



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년10월16일  
 (11) 등록번호 10-1451334  
 (24) 등록일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C01B 31/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)  
 B82B 3/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0039133  
 (22) 출원일자 2013년04월10일  
 심사청구일자 2013년04월10일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 J. Phys. Chem. C 2012, Vol.116,  
 pp.23027-23035 (2012.10.02.)\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 이선숙  
 대전광역시 중구 태평로 35, 206-2002 (태평동,  
 버드내마을아파트)  
 정민욱  
 경상남도 창원시 의창구 반계로 101, 103동 1605  
 호 (팔용동, 대동중앙아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 5 항

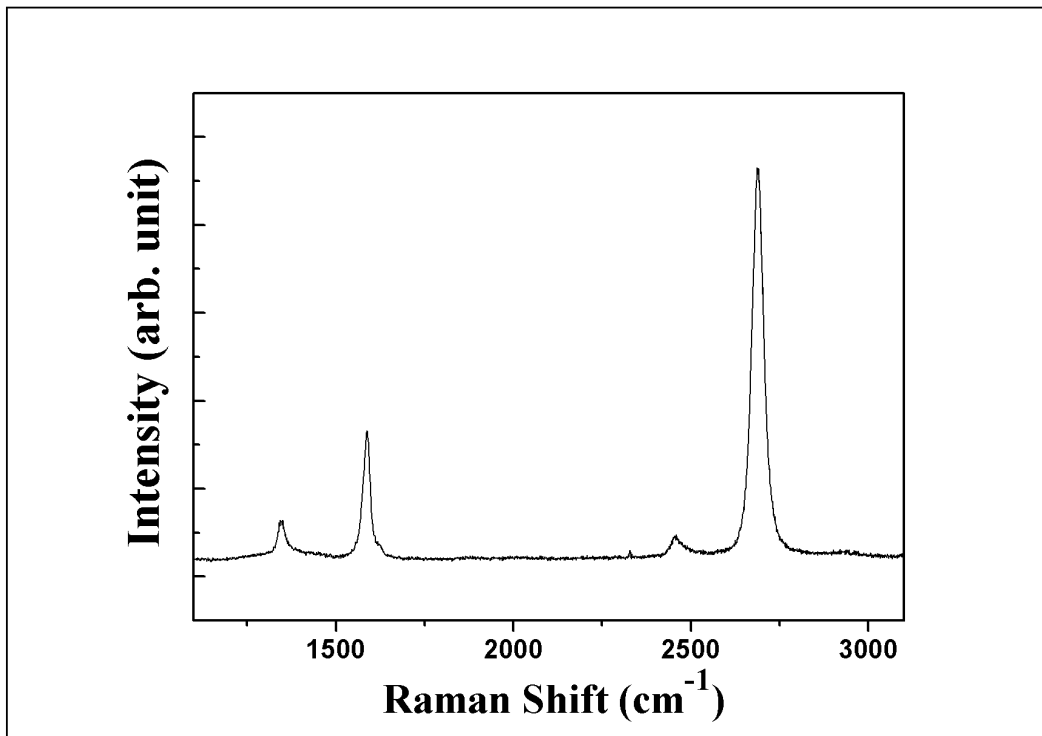
심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **브롬화그래핀의 제조방법 및 이를 포함하는 기능화된 그래핀의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 유기 합성적인 방법으로 기판위에 브롬화그래핀의 제조방법으로 본 발명에 따른 제조방법은 간단하고 효율적인 방법으로 브롬화그래핀의 제조가 가능하며, 본 발명에 따라 제조된 브롬화그래핀은 기능기를 도입하여 그래핀 특성의 제어가 가능한 기능화된 그래핀을 제조할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**강민서**

경상남도 창원시 의창구 대신면 진산대로260번길  
30

**이일영**

대전광역시 유성구 지족로 343, 202-202 (지족동,  
반석마을아파트)

**안기석**

대전광역시 유성구 배울2로 19, 909동 902호 (관평  
동, 대덕테크노밸리9단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1302-E0  
부처명 미래창조과학부  
연구관리전문기관 산업기술연구회  
연구사업명 기관고유사업  
연구과제명 다기능 그래핀 소재 및 소자화 기술 개발  
기 여 율 30/100  
주관기관 한국화학연구원  
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012K001301  
부처명 교육과학기술부  
연구관리전문기관 나노기반 정보.에너지 사업본부  
연구사업명 미래기반기술개발사업  
연구과제명 분자제어를 통한 기능성 유/무기 소재 및 유연 전자 소자 개발  
기 여 율 40/100  
주관기관 한국화학연구원  
연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012053504  
부처명 교육과학기술부  
연구관리전문기관 한국연구재단  
연구사업명 원천기술개발사업  
연구과제명 고해상도 소프트 패터닝 공정기술  
기 여 율 30/100  
주관기관 한국화학연구원  
연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

- 1) 브롬화그래핀을 용매에 첨가하는 단계;
- 2) 상기 단계에 작용기를 가지는 유기물을 첨가하여 반응시키는 단계;
- 3) 2)단계의 생성물을 세척하고 건조하여 기능화된 그래핀을 제조하는 단계;를 포함하되, 1)단계의 브롬화그래핀은
  - a)용매에 브롬화물을 첨가하여 브롬화물 용액을 제조하는 단계;
  - b)상기 단계의 브롬화물 용액에 그래핀을 첨가하여 생성물을 얻는 단계; 및
  - c)상기 단계의 생성물을 세척하고 건조하여 브롬화그래핀을 제조하는 단계;를 포함하여 제조되는 것인 기능화된 그래핀의 제조방법.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,

기능화된 그래핀은 아민, 아마이드, 아지드에서 선택되는 기능기를 가진 그래핀인 제조방법.

**청구항 9**

제 7항에 있어서,

3)단계 후에 작용기를 가지는 유기물을 다시 첨가하고 반응시켜 얻은 생성물을 세척 건조하여 기능화된 그래핀을 얻는 단계;를 더 포함하는 제조방법.

**청구항 10**

제 7항에 있어서,

상기 브롬화물은 엔브롬 숙신이미드, 다이브로모아아이소시안누릭엑시드 또는 브롬을 이용하는 것인 제조방법.

**청구항 11**

제 7항에 있어서,

상기 브롬화물은 상기 그래핀에 대해 0.1 ~ 5중량%로 수행되는 것인 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 브롬화 그래핀을 제조하는 방법 및 브롬화 작용기가 도입된 그래핀으로부터 기능화된 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀으로부터 유기합성적 방법으로 그래핀에 손상없이 간단한 공정으로 브롬화그래핀과 기능화된 그래핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 그래핀은 sp<sup>2</sup>-탄소결합으로 이루어진 단일평판 시트로 벌집 모양을 가지고 있으며, 흑연, 다이아몬드, 풀러렌 및 탄소나노튜브 등 모든 흑연 소재를 구성하는 기본 구조로, 다른 소재에 비하여 뛰어난 전하이동도, 낮은 면저항 및 기계적 물성 그리고 열적, 화학적 안정성 등 다양한 고유 특성들을 가지고 있다.

[0003] 최근 그래핀의 물리적, 화학적, 기계적 고유 특성들을 이용한 많은 응용 관련 연구결과가 보고되고 있고, 특히 실리콘에 비하여 100배 이상의 전하 이동을 갖고, 매우 뛰어난 전도체로서, 구리에 비해 약 100배 가량의 전류를 흐르게 할 수 있는 것으로 평가되고 있다.

[0004] 따라서, 이러한 특성들을 활용하여 디스플레이 및 태양전지용 전극 소재, 차세대 반도체 소자의 전하이동용 채널 소재, 전도성 고분자 필름의 첨가제 등 다양한 분야에서 기술적, 산업적 응용가치를 가지고 있어 다양한 방법으로 다양한 형태의 그래핀을 제조하고 있으며 일례로 한국등록특허공보 10-1153721에 에지 관능화된 2차원 그래핀 나노리본과 이의 제조방법을 개시하고 있다.

[0005] 그러한 다양한 분야에 응용하기 위해서는 띠틈간격 에너지를 조절 하는 것이 중요한데 이상적인 그래핀의 경우, Dirac point는 페르미 준위(Fermi level)에 위치하며, 가전자대와 전도대 사이의 띠틈간격 에너지(band-gap energy)가 0 인 반도체의 성질을 가지는 것으로 알려져 있다.

[0006] 한편 지금까지 알려진 띠틈간격 에너지를 조절하는 방법은 물리적인 방법(플라즈마 처리)으로 Carbon 3884 (2010)에 보고된 10W의 플라즈마를 이용하여 브롬과 반응 시키거나 화학적 방법으로 동일 문헌에 AlBr<sub>3</sub>를 사용하여 브롬을 넣고 200도에서 가열하는 방법이 알려져 있고 또 다른 화학적 방법으로 화학적 방법으로는 J. Phys. D: Appl. Phys. 11023 (2009)에 의하면 그래파이트를 브롬 용매에 넣고 초음파를 이용해 브롬화된 그래핀으로 공유 결합으로 기능기를 도입하는 방법이 연구되고 있다.

[0007] 그래핀에 브롬 화합물을 치환하면 띠틈 간격을 조절 할 수 있는 장점과 그래핀에 치환한 브롬 화합물의 반응성이 뛰어나 다른 관능기로 치환 할 수 있다는 장점이 있으나, 여전히 반응성이 높아 다른 관능기의 도입이 용이하면 서도 단순한 공정으로 그래핀에 손상을 최소화 할 수 있는 브롬화 그래핀의 제조방법에 대한 연구가 요구되는 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 10-1153721

**비특허문헌**

[0009] (비특허문헌 0001) Carbon 3884 (2010)

(비특허문헌 0002) J. Phys. D: Appl. Phys. 11023 (2009)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명은 브롬화그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한 본 발명의 본 발명에 따라 제조된 브롬화 그래핀으로부터 기능화된 그래핀의 제조방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명은 다양한 기능기를 도입하기 용이한 브롬화그래핀의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 기관위에 그래핀이 안정적으로 유지 할 수 있는 반응 조건을 포함한다.
- [0013] 본 발명에 따른 브롬화그래핀의 제조방법은 a)유기 용매에 브롬화물을 첨가하여 브롬화물 용액을 제조하는 단계; b)상기 단계의 브롬화물 용액에 그래핀을 첨가하여 생성물을 얻는 단계; 및 c)상기 단계의 생성물을 세척하고 건조하여 브롬화그래핀을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 브롬화물은 엔브롬 숙신이미드, 다이브로모아아이소시안우릭엑시드 또는 브롬을 사용할 수 있으며, 모노레이어그래핀에 대해 0.1 ~ 5중량%로 사용될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 용매는 다이메틸포름아마이드, N-메틸피롤리딘, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, 아세트나이트릴, 헥산, 사염화 탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 에탄올 및 메탄올에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 b)단계는 0 ~ 50℃에서 1 ~ 72시간동안 수행될 수 있다.
- [0017] 또한 본 발명은 기능화된 그래핀을 제조하는 방법을 제공하며, 본 발명에 따른 기능화된 그래핀의 제조방법은 1)본 발명의 브롬화그래핀의 제조방법에 따라 제조된 브롬화그래핀을 용매에 첨가하는 단계; 2) 상기 단계에 작용기를 가지는 유기물을 첨가하여 반응시키는 단계; 3) 2)단계의 생성물을 세척하고 건조하여 기능화된 그래핀을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 그래핀은 브롬, 아민, 아마이드 및 아지드 기능기를 가진 그래핀일 수 있으며, 작용기를 가지는 유기물은 브롬화그래핀에 대해 0.1 ~ 5중량%를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 그래핀의 제조방법은 3)단계 후에 작용기를 가지는 유기물을 다시 첨가하고 반응시켜 얻은 생성물을 세척 건조하여 기능화된 그래핀을 얻는 단계;를 더 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0020] 본 발명은 브롬화그래핀의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 브롬화그래핀의 제조방법은 화학적 기능화 방법으로 간단하게 제조가 가능하며, 본 발명에 따라 제조된 브롬화그래핀은 그래핀의 특성을 조절할 뿐만 아니라 다양한 기능기로 치환하여 다양한 기능기를 가지는 그래핀을 제조할 수 있어, 도입된 기능기의 특성에 따라 다양한 그래핀의 제조가 가능하다.
- [0021] 또한 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 브롬화그래핀으로부터 기능화된 그래핀의 제조방법을 제공하는 것으로, 브롬화그래핀은 반응성이 높아 다양한 기능기 도입이 보다 용이하여 다양한 기능기를 가진 기능화된 그래핀의 제조가 가능하다.
- [0022] 브롬화그래핀의 작용기를 갖는 유기물과 반응시켜 기능화된 그래핀에 제조시 반응에서 생성되는 기타 부산물을 줄여 제조된 기능화된 그래핀의 순도를 높이며, 기능화된 그래핀의 순도는 이를 채용할 다양한 디바이스에 악영향을 최소화할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1은 브롬화그래핀의 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 2는 브롬화그래핀의 탄소와 브롬의 광전자 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 3은 아자이드 치환된 그래핀의 광전자 스펙트럼이다.
- 도 4는 아민 치환된 그래핀의 광전자 스펙트럼이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 본 발명은 다양한 기능기를 도입이 용이한 브롬화그래핀을 유기 합성적인 방법의 간단한 공정으로 제조가 가능한 브롬화그래핀의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 이하 그래핀은 CVD 방법에 의해 합성된 그래핀 및 박리법에 의해 만들어진 그래핀 또는 산화 그래핀으로부터 환원공정으로 만들어진 그래핀등으로 모두 포함 한다. 그래핀의 브롬화 방법으로 알려진 상기한 문헌의 방법으로는 특히 CVD 방법으로 합성된 그래핀의 경우에는 그래핀의 찢김 현상등으로 안정적으로 브롬화그래핀을 제공하는 데 어려움이 있다. 그러므로 본 발명에서는 그래핀의 찢김 현상 등이 없이 안정적으로 모든 그래핀에 브롬화 치환 뿐만 아니라 기능화된 그래핀을 합성하는 제조방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명의 브롬화그래핀의 제조방법은 a)용매에 브롬화물을 첨가하여 브롬화물 용액을 제조하는 단계; b)상기 단계의 브롬화물 용액에 그래핀을 첨가하여 생성물을 얻는 단계; 및 c)상기 단계의 생성물을 세척하고 건조하여 브롬화그래핀을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 제조방법은 광화학적 방법이나 물리적인 방법에서 필요한 고가의 장비가 필요하지 않으며 더불어 그래핀의 손상도 최소화 할 수 있는 매우 효과적이고 경제적인 방법이다.
- [0028] 또한 본 발명에 따라 제조된 브롬화그래핀은 다양한 응용을 위해서 필요한 띠틈간격을 조절할 수 있으며, 브롬이 가지는 반응성으로 인해 다양한 기능기를 도입하여 다양한 특성을 가지는 기능화된 그래핀의 제조가 가능하다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 브롬화그래핀은 브롬화그래핀일 수 있다.
- [0030] 모노레이어 브롬화그래핀은 다른 브롬화 그래핀, 특히 기존의 클로로화 그래핀보다 유기 반응성이 뛰어나 다양한 기능기를 도입하는데 있어 보다 유리하다. 즉, 일반적으로 클로로의 경우 그래핀의 탄소와 클로로의 결합력이 매우 커서 다른 기능기와의 반응성이 브롬의 경우보다 떨어진다.
- [0031] 본 발명의 브롬화물은 엔브롬 숙신이미드, 다이브로모아아이소시안누릭엑시드 또는 브롬을 사용할 수 있으며, 그래핀의 손상을 최소화 하고 기능기 도입의 용이성 측면에서 엔브롬 숙신이미드가 보다 바람직하다. 즉, 독성을 가지고, 고휘발성인 브롬은 (끓는점 : 59도) 상온에서 기화가 일어나고 여기에 Carbon 3884 (2010)에 알려진 방법으로 초음파를 가하면 기관위에 그래핀이 손상되어 상온에서 안정한 엔브로모숙신이미드나 다이브로모아아이소시안누릭엑시드중 엔브로모숙신이미드를 이용하면 보다 핸들링이 쉽고, 그래핀의 손상이 없는 브롬화가 많이 일어난 그래핀을 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 브롬화물은 그래핀에 대해 0.1 ~ 5중량%로 사용될 수 있으며, 브롬화그래핀의 수율과 반응 효율면에서 0.5 ~ 2중량%가 보다 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 b)단계는 0 ~ 50℃에서 1 ~ 72시간동안 수행될 수 있으며 보다 바람직하게는 20 ~ 30℃에서 12 ~ 24 시간일 수 있다.
- [0034] 또한 본 발명은 기능화된 그래핀을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은 기관위에 그래핀이 안정적으로 유지할 수 있는 반응 조건을 포함한다.
- [0035] 본 발명에 따른 기능화된 그래핀의 제조방법은 1)본 발명의 브롬화그래핀의 제조방법에 따라 제조된 브롬화그래핀을 용매에 첨가하는 단계; 2) 상기 단계에 작용기를 가지는 유기물을 첨가하여 반응시키는 단계; 3) 2)단계의 생성물을 세척하고 건조하여 기능화된 그래핀을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0036] 본 발명에 따른 기능화된 그래핀은 그래핀을 기능화 시킬 수 있는 작용기를 가진 그래핀을 의미하며, 작용기를 가지는 유기물은 브롬기와 반응할 수 있는 작용기를 가지는 물질을 의미한다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 그래핀은 아민, 아마이드 및 아지드 기능기를 가진 그래핀이고 작용기를 가지는 유기물은 브롬화그래핀에 대해 0.1 ~ 5중량%를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 기능화된 그래핀의 제조방법은 3)단계 후에 작용기를 가지는 유기물을 다시 첨가하고 반응시켜 얻은 생성물을 세척 건조하여 기능화된 그래핀을 얻는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0039] 즉, 기능화된 그래핀을 제조하고 다시 이것을 출발물질로 사용하여 다른 기능기를 가진 기능화된 그래핀을 제조할 수 있다. 예를 들어 브롬화그래핀으로부터 브롬을 아민기로 치환시켜 아민기를 가진 그래핀을 제조하고 다시 아민기를 가진 그래핀의 아민기를 4-니트로페닐아마이드기로 치환시켜 최종적으로 기능기로 아마이드기를 가진 그래핀을 제조할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 용매는 다이메틸포름아마이드, N-메틸피롤리딘, 다이메틸아세트아마이드, 다이메

틸설폭사이드, 아세토나이트릴, 헥산, 사염화 탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 에탄올 및 메탄올에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 반응효율과 생성되는 브롬화그래핀과 기능화된 그래핀의 순도측면에서 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드, 아세토나이트릴 및 다이클로로메탄에서 선택되는 하나 이상이 바람직하다. 세척시의 용매는 유기 용매와 물은 혼합하여 사용할할시에는 물의 부피가 5% 이하가 적당하다.

[0041] 본 발명의 세척은 브롬화그래핀과 기능화된 그래핀의 불순물을 제거하기 위한 목적에 부합되는 용매이면 모두 가능하나 바람직하게 초과 사용되면 브롬화그래핀 표면에 묻어있거나 반응후의 부생성물인 숙신이미드의 용이한 제거측면에서 디메틸포름아마이드, 물, 에탄올 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 건조는 기관에 증착된 안정성 측면에서 공기중에서 수행하거나 40℃ 이하에서 하는 것이 바람직하다.

[0042] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하는 것은 아니다.

[0043] [실시예 1]

[0044] 상온에서 디메틸포름아마이드 2mL를 바이알(20mL)에 넣고 아르곤 가스로 기포발생 하여 용해산소를 제거 후에 엔브롬숙신이미드(NBS) (1mmol, 178mg)을 넣어 잘 녹인 후 그래핀 코팅된 기관 (~1cm×~1cm, (125mg)을 넣고 23℃에서 24시간 교반하였다. 기관을 건진 후에 디메틸포름아마이드와 물과 에탄올, 다이클로로메탄의 순서대로 씻은 후 공기 중에 건조시켰다.

[0045] 도 1에 실시예 1에서 제조된 브롬화그래핀의 라만 스펙트럼을 나타내었으며 도 1에 보이는 바와 같이 그래핀에 브롬이 결합된 것을 알 수 있다.

[0046] 또한 도 2에 브롬화그래핀의 탄소와 브롬의 광전자 스펙트럼을 나타내었으며, 이로부터 브롬화그래핀이 제조된 것을 알 수 있다.

[0047] [실시예 2]

[0048] Br-모노레이어그래핀이 코팅된 기관(~1cm×~1cm, 125mg )을 다이메틸설폭사이드(DMSO, 2mℓ)에 담그고 NaN<sub>3</sub> (6mmol, 390mg)을 넣고 50℃에서 24시간 교반하였다. 기관을 건진 후에 디메틸포름아마이드와 물과 에탄올, 다이클로로메탄의 순서대로 씻은 후 공기 중에 건조 시켜 아자이드 기능기를 가진 그래핀을 제조하였다.

[0049] 도 3에 아지아드 치환된 그래핀의 광전자 스펙트럼을 나타내었으며, 이로부터 아지아드기를 가지는 기능화 그래핀이 제조된 것을 알 수 있다.

[0050] [실시예 3]

[0051] 다이메틸설폭사이드(1mℓ)와 H<sub>2</sub>O(1mℓ)에 담그고 10%HCl로 pH=5로 조정후 NaN<sub>3</sub> (6mmol, 390mg)을 넣은 후 Br-모노레이어그래핀이 코팅된 기관 (~1cm×~1cm, 브롬화그래핀, 132mg)을 담그고 50℃에서 24시간 교반하였다. 기관을 건진 후에 디메틸포름아마이드와 물과 에탄올, 다이클로로메탄의 순서대로 씻은 후 공기 중에 건조 시켜 기능기로 아민을 가진 그래핀을 제조하였다.

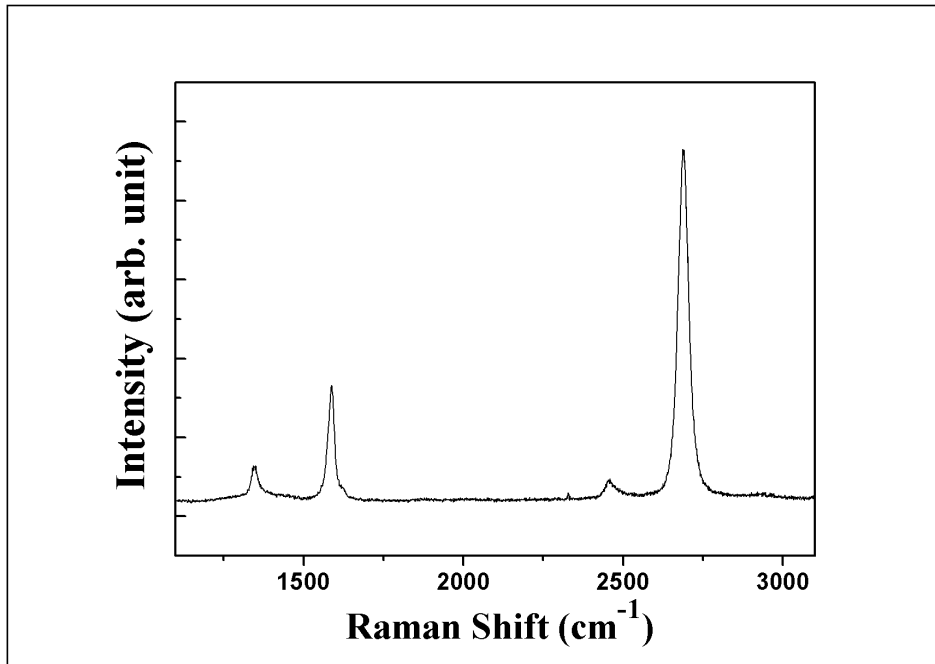
[0052] 도 4에 아민을 가진 그래핀의 광전자 스펙트럼을 나타내었으며, 이로부터 아민 작용기를 가지는 기능화된 그래핀이 제조된 것을 알 수 있다.

[0053] [실시예 4]

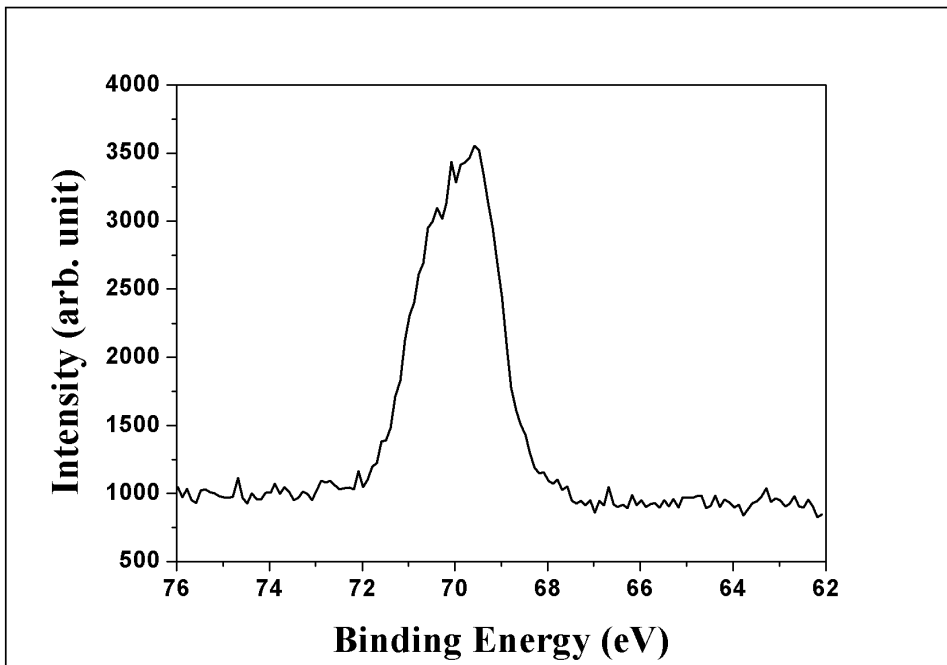
[0054] NH<sub>2</sub>-그래핀이 코팅된 기관(~1cm×~1cm, NH<sub>2</sub>-그래핀 132mg)을 다이클로로메탄(2mℓ)에 담그고 트라이에틸아민 (2mmol, 0.27mℓ), 4-nitrobenzoyl chloride(2mmol, 371mg)를 가하고 상온에서 24시간 교반하였다. 기관을 건진 후에 디메틸포름아마이드와 물과 에탄올, 다이클로로메탄의 순서대로 씻은 후 공기 중에 건조 시켜 4-니트로페닐아미드기를 기능기로 가진 그래핀을 제조하였다.

도면

도면1

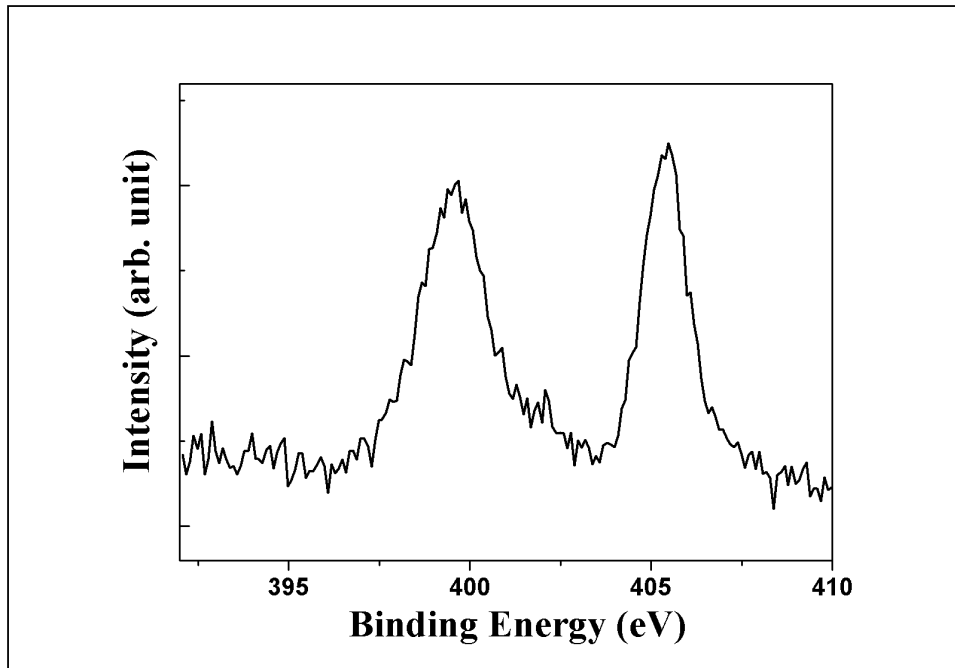


도면2





도면3



도면4

