그래핀기반 고분자 나노복합재료의 제조 및 응용기술 동향

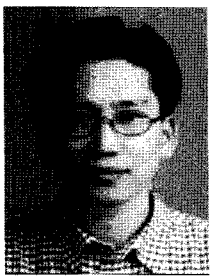
박옥경 · 이성호 · 구본철 · 이중희

1. 서론

나노복합재료는 단일 소재나 이종 소재를 단순조합한 재료가 갖는 물성상의 한계를 극복하고 다기능, 고성능의 시너지 효과를 도출하기 위해서 서로 다른 이종소재를 물리적 또는 화학적 방법으로 나노 수준에서 혼성화한 소재이다. 나노복합재료는 기지재(matrix)와 충전제(filler)의 종류에 의해 구분되며 기지재가 고분자인 나노복합재료는 고분자 수지에 나노크기의 충전제를 균일하게 분산시켜 제조한 복합재료로서 기계적 강도가 우수하고, 기체 차단성이 우수하며, 내마모성, 내열성이 크게 향상된 복합재료이다. 나노크기의 충전제를 고분자 수지에 충전시켜 복합재료를 제조할 경우 마이크로 크기의 충전재를 충전한 고분자 복합재료보다 적은 함량의 충전제만으로도 크게 향상된 물성의 향상을 나타낸다.[1,2] 이러한 우수한 물성을 바탕으로 한 고분자 나노복합재료는 자동차 산업분야, 전자산업분야, 에너지 산업분야 등 고기능성 복합재료를 요하는 분야에서 응용이 기대되는 신소재로서 주목받고 있다. 현재, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소섬유(carbon fiber), 그래핀(graphene) 등의 탄소계 충전제를 고분자 수지에 충전시켜 고기능성 고분자 나노복합재료를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이며, 이중 현재 가장 주목받고 있는 충전제가 그래핀이다. 그래핀은 탄소원자로 이루어진 탄소동소체 중 하나이다. 일반적으로 그래핀은 탄소의 sp^2 혼성으로 이루어진 2차원 단일시트(two-dimensional single sheet)를 일컫는다. 그래핀은 종래의 다른 나노 첨가제(Na-MMT, LDH, CNT, CNF, EG 등)와 비교하여 넓은 표면적을 가지며 기계적 강도, 열적 그리고 전기적 특성이 매우 우수하고, 유연성과 투명성을 가진다는 장점을 가진다.[2-7] 따라서 현재 그래핀을 고분자 수지에 충전시켜 전도성 및 기계적 강도가 우수한 고성능의 기능성 고분자 복합재료를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[3-7] 하지만 그래핀은 그래핀 간의 반데르발스힘(van der Walls force)과 그 자체가 매우 안정된 화학적 구조를 가지기 때문에

박옥경

2007 전북대학교 고분자 나노공학과(학사)
2009 전북대학교 수소연료전지 공학과(석사)
2009~현재 전북대학교 WCU 프로그램, BIN 융합공학과(박사과정)
KIST 복합소재기술연구소 연수과정

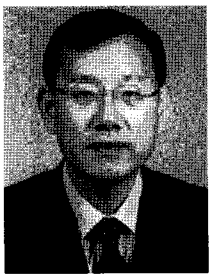


이성호

1996 중앙대학교 화공과(학사)
1995~1999 (주)한화
2002 Louisiana State University(석사)
2007 Clemson University(박사)
2007~2008 Clemson University(Post-Doc.)
2008~2009 LS전선 책임연구원
2009~현재 KIST 복합소재기술연구소 선임연구원

구본철

1992 서강대학교 화학과(학사)
1994 POSTECH 화학과(석사)
1994~2000 SK 케미칼, 연구원, 선임연구원
2005 University of Massachusetts Lowell(박사)
2008 University of Massachusetts Amherst (Post-Doc.)
2009~현재 KIST 복합소재기술연구소, 선임연구원



이중희

1985 전북대학교 기계공학과(학사)
1988 University of Minesota, Mech Eng.(석사)
1995 University of Minesota , Mech Eng.(박사)
1996~현재 전북대학교 WCU 프로그램, BIN 융합공학과 교수

A Review of Graphene-based Polymer Nanocomposites

KIST 복합소재기술연구소(Ok-Kyung Park, Sungho Lee, and Bon-Cheol Ku, Institute of Advanced Composites Materials, Korea Institute of Science and Technology, 864-9 Dunsan-ri, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeollabuk-do 565-902, Korea) e-mail: cnt@kist.re.kr
전북대학교 BIN융합공학과(Joong Hee Lee, Department of BIN fusion Technology, Chonbuk National University, Duckjin-dong 1Ga, 664-14, Jeonju, Jeollabuk-do 561-756, Korea) e-mail: jhl@jbnu.ac.kr

고분자 수지 및 유기용매 안에서 균일한 분산이 어려워[8,9] 균일한 특성을 나타내는 고분자 복합재료를 제조하기가 어렵기 때문에, 그래핀 그 자체가 우수한 물성을 가짐에도 불구하고 실제 적용 가능한 기술에 대한 연구가 매우 제한적이었다. 이러한 문제점을 해결하고자 유기용매 안에서 그래핀이 균일한 분산상을 형성시키도록 표면을 개질하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[10,11] 본 글에서는 그래핀이 충전된 고분자 복합재료를 제조하기 위한 그래핀의 표면처리 방법과 복합재료의 제조방법에 관련한 소개와 함께 그래핀/고분자 복합재료의 최근 연구동향 및 그 응용가능성에 대해 살펴보고자 한다.

2. 그래핀의 표면개질

우수한 물성을 가지는 고분자 복합재료를 제조하기 위해서는 고분자 수지 안에서 충전제가 균일한 분산상을 형성하고, 고분자와 강한 계면결합을 형성하여야 한다. 하지만 순수한 그래핀은 극성 유기용매에 잘 분산되지 않고, 또한 고분자 수지와의 상용성(compatibility)이 부족하기 때문에 제조한 복합재료가 상 분리된 상태를 나타낸다. 따라서 그래핀의 표면개질은 그래핀이 고분자 수지 안에서 충전제로 사용되기 위해 필수적으로 요구되는 사항이다. 현재 이와 같은 문제를 해결하기 위해 공유결합 또는 비공유 결합으로 그래핀의 표면을 개질하고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다.[12-17] 화학적 표면처리 방법 이외에도 그래핀을 제조하는데 기계적 박리법이나,[18] 화학기상증착법(chemical vaper deposition, CVD)이 사용된다.[19,20] 이 경우 그래핀 표면에 손상을 주지 않아 그래핀 고유의 전기전도도, 기계적 강도 등을 가지는 그래핀을 제조할 수 있지만 대량으로 생산하기가 어렵고, 또한 고분자 수지와 결합을 위한 기능기 그룹을 형성시키기 위해 이차적인 공정이 요구되기 때문에 산업적인 응용면에서 용이하지 못하다는 단점을 가진다. 하지만 화학적 표면처리 방법은 가격이 싸면서 대량으로 제조되는 흑연(graphite)를 화학적으로 박리(exfoliation)시켜 기능화된 그래핀을 제조할 수 있기 때문에 기계적 박리법이나 CVD 방법으로 그래핀을 성장시키는 기술과는 다르게 비교적 저비용으로 다량의 그래핀을 생산하는데 용이하며, 다양한 방면에 응용이 가능한 그래핀 제조가 가능하다. **그림 1**은 이러한 화학적 처리 방법을 통해 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)가 제조되는 공정을 보여준다.[12] 일반적으로 그래핀의 화학적인 표면개질은 크게 두가지로 구분되어진다. 두가지 표면개질 방법은 기능기 그룹이 그래핀의 표면에서 결합을 형성하는 공유결합 표면개질 방법과 그래핀과 기능기 그룹 간의 상호작용을 이용한 비공유 표면개질방법이다.

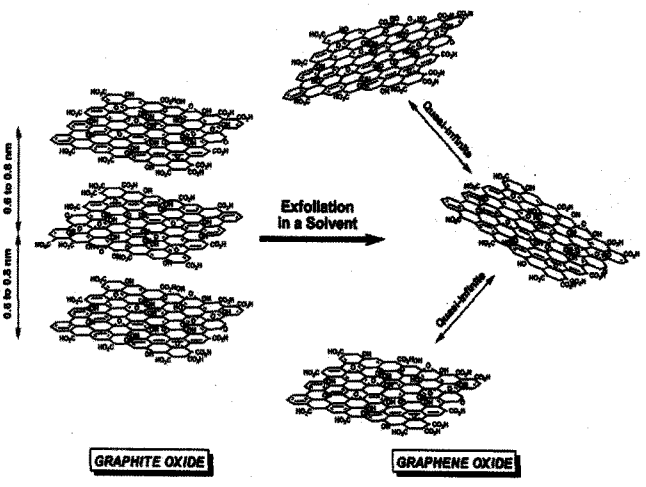


그림 1. 산화된 흑연(graphite oxide)에서 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 제조하는 공정 모식도.[12]

2.1 공유결합 표면개질 방법

현재 대부분의 산화과정을 통한 그래핀 제조 방법은 그래핀의 표면과 끝부분 등에 에폭시(epoxy), 수산기(hydroxyl), 카르보닐기(carbonyl), 또는 카르복실산기(carboxylic acid) 등의 여러 가지 산소 기능기들을 형성시킨다.[10,21,22] 형성된 산소기능기 그룹은 극성용매 안에서 그래핀의 분산성을 크게 향상시킨다. 또한 이러한 친수성 기능기에 유기물을 공유결합시킴으로써 그래핀 간의 반발력을 향상시켜 극성 유기용매 안에서 그래핀의 분산성을 향상시키고자 하는 연구가 수행되어 왔다. Ruoff 그룹은 그래핀 옥사이드에 있는 산소 기능기들을 아미드화 반응과 에스테르화(esterification) 반응을 통하여 이소시아네이트(isocyanate) 유기 단분자들과 공유결합시켜 그래핀 표면을 개질하는 연구를 수행하였다.[13] 그 결과 이소시아네이트로 기능기화된 GO는 극성용매 안에서의 그래핀의 분산성을 크게 향상시킨다는 연구결과를 보고하였다. 이와 비슷하게 Tour 교수 연구팀은 다이아조늄 화합물(diazonium compound)을 그래핀이나 GO 표면에 공유 결합시켜 극성용매 안에서의 그래핀의 분산성을 향상시켰다.[23] 하지만 이와 같은 방법은 그래핀의 표면에 기능기 그룹이 공유 결합됨으로써 sp^2 결합이 sp^3 결합으로 변화하여 그래핀의 전기전도도를 크게 감소시킨다는 문제점을 야기한다. 이러한 문제점을 해결하고자 그래핀의 표면이 아닌 그래핀의 끝 부분에 기능기 그룹을 형성시켜, 이 기능기 그룹 간의 정전기적 반발력을 이용하여 박리(exfoliation)시켜 그래핀 시트로 제작하고자 하는 연구가 수행되고 있다.[23,24] 이 경우 그래핀의 표면에 결함이 형성되지 않아 그래핀 고유의 전기전도도 값을 유지시키면서, 형성된 기능기 그룹 간에 정전기적 반발력으로 인해 극성 유기 용매 안에서 그래핀의 분산성을 향상시킬 수 있기 때문에, 고전도성 고분자 복합재료를 제조하기 위한 그래핀의 표면 개질 방법으로 주목되고 있다. **그림 2**와 **그림 3**는 그래핀의 끝부분 기능화에 관한 모식도와 극성유기용매 안에서의 분산성을 보여준다.

2.2 비공유 결합 표면개질 방법

$\pi-\pi$ 결합, 수소결합, 또는 전하간 상호작용을 이용한 그래핀의 비공

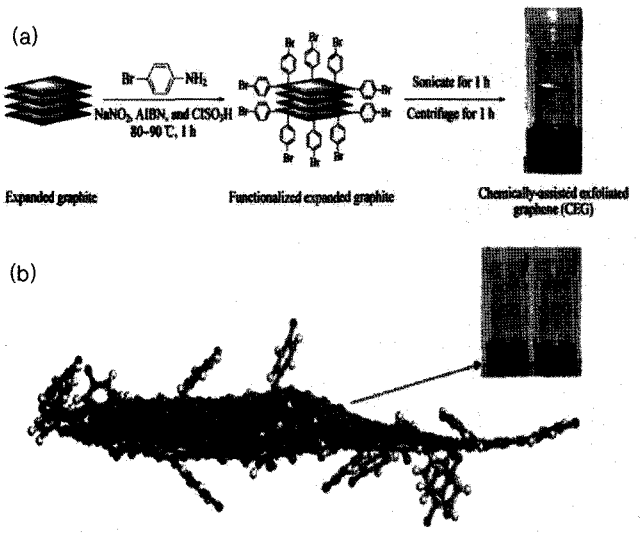


그림 2. (a) 다이아조늄 염 반응을 통한 그래핀의 끝부분기능화 반응모식도, (b) DMF 용매 안에서의 분산성.[23]

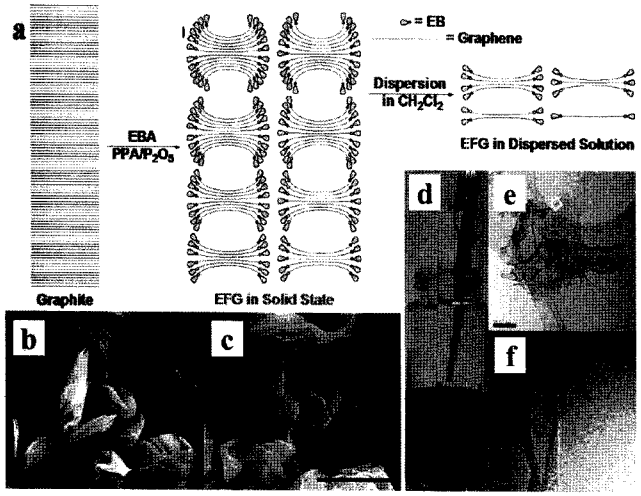


그림 3. (a) 끝부분 기능화를 통한 graphite 박리 및 그래핀 제조공정 모식도, (b) graphite의 SEM사진, (c) edge-functionalized graphite(EFG)의 SEM 사진(Scale bar: 2 μm), (d) dichloromethan안에서의 EFG의 분산성, (e) EFG의 TEM.

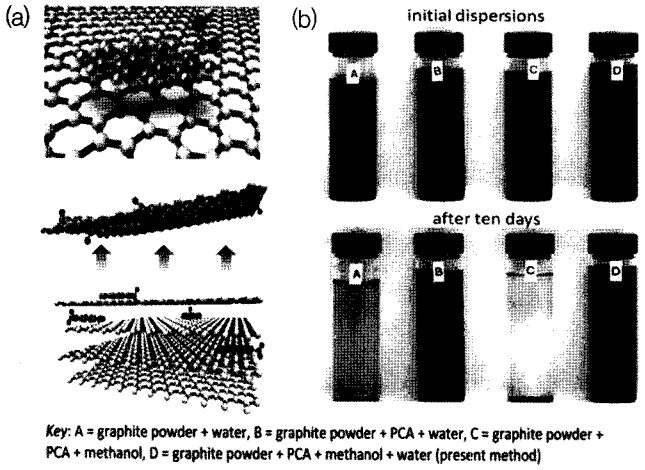


그림 4. (a) PCA(1-pyrenecarboxylic acid)와 그래핀의 비공유 결합모식도, (b) 극성용매 안에서의 분산안정성.[25]

유 기능화는 공유기능화 방법과 비교하여 그래핀의 표면에 결함을 최소화시켜 그래핀이 가지는 우수한 전기전도성과 열적 안정성을 감소시키지 않는다는 장점을 가진다. 하지만 극성 유기용매 안에서의 분산성이 공유 기능화기를 도입한 그래핀 보다 감소한다는 단점을 가진다. 현재 보고되고 있는 대부분의 비공유 기능기화 방법들은 특정 용매-분산제 계에서만 적용되거나 여러 단계의 합성 과정을 필요로 하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 현재 친수성의 기능기와 소수성의 기능기를 동시에 가지는 양친성(amphiphilic) 고분자를 그래핀에 도입시켜 유기용매 안에서 그래핀의 분산성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있다.[25] 양친성 고분자로 그래핀을 감싸면 극성용매 안에서의 그래핀의 분산력을 향상시키고, 재분산시에도 그 특성이 감소되지 않는다는 이점을 제공한다. Kar 교수 연구 그룹은 피렌(pyrene)/포피린(porphyrin) 유도체나 전도성 고분자와 같은 다양한 종류의 방향족화합물들이 $\pi-\pi$ 결합을 통해 그래핀과 비공유 결합을 형성할 수 있다는 것을 보고하였다(**그림 4**).[25] 이 연구에서는 수용액 상에서 PCA(1-pyrenecarboxylic acid) 화합물을 그래핀 표면에 도입시 그라파이트를 박리시킬 수 있음을 보고하였다. 이 경우 피렌이 그래핀과 $\pi-\pi$ 결합을 형성하여 물리적으로 흡착

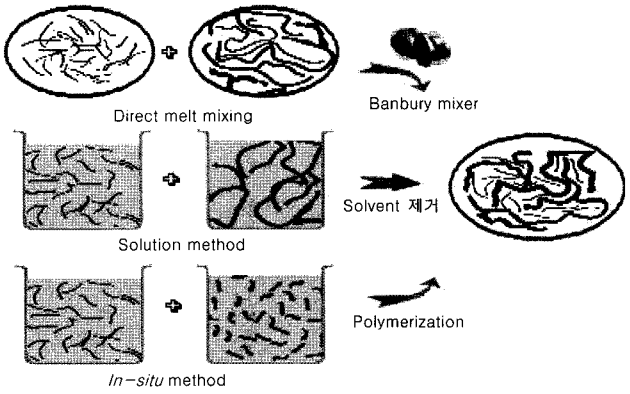


그림 5. 그래핀/고분자 복합재료 제조공정.

된 비공유 결합을 형성하고, PCA 표면의 카르복실산 그룹 때문에 극성용매 안에서 균일한 분산상을 형성시킬 수 있도록 도와 준다는 연구결과를 보고하고 있다.

3. 그래핀/ 고분자 복합재료

3.1 그래핀/고분자 복합재료 제조방법

고분자 수지에 그래핀을 분산시킬 경우 그래핀이 고분자 수지내에서 균일한 분산을 이루기 어렵고, 혼합믹싱(mixing) 과정에서 고분자 수지의 점도가 급격히 상승함으로 인해 균일한 분산이 어렵게 되어 제조한 복합재료에서 우수한 기계적 물성을 얻기 위한 충분한 양의 그래핀를 첨가하기가 매우 어렵다. 고분자 수지 안에서 그래핀이 균일한 분산상을 형성하지 못하고 계면에서 결합을 형성하지 못하면 그래핀이 뭉치는 현상이 발생하고 결과적으로 복합재료에 크랙(crack), 기공, 핀홀(pin hole) 등을 형성하여 복합재료의 전기 전도성 및 기계적 강도를 크게 감소시키는 주요 원인이 된다. 이런 점을 미루어볼 때 그래핀/고분자 복합재료의 제조공정을 최적화하기 위한 연구는 고기능성 고분자 복합재료를 제조하기 위한 중요한 연구 분야이다. 그래핀/고분자를 제조하기 위한 방법은 크게 *in-situ* 중합법(*in-situ* polymerization)과 용액 배합법(solution mixing), 직접 배합법(direct mixing)방법으로 나뉜다(**그림 5**).

3.1.1 *In-situ* 중합법

In-situ 중합 방법은 고분자를 합성하는 중간 단계, 즉 단량체(monomer)와 단량체 간의 합성이 이루어지는 상태에 그래핀 또는 기능화된 그래핀을 첨가함으로써 좀 더 고분자 수지 안에서의 균일한 분산을 꾀하기 위한 방법 중 하나이다. *In-situ* 중합법은 고분자와 충전제를 나중에 혼합하는 방법과 비교하여 고분자 수지 안에서 충전제의 분산성을 크게 향상시킨다는 장점을 가진다. 또한 고함량의 충전제를 충전시킬수 있고 고분자와 충전제 간의 강한 상호작용을 만들어 낼 수 있다는 이점을 가진다. *In-situ* 중합방법을 통해 제조된 그래핀/고분자 복합재료는 팽창된 GO 사이에 단량체가 삽입되고, 중합반응에 의해 고분자화 되기 때문에 GO와 고분자의 그라프팅을 유도하여 제조된 복합재료의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다고 보고하고 있다.[26,27] **그림 6(a)**는 *in-situ* 중합방법에 의한 그래핀/나일론 6의 복합재료의 중합반응 모식도를 보여주며, 제조된 복합재료의 열적, 기계적 물성의 향상은 **그림 6(b)**에서 보여진다.[27] 그래핀/나일론 6 고분자복합재료는 순수한 나일론과 비교하여 분해온도가 약 30 ℃ 정도 향상되었으며, 0.1 wt%의 그래핀이 충전된 나일론 6 복합재료의 경우 순수한 나일론과 비교하여 Young's modulus가

약 140% 증가하였으며, tensile strength 또한 약 130% 향상된 값을 나타냄을 보고하였다.[27]

3.1.2 용액 혼합법(Solution Mixing)

고분자 수지를 용매에 용해시켜 용액을 만들고, 그 용액에 충전제를 직접 또는 희석하여 넣어 혼합한 후 용매를 제거하여 복합재료를 제조하는 방법을 용액 혼합법이라 한다. 용액 혼합법은 직접 혼합법과 비교하여 고분자 수지 안에서 충전제의 분산성을 향상시킬 수 있지만, 다량의 용매가 사용되어 용매의 제거가 수반되기 때문에 친환경적이지 않다는 문제점을 가진다.

3.1.3 직접 혼합법(Direct Mixing)

직접 혼합법은 고분자 복합재료를 제조하기 위하여 어떠한 용매도 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있다. 이 방법은 미리 그래핀 또는 기능화 그래핀과 고분자를 열로써 용융시킨 후 이를 기계적으로 혼합하여 복합체를 제조하는 방법이다. 즉 고분자의 용융점 이상에서 고분자를 1차적으로 용융시킨 후 여기에 분말 형태의 그래핀을 첨가하여 기계적으로 섞는 과정을 반복함으로써 균일하게 분산이 되는 복합재료를 만드는 것이다. 산업적인 측면에서 적은 비용이 들고 대량생산에 적합하지만,[28] 용액 혼합법이나 *in-situ* 중합방법과 비교하여 충전제와 고분자를 혼합하는 공정 중에 충전제가 균일한 분산을 형성하기 어렵고,[29] 또한 한곳에 응집되는 현상이 발생하여 최종적으로 제조된 고분자 복합재료의 기계적, 전기적 특성을 감소시킨다는 문제점을 가진다.[30]

3.2 그래핀/고분자 복합재료의 특성

그래핀을 충전시켜 제조한 복합재료는 그래핀의 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성때문에 최종적으로 제조된 복합재료의 물성이 크게 향상되며, 또한 구조적 특이성 때문에 우수한 가스차단 특성을 나타낸다. 본 고에서는 이러한 그래핀/고분자 복합재료의 전기적, 기계적, 열적특성 및 가스차단 특성에 대하여 논의하고자 한다.

3.2.1 전기적 성질

그래핀이 보여주는 우수한 전기전도성은 그래핀 내부에 존재하는 전자들의 특이한 성질로 설명할 수 있다. 그래핀을 구성하는 탄소원자의 최외각 전자 4개중 3개는 sp^2 결합을 형성하여 강한 공유결합인 σ 결합을 이루며 남은 1개의 전자는 주변의 다른 탄소와 π 결합을 형성하면서 육각형의 벌집격자 구조를 가지는 이차원 구조를 가진다. 이러한 그래핀은 상온에서 ~200,000 cm^2/V의 전하이동도를 가지기 때문에[31] 고분자 수지 안에서 균일하게 분산된 그래핀은 고분자 수지와 결합하여 고전류 밀도를 가지게 하여 높은 전기전도도를 나타낸다.[32] 또한 전도성의 고분자 수지 이외에 절연성의 고분자 수지 안에 그래핀을 분산시켜 복합재료를 제조할 경우 분산된 그래핀은 전자가 이동할 수 있는 전도성 채널을 형성시켜 절연체의 고분자 복합재료가 전기전도성을 띠게 한다.[33] 이러한 현상은 탄소나노튜브나 카본블랙 등의 탄소계 전도성 충전제를 첨가시킬 경우에도 나타나는 현상이지만, 그래핀의 경우 다른 여타의 탄소계 충전제보다 적은 양만을 첨가시켜도 그에 상응하는 전기전도성을 나타낸다는 장점을 가진다.[1,2,34,35] 이는 그래핀이 2차원의 판상구조를 가지기 때문에 높은 종횡비(aspect ratio)를 가져 1차원의 구조를 가지는 탄소나노튜브 충전제에 비해 고분자 수지 안에서 균일한 분산상을 형성하였을 경우 전도성 채널이 형성되어 percolation threshold가 낮아지기 때문인 것으로 보고하고 있다.[34,35]

3.2.2 기계적 성질

이론적, 실험적 결과를 통해 그래핀은 우수한 기계적 물성을 나타냄을 보여준다(Young's modulus: 1 TPa, ultimate strength: ~130 GPa,[36] elastic modulus: ~0.25 TPa[37]). 따라서, 그래핀이 고분자 수지에 첨가될 경우 원하는 기계적 물성값을 가지기 위해 복합재료 성형품의 두께를 증가시킬 필요가 없기 때문에 부품, 소재의 두께를 줄여 경량화를 가능하게 할 수 있어 초경량/고강도 소재용도로 활용될 수 있다. Wakabayashi 그룹의 연구 결과에 의하면 그래핀을 폴리프로필렌 중량대비 약 2 wt% 첨가시켜 그래핀/폴리프로필렌 복합재료를 제조한 경우 순수한 폴리프로필렌과 비교하여 Young's modulus가 약 100%, yield strength가 약 60% 정도 향상된다는 결과를 보고하였다.[38] **그림 7**는 그래핀을 폴리비닐 알코올(PVA)에 첨가시 순수한 폴리비닐 알코올과 비교하여 기

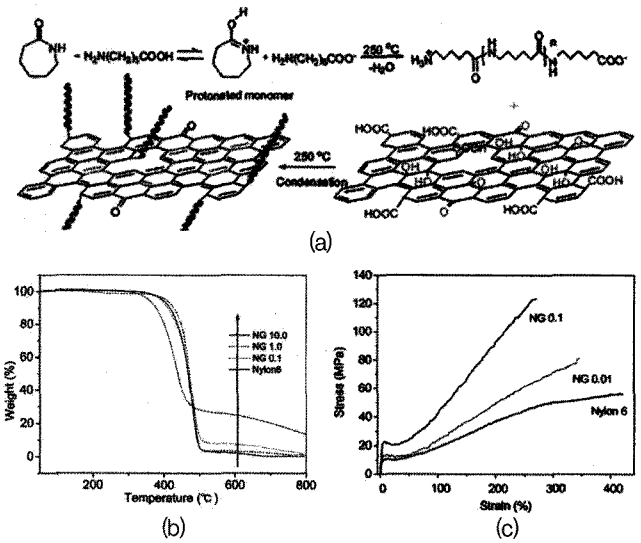


그림 6. (a) *In-situ* 중합방법을 통한 그래핀/나일론 6고분자 중합반응 모식도, (b) 충전된 그래핀의 함량의 변화에 따른 열안정성의 변화, (c) 그래핀이 충전된 함량의 변화에 따른 그래핀/나일론 6 섬유의 strain-stress 그래프.[27]

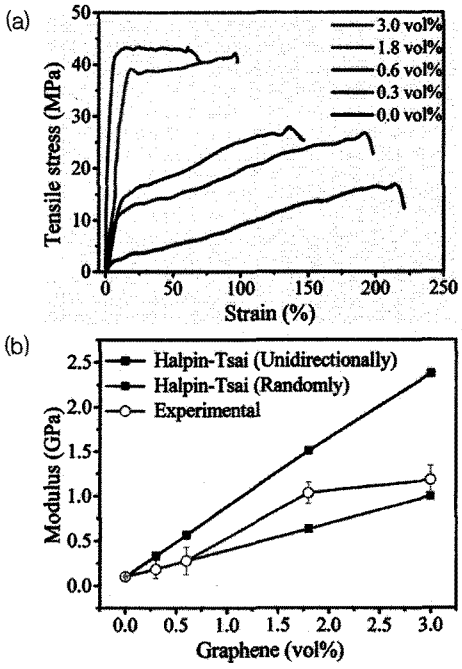


그림 7. (a) 그래핀의 함량의 변화에 따른 그래핀/폴리바이닐알콜 복합재료의 strain-stress 커브, (b) 그래핀의 함량의 변화에 따른 탄성율(modulus)의 변화.[39]

계적 물성이 향상됨을 보여준다. GO를 PVA 부피 대비 1.8 vol%를 첨가시켜 고분자 복합재료를 제조한 경우 순수한 PVA와 비교하여 tensile strength가 약 150% 향상되었으며, Young's modulus는 10배 향상되었음을 확인할 수 있다.[39] 이는 비표면적이 넓은 GO가 고분자 수지 안에서 균일한 분산상을 형성하고, 그래핀 표면의 기능기 그룹과 고분자 기지재가 강한 계면결합을 형성하기 때문이다. 따라서, 고분자 수지와 결합을 형성할 수 있는 기능기를 도입한 그래핀을 충전시 적은 함량으로도 고강도의 고분자 복합재료를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.[38-40]

3.2.3 열적 성질

그래핀은 안정된 탄소원자 간의 이중결합으로 열적으로 매우 안정된 구조를 가지며, 고분자 수지에 첨가시 적은 함량만으로도 고분자 복합재료의 유리전이온도(T_g) 및 분해온도를 향상시킬 수 있다. 최근의 연구결과에 의하면 기능화된 그래핀을 폴리아크릴로니트릴(PAN) 중량대비 1 wt% 첨가시켜 고분자복합재료 제조시 순수한 폴리아크릴로니트릴 (PAN)과 비교하여 유리전이온도가 약 40 ℃ 이상 향상되었다고 보고하고 있다.[41] 또한, 그래핀의 높은 열전도도(5000 W/(m·K))[42] 특성 때문에 그래핀을 고분자 수지에 충전시켜 복합재료를 제조시 제조된 복합재료의 열전도도가 크게 향상된다는 사실이 여러 연구결과를 통해 보고되고 있다.[43-45] **그림 8**은 GO를 에폭시(epoxy)에 분산시켜 제조한 복합재료의 열전도도를 보여준다. 다양한 종류의 탄소계 충전제의 함량을 증가시키면서 에폭시 복합재료의 열전도도의 변화를 확인한 결과 1 vol% 미만에서는 탄소계 충전제의 종류에 따라 열전도도가 크게 변화하지 않은 반면, 5 vol% 이상의 함량에서는 GO를 충전한 에폭시 복합재료의 열전도도가 다른 에폭시 복합재료와 비교하여 크게 향상되며, 순수한 에폭시와 비교하여 4배 이상의 높은 열전도도 값을 나타냄을 보여준다.[43] 이것은 적은 양의 그래핀이 첨가된 복합재료의 경우 에폭시 자체의 열적 특성에 기인한 반면 일정량 이상 첨가할 경우에는 에폭시의 열적 특성과 여기에 그래핀의 특성이 시너지효과로 나타난 것으로 생각할 수 있다.[43] 그래핀/고분자 복합재료의 열전도도는 그래핀이 고분자 수지 안에서 박리된 상태, 배향, 계면에서의 상호작용이 큰 영향을 미친다. 앞서 언급한 열적 특성 이외에도 그래핀을 고분자 수지에 분산시 고분자 수지 안에 분산된 그래핀 주변의 고분자 사슬의 제한된 이동성으로 인해 복합재료의 열적 안정성(thermal stability)이 향상되어 그래핀/고분자 복합재료는 순수한 고분자로만 제조된 재료와 비교하여 분해가 천천히 일어나는 현상이 발생하게 된다.[46] 따라서 이와 같은 그래핀/고분자 복합재료의 우수한 열적 특성을 이용하여 고내열성 또는 열감지 센서등의 분야에 응용하고자 하는 연구가 주목받고 있다.[47]

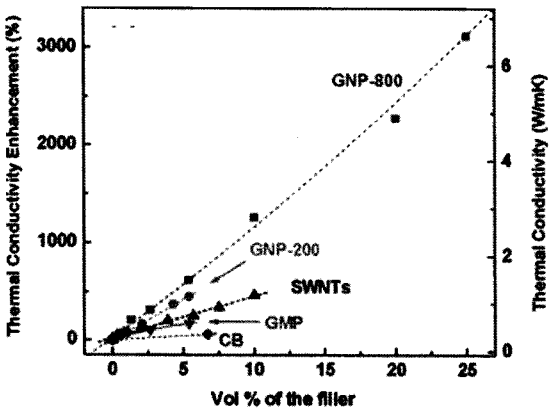


그림 8. 탄소계 충전제의 함량의 변화에 따른 에폭시복합재료의 열전도도.[43]

3.2.4 치수안정성

흑연은 상온에서 적층면 방향으로는 -1.5×10^{-6}/℃의 열팽창계수 값을[48] 가지며, 축 방향으로는 2.7×10^{-5}/℃의 열팽창계수 값을 가진다.[49] 이와 같은 열팽창계수 값은 순수한 고분자와 비교하여 매우 낮은 값이기 때문에 고분자 수지에 그래핀을 분산시켜 복합재료를 제조시 고분자 수지가 급격하게 팽창하는 현상을 완화시켜 제조된 복합재료가 치수안정성을 가질 수 있게 한다. 이는 고분자 성형품 제조시 매우 중요한 고려사항으로써 고분자 성형품 제조시 고분자가 용융되어 몰드에 주입되고 차후에 성형품을 냉각하여 고분자 성형품을 제조하는데 있어 열팽창 계수 값이 낮으면 냉각시 급격하게 수축하는 현상을 방지하여 균일한 치수의 고분자 성형품을 제작할 수 있다는 이점을 제공한다. 일반적으로 열팽창계수를 낮추기 위해서 탄소계 충전제를 첨가시켜 복합재료를 제조하는데, 이중 그래핀을 충전시켜 제조한 복합재료가 여타의 탄소계 충전제를 첨가시켜 제조한 복합재료보다 우수한 치수안정성을 나타낸다는 연구결과들이 보고되었다. Kalaitzidou 교수 연구팀의 연구결과에 의하면 그래핀이 넓은 비표면적을 가지기 때문에 탄소나노튜브나 탄소섬유보다 고분자의 열팽창을 억제시키는데 더욱 효과적임을 보여준다.[44]

3.2.5 가스투과성

무결점의 그래핀은 모든 기체에 대해 차단성을 가지는 것으로 알려져 있다.[50] 그래핀을 고분자 수지 안에서 단방향으로 배향시키면 분산된 그래핀이 기체가 지나가는데 장벽(barrier)과 같은 역할을 함으로써 가스가 투과하는 길이를 증가시켜 결과적으로 복합재료의 가스차단성을 향상시키는 것으로 알려졌다. 이 경우 고분자 수지 안에 분산된 그래핀에 의해 "tortuous path"가 형성되어 가스가 투과하는데 통과길이가 길어짐에 따라 결과적으로 제조된 복합재료의 가스투과도가 급격하게 감소하게 된다(**그림 9(a)**). Nguyen 교수의 연구팀에 의하면 폴리스타이렌(polystyrene) 대비 기능화된 그래핀을 0.05 wt% 충전시켜서 제조한 복합재료가 순수한 폴리스타이렌과 비교하여 크게 향상된 가스 차단 특성을 나타냄을 보고하였으며, 기능화된 montmorillonite를 동일한 함량으로 충전시켜 제조한 폴리스타이렌 복합재료(PCN)와 비교하여 향상된 가스차단성을 나타냄을 확인하였다(**그림 9(b)**).[51] 이는 그래핀의 높은 종횡비(aspect ratio)와 배향(orientation)이 복합재료의 가스차단 특성에 큰 영향을 주는 것을 의미한다.

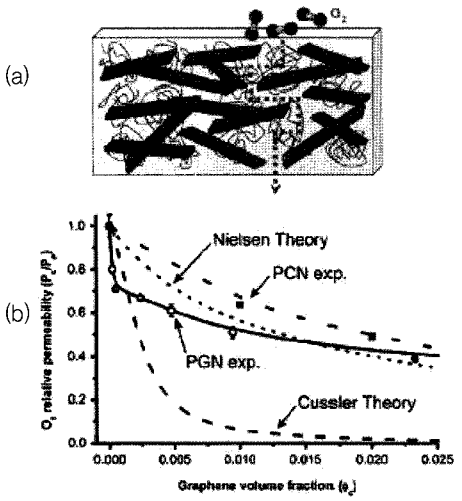


그림 9. (a) 충전제가 첨가된 고분자 복합재료의 가스투과 모식도(Nielsen model), (b) 충전제의 종류에 따른 고분자 복합재료의 가스차단 특성.[51]

4. 그래핀/고분자 복합재료의 응용

앞서 언급한 것과 같이 그래핀은 우수한 기계적, 전기적 특성을 가지면서, 열적으로 매우 안정하며 2차원 구조특이성으로 인한 가스차단 특성을 나타낸다. 이러한 특성 때문에 그래핀/고분자 복합재료는 다양한 분야에서 그 응용성이 주목되며, 또한 그래핀 양산 기술의 출현으로 다양한 응용 가능성이 열리고 있다.

4.1 전자기기 부품 및 에너지 저장 매체

그래핀의 전기전도성을 활용하여 대전방지특성부여 용도(anti-static, 1 kΩ/sq)로 반도체 칩 트레이, 웨이퍼용기, 정전기분사영역(static dissipative, 0.1~1 kΩ/sq) 등으로의 응용성이 주목된다. 또한 자동차 펜더나 범퍼용도로, EMI/RFI 차폐영역(EMI/RFI shielding, 100 Ω/sq)의 다양한 용도로 활용될 수 있다. 또 다른 그래핀의 응용분야는 에너지 저장 매체분야이다. 탄소계열의 물질들이 일반적으로 슈퍼캐패시터의 전극물질로 주로 사용되는데, 이는 탄소계열의 물질들이 우수한 전기전도성 및 높은 비표면적을 나타내기 때문이다. 슈퍼캐패시터는 전기이중층(electrical double layer)의 표면에 에너지를 저장하는 소재이다. 따라서 넓은 비표면적을 가지는 재료는 에너지를 저장할 수 있는 공간이 넓기 때문에 소재의 효율성이 증가하게 된다. 그래핀은 기존에 캐패시터 물질로 사용되어진 탄소계 재료와 비교하여 넓은 비표면적을 가지기 때문에 에너지 저장효율을 크게 향상시킬수 있어서 현재 슈퍼캐패시터 물질로의 응용성이 주목받고 있다. 또한 그래핀을 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrol)과 같은 전도성 고분자와 함께 복합화시킨 고분자 복합재료는 전도성 고분자가 박리된 그래핀 간의 사이에 삽입되어 두 물질 간의 상호작용을 향상시키기 때문에[52] 비축전용량(specific capacitance)을 향상시킨다는 연구결과가 보고되면서,[53-56] 그래핀을 전도성 고분자와 복합화한 소재를 이용하여 슈퍼캐패시터를 제작하고자 하는 연구가 진행되고 있다.

4.2 유기태양전지

최근 각광받고 있는 유기태양전지의 경우 기존 무기물 기반 전극을 쓰게 되면 접촉부위의 일함수(work function) 등의 차이로 인해 전극 특성이 저하되는데, 그래핀의 경우 유기물질과의 일함수 차이가 크지 않아 이러한 문제를 쉽게 해결할 수 있다는 장점도 있다.[57,58] 그래핀 소재는 투명도가 매우 높으며(단층의 경우 97.7%),[59] 기계적인 강도가 우수할 뿐만 아니라(25%의 변형률),[60] 매우 높은 전도도(6,000 S/cm)를[61] 가지기 때문에 유기태양전지로의 응용면에 있어서 매우 적합한 소재라 할 수 있다. 최근 이를 바탕으로 하여 그래핀 전극을 이용한 휘어지고 투명한 유기태양전지를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

4.3 방열 소재

디지털 기기의 소형화 및 슬림화가 급속하게 진행되면서 전자 부품으로부터 발생되는 열 방출이 큰 문제가 되고 있다. 특히, 발광 다이오드(light emitting diode, LED) 조명 분야에서는 경량화된 방열소재의 개발이 크게 요구되고 있다. 현재 방열소재로 금속이 주로 사용되고 있으나 경량화 및 원가절감에서 한계성이 있다. 흑연으로부터 제조된 조각형태의 그래핀은 뛰어난 방열특성과 함께 경제성까지 확보 가능한 소재로서 기존의 금속방열 소재를 대체할 수 있는 방열소재로 여겨지고 있다.[62]

4.4 필름 포장재

그래핀은 2차원의 판상구조를 가지기 때문에 고분자에 분산시켜 복합재료를 제조할 경우 분산된 그래핀이 가스가 투과하는 것을 막는 장벽역할을 함으로써 가스투과도를 급격하게 감소시킨다. 또한 그래핀을 분산시킬 경우 매우 적은 양을 분산시켜도 우수한 가스차단 특성을 나타내기 때문에 식품포장재 또는 산화반응이 일어나는 것을 막기 위한 전자제품 필름 포장재 등 가스차단성을 요하는 분야의 필름 포장재를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.[63]

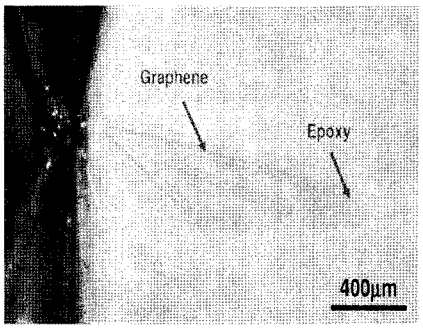


그림 10. 그래핀/에폭시 고분자 복합재료를 이용하여 제조한 잠자리 날개 모양의 바이모폴 엑츄에이터의 모습.[66]

4.5 생체모방 응용소자

마이크로 액츄에이터(microactuator)는 전기적 특성을 물리적 에너지로 전환 가능케 하는 생체 모방 응용소자로서 빠른 응답특성, 변위, 그리고 조절이 가능한 실제 근육의 동작을 재현하는 것이 가장 중요하다.[64-66] 이와 같은 동작특성을 구현해 내기 위해 무기물질이나 고분자를 사용하여 마이크로 액추에이터를 제작하였으나 구동 가능한 온도 및 제한된 전압, 느린 응답속도, 짧은 지속성, 그리고 제작의 어려움 등이 문제시되어 왔다.[65] **그림 10**은 최근 발표된 그래핀을 이용하여 만든 마이크로 액추에이터의 모습을 보여준다.[66] 에폭시에 그래핀을 패터닝하여 제작한 마이크로 액츄에이터는 그래핀의 우수한 전기적 특성과 굽힘특성 때문에 저전압하에서도 우수한 구동특성을 보여주었으며, 여러번 구동하여도 특성이 크게 변화하지 않음을 보고하고 있다. 따라서 그래핀의 전기적, 기계적, 열적 특성을 이용해 제작한 마이크로 액추에이터는 저전력에서도 큰 변위, 빠른 응답속도를 가지며 온도의 증가에 따라 변위도 상승하는 우수한 특성을 나타내고, 제조가 용이해 근육이나, 또는 여러 가지 생체모방 응용소자로서의 활용이 주목받고 있다.[66,67]

5. 결론

그래핀은 우수한 전기/열전도성 및 기계적 강도를 가지며, 열적으로 안정하고 투명성을 가져 고분자에 충전시켜 복합재료를 제조할 경우 고성능의 복합재료를 제조할 수 있다. 하지만, 그래핀이 충전된 고분자 복합재료를 제조하는데 있어서 아직까지도 그래핀의 분산성 향상 및 고분자와 그래핀 간의 계면력을 증가시키는 것에 많은 연구가 필요할 것으로 판단되며, 그래핀/고분자 복합재료 제조를 위해서는 반드시 그래핀의 대량생산이 가능해져 제조가격이 낮아져야 할 것으로 보인다.

향후 그래핀기반 고분자 복합재료는 전자산업분야, 에너지 분야, 자동차/우주항공 산업분야 등의 영역에서 활발한 연구가 진행될 것으로 보이며 이로 인한 상업화가 기대된다.

참고문헌

1. K. I. Winey and R. A. Vaia, *MRS Bull.*, **32**, 314 (2007).

2. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Polymer*, **5**, 52 (2011).
3. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
4. S. Wang, P. K. Ang, Z. Wang, A. L. L. Tang, J. T. L. Thong, and K. P. Loh, *Nano Lett.*, **10**, 92 (2010).
5. J. S. Bunch, A. M. VanderZande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Science*, **315**, 490 (2007).
6. C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, *Nano Lett.*, **10**, 4863 (2010).
7. J. L. Xia, F. Chen, P. Wiktor, D. K. Ferry, and N. J. Tao, *Nano Lett.*, **10**, 506 (2010).
8. T. Kuila, B. Sambhu, Y. Dahu, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1350 (2010).
9. H. Bai, C. Li, and G. Q. Shi, *Adv. Mater.*, **23**, 1089 (2011).
10. D. R. Dreyer, C. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Rouff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
11. S. Park and R.S. Ruoff, *Nano. Technol.*, **4**, 217 (2009).
12. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Polymer*, **52**, 5 (2011).
13. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 3342 (2006).
14. L. M. Veca, F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, and Y.-P. Sun, *Chem. Commun.*, **45**, 2565 (2009).
15. Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, and Y. Chen, *Adv. Mater.*, **21**, 1275 (2009).
16. S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E.Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. deHeer, E. H. Conrad, and R. C. Haddon, *Nano Lett.*, **10**, 4061 (2010).
17. L.-H. Liu, M. M. Lerner, and M. Yan, *Nano Lett.*, **10**, 3754 (2010).
18. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V.Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, and S. V. Dubonos, *Science*, **306**, 666 (2004).
19. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
20. A. N. Obraztsov, *Nat. Nanotech.*, **4**, 212 (2009).
21. K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, and J. Yang, *J. Mater. Chem.*, **20**, 2277 (2010).
22. D. Zhou, Q.-Y. Cheng, and B.-H. Han, *Polymer*, **49**, 3920 (2011).
23. Z. Sun, S.-I. Kohama, Z. Zhang, J. R. Lomeda, and J. M. Tour, *Nano Res.*, **3**, 117 (2010).
24. S.-Y. Bae, I.-Y. Jeon, J. Yang, N. Park, H. S. Shin, S. Park, R. S. Ruoff, L. Dai, and J.-B. Baek, *ACS Nano*, **5**, 4974 (2011).
25. X. An, T. Simmons, R. Shah, C.Wolfe, K. M. Lewis, M. Washington, S. K. Nayak, and S. T. Kar, *Nano Lett.*, **10**, 4295 (2010).
26. J.-Y. Wang, S.-Y. Yang, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, W.-K. Chin, and C.-C. M. Ma, *J. Mater. Chem.*, **21**, 13569 (2011).
27. Z. Xu and C. Gao, *Macromolecules*, **43**, 6716 (2010).
28. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**, 3187 (2008).
29. H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
30. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
31. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, and P. Kim, *Solid State Commun.*, **146**, 351 (2008).
32. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, Nguyen, S. T. Rodney, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
33. P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, and R. Muelhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 316 (2009).
34. S. H. Munson-McGee, *Phys. Rev. B.*, **43**, 3331 (1991).
35. I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1465 (1984).
36. C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**,385 (2008).
37. C. Gomez-Navarro, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **8**, 2045 (2008).
38. K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson, and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **41**, 1905 (2008).
39. X. Zhao, Q. Zhang, and D. Chen, *Macromolecules*, **43**, 2357 (2010).
40. T. Kuila, S. Bose, C. E. Hong, M. E. Uddin, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, *Carbon*, **49**, 1033 (2011).
41. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrra-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schneiepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, and L. C. Brinson, *Nat. Nanotech.*, **3**, 327 (2008).
42. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
43. A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, and R. C. J. Haddon, *Phys. Chem. C.*, **111**.7565 (2007).
44. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, *Carbon*, **45**, 1446 (2007).
45. H. Fukushima, L. T. Drzal, B. P. Rook, and M. J. J. Rich, *Therm. Anal. Calorim.*, **85**, 235 (2006).
46. N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, and J. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1518 (2008).
47. W.-P. Shih, L.-C.Tsao, C.-W. Lee, M.-Y. Cheng, C. Chang, Y.-J. Yang, and K.-C. Fan, *Sensors*, **10**, 3597 (2010).
48. B. T. Kelly, *Carbon*, **10**, 429 (1972).
49. J.B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 477 (1945).
50. J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. vanderZande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Nano. Lett.*, **8**, 2458 (2008).
51. O. C. Compton, S. Kim, C. Pierre, J. M. Torkelson, and S. B. T. Nguyen, *Adv Mater.*, **22**, 4759 (2010).
52. S. Bose, T. Kuila, M. E. Uddin, N. H. Kim, A. K. T. Lau, and J. H. Lee, *Carbon*, **51**, 5921 (2010)
53. Q. Wu, Y. X. Xu, Z. Y. Yao, A. R. Liu, and G. Q. Shi, *ACS Nano*, **4**, 1963 (2010).
54. D.-W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z.-G. Chen, and J. Tan, *ACS Nano*, **3**, 1745 (2009).
55. H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11**,1158 (2009).
56. A. V. Murugan, T. Muraliganth, and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **21**, 5004 (2009).
57. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q.Yan, F. Boey, and H. Zhang, *Small*, **7**, 1876 (2011).
58. S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **23**, 2779 (2011).
59. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
60. C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
61. X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nature Nanotech.*, **3**, 491 (2008).
62. G. Ko and J. H. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, 136 (2009).
63. H. W. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
64. L. Chen, C. Liu, K. Liu, C. Meng, C. Hu, J. Wang, and S. Fan, *Nano Lett.*, **3**, 1588 (2011).
65. S. Maeda, Y. Hara, T. Sakai, R.Yoshida, and S. Hashimoto, *Adv. Mater.*, 19, 3480 (2007).
66. S.-E. Zhu, R. Shabani, J. Rho, Y. Kim, B. H. Hong, J.-H. Ahn, and H. J. Cho, *Nano Lett.*, **11**, 927 (2011).
67. J. Liang, Y. Huang, J. Oh, M. Kozlov, D. Sui1, S. Fang, R. H. Baughman, Y. Ma, and Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, Published online, (DOI: 10.1002/adfm. 201101072).