

그래핀의 용매 분산과 맞춤형 조립

이선화 · 윤제문 · 권 준 · 김상욱

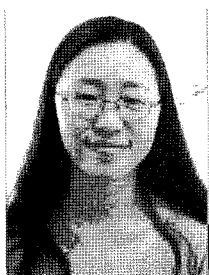
1. 서론

1985년 풀러렌(fullerene)이 처음 발견된 이후, 풀러렌, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene)을 포함하는 흑연질 탄소소재는 재료과학 분야에서 많은 관심을 받아왔다.¹⁻³ 최근 그래핀 분야의 연구가 활발하게 진행되면서 흑연질 탄소 소재에 대한 관심은 다시 확산되고 있다. 풀러렌이 0 차원의 모양을 가지고 있는 것과 달리, 탄소나노튜브와 그래핀은 각각 넓은 분자량 분포를 가지는 이방성의 1차원 또는 2차원의 모양을 가지고 있다. 흑연질 탄소는 이러한 다양한 형태를 가지고 있음에도 불구하고 모두 2차원적으로 공액결합된 sp² 하이브리드 탄소로 이루어져 있다. 이러한 독특한 화학결합은 흑연질 탄소 소재에 높은 전하이동도, 높은 전하저장용량, 기계적 유연성 등과 같이 우수한 특성을 부여하고, 이로부터 기존의 실리콘 기반의 나노소자의 근본적인 한계를 극복할 수 있는 가능성을 제공한다.³⁻⁶

풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀의 소재 특성을 표 1에 정리, 비교하였

다.⁷ 이상적인 2차원의 결정질 특성으로 인해, 흑연질 탄소소재는 무기물의 높은 기계적 성질, 강한 내화학/내열성과 유기물의 낮은 밀도, 기계적 유연성을 동시에 지니고 있다.^{8,9} 또한 전기전도도는 도핑, 나선성, 흑연판의 수, 측면치수 등에 따라 다양하게 조절 가능하다. 이러한 뛰어난 성질들로 인해 그래핀은 차세대 전자소자, 디스플레이, 센서, 에너지 변환/저장 등을 위한 주요 후보소재로 기대되고 있다.¹⁰ 하지만 그래핀이 위 언급한 응용분야에 적용되기 위해서는 분자단위의 정렬 뿐 아니라 육안으로 확인되는 정도의 거시단위로의 정렬도 필수적으로 요구된다.

나노소재의 맞춤형 조립은 현재 재료과학 분야에서 널리 알려진 기술적 도전과제이다. 나노소재의 합성과 개질에 관한 연구도 상당히 진행되었지만, 향후 보다 심도있는 이들의 응용을 위해서는 나노소재의 배향이나 공간포 제어는 필수적으로 요구되는 기술이다. 지금까지 주사프로브(scanning probe), 리소그래피(lithography), 유체 역학 등을 이용한 여러가지 정렬 방법들이 소개되어 왔지만,¹¹⁻¹³ 이러한 직렬방식은



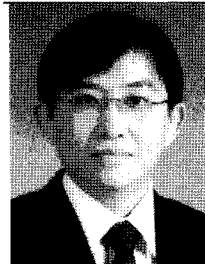
이선화
2001 ~ 한양대학교 신소재공학부(학사)
2005 ~ 2005 KAIST 신소재공학과(석사)
2005 ~ 2007 KAIST 신소재공학과(박사)
2007 ~ 2011 KAIST 신소재공학과(박사)
2011 ~ 현재 KAIST 응용과학연구소 박사후연구원



권 준
2005 ~ KAIST 신소재공학과(학사)
2010 ~ 2010 KAIST 신소재공학과 석사과정
2010 ~ 현재



윤제문
1988 ~ 인하대학교 화학공학과(학사)
1992 ~ 1992 KAIST 신소재공학과(석사)
1993 ~ 1995 KAIST 신소재공학과(박사)
2005 ~ 2010 KAIST 화학과(박사)
2010 ~ 현재 KAIST 응용과학연구소 박사후연구원



김상욱
1994 KAIST 화학공학과(학사)
1996 KAIST 화학공학과(석사)
2000 KAIST 화학공학과(박사)
2000 ~ 2001 KAIST 응용과학연구소 박사후연구원
2001 ~ 2002 University of Wisconsin-Madison, USA, 박사후연구원
2003 ~ 2004 삼성 SDS, 책임 컨설턴트
2004 ~ 2004 University of Wisconsin-Madison, USA, 박사후연구원
2004 ~ 현재 KAIST 신소재공학과 부교수

Tailored Assembly of Graphene from Solvent Dispersion

KAIST 신소재공학과 (Sun Hwa Lee, Je Moon Yun, Joon Kwon, and Sang Ouk Kim, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail: sangouk.kim@kaist.ac.kr

표 1. 흑연성 탄소 소재들의 물리적 성질

특성	폴리렌	탄소나노튜브 ^a	그래핀
구조	0-dimension (diameter : ~0.7 nm)	1-dimension (diameter : 1 nm ~ tens of nm length : 100 nm ~ 1 cm)	2-dimension (thickness : 0.34 nm)
영률	15.9 Gpa	~1.25 TPa (SWNT) 0.27~0.95 TPa (MWNT)	1 Tpa
인장강도	-	13~52 GPa (SWNT) 11~63 GPa (MWNT)	130 Gpa
밴드갭	1.5~2.0 eV (N-type semiconductor)	0~1.9 eV (conductor or semiconductor)	0 eV (zero-gap semimetal)
전기 전도도	$10^{-14} \sim 6 \times 10^{-8}$ S/cm	$0.17 \sim 2 \times 10^5$ S/cm	$\sim 10^6$ S/cm
전하 이동도	$0.5 \pm 0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (electron) $1.7 \pm 0.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (hole) At room temperature	$1,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (electron) $\sim 4,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (hole) At room temperature	$15,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (electron, hole) At room temperature
열 전도도	0.4 W/m · K	6,600 W/m · K (SWNT) 3,000 W/m · K (MWNT)	3,000~5,000 W/m · K
열 안정성	~1,000 °C under Ar	~1,800 °C under Ar	~2,800 °C under Ar
용해도	890 µg/mL in NMP ^b 27 µg/mL in DMF ^c	$116 \pm 10 \text{ µg/mL}$ in NMP $23 \pm 6 \text{ µg/mL}$ in DMF	$4.7 \pm 1.9 \text{ µg/mL}$ in NMP $4.1 \pm 1.4 \text{ µg/mL}$ in DMF
밀도	1.65 g/cm^3	1.33 g/cm^3	2.2 g/cm^3

^aMost of the characteristic values of CNTs were surveyed mainly for single walled carbon nanotubes. ^bN-Methyl-2-pyrrolidone. ^cN,N-Dimethylformamide.

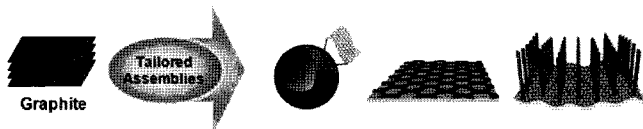


그림 1. 계층적 3차원 구조체 제조를 위한 그래핀의 맞춤형 조립.

대면적외 양산 공정이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 반면, 자기조립법은 대면적으로 양산화가 가능한 공정으로 특정한 분자간 인력을 이용하여 임의의 대면적에 구현된 초미세 나노공정이 가능하다. 지금까지 자기조립법은 명확한 분자 구조를 가진 합성 또는 천연 유기 분자의 정렬에 이용되어 왔다. 그래핀은 화학적으로 비활성이며 크기나 모양에 대하여 보통 넓은 분포도를 가지고 있어 자기조립법을 적용하기에 한계가 있어왔다.

본 특집에서는 자기조립법을 이용한 그래핀의 맞춤형 조립에 관한 내용을 소개하고자 한다. 그림 1에 나타난 것처럼 천연상태의 그래핀은 반데르발스(van der Waals) 인력으로 층층이 쌓여 흑연의 형태를 가지고 있으므로 이를 극복하고 어떻게 각각의 분리된 빌딩 블록(building block)으로 분리하느냐, 그리고 원하는 모양의 구조체로 다시 조립하느냐는 만만치 않은 기술적 도전과제이다. 용매에 잘 분산되어 있는 그래핀은 다른 자기조립 물질과도 함께 정렬시킬 수 있는 가능성을 제시하는 좋은 후보 물질이 될 수 있다. 이러한 접근법은 그래핀의 최적화된 이용과 관련 응용 분야를 확장시킬 수 있는 첫걸음이 될 수 있을 것이다.

2. 그래핀의 용매 분산

나노소재를 효과적으로 조립하기 위해서 용매에 분산된 상태로 이용하고자 할 때 가장 큰 문제점은 나노소재들이 대부분의 유기 용매에 분산이 잘 되지 않는다는 것이다. 그래핀 역시 NMP나 DMF 유기용매에

서는 소량 정도가 분산되는 것으로 알려져 있을 뿐 대부분의 유기용매에서 쉽게 분산되지 않고 뭉쳐있거나 포개져 있다(표 1). 이를 해결하기 위해 그래핀을 공유결합 또는 비공유결합으로 개질시키는 연구들이 많이 시도되고 있다. 그래핀을 효과적으로 자기조립하기 위해서는 유기 화합물이나 고분자들을 잘 용해시킬 수 있는 휘발성 유기용매를 사용하는 것이 유리하다. 따라서 본 특집에서는 그래핀을 이러한 유기용매에 분산시키는 내용에 초점을 맞추었다.

Haddon연구 그룹이 처음으로 탄소나노튜브 말단에 있는 카르복실산(carboxylic acid)과 알킬아민기(alkylamines)와의 아미드화(amidation) 반응을 시도한 이래로¹⁴ 여러가지 유기분자와 고분자들을 탄소나노튜브 표면에 기능기화하는 연구들이 계속적으로 발표되어 왔다. 최근에 이와 유사한 방식으로 화학적 기능기화 기술을 그래핀에도 적용하려는 연구가 진행되고 있다.^{15,16} 여기에서는 몇가지 대표적인 그래핀의 화학적 기능기화 방법들을 소개하고자 한다.

2.1 그래핀의 공유 기능기화

그래핀 표면을 화학적 개질하는 연구는 최근에 가장 활발한 재료과학 연구분야 중 하나이다. 그러나 화학적 개질은 주로 그래핀 그 자체를 얻기 위하여 연구되어왔다. 테이프를 이용하여 그래핀 시트(sheet)를 분리하여 떼내는 기계적 박리법이나 CVD로 성장시키는 기술과는 다르게 화학적 합성 방식은 비교적 저비용으로 다량의 그래핀을 생산할 수 있는 기술이다. 화학적 생산 방식을 이용한 그래핀 생산은 천연 흑연을 강산으로 산화 처리하여 그래핀 산화물(graphene oxide, GO)로 분산/박리시킨 다음에 다시 열처리를 통하여 GO를 환원시켜서 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO)로 만드는 방법이다. 천연 흑연을 강산 처리하여 박리된 GO는 그 가장자리와 면에 에폭시기(epoxy), 수산기(hydroxyl), 카르보닐기(carbonyl), 또는 카르복실산기(carboxylic acid) 등의 여러 가지 산소 기능기들을 가지고 있고, 이러한 산소 기능기들은 물을 포함한 여러 종류의 극성 유기 용매에 GO를 잘 분산시키면서 다른 기능기 그룹들과 반응하여 개질할 수 있게 해준다.^{17,18}

Ruoff 연구그룹에 의해 처음으로 소개된 그래핀의 화학적 기능기화 기술은 GO에 있는 산소 기능기들을 아미드화 반응과 에스테르화(esterification) 반응을 통하여 이소시아네이트(isocyanate) 유기 단분자들과 공유결합시켜 그래핀 표면을 개질하는 것이었다.¹⁹ 이소시아네이트로 기능기화된 GO는 DMF, NMP, dimethyl sulfoxide (DMSO) 등 극성의 비양성자성 용매에 쉽게 분산을 시킬 수 있었다. 이와 비슷하게 아민기, 수산기, 아지드기(azide) 또는 다이조늄 화합물(diazonium compound)를 갖는 유기 단분자들이나 고분자들을 그래핀이나 GO 표면에 공유결합시켜 개질하는 연구들은 지금까지 활발히 연구되어 오고 있다.²⁰⁻²⁴ 특히, GO의 카르복실산기를 아민기와 반응시키는 연구들이 주로 진행되었는데,^{21,22} 그 예로 Tian과 Chen 그룹은 포피린기(porphyrin)로 기능기화된 그래핀을 합성하여 태양에너지 기술에 적용한 연구를 발표하였다.²¹ 포피린기로 기능기화된 그래핀은 도너-억셉터(donor-acceptor)기를 동시에 지니고 있으므로 유기용매에서의 높은 분산성과 광여기로 인한 효과적인 전자 이동 특성을 보여주었다. Poly(vinyl alcohol) (PVA)의 수산기를 GO의 카르복실산기와 에스테르화 반응을 한 GO는 물이나 DMSO와 같은 용매에서 높은 분산성을 보였다.²⁰ 아지드기는 C=C 이중결합 구조와 부가반응 하여 니트렌기(nitrene)를 형성하게 된다. Lerner와 Mingdi 그룹에서는 아지드기를 함유한 유기분자, perfluorophenylazide (PFPA)를 그래핀 쉬트 표면에 광화학 또는 열 화학반응으로 공유결합시켜 PFPA로 기능기화된 그래핀을 합성하였다.²⁴ 이 연구에서 PFPA 유기 화합물 말단기의 종류에 따라 그래핀 화합물의 특성을 조절할 수 있었다. 예를 들어 PFPA 말단에 알킬기나 perfluoroalkyl기가 함유된 경우에는 DCB(dichlorobenzene) 용매에 잘 분산되었고, ethylene oxide기인 경우에는 물에 잘 분산되었다.

표면 개시중합도 그래핀을 공유 기능기화하는 효과적인 방법이 될 수 있다. 이는 그래핀 표면에 기능기의 밀도, 두께, 그리고 기능기의 종류 등을 정밀하게 제어할 수 있는 유용한 기술이다.²⁵⁻²⁸ 대표적으로 ATRP(atom transfer radical polymerization)을 통하여 ATRP 개시제를 GO 표면에 부착시키고 이로부터 표면 개시 부가중합방식으로 고분자를 중합하는 방법이 있다. ATRP는 고분자의 사슬 길이, 중합도, 그리고 조성을 자유로이 조절할 수 있다는 장점이 있다. **그림 2**에서 보듯이 GO 표면에 있는 수산기에 ATRP 개시제(α -bromoisobutyryl bromide)를 에스테르화 반응으로 공유결합시킨 후 styrene, methyl methacrylate(MMA), butyl acrylate 등 여러 종류의 단량체를 GO

표면에서 중합반응시킬 수 있었다.²⁵ Polystyrene(PS)으로 기능기화된 GO는 DMF, 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform), 메틸 클로라이드(methylene chloride)와 같은 극성용매와 비극성용매 양쪽 모두에서 높은 분산성을 보였으며, PS 고분자 사슬 길이도 중합도 1.5 이하로 정밀하게 조절 되었다. 비슷하게, Lu 연구그룹에서는 브릿지 분자로 다이조늄 화합물을 이용하여, 브릿지 분자의 농도에 따라 표면에서 중합되는 PS의 밀도를 조절하였다.^{26,27} 표면 개시 축합중합을 통한 그래핀의 공유 기능기화도 또한 보고되었다. Macosko 그룹은 *in-situ* 중합으로 열가소성 폴리우레탄(polyurethane)으로 기능기화된 GO를 합성하였으며, 이는 DMF에 분산이 잘됨을 확인하였다.²⁸

2.2 그래핀의 비공유 기능기화

π - π 결합, 수소결합, 또는 전하간 상호작용을 이용한 그래핀의 비공유 기능기화는 그래핀의 화학구조를 최소한으로 손상시키면서 물리/화학 특성을 그대로 살릴 수 있는 장점이 있다. 그러나 그래핀과의 비공유 상호인력이 높은 기능성 화합물이나 이것들을 잘 분산시킬 수 있는 용매의 선택이 제한적이다. 여러 종류의 기능성 분자들 중에서 DNA, RNA, 단백질, 그리고 효소와 같은 생체분자들은 수용액 상에서 그래핀의 비공유 기능기화에 빈번히 이용되고 있으나²⁹⁻³² 앞서 언급 하였듯이 일반적인 그래핀 조립 기술은 휘발성의 유기 용매를 사용하므로 생체 분자를 이용한 비공유 기능기화에 대한 내용은 여기서는 다루지 않는다.

피렌/포피린 유도체나 전도성 고분자와 같은 다양한 종류의 방향족 화합물들은 π - π 결합을 통해 그래핀과 비공유 결합을 하는 것으로 알려져 있다.^{15,16,33-39} 일례로, Kar 연구 그룹은 수용액 상에서 PCA(1-pyrenecarboxylic acid) 화합물을 이용하여 흑연을 그래핀으로 박리시킬 수 있음을 보고하였다(**그림 3(A)**).³⁶ 친수성의 카르복실산기는 수용액상에서 그래핀을 안정하게 분산되도록 해주면서 방향족 피렌은 그래핀 쉬트와 π - π 결합에 의한 물리흡착 상태를 유지시켜준다. 또 다른 예로 전도성 고분자인 P3HT(poly(3-hexylthiophene))를 rGO와 π - π 결합하여 거대분자 복합체를 형성하고, 이 P3HT/rGO 복합체를 DMF에 잘 분산시켜, 나노전자 소자에 적용한 연구도 보고되고 있다.³⁹

양쪽성 물질(또는 계면활성제)을 이용하여 그래핀을 용매에 분산시키는 연구도 이루어지고 있다. 이 경우 특히 수용액 상에서 분산성을 크게 개선시킬 수 있다.⁴⁰⁻⁴² 양쪽성 물질을 흡착시킨 그래핀에 대한 연구는 Coleman 연구 그룹에서 처음 시작하였는데, 그들이 사용한 양쪽성 물질은 sodium cholate로 흑연을 그래핀으로 박리시키면서 수용액상에 안정적으로 분산시킬 수 있었다.^{40,41} **그림 3(B)**은 흑연으로부터 박리

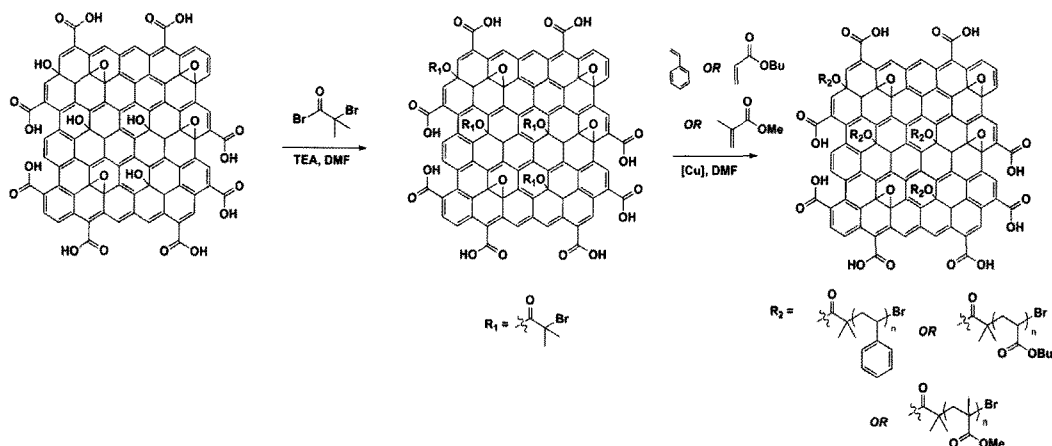


그림 2. GO상에서 ATRP 표면 개시중합을 통한 그래핀의 공유 기능기화.

된 그래핀의 투과전자현미경(TEM) 사진으로 박리된 그래핀 쉬트의 레이어 수는 1~10 정도였고 그 중에 약 20% 정도가 단층 쉬트로 얻어졌다. 양쪽성 물질을 이용한 연구들은 수용액상에서 분산성이 좋음을 보였지만, 비수용성 용매에서는 수용액 상에서의 분산성만큼 좋지 않았다.

현재 보고되고 있는 대부분의 비공유 기능화 방법들은 특정 용매-분산제 계에서만 적용되거나 여러 단계의 합성 과정을 필요로 하고 있다. 이러한 한계점은 말단에 기능기를 갖고 있는 상용화된 고분자를 사용함으로써 해결할 수 있다. Haddon 연구 그룹에서는 유기분자의 아민기(amine)와 산처리된 탄소나노튜브 표면의 카르복실산기의 Zwitterion을 형성하여 하나의 복합체를 형성하는 연구를 보고했다.⁴³ 이를 응용하여 여러 가지 유기 용매 내에서 그래핀을 분산시키기 위해 아민 말단기를 가진 여러 종류의 고분자를 이용한 연구 또한 보고되었다.⁴⁴ GO 가장자리의 카르복실산기와 고분자 말단의 아민기는 음전하를 갖는 COO⁻기와 양전하의 NH₃⁺기로 정전기적 상호작용을 일으키며 고분자가 GO 가장자리에 고분자가 흡착되도록 한다. 이를 위한 모델실험으로 **그림 3(C)**와 같이 아래층의 GO를 함유한 수용액 위에 다양한 말단 기능기를 가진 고분자/벤젠(benzene) 용액을 준비한 후 상온에서 24시간동안 교반을 하게 되면 아민기를 가지는 PS 용액은 GO와 효과적으로 상호작용하여 GO가 휘발성 유기용매인 벤젠에 균일하게 분산되었음을 확인할 수 있었다(**그림 3(C), (D)**).

흥미롭게도 80도 이상에서는 여러 시간 동안 교반시켜도 GO가 유기용액층으로 이동되지 않았다. 이러한 실험 결과들로 GO와 아민 말단기를 가지는 고분자 간에 상호작용이 공유결합에 의한 것보다 비공유결합에 의한 작용임을 확신할 수 있었다. 기능기 분자로서 고분자는 고분자 사슬들이 가지고 있는 큰 유체역학적 부피로 인해 낮은 밀도로 GO에 기능기화되어 있어도 유기용매에 충분히 분산시킬 수 있다. 위와 같은 GO의 기능기화는 벤젠뿐만 아니라, o-크실렌(o-xylene), 그리고 메틸렌 클로라이드 등의 여러가지 유기용매에서 잘 분산시킬 수 있음을 확인하였다. 다양한 종류의 기능성 말단기를 가진 고분자들은 쉽게 합성할 수 있고 유기용매에 잘 용해 되므로 후연성 탄소 재료들을 저비용으로 보편화된 공정을 통하여 여러 종류의 유기 용매에 쉽게 분산시킬 수 있는 접근법이 될 것이다.

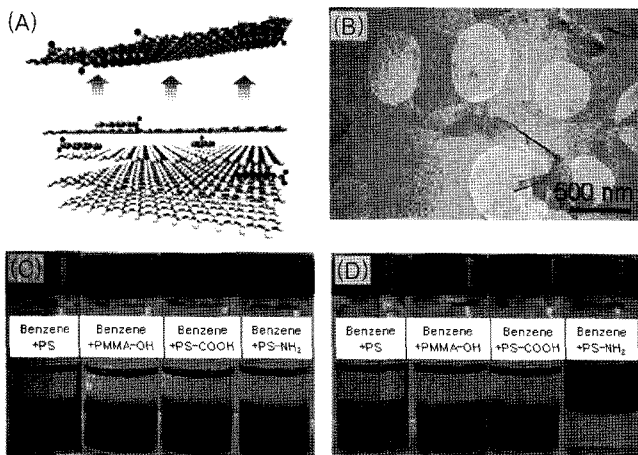


그림 3. (A) 1-pyrenecarboxylic acid를 통한 흑연으로부터 그래핀의 박리. (B) 계면활성제로 박리된 그래핀의 TEM 사진. 고분자 말단의 아민기와 GO의 카르복실산기의 정전기적 인력을 통한 유기용매 내 GO의 분산을 알아보기 위한 모델 실험의 (C) 교반 전과 (D) 24시간 동안 교반 후의 사진.

3. 용매 분산을 이용한 그래핀의 맞춤형 조립

탄소 소재를 용매에 분산시켜 자기 조립을 제어할 경우 1차원의 섬유에서부터 복잡한 3차원 형태에 이르기 까지 다양한 구조를 제조할 수 있다. 용매 분산을 이용한 방법은 비용 면에서 효율적일 뿐만 아니라 대면적 제조에도 유리하다. 최근 그래핀을 이용하여 2차원 박막을 제조하기 위한 많은 연구가 보고되었으며 이와 관련된 연구로는 layer-by-layer assembly,⁴⁵ Langmuir-Blodgett assembly,⁴⁶ molecular templating⁴⁷ 외에 여러 가지가 있다. 이와 같은 제조 방법들은 특히 유연한 투명 전극 제조에 유용하다. 한편 그래핀의 3차원 구조체의 제작은 에너지 저장/변환, 나노 복합체, 촉매, 전계 방출로의 응용에 있어 큰 주목을 받고 있다. 이 장에서는 그래핀의 용매 분산을 통한 3차원 구조체 조립에 대해 자세히 다루고자 한다.

3.1 다공성 그래핀 필름

다공성 탄소 필름은 높은 표면적과 우수한 전도성 때문에 전극 또는 촉매 담지체로서 이상적인 소재가 될 수 있다. 자기조립을 이용한 다공성 고분자 필름의 제조 방법 중 'Breath Figure'라는 방법은 빠르고 저렴하며 연속 공정이 적용 가능한 방법으로 알려져 있다.⁴⁸ 그래핀과 고분자가 함께 분산된 용액을 Breath Figure 방법에 적용하면 고분자만 있을 때와 마찬가지로 다공성 복합체 필름 또는 다공성 그래핀 필름을 제조할 수 있다.⁴⁹ 이 방법에 대해 간략히 설명하자면, **그림 4(A)**와 같이 고분자로 기능기화된 그래핀을 벤젠에 분산시킨 용액을 기판에 떨어뜨린 뒤 높은 습도의 공기 흐름에 노출시킨다. 이때 벤젠이 증발하면서

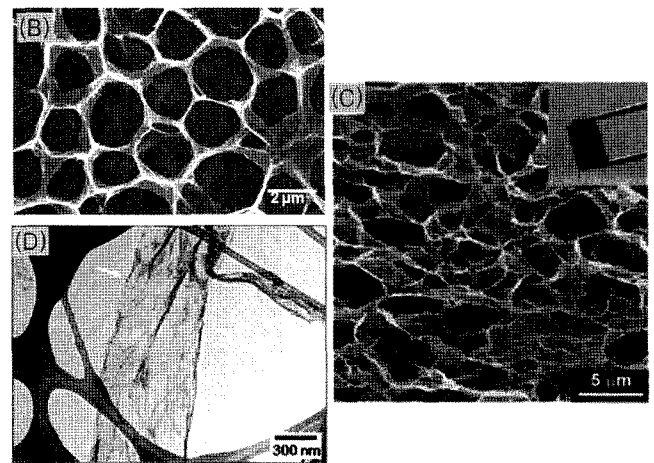
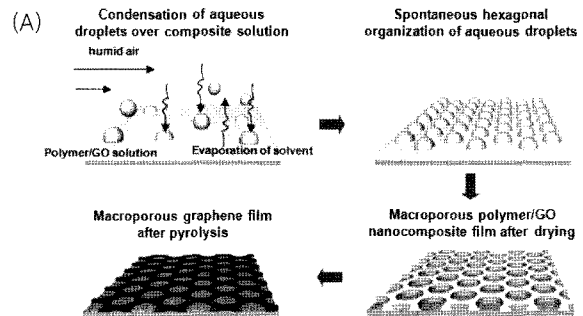


그림 4. (A) Breath figure 방법의 개략도. (B) Breath figure 방법을 이용하여 제조된 다공성 그래핀 필름의 SEM 사진. (C) 수열법으로 제조된 그래핀 하이드로겔의 SEM 사진. (D) 펙타이드 와이어를 이용하여 제조된 그래핀 중공 튜브의 TEM 사진.

주위의 열을 흡수하면 용액의 표면 온도가 떨어지게 된다. 이에 따라 공기 중의 수증기가 용액 표면에 응결되고 용매가 모두 증발하면 다공성 그래핀/고분자 복합체 필름이 형성된다. 이후 열처리를 통해 고분자만 선택적으로 연소시켜 제거하여 그래핀이 서로 강하게 얽혀있는 다공성 필름을 얻을 수 있다. 이는 수증기가 응결되는 과정에서 그래핀이 물 방울에 의해 밀려나면서 공간적 제약을 받기 때문이다. 그래핀 구조체의 형태는 용액의 농도나 고분자의 분자량에 따라 단일 층의 또는 다층의 다공성 필름으로 제조될 수 있다.

그림 4(B)는 위와 같은 접근 방식으로 PS로 기능화된 GO를 이용하여 3차원의 다공성 구조를 가지는 그래핀 필름을 제조한 SEM 사진이다. 이 3차원 다공성 그래핀 필름은 기계적으로 유연하고, 표면적이 매우 크며, 화학적 반응성이 좋아 에너지 저장 재료로서의 잠재적인 가능성을 지니고 있다. 다공성 탄소 필름 제조를 위한 다른 방법으로는 directional freezing과 수열법이 있다. Directional freezing은 Mann 그룹에 의해 처음 소개되어 현재 많은 연구진들이 발전시켜왔다.⁵⁰ Shi와 Wang 그룹에서 최근 선보인 수열법은 GO 수용액을 고온에서 수열 처리하여 3차원의 미세한 스폰지 구조를 얻는 방법이다(**그림 4(C)**).^{51,52} 이렇게 제조된 필름은 다공성 구조와 큰 표면적으로 인해 높은 전기용량과 촉매 성질을 지닌다. 이외에도 speed vacuum concentrator를 이용한 GO 스폰지의 대량생산 방법 또한 보고되었다.⁵³ 이는 원심력과 진공에 의한 증발을 적절히 조합하여 GO의 무작위적인 삼차원 네트워크를 성공적으로 얻어냈다는 데에 의미가 있다.

3.2 중공 구체 또는 튜브

에멀전 템플레이팅(emulsion templating)을 이용하면 속이 비어 있는 형태의 그래핀으로 구성된 구 또는 튜브를 제조할 수 있다. Song 연구진은 W/O(water in oil) 에멀전을 이용하여 물과 기름의 계면에서 그래핀을 자기 조립하여 마이크로 크기의 중공구를 제조하였다.⁵⁴ GO를 암모니아 수용액에 분산시킨 뒤 올리브유와 섞고 90 °C에서 교반하여 물을 증발시킨 뒤 원심분리를 통해 속이 빈 형태의 그래핀 구체를 얻을 수 있다. 얻어진 그래핀 구체는 2~10 μm의 지름으로 약물 전달, 촉매 담지체, 나노 복합체, 에너지 소자의 전극 등에 적용 될 잠재력을 가지고 있다. 속이 빈 그래핀은 또한 단단한 템플레이트를 이용하여 제조될 수 있는데, Mann 그룹에서는 음전하를 띠는 GO와 양전하를 띠는 PS 비드를 이용하여 전하간 상호 작용을 통해 GO로 PS 비드를 감싼 뒤 PS만 녹여내는 방식으로 속이 빈 GO 구체를 제조하였다.⁵⁰

최근 rGO와 생체 분자의 공동 자기 조립을 이용하여 속이 빈 튜브를 제조하는 방법 또한 보고되었다(**그림 4(D)**).⁵⁵ 수용성 펩타이드 용액(diphenylalanine in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFP))이 rGO 수용액과 섞이면, 즉각적으로 코어/셸(core/shell) 구조의 펩타이드/rGO 나노선이 조립된다. 음전하를 띠는 rGO가 수소를 받아 양전하를 띠는 펩타이드 나노선의 표면을 덮게 되는데, 이때 pH가 자기 조립의 중요한 변수인 것으로 나타났다. rGO의 셸 두께는 pH에 따라 조절이 가능하였다. 펩타이드 심지를 소성법으로 제거하면 십 수개의 그래핀 층으로 이루어진 튜브만 남게 된다. 이렇게 제조된 속이 빈 튜브는 큰 표면적과 높은 전기 전도도로 인해 우수한 초고용량 캐패시터 특성을 보였다. 이러한 하이브리드 자기 조립 방식은 유연한 그래핀이 전기적 상호작용에 의해 비평면적인 구조로도 자기조립될 수 있다는 것을 잘 보여주는 좋은 예시이다.

4. 그래핀과 탄소나노튜브의 하이브리드 조립

비록 그래핀과 탄소나노튜브가 단독적으로 우수한 기능적 구조를 이룰 수 있지만, 둘의 서로 다른 형태와 재료적인 특성이 공동 자기 조립에 의해 시너지 효과를 가져올 수도 있다. 근래에 소수의 연구진이 그래핀과 탄소나노튜브 필름 층이 번갈아 존재하는 하이브리드 필름 제조에 대해 보고한 바 있다. Cai 그룹은 GO의 친수성 산소 기능기를 이용하여 layer-by-layer 방법을 통해 전도성의 GO/탄소나노튜브 하이브리드 필름을 제조하였다(**그림 5(A)**).⁵⁶ Tung 그룹 또한 화학적으로 환원된 그래핀과 탄소나노튜브의 복합 필름에 관한 결과를 보고하였는데, 이 필름은 86%의 투과도에서 240 Ω/□의 전기 전도도를 나타냄으로써 유연한 투명 전극 재료로서의 가능성을 보였다(**그림 5(B)**).⁵⁷

그래핀과 탄소나노튜브의 시너지 효과를 가장 쉽게 얻을 수 있는 방법으로는 그래핀에 탄소나노튜브를 수직 성장시키는 것이다. 근래 들어 상당수의 탄소나노튜브 연구가 그의 수직 성장에 초점을 두고 있지만, 수직 성장을 위한 기판은 Al₂O₃ 또는 SiO₂와 같이 대부분 깨지기 쉽고 평평한 유전재료들이었다. 이후 응용 단계로서 소자 제작을 위해서는 수직 성장된 탄소나노튜브가 산화물 층에서 떨어진 뒤 원하는 기판으로 전사되어야만 하는데 전사 과정을 거치게 되면 탄소나노튜브와 기판간 기계적, 전기적인 접촉이 나빠 소자 성능을 크게 떨어뜨린다. 좋은 성능의 소자를 손쉽게 구현하기 위해서는 탄소나노튜브 성장을 위한 기판이 전기 전도성을 띠고 기계적으로 유연해야 하는데, 그래핀이 이 조건들을 잘 충족시킨다. 최근 환원된 그래핀 위에 탄소나노튜브가 수직 성장된 탄소 하이브리드 필름이 보고되었다.⁵⁸ **그림 5(C)**에서 보이는 것과 같이 스핀 코팅한 GO 수용액을 환원하여 전기 전도성, 광학적 투명

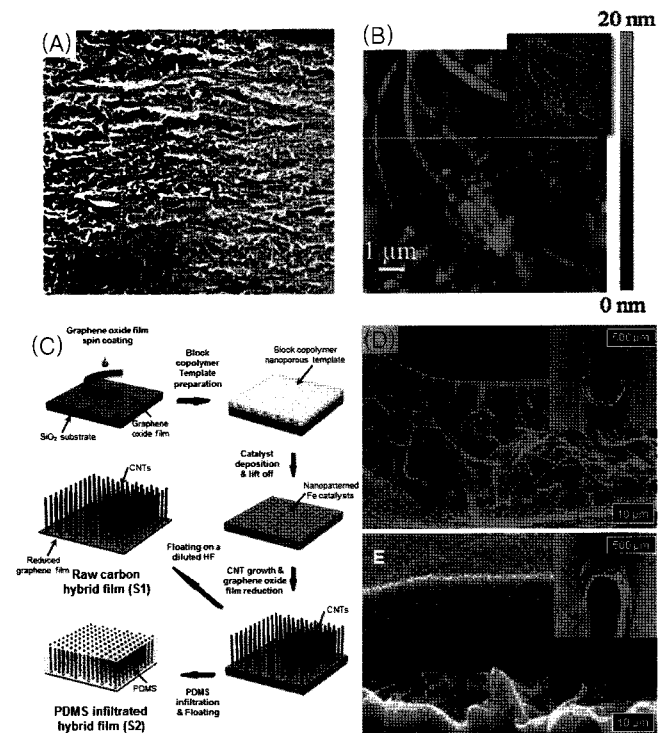


그림 5. (A) GO/탄소나노튜브 하이브리드 필름의 SEM 사진. (B) 그래핀/탄소나노튜브 하이브리드 필름의 AFM 사진. (C) 그래핀 위에 탄소나노튜브가 수직 성장된 탄소 하이브리드 필름의 공정 모식도. (D) 고분자 필름에 코팅된 탄소 하이브리드 필름이 (D) 안쪽 방향과 (E) 바깥쪽 방향으로 굽혀졌을 때 SEM 사진.

성, 기계적 유연함을 가지는 대면적의 환원된 그래핀 필름을 제조한 뒤 블록공중합체 리소그래피를 이용하여 일정한 크기로 패터된 금속 촉매를 필름 위에 형성하였다. 얻어진 필름상에 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)를 통해 질소가 도핑된 탄소나노튜브가 성장되었다. 흥미로운 점은, 탄소나노튜브, 금속 촉매, rGO 필름간의 전기적 접촉이 ohmic 특성을 보였다는 것이다. 또한 그래핀의 특성으로 인해 제조된 하이브리드 필름은 우수한 유연성과 신축성을 지녔으며, 굴곡진 면을 포함한 어느 기판이나 쉽게 전사가 가능했다(그림 5(D), (E)). 이러한 3차원 탄소구조체는 에너지 전환/저장용 전극, 촉매 담지체, 센서, 전계 방출 등에 유용하게 쓰일 수 있다. 앞의 예들 중 하나로, 제조된 하이브리드 필름을 전계 방출 소자로 제작하였을 때 심하게 변형된 형태에서도 우수한 전계 방출 특성을 나타내었음을 확인할 수 있었다.

5. 결론

지금까지 본 특집에서는 그래핀의 화학적 기능기화와 이를 이용한 다양한 3차원 구조로의 맞춤형 조립에 관하여 살펴보았다. Breath figure, 생체 분자와 동시 조립과 같은 다양한 자기조립 방법으로 성공적으로 3차원의 그래핀 구조체를 제조할 수 있었다. 이러한 구조체 형성 공정을 위해서는 공유 또는 비공유 기능기화를 통한 그래핀의 용매 분산이 선행되어야 했다. 충분한 농도의 용매 분산이 이루어진 후에는, 낮은 공정 비용으로 대면적에 복잡한 구조체 형성이 가능했다. 지금까지 그래핀의 맞춤형 조립에 관해 살펴보았지만 원하는 위치와 분포로 그래핀을 조립하는 연구는 아직 시작단계에 있다. 먼저, 조립된 구조의 구조적 다양성에 아직 한계가 있다. 좀더 다양한 형태의 구조체들을 제조하기 위해서는 새로운 조립 방법이 개발되어야 될 뿐만 아니라 시너지를 일으킬 수 있는 다양한 조립 방법들이 서로 결합될 필요가 있다. 특히, 그래핀의 맞춤형 조립을 위해서는 외부장 또는 다른 자기조립 물질을 이용한 연구가 진행될 필요가 있다. 최근, 수용액 상에서 GO의 액상상 형성 현상이 발견되었다.¹⁸ 액정의 방향성이나 배열 정도는 외부의 전기장이나 자기장에 의해 조절이 가능하므로, 액정성을 갖는 그래핀은 그래핀 조립을 위한 좋은 전구체가 될 수 있을 것이다.

그래핀 구조체의 기능성을 향상시키기 위해서는 화학적 개질 이후에 탄소의 sp^2 구조를 완전히 회복시키는 것도 중요한 과제이다. GO가 다양한 용매에 분산될 수 있도록 화학적으로 기능기화되는 동안 그래핀의 특성은 산화 과정과 같은 화학적 처리로 인해 상당히 훼손될 수 있다. 이를 위해 지금까지 열적, 화학적, 전기화학적 처리를 포함한 다양한 환원처리 공정이 개발되어왔지만^{49,59,60} 공액 결합되어 있는 탄소의 구조와 물질의 특성을 완벽히 회복한 연구는 보고되지 않았다. 그 대안으로, 화학적으로 개질된 그래핀에 이중 원소를 도핑하는 것이 물질의 성질을 향상시킬 수 있는 유망한 해결책이 될 수 있다. 특히, 보론(B)이나 질소(N) 도핑(doping)은 높은 전기적 성질은 유지하면서 용매 내에서 분산성과 화학적 기능성을 향상시킬 수 있다. 비공유 전자쌍으로 인한 전기 음성도를 가진 질소와 전기양성도를 가진 보론은 그래핀의 극성과 전자 또는 정공의 이동도를 향상시킬 수 있다. 또한 이러한 화학적 도핑에 의한 정전기적 인력이나 배위결합은 뒤따르는 맞춤형 조립을 활성화시킬 수도 있다.

그림 6은 질소 도핑된 그래핀 구조체의 표면 기능성과 향상된 특성을 나타낸 예이다. 질소 도핑 사이트를 핵 생성 사이트로 이용하면 그래핀

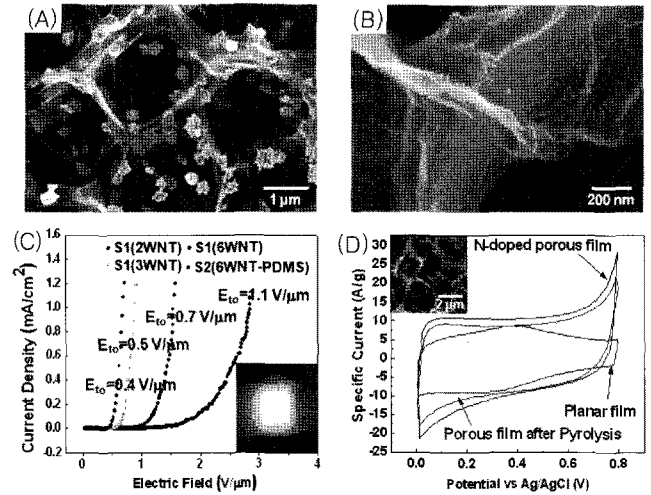


그림 6. 질소 도핑된 3차원 그래핀 구조체 상에서 (A) 금 염용액으로부터 성장된 금 입자와 (B) 정전기적 인력으로 코딩된 10 nm 금 나노입자의 SEM 사진. (C) 다양한 벽 수를 가지고 있는 탄소나노튜브/그래핀 하이브리드 필름의 전계방출 특성. (D) 0.1 몰농도의 황산에서 3차원 그래핀 구조체의 전기 축전용량을 나타내는 순환 전압 전류.

은 금속이나 금속 산화물 나노 입자 또는 무기물 막으로 기능기화될 수 있다(그림 6(A),(B)).⁴⁹ 이러한 화학적 기능기화는 그래핀의 기능성을 상당히 향상시킬 수 있는 기능성 나노복합체 제조 방법이 될 수 있다. 또한 전자가 풍부한 질소 도핑은 탄소 소재의 일함수를 효과적으로 낮출 수 있으므로 질소 도핑된 그래핀/탄소나노튜브 하이브리드 필름은 훌륭한 전계방출 특성을 나타내었다(그림 6(C)).⁵⁸ 이 하이브리드 필름은 높은 산소 환원 촉매로서의 역할도 하는 것으로 보고되고 있다. 질소로 도핑된 3차원의 다공성 그래핀 구조체는 넓은 표면적과 높은 전해액 접근성을 가지고 있으므로 높은 전기 축전 용량을 보였다(그림 6(D)).⁴⁹ 도핑에 의한 다양한 기능성으로 인해 그래핀의 화학적 도핑을 결합한 맞춤형 조립은 향후 탄소 소재를 기반으로 한 물질과 소자에 상당한 기여를 할 것으로 예상된다.

참고문헌

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
2. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
3. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
4. L. Dai, in *Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications*, Elsevier, Oxford, UK, 2006.
5. H. O. Pierson, in *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, Processing and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1993.
6. A. Krüger, in *Carbon materials and nanotechnology*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2010.
7. S. H. Lee, D. H. Lee, W. J. Lee, and S. O. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, In press (2011).
8. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **34**, 247 (2004).
9. V. N. Popov, *Mater. Sci. Eng. R*, **43**, 61 (2004).

10. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science*, **297**, 787 (2002).
11. C. L. Cheung, J. A. Camarero, B. W. Woods, T. Lin, J. E. Johnson, and J. J. De Yoreo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6848 (2003).
12. H.-C. Kim, G. Wallraff, C. R. Kreller, S. Angelos, V. Y. Lee, W. Volksen, and R. D. Miller, *Nano Lett.*, **4**, 1169 (2004).
13. Y. Huang, X. Duan, and C. M. Lieber, *Small*, **1**, 142 (2005).
14. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, *Science*, **282**, 95 (1998).
15. Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, and G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856 (2008).
16. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3838 (2001).
17. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Mater.*, **4**, 217 (2009).
18. J. E. Kim, T. H. Han, S. H. Lee, J. Y. Kim, and S. O. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI:10.1002/anie.201004692 (2011).
19. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 3342 (2006).
20. 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).
21. Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, and Y. Chen, *Adv. Mater.*, **21**, 1275 (2009).
22. H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang, and L. Niu, *Chem. Commun.*, **45**, 3880 (2009).
23. S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. de Heer, E. H. Conrad, and R. C. Haddon, *Nano Lett.*, **10**, 4061 (2010).
24. L.-H. Liu, M. M. Lerner, and M. Yan, *Nano Lett.*, **10**, 3754 (2010).
25. S. H. Lee, D. R. Dreyer, J. An, A. Velamakanni, R. D. Piner, S. Park, Y. Zhu, S. O. Kim, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 281 (2010).
26. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yanga, and S. Nutt, *J. Mater. Chem.*, **20**, 1982 (2010).
27. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yanga, and S. Nutt, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7098 (2009).
28. H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
29. C. K. Lee, S. R. Shin, J. Y. Mun, S.-S. Han, I. So, J.-H. Jeon, T. M. Kang, S. I. Kim, P. G. Whitten, G. G. Wallace, G. M. Spinks, and S. J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5116 (2009).
30. D. Nepal and K. E. Geckeler, *Small*, **3**, 1259 (2007).
31. C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, *Science*, **300**, 775 (2003).
32. K. Rege, N. R. Raravikar, D.-Y. Kim, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, and J. S. Dordick, *Nano Lett.*, **3**, 829 (2003).
33. P. Petrov, F. Stassin, C. Pagnoulle, and R. Jérôme, *Chem. Commun.*, **9**, 2904 (2003).
34. Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, and Y. Ma, *Chem. Commun.*, **45**, 4527 (2009).
35. J. Geng, B.-S. Kong, S. B. Yang, and H.-T. Jung, *Chem. Commun.*, **46**, 5091 (2010).
36. X. An, T. Simmons, R. Shah, C. Wolfe, K. M. Lewis, M. Washington, S. K. Nayak, S. Talapatra, and S. Kar, *Nano Lett.*, **10**, 4295 (2010).
37. A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi, and J. R. Heath, *Angew. Chem.*, **113**, 1771 (2001).
38. J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, and G. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9034 (2002).
39. A. Chunder, J. Liu, and L. Zhai, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 380 (2010).
40. M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3611 (2009).
41. M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, and J. N. Coleman, *ACS Nano*, **4**, 3155 (2010).
42. P. Laaksonen, M. Kainlahti, T. Laaksonen, A. Shchepetov, H. Jiang, J. Ahopelto, and M. B. Linder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4946 (2010).
43. J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, and R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2525 (2001).
44. E.-Y. Choi, T. H. Han, J. Hong, J. E. Kim, S. H. Lee, H. W. Kim, and S. O. Kim, *J. Mater. Chem.*, **20**, 1907 (2010).
45. S. W. Lee, N. Yabuuchi, B. M. Gallant, S. Chen, B.-S. Kim, P. T. Hammond, and Y. Shao-Horn, *Nat. Nanotech.*, **5**, 531 (2010).
46. T. Szabó, V. Hornok, R. A. Schoonheydt, and I. Dékány, *Carbon*, **48**, 1670 (2010).
47. Z. Wei, D. E. Barlow, and P. E. Sheehan, *Nano Lett.*, **8**, 3141 (2008).
48. J. S. Park, S. H. Lee, T. H. Han, and S. O. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2315 (2007).
49. S. H. Lee, H. W. Kim, J. O. Hwang, W. J. Lee, J. Kwon, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, and S. O. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 10084 (2010).
50. J. L. Vickery, A. J. Patil, and S. Mann, *Adv. Mater.*, **21**, 2180 (2009).
51. Y. Xu, K. Sheng, C. Li, and G. Shi, *ACS Nano*, **4**, 4324 (2010).
52. Z. Tang, S. Shen, J. Zhuang, and X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4603 (2010).
53. F. Liu and T. S. Seo, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1930 (2010).
54. P. Guo, H. Song, and X. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4867 (2010).
55. T. H. Han, W. J. Lee, D. H. Lee, J. E. Kim, E.-Y. Choi, and S. O. Kim, *Adv. Mater.*, **22**, 2060 (2010).
56. D. Cai, M. Song, and C. Xu, *Adv. Mater.*, **20**, 1706 (2008).
57. V. C. Tung, L.-M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, and Y. Yang, *Nano Lett.*, **9**, 1949 (2009).
58. D. H. Lee, J. E. Kim, T. H. Han, J. W. Hwang, S. Jeon, S.-Y. Choi, S. H. Hong, W. J. Lee, R. S. Ruoff, and S. O. Kim, *Adv. Mater.*, **22**, 1247 (2010).
59. C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiorganni, G. Granozzi, E. Garfunkel, and M. Chhowalla, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2577 (2009).
60. S. J. An, Y. Zhu, S. H. Lee, M. D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, A. Velamakanni, J. An, and R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1259 (2010).