 이용하여 손쉬운 방식을 통해 대면적으로 연속해서 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

KR1020180111773 A

JP5727604 B2

KR1020100114827 A

US20140111784 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345319725

과제번호 2015R1A6A3A04057367

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 (통합Ezbaro)원자수준에서 기공이 제어된 다목적성 나노 초박막 소재를 이용한 이상적인 분리막 개발(3/3,2단계)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.05.01 ~ 2020.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711107411

과제번호 2020R1C1C1003289

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원사업

연구과제명 [통합이지바로]이차원 다공성 결정 소재 기반 고성능 가스 분리막 개발(1/4)

기 여 율 1/2

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

탈산소화된 그래핀 옥사이드(deoxygenated Graphene Oxide; dGO)를 물 및 극성 휘발성 용매의 혼합용매에 분산시켜 그래핀 용액을 제조하는 단계; 및

슬롯-다이 코터(slot-die coater)에 상기 그래핀 용액을 주입하여 기판 상에 코팅하는 단계;를 포함하는, 그래핀 박막의 연속 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탈산소화된 그래핀 옥사이드는,

그래핀 옥사이드 및 수산화 이온(OH^-)을 포함하는 화합물의 분말을 탈이온수에서 교반하는 단계;

수산화 이온(OH^-)을 제거하고 원심분리기를 사용하여 원심 분리하여 상청액을 제거하고 침전물을 탈이온수에 분산시키는 단계; 및

세척 후, 침전물을 탈이온수 및 극성 휘발성 용매의 혼합용매로 초음파 처리하는 단계;를 포함하고,

상기 수산화 이온(OH^-)을 포함하는 화합물은, NaOH, KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 그래핀 박막의 연속 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 혼합용매는 극성 휘발성 용매를 1 내지 20 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는, 그래핀 박막의 연속 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 극성 휘발성 용매는 메탄올, 에탄올, 아이소프로필 알콜, 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 그래핀 박막의 연속 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 기판의 이동 속도는 1 내지 100 mm/sec인 것을 특징으로 하는, 그래핀 박막의 연속 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슬롯-다이 코터를 이용한 그래핀 박막의 연속 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀은 탄소 원자의 2차원 육각형 sp^2 결합체로서, 물리적 강도가 강철의 200배 이상이다. 구리나 알루미늄과 같은 금속보다 10배 정도의 열전도성을 가지며, 전자의 이동도가 매우 빨라 상온에서 구리에 비해 35% 이상 저항이 낮고, 상온 이상 홀효과(anomalous hall effect)를 나타내는 등 흥미로운 물리적, 전기적 특성이 보고되고

있다. 이러한 특성으로 인하여 최근 고품질 그래핀 제조 및 소자응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그래핀은 크게 기계적 박리법, 환원제를 이용한 화학적 제조법, 실리콘 카바이드 절연체를 이용한 에피택셀(Epitaxial)법 및 화학기상증착법(CVD)의 4가지 방법으로 제조될 수 있다. 최근에는 메탄가스를 이용한 화학기상증착법을 사용하여 μm 수준의 두께로 형성된 니켈이나 구리, Ga 또는 Ge과 같은 촉매금속 상에서 그래핀 박막을 제조하는 기술이 개발되고 있다. 화학기상증착법에 의하면 촉매의 종류와 두께, 반응시간, 반응가스의 농도 등을 조절함으로써 그래핀의 층수를 조절하는 것이 가능하다. 또한 제작된 그래핀의 특성이 가장 우수하고 대량생산이 가능하다.

[0003] 그러나 화학기상증착법에 의한 그래핀 박막의 형성은 전사과정을 반드시 필요로 하고, 고온에서 증착이 이루어져야 한다는 점에서 적용에 제한이 있다. 즉, 화학기상증착법에 의해 그래핀 박막을 증착하기 위해서는 μm 수준의 두께로 형성된 금속 촉매층을 필요로 하지만, 촉매층은 그래핀 박막이 형성되는 베이스 기판의 전기적·광학적 특성을 변화시키기 때문에 투명전극이나 반도체 소자의 특성에도 영향을 미치게 된다. 또한 그래핀의 결정화를 위해서 화학기상증착법에 의한 그래핀 박막의 증착은 일반적으로 약 1000°C 정도의 고온에서 이루어지므로 베이스 기판이 열에 약한 경우에는 증착과정에서 베이스 기판의 변형이 일어날 수 있다. 따라서 화학기상증착법에 의해 형성된 그래핀층을 실제의 전극이나 소자에 이용하기 위해서는 촉매 금속 위에서 성장한 그래핀층을 박리하여 원하는 베이스 기판 상으로 옮기는 전사(transferring) 과정이 필수적이다.

[0004] 일반적으로 사용되는 그래핀의 전사방법은 촉매금속 상에 그래핀층을 형성한 다음 PDMS(polydimethylsiloxane)나 PMMA(polymethylmethacrylate)를 지지층으로 활용하여 촉매금속을 식각하여 제거하고, 그래핀층을 베이스 기판으로 전사한 후 지지층을 제거하는 것이다. 그러나 전사과정에서 그래핀의 기계적인 변형(wrinkle, ripple 등)과 잔류하는 촉매금속의 식각제 등으로 인하여 전사된 그래핀층과 베이스 기판의 계면에 많은 결함준위가 형성되고 이로 인해 그래핀/베이스 기판의 이종접합을 이용한 소자의 거동특성이 열악하게 된다는 문제가 있다. 전사를 위해 형성한 지지층의 잔류물질 역시 그래핀의 전도도와 투명도를 감소시키고, 표면 거칠기를 증가시키는 요인이 된다.

[0005] 또한 전사과정은 필연적으로 비용이 많이 들고, 폐수로 인한 환경문제를 야기하며, 대량생산에 적용이 어렵기 때문에 보다 근본적인 문제 해결 방법은 전사과정을 거치지 않고 박막 위에 바로 그래핀 박막을 형성하는 방법의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-1428926호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 하나의 목적은, 슬롯-다이 코터(slot-die coater)를 이용하여 고품질의 그래핀 박막을 대면적으로 연속해서 제조할 수 있는, 그래핀 박막의 연속 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0009] 본 발명은 탈산소화된 그래핀 옥사이드(deoxygenated Graphene Oxide; dGO)를 물 및 극성 휘발성 용매의 혼합용매에 분산시켜 그래핀 용액을 제조하는 단계; 및 슬롯-다이 코터(slot-die coater)에 상기 그래핀 용액을 주입하여 기판 상에 코팅하는 단계;를 포함하는, 그래핀 박막의 연속 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 수증 및 고압에서 구조적 안정성이 뛰어나고 여과 특성이 우수한 고품질의 그래핀 박막을 슬롯-다이 코터를 이용하여 손쉬운 방식을 통해 대면적으로 연속해서 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명에 따른 슬롯-다이 코터를 이용한 그래핀 박막의 연속 제조방법의 개략도를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 슬롯-다이 코터를 이용한 탈산소화된 그래핀(dGO) 박막의 연속 제조방법의 사진 이미지이다.
- 도 3은 슬롯-다이 코터를 이용하여 연속적으로 10 mg/mL dGO 용액으로 코팅된 PES 기판(0.2 μ m)의 사진 이미지이다.
- 도 4는 에탄올의 중량%를 달리하여 제조된 dGO 박막의 사진 이미지(도 5 A) 및 이에 상응하는 주사 전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지(도 5 B)를 나타낸 것이다.
- 도 5는 그래핀 박막(GO) 및 탈산소화된 그래핀(dGO) 박막의 물 접촉각을 촬영한 이미지이다.
- 도 6은 GO 및 dGO 박막의 FT-IR 스펙트럼 측정 결과를 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 7은 GO 및 dGO 박막의 GO 및 dGO의 XPS C1s 스펙트럼의 측정 결과를 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 8은 GO 용액 및 dGO 용액의 제타 전위 값을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는 GO 및 dGO 박막의 라만 스펙트럼 측정 결과를 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 10은 제조 방법에 따른 그래핀 박막의 XRD 패턴의 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 11은 제조 방법을 달리하는 경우 제조된 그래핀 박막의 수성 용매에서의 안정성을 평가한 결과이다.
- 도 12는 에탄올의 중량%를 달리하여 슬롯-다이 코팅 방식으로 제조된 dGO 박막의 XRD 패턴 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 13은 슬롯-다이 코터를 이용하여 10 mg/mL 농도의 dGO 용액으로 코팅된 PES 기판(0.2 μ m)의 사진 이미지이다.
- 도 14는 dGO 박막의 여과 메커니즘의 개략도이다.
- 도 15는 염료 분자에 대한 dGO 박막의 나노 여과 성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 16은 유압의 변화에 따른 dGO 박막의 여과 성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 공급 용액은 10 mg/L 농도의 BBG 용액이다.
- 도 17은 염료 용액에 따른 dGO 박막의 여과 전후의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 18은 공급 압력의 변화에 따른 dGO 박막의 여과 전후의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 19는 교차-흐름 여과 하에서 5 bar의 공급 압력으로 브릴리언트 블루 G(BBG : 10 mg/L)의 여과 성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 20은 교차-흐름 여과 하에서 브릴리언트 블루 G(BBG : 10 mg/L)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하 설명하는 기술은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0014] 본 발명은 하나의 양태로, 탈산소화된 그래핀 옥사이드(deoxygenated Graphene Oxide; dGO)를 물 및 극성 휘발성 용매의 혼합용매에 분산시켜 그래핀 용액을 제조하는 단계; 및 슬롯-다이 코터(slot-die coater)에 상기 그래핀 용액을 주입하여 기판 상에 코팅하는 단계;를 포함하는, 그래핀 박막의 연속 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 탈산소화된 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드 및 수산화 이온(OH⁻)을 포함하는 화합물의 분말을 탈이온수에서 교반하는 단계; 수산화 이온(OH⁻)을 제거하고 원심분리기를 사용하여 원심 분리하여 상청액을 제거하고 침

전물을 탈이온수에 분산시키는 단계; 및 세척 후, 침전물을 탈이온수 및 극성 휘발성 용매의 혼합용매로 초음파 처리하는 단계;를 포함하는 제조방법에 따라 제조되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 수산화 이온(OH^-)을 포함하는 화합물은 물에 용해시 수산화 이온(OH^-)을 형성하는 화합물 또는 염으로, 이에 제한되는 것은 아니나, NaOH , KOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0017] 상기 상기 혼합용매는 극성 휘발성 용매를 1 내지 20 중량%로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 8 내지 12 중량%, 가장 바람직하게는 8 중량%로 포함할 수 있다. 극성 휘발성 용매의 포함량이 상기 범위를 벗어나는 경우 슬롯-다이 코터로 그래핀 박막을 제조시 기관 상에 그래핀 박막이 균일하게 코팅되지 않을 수 있고, 결함이 발생할 수 있다.

[0018] 상기 극성 휘발성 용매는, 이에 제한되는 것은 아니나, 메탄올, 에탄올, 아이소프로필 알콜, 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0019] 상기 기관의 이동 속도는 1 내지 100 mm/sec일 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 90 mm/sec, 보다 바람직하게는 4 내지 80 mm/sec일 수 있다. 기관의 이동 속도가 1 mm/sec 미만인 경우, 그래핀 박막의 생산 공정 효율이 낮아지며, 100 mm/sec를 초과하는 경우 기관 상에 그래핀 박막이 균일하게 코팅되지 않을 수 있고, 결함이 발생할 수 있다.

[0021] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0023] 실시예 1: 그래핀 박막의 연속 제조

[0024] 1-1. 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; GO) 분말 제조

[0025] 흑연(Graphite) 3g을 준비하여 자기 교반 막대가 있는 플라스크에 넣었다. 황산(70ml)을 얼음 조(ice bath)에서 플라스크에 천천히 첨가하였다. 이어서, 6g의 KMnO_4 를 천천히 혼합하였다. 용액을 5 시간 동안 교반한 후, 200mL의 탈 이온수 및 100mL의 H_2O_2 를 천천히 순차적으로 첨가하였다. 용액을 여과지로 진공 여과하여 산성 용액을 제거하였다. 탈 이온수 200mL를 5-6회 첨가하여 합성된 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide; GO)를 세척하였다. 초음파 처리로 100mL 탈 이온수에 GO를 분산시킨 후, 2일 동안 동결 건조하여 GO 분말을 수득하였다.

[0027] 1-2. 탈산소화된 그래핀 옥사이드(deoxygenated Graphene Oxide; dGO) 용액 제조

[0028] 상기 실시예 1-2.를 따라 제조된 2g의 GO 분말 및 2g의 NaOH 분말을 300mL 탈이온수에서 자기 교반 막대로 혼합하였다. GO 및 NaOH 를 균질하게 분산한 후, 혼합 용액을 70℃ 및 260rpm에서 2 시간 동안 교반하였다. 교반 공정 후, 용액을 실온으로 냉각시킨 다음 20분 동안 초음파 처리하였다.

[0029] NaOH 를 제거하고 용액으로부터 잔류 산소를 제거하기 위해 원심분리기를 사용하여 5500rpm으로 30분 동안 원심분리를 수행하였다. 튜브 상의 상청액을 제거하고 침전된 dGO를 탈이온수에 분산시켰다. 세척 공정은 6-7회 수행되었다. 세척 공정 후, dGO 침전물을 탈이온수 및 에탄올로 초음파 처리한 후, 건조 하지 않고 탈이온수 및 에탄올의 양을 목표 농도에 따라 조정하였다.

[0030] NaOH 를 처리하는 동안, GO의 잔류 산소 및 산소 작용기가 환원되어, 에폭시 (C-O-C), 카르복실 레이트 (C-O-O), 케톤 (C=O) 및 하이드록실(C-OH)의 산소 함유 그룹이 결합된 매끄러운 그래핀 표면을 갖는 탈산소화된 그래핀 옥사이드(dGO)를 형성한다. NaOH 처리 후에도 GO의 나노 채널이 보존되고, 부분 환원으로 인해 dGO 층의 안정성이 향상될 수 있다. 또한, NaOH 처리는 GO의 기저면에서 나노 다공성 결함을 생성할 수 있으며, 이는 추가적인 채널 입구를 제공함으로써 투수성을 향상시키는데 유리하게 작용한다. 더욱이, dGO가 저장되는 동안 안정적으로 유지되도록 하며, 슬롯-다이 코터를 통해 연속적으로 코팅되는 동안 지지체 상에 얇고 균일한 dGO 층이 안정적으로 증착되도록 한다.

[0032] 1-3. 슬롯-다이 코터(slot-die coater)를 이용한 탈산소화된 그래핀 박막의 연속 제조

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 슬롯-다이 코터를 이용한 그래핀 박막의 연속 제조방법의 개략도를 도시한 것이다. 도 2는 본 발명에 따른 슬롯-다이 코터를 이용한 탈산소화된 그래핀(dGO) 박막의 연속 제조방법의 사진 이미지이다.

- [0034] 먼저, 상기 실시예 1-2.에 따라 제조된 dGO 용액을 에탄올과 혼합하여 코팅 공정 동안 용매 건조 속도를 제어하였다. 에탄올을 8 중량% 농도가 되도록 탈이온수와 혼합하였다. dGO의 총 농도는 10mg/mL였다. 제조된 dGO 용액을 슬롯-다이 코터에 주입하고, PES 4.8-15 cm 직경, 0.03-0.2 μm 기공 크기를 갖는 폴리에테르술폰(polyethersulfone; PES) 기판(표적 기판)을 슬롯-다이 코터의 스테이지 상에 놓았다. 코팅 공정은 6 mm/sec의 기판 이동 속도 및 1.2 mL/분의 용액 주입 속도로 수행되었다. 슬롯-다이 코터를 사용하여 표적 기판 상에 dGO 용액을 코팅한 후 용매가 자발적으로 건조되어 균일한 dGO 코팅 층을 형성하도록 하였다. 제조된 그래핀 박막을 50℃의 오븐에서 10시간 동안 추가적으로 건조하였다.
- [0035] 도 3은 슬롯-다이 코터를 이용하여 연속적으로 10 mg/mL dGO 용액으로 코팅된 PES 기판(0.2 μm)의 사진 이미지이다. 왼쪽 이미지는 0.22 μm 기공 크기의 PES 기판에서 제조된 dGO 박막이고, 오른쪽 이미지는 0.03 μm 기공 크기의 PES 기판에서 제조된 dGO 박막이다. 이를 통해, 슬롯-다이 코터로 탈산소화된 그래핀 박막을 연속적으로 대규모 제작이 가능함을 알 수 있다.
- [0037] **실시예 2: 그래핀 박막의 특성 평가**
- [0038] 2-1. 에탄올 농도에 따른 탈산소화된 그래핀 박막의 품질 평가
- [0039] 에탄올 농도에 따른 탈산소화된 그래핀(dGO) 박막의 품질을 평가하였다. 상기 실시예 1-3.과 동일한 방식을 이용하여 dGO 박막을 제조하였다. 사용된 dGO 용액의 농도는 20 mg/mL였다. 슬롯 다이 코팅 속도는 모든 샘플에 대해 6 mm/s가 되도록 하였다. 에탄올 농도는 0 ~ 50 중량% 범위에서 조절하였다.
- [0040] 도 4는 에탄올의 중량%를 달리하여 제조된 dGO 박막의 사진 이미지(도 4 A) 및 이에 상응하는 주사 전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지(도 4 B)를 나타낸 것이다. SEM 이미지는 10kV의 전압 및 10 μA 의 전류에서 전계 방출 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM, IT-500 HR JEOL, USA)에 의해 촬영되었다.
- [0041] 도 4에 나타난 바와 같이, 순수한 물을 사용하여 dGO 용액을 제조할 때에는 균일하게 dGO 박막이 코팅되지 않았다. 한편, 8 중량% 에탄올 농도에서는 dGO 박막이 균일하게 코팅되는 것으로 나타났다. 에탄올 농도가 11 내지 50 중량%로 증가함에 따라, 코팅되지 않은 스테인 영역에서 결함 영역이 다시 나타나기 시작했다. 도 4 B에 도시된 바와 같이 코팅 품질에 대한 에탄올 농도의 효과를 명확히 하기 위해 SEM 이미지를 확인하였다. 순수한 물을 용매로 사용한 경우 응집된 dGO 층이 관찰되는 반면, 8 중량% 에탄올 용매에서는 결함 영역없이 균일한 dGO 층이 형성됨을 확인할 수 있다. 더 높은 에탄올 농도에서는 코팅된 dGO 층에서 결함이 발생하며, 코팅되지 않은 영역도 관찰되기 시작하였다.
- [0043] 2-2. 구조 분석
- [0044] 상기 실시예 1에 따라 제조된 그래핀 박막의 구조적 특성을 분석하였다. 그래핀 표면의 화학적 특성은 그래핀 막의 나노 여과 성능에 중요한 영향을 미친다. 이에, 물 접촉각 측정, FT-IR, XPS 및 라만 분광법을 사용하여 dGO 막의 화학적 특성을 조사하였다.
- [0045] 물 접촉각은 광학 인장계(optical tensiometer, DYNE TECHNOLOGY, USA)를 이용하여 측정하였다. 도 5는 그래핀 박막(GO) 및 탈산소화된 그래핀(dGO) 박막의 물 접촉각을 촬영한 이미지이다. 도 5에 도시된 바와 같이, dGO 박막의 물 접촉각은 55° 로 GO 박막의 접촉각인 40° 보다 높은 것으로 나타났으며, 이는 dGO 박막이 GO 보다 소수성이 더 크다는 것을 의미한다.
- [0046] 그래핀 옥사이드(GO) 및 그래핀(dGO) 박막의 작용기는 푸리에 변환 적외선 스펙트럼(Fourier transform infrared spectra; FT-IR, Vertex 70, Bruker ALPHA, Germany)을 이용하여 분석하였다. 도 6은 GO 및 dGO 박막의 FT-IR 스펙트럼 측정 결과를 그래프로 나타낸 것이다. GO 및 dGO 박막의 FT-IR 스펙트럼은 각각 1724, 1616, 1035 및 906 cm^{-1} 에서 C=O, C=C, C-O, C-O-C 결합에 상응하는 피크를 나타내었다. GO에 NaOH 처리하여 dGO 박막을 제조하는 경우 산소 함유 작용기의 피크 강도는 현저하게 감소하는 것으로 나타나, dGO 박막은 산소 함유 작용기가 부분적으로 감소되었음을 알 수 있다.
- [0047] 그래핀 옥사이드(GO) 및 그래핀(dGO) 박막의 표면 화학은 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS, K- alpha, Thermo U.K.)을 이용하여 분석하였다. 도 7은 GO 및 dGO 박막의 GO 및 dGO의 XPS C1s 스펙트럼의 측정 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 도 7에 나타난 바와 같이, NaOH 처리를 통하여 GO를 dGO로 변화시키는 동안, 48.9%에서 54.8%로 탄소 sp^2 결합이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 NaOH 처리에 의해

부분적인 환원이 유도되었음을 의미한다. 동시에, C-O 결합은 36.9%에서 33.7%로, C=O 결합은 14.2%에서 6%로 각각 감소하였음을 확인할 수 있다. 부분적인 환원을 통하여 양자화된 산소(O-protonated) 형태의 산소 그룹의 생성을 통해 에폭시 및 OH기가 COOH기로 전환이 유도되어 더 많은 COOH 그룹이 감지된다. NaOH 처리를 통해 표면에 더 많은 결합이 있는 구멍이나 균열이 발생할 수 있다. 도 8은 GO 용액 및 dGO 용액의 제타 전위 값을 측정한 결과를 나타낸 것이다. dGO 용액의 낮은 제타 전위 (-64.7mV)를 통하여 COOH 기가 존재함을 확인할 수 있다. dGO의 COOH 기는 수중에서 COO⁻의 형태로 탈양성자화된다.

[0048] 탄소 결정 구조는 532nm의 여기 파장의 라만 분광계(Raman spectrometer, LabRam Aramis, Horriba Jovin Yvon, USA)를 이용하여 분석하였다. 도 9는 GO 및 dGO 박막의 라만 스펙트럼 측정 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 화학적 환원은 조밀하고 작은 sp² 도메인을 생성하여 GO의 D/G 밴드 비를 크게 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 GO와 dGO 박막의 라만 스펙트럼의 D/G밴드 비율(D/G band ratio)은 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는, dGO의 구조는 GO가 완전히 환원된 구조라기보다는 GO에서 부분적으로 환원된 구조라는 것을 의미한다. 이를 통해, NaOH 처리 후에도 dGO 박막은 물의 빠른 확산을 허용하는 중간 채널을 형성하고, 기저 평면 상에 잘 보존된 일부 산소-함유 그룹에 의하여 수성 용매에서도 안정한 dGO 분산액을 제조할 수 있어, dGO 용액은 슬롯-다이 코터를 이용하여 dGO 박막을 대량으로 제조하는데 적합함을 알 수 있다.

[0049] dGO 박막 층간 구조는 고해상도 X-선 회절계(high-resolution X-ray diffractometer; HR-XRD, SmartLab, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 적층된 그래핀 박막을 사용하여 분자를 분리할 경우, 용매 및 소분자 침투를 허용하고 d-간격(d-spacing)보다 큰 분자를 차단함에 있어 그래핀 층의 d-간격이 중요하다. 도 10은 제조 방법에 따른 그래핀 박막의 XRD 패턴의 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 10에서 (V) 및 (S)는 각각 진공 여과 증착 방식(V) 및 슬롯-다이 코팅 방식(S)으로 제조된 것을 의미한다. 진공 여과 증착 방식(V)으로 그래핀 박막을 제조하는 경우 GO의 d-간격은 9.23 Å이지만, NaOH 처리에 의해 부분적으로 화학적 환원된 dGO의 d-간격은 7.6 Å으로 감소함을 알 수 있다. 또한, dGO를 이용한 경우 슬롯-다이 코팅 방식(S) 및 진공 여과 증착 방식(V) 모두 7.6Å 부근의 유사한 d-간격을 갖는 것으로 관찰되었다. 이를 통해 본 발명에 따른 슬롯-다이 코팅 방식 또한 종래의 진공 여과 증착 방식과 비슷한 정도로 그래핀 박막을 제조하는데 효과적임을 알 수 있다.

[0050] 또한, 물에 1 일 동안 침지한 후 박막을 분석하여 수성 조건에서의 층간 안정성을 살펴보면, dGO 박막은 침지 후에도 약 7.6Å의 d-간격을 유지하는 것으로 나타나는 반면, GO 박막은 GO 시트 사이에 물이 삽입되어 13.4Å의 d-간격 값을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 NaOH 처리 후 증가된 sp² 탄소 도메인 사이의 π-π 상호 작용에 의하여 그래핀 층간 상호 작용이 개선되었기 때문이다. 이로부터, 본 발명에 따른 dGO 박막은 수성 조건에서도 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0051] 도 11은 제조 방법을 달리하는 경우 제조된 그래핀 박막의 수성 용매에서의 안정성을 평가한 결과이다. 수성 용매에서의 GO (진공 여과, v), dGO (진공 여과, v) 및 dGO (슬롯-다이 코팅, s) 박막의 안정성을 도 11에 도시된 바와 같이 박막을 물에 침지하여 시험하였다. 5 초 동안 침지한 후 GO (진공 여과, v) 박막은 PES 기판으로부터 박리되기 시작하였고, 6 시간 동안 침지 후에는 GO 박막은 대부분 물에 분산되었다. 이를 통해 산소 함유기를 풍부한 GO 박막은 수성 용매에서 불안정함을 알 수 있다. 한편, dGO (진공 여과, v) 및 dGO (슬롯-다이 코팅, s) 박막은 물에 1 일 동안 침지한 후에도 안정한 것으로 나타났다.

[0052] 도 12는 에탄올의 중량%를 달리하여 슬롯-다이 코팅 방식으로 제조된 dGO 박막의 XRD 패턴 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 12에 나타난 바와 같이, 에탄올의 중량%가 변하더라도, dGO 막의 d-간격에는 영향이 없음을 알 수 있다. 따라서, 에탄올은 슬롯-다이 코터를 이용하여 dGO 박막을 제조하는 경우 박막의 코팅 품질에는 영향을 미치지, 제조된 그래핀 박막의 d-간격에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

[0053] 박막 및 기판의 표면 및 단면 형태는 10kV의 전압 및 10μA의 전류에서 전계 방출 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM, IT-500 HR JEOL, USA)에 의해 이미지화하였다. 도 13은 슬롯-다이 코터를 이용하여 10 mg/mL 농도의 dGO 용액으로 코팅된 PES 기판(0.2μm)의 사진 이미지이다. 도 13에 나타난 바와 같이, 상기 조건에서는 거시적 결함없이 PES 표면 상에 균일한 dGO 박막이 형성됨을 알 수 있다. dGO 박막의 두께는 약 200 nm로 측정되었다.

[0055] 2-3. 나노 여과 시험

[0056] 슬롯-다이 코팅 방식에 의해 제조된 dGO 막의 분자 분리 성능을 확인하기 위해, 상기 실시예 1에 따라 400 nm의 dGO 막을 제조하고 데드-엔드 여과 시스템(dead-end filtration system)을 이용하여 나노 여과 시험을 진행하였

다.

도 14는 dGO 박막의 여과 메커니즘의 개략도이다.

나노 여과 시험은 프로브 분자(probe molecule)로 메틸 레드(Methyl Red; MR: 전기적 중성, 분자량: 269 Da), 메틸렌 블루(Methylene Blue; MnB: 양으로 하전, 분자량 320 Da), 브릴리언트 블루 G(Brilliant Blue G: BBG: 음으로 하전, 분자량: 854 Da), 에반스 블루(Evans Blue; EB: 음으로 하전, 분자량: 960 Da), 및 로즈 벵갈(Rose Bengal; RosB: 음으로 하전, 분자량: 1010 Da)을 사용하여 진행하였다. 상기 프로브 분자를 탈이온수에 10 mg/L 농도로 혼합하여 사용하였다. 사용된 그래핀 박막의 유효 여과 면적은 4.52 cm^2 이다. 유압은 질소 가스에 의해 제어되었다. 5 bar의 유압으로 5 mL의 투과액을 사용하여 제거율(rejection rate)을 분석하였다. 투과율(J : $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, LMH/bar) 및 제거율(R , %)은 다음 하기 [식 1]에 의해 도출되었다.

[식 1]

$$J = \frac{V_p}{t \times A \times \Delta P} \quad R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f}$$

상기 [식 1]에서 V_p (L)는 투과 액의 부피이고, t (h)는 여과 시간이고, A (m^2)는 막의 유효 면적이며, ΔP 는 가해진 압력이다. C_f 및 C_p 는 각각 UV-Vis 분광법 측정에 의해 계산된 공급된 용액(C_f) 및 투과액(C_p)의 농도이다.

MR, MnB, BBG, EB 및 RosB를 포함한 여과 시험에는 10mg / L 농도의 염료 용액을 사용하였다. 고압 여과 시험에서는, 10 mg/L 브릴리언트 블루 G(Brilliant Blue G) 용액이 사용되었고 압력을 N_2 가스를 이용하여 6 내지 12 bar로 제어하여 진행하였다. 신뢰할 수 있는 측정 결과를 얻기 위해 모든 염료 용액에 대하여 3 회 이상 시험을 진행하였다.

도 15는 염료 분자에 대한 dGO 박막의 나노 여과 성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 16은 유압의 변화에 따른 dGO 박막의 여과 성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 공급 용액은 10 mg/L 농도의 BBG 용액이다. 도 17은 염료 용액에 따른 dGO 박막의 여과 전후의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 18은 공급 압력의 변화에 따른 dGO 박막의 여과 전후의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다.

400 nm 두께의 dGO 박막의 순수한 물 투과율은 30 LMH/bar이고 염료 분자를 여과하는 경우, 여과된 염료 분자가 dGO 박막의 기공 입구를 차단하기 때문에 투과율은 7 내지 22 LMH/bar의 범위로 감소하는 것으로 나타났다. 도 15에 나타난 바와 같이, 염료의 제거율은 각각 MR, MB, BBG, EB 및 RB에 대해 각각 89.8%, 99.4%, 96.8%, 72.6%, 및 63.9%로 나타났다.

BBG 염료는 수화된 반경(7.98 \AA)이 크고, 분지형 분자 구조를 갖기 때문에 dGO 박막에 의해 쉽게 여과되는 반면, EB 및 RB 염료의 제거율은 64 - 72%인 것으로 나타났다. 분자의 크기가 작은 MnB는 제거율이 높게 나타났는데 이는 dGO 박막의 음으로 하전된 표면에 양으로 하전된 MnB가 흡착되기 때문인 것으로 파악된다.

공급 용액의 유압을 12 bar까지 증가시킨 고압 여과 시험의 경우, 도 17에 나타난 바와 같이, BBG 용액의 제거율은 약 99%를 유지하는 것으로 나타났다.

2-2. 교차-흐름 여과 시험(Cross-flow filtration test)

실제 조건에서 그래핀 박막의 안정적인 작동을 확인하기 위해, 슬롯-다이 코팅 방식에 의해 제조된 dGO 막의 분자 분리 성능을 확인하기 위해, 상기 실시예 1에 따라 400 nm의 dGO 막을 제조하고 데드-엔드 여과 시스템(dead-end filtration system)을 이용하여 교차-흐름 여과 시험을 수행하였다. 사용된 그래핀 박막의 유효 면적은 7.07 cm^2 이었다. 10 mg/mL 농도로 BBG 용액 50 L를 제조하였다. BBG의 공급 인가 압력을 5 bar로 하여, 2 일 동안 수행하였다. 잔류 물을 유압 펌프를 이용하여 공급 탱크로 재순환시켰다. 투과율은 디지털 저울을 사용하여 투과물의 중량을 기록함으로써 측정되었다. BBG 용액의 제거율은 UV-Vis 분광법을 사용하여 측정하였다.

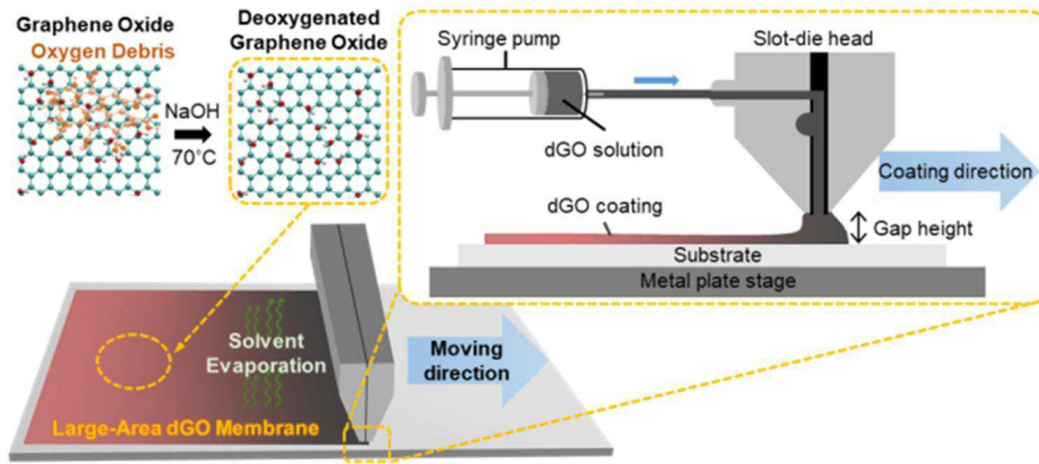
도 19는 교차-흐름 여과 하에서 5 bar의 공급 압력으로 브릴리언트 블루 G(BBG : 10 mg/L)의 여과 성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 20은 교차-흐름 여과 하에서 브릴리언트 블루 G(BBG : 10 mg/L)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0071] 여과 초기에, dGO 박막은 26 LMH의 유속을 나타내었고, 여과 시간이 증가하면서 여과된 염료 분자에 의한 기공 차단으로 인하여 유속이 2.6 LMH로 점차 감소하는 것으로 나타났다. 교차-흐름 여과 시험을 44 시간 동안 진행하는 동안 염료의 제거율은 95 ~ 99% 범위에서 잘 유지되었으며, 이를 통해 교차-흐름 하에서 dGO 박막은 파손 없이 안정함을 알 수 있다.

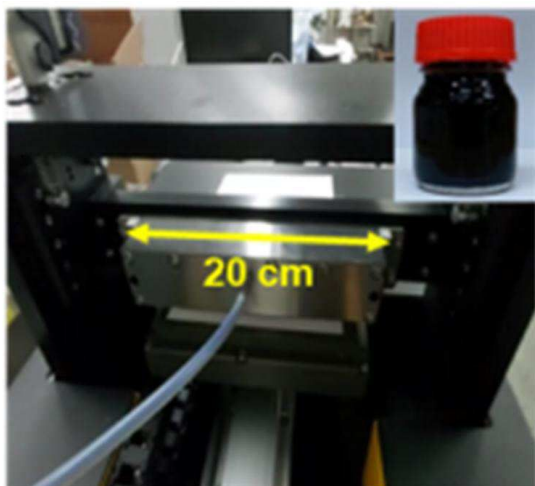
[0073] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



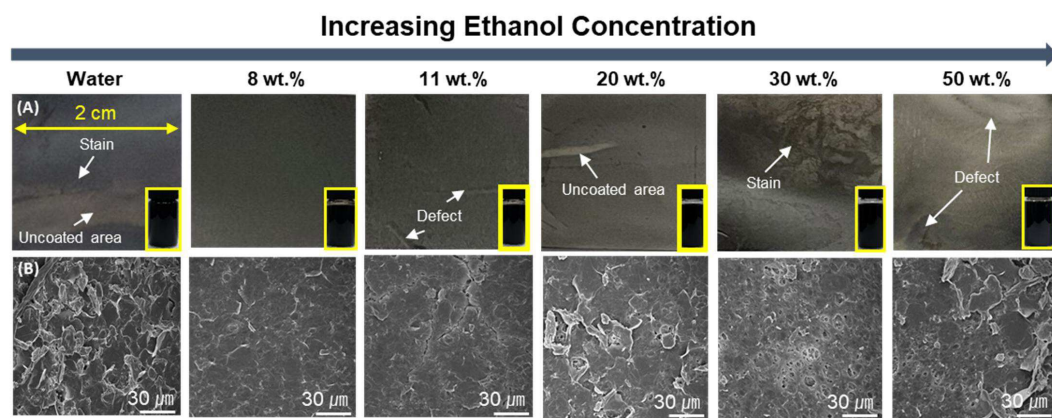
도면2



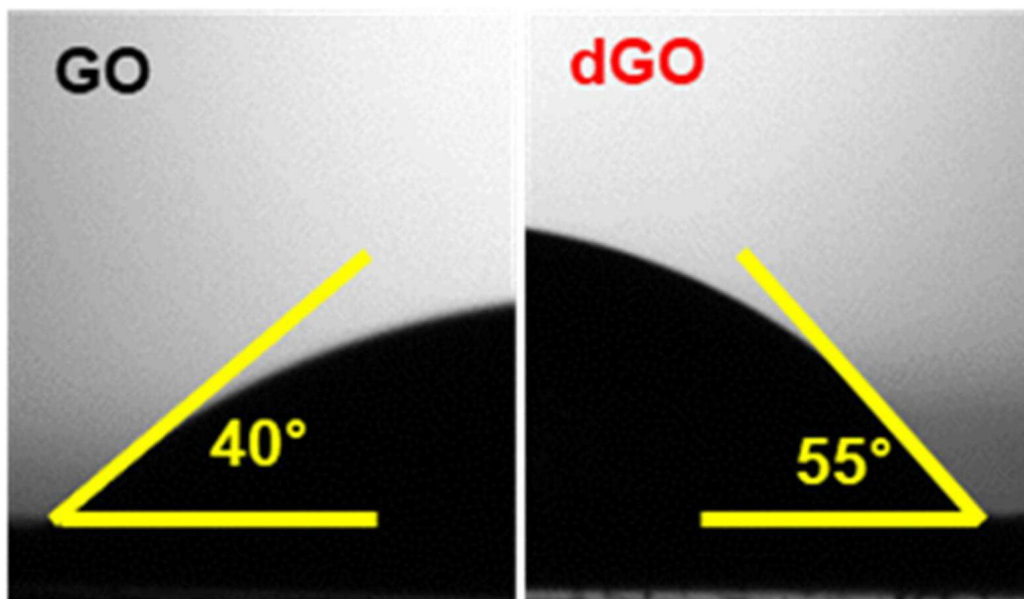
도면3



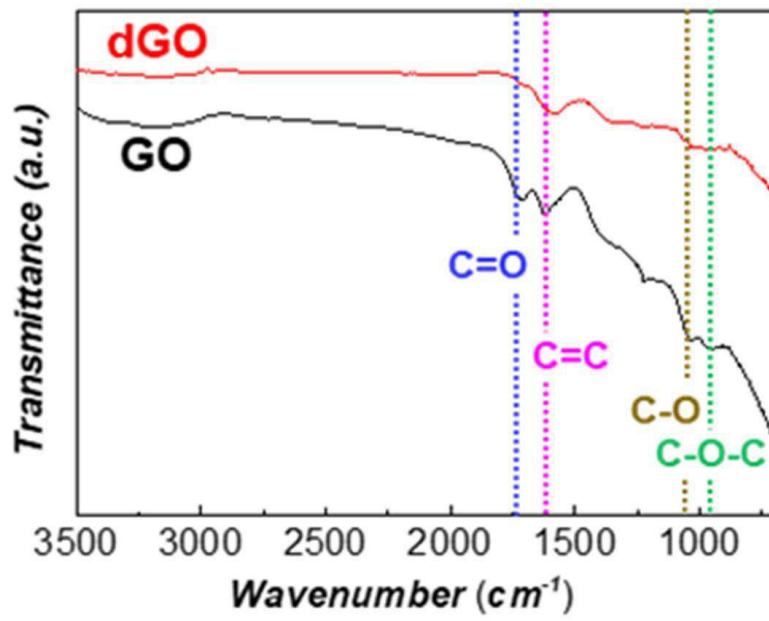
도면4



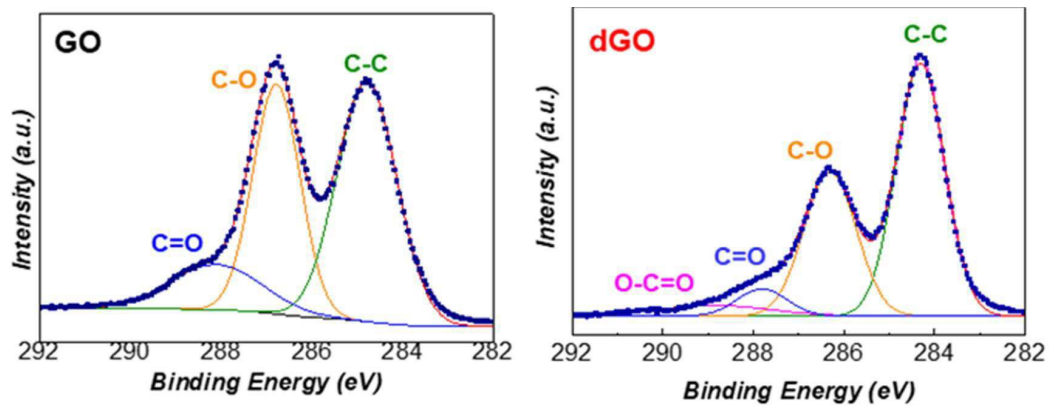
도면5



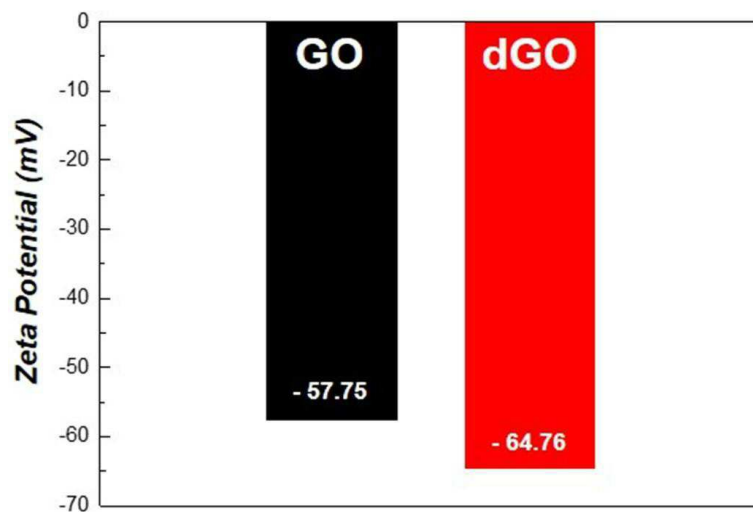
도면6



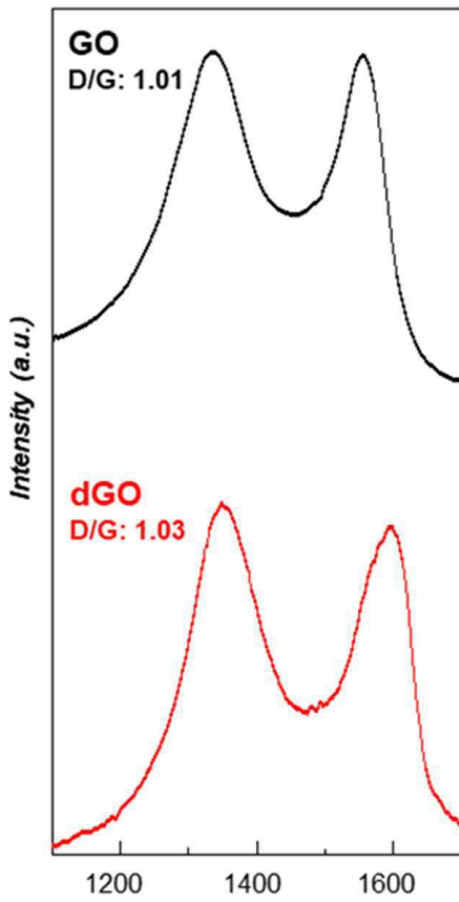
도면7



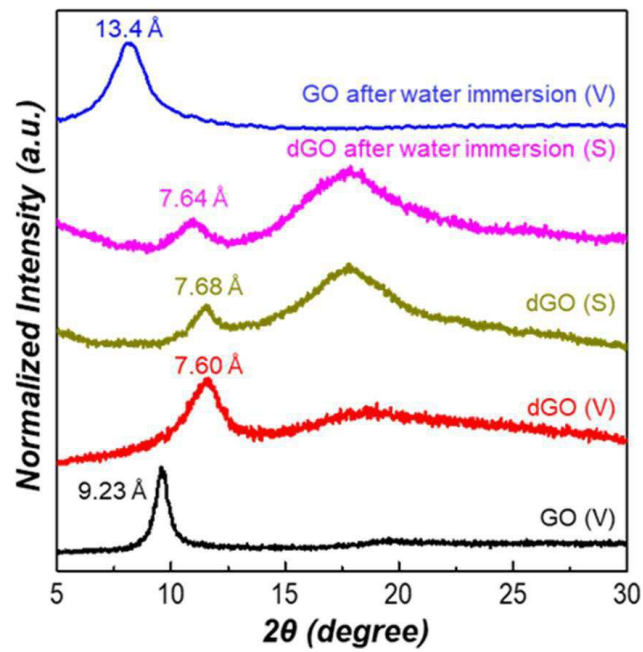
도면8



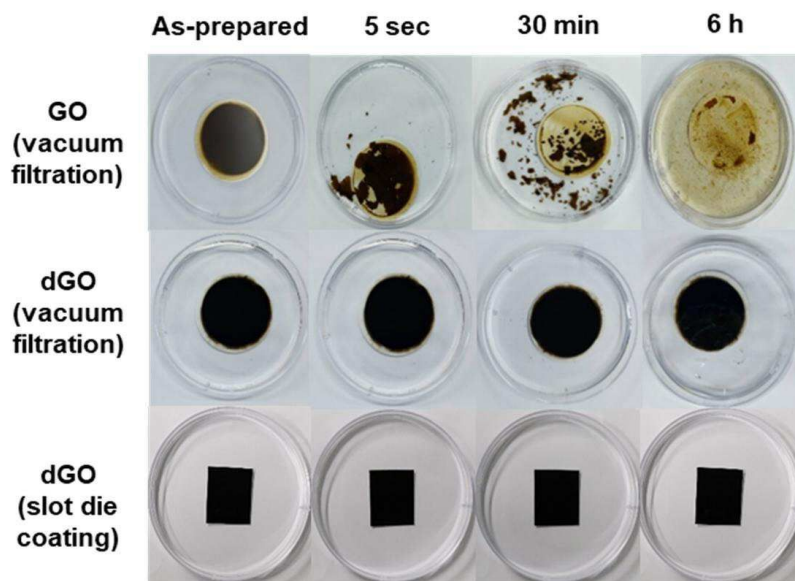
도면9



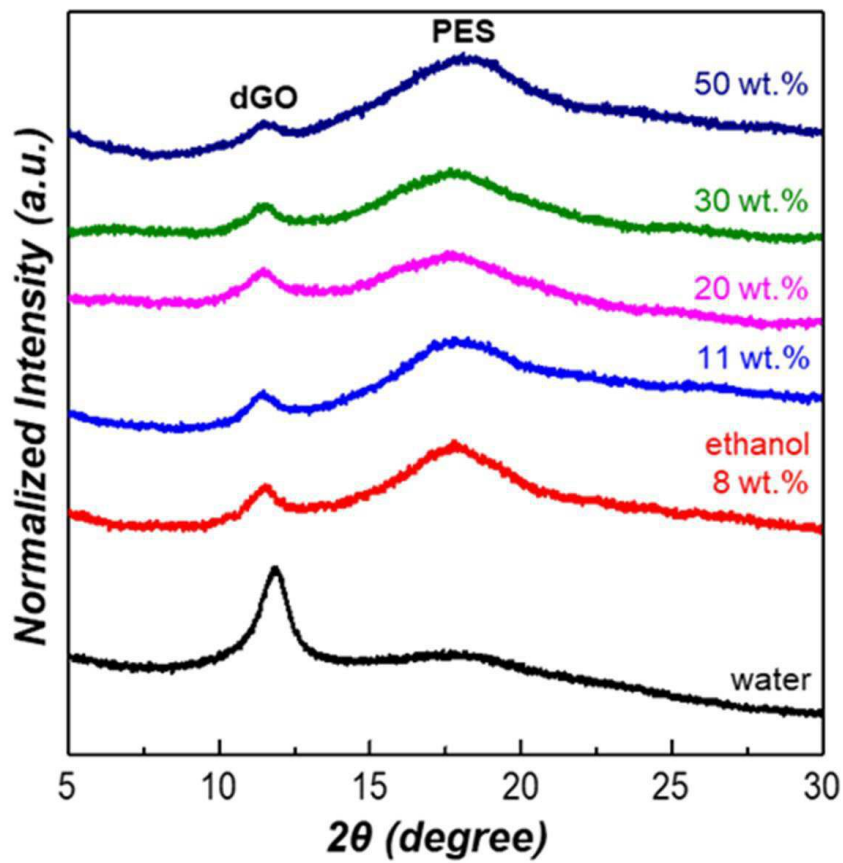
도면10



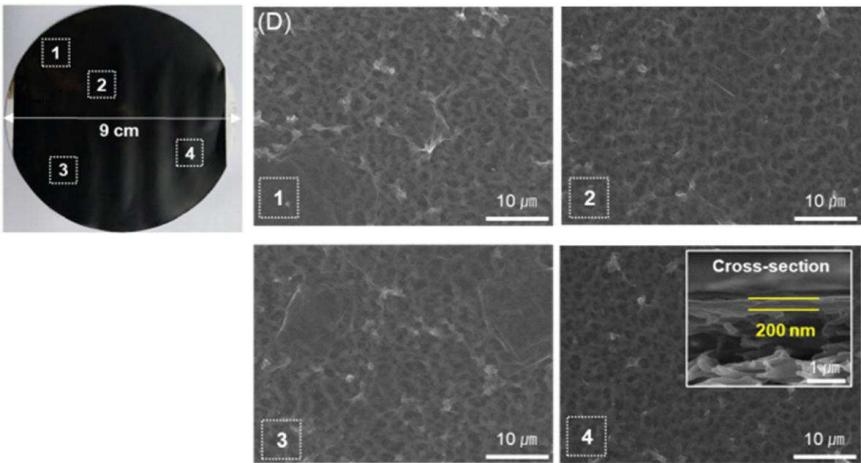
도면11



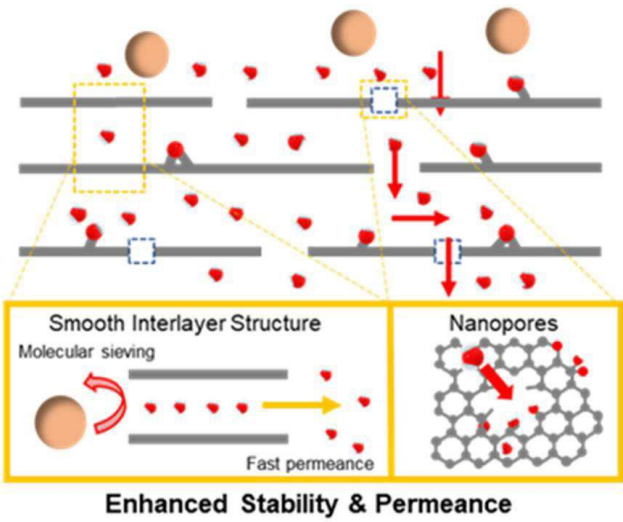
도면12



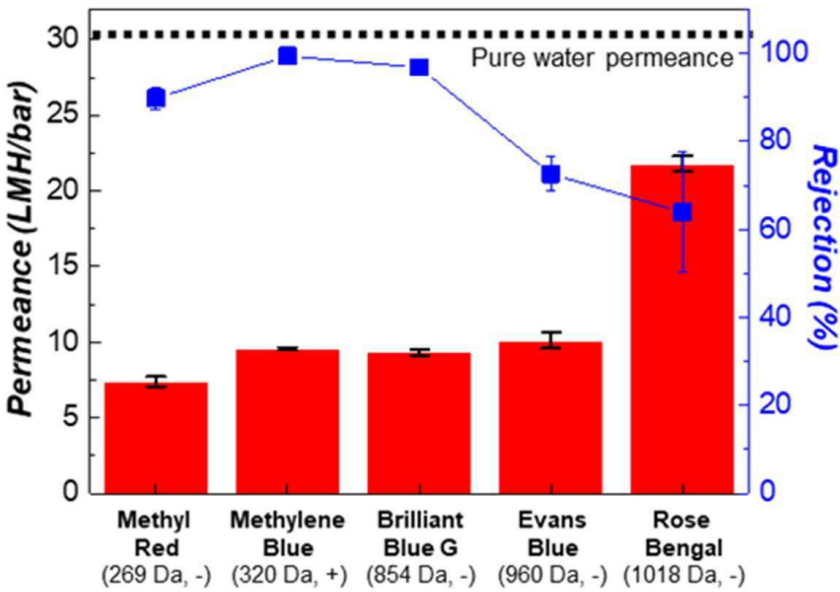
도면13



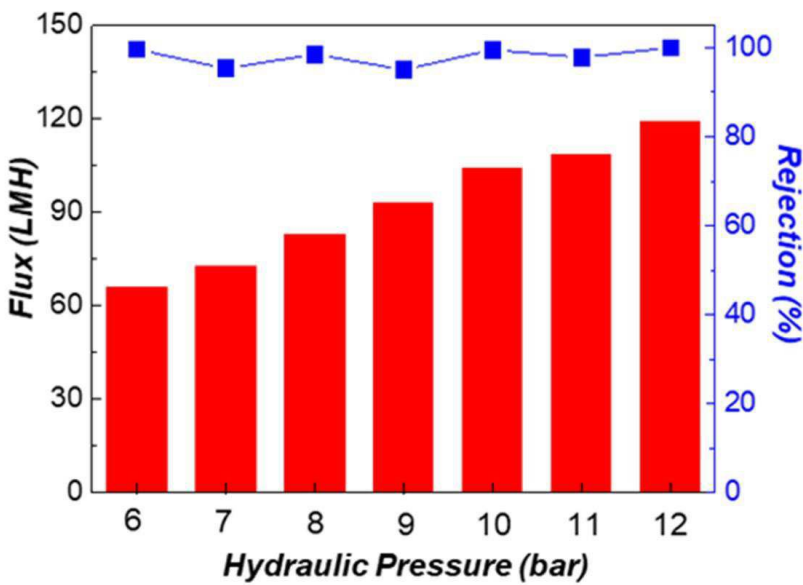
도면14



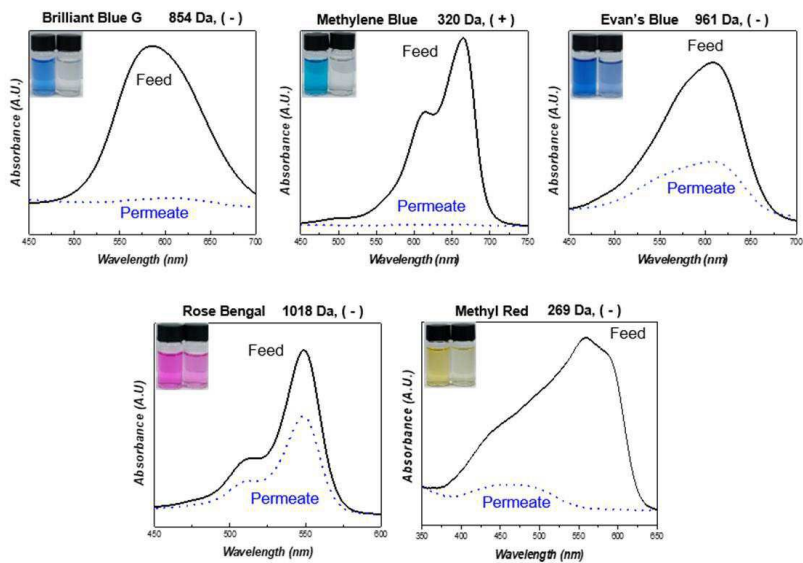
도면15



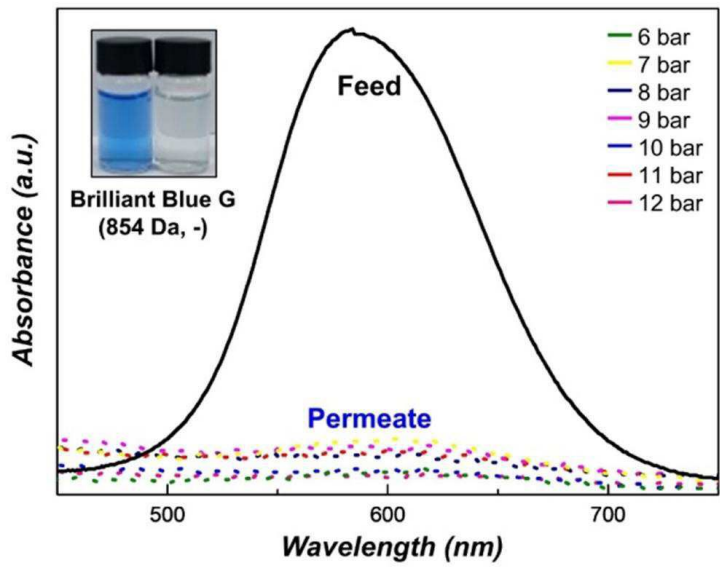
도면16



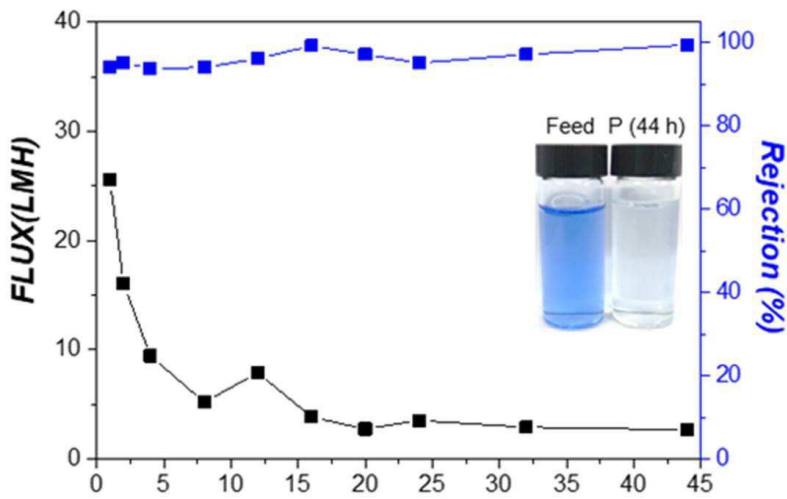
도면17



도면18



도면19



도면20

