

관능기화 그래핀 및 환원된 그래핀 옥사이드의 합성과 특성분석

문헌곤 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2011년 1월 28일 접수, 2011년 3월 5일 수정, 2011년 3월 14일 채택)

Syntheses and Characterizations of Functionalized Graphenes and Reduced Graphene Oxide

Hyun-Gon Moon and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730–701, Korea

(Received January 28, 2011; Revised March 5, 2011; Accepted March 14, 2011)

초록: Hummers와 Offeman 방법을 이용하여 흑연으로부터 graphene oxide(GO)를 합성하였다. Hydrazine hydrate를 사용하여 GO를 환원시켜 reduced graphene oxide(RGO)를 합성하였으며, 말단에 amine이 치환된 유기화합물을 사용하여 관능기화 그래핀을 합성하였다. 합성된 GO, RGO, 그리고 관능기화 그래핀의 구조를 확인하기 위하여 FTIR과 ¹³C NMR를 이용하였다. 합성된 시료들의 열 안정성, 모폴로지 및 다양한 유기용매 내에서의 분산도를 각각 조사하였다. AFM 사진으로부터 GO와 RGO는 한층 또는 두층 두께의 그래핀으로 이루어졌으며, 관능기화 그래핀들의 평균 두께는 약 2.26~3.30 nm임을 알았다. 관능기화 그래핀들의 열 안정성은 RGO보다 낮았다. 관능기화 그래핀들은 용액상태에서 흑연의 특성 피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 클로로포름과 톨루엔에 좋은 분산성을 가지는 것으로 확인되었다.

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared by the Hummers and Offeman method from graphite. Reduced graphene oxide (RGO) and functionalized graphenes were synthesized from GO by using hydrazine hydrate and amine-functionalized alkyl groups, respectively. The structures of the GO, RGO, and functionalized graphenes were identified by FTIR and ¹³C NMR. In addition, we examined the thermal stability, morphology, and dispersibility of the materials in various organic solvents. AFM disclosed that GO and RGO consisted of one- or two-layer graphene regions throughout the film. However, the functionalized graphene films showed average thicknesses of 2.26~3.30 nm. The thermal stability of the functionalized graphenes was poorer than that of the RGO. The functionalized graphenes were well dispersed in toluene or chloroform, as evidenced by the lack of the characteristic graphite reflection in the solutions.

Keywords: graphene, graphene oxide, functionalized graphene.

서 론

일상생활에서 흔히 볼 수 있는 연필심은 값싼 흑연으로 이루어져 있다. 흑연은 벤젠고리가 벌집형태로 이루어진 층이 여러 겹 쌓여진 층상 구조를 이루고 있으며 층간은 van der Waals 힘에 의해 약 3.34 Å 거리로 결합되어 있다.¹ 약한 van der Waals 힘으로 이루어진 층은 외부의 물리적인 충격이나 층의 화학적 개질에 의한 방법으로 층들을 서로 떼어 낼 수 있으며 이렇게 떼어진 흑연 하나의 층을 그래핀(graphene)이라 부른다. 최근에는 흑연을 화학적으로 개질하는 방법 중의 하나인 산 처리를 이용한 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.²⁻⁸

그래핀은 많은 연구에 대상이 되고 있는 만큼 우수하고 특이한 성질을 가진다. 그래핀은 무수히 많은 벤젠고리의 집합체로써 전자의 이동

성이 200000 cm²V⁻¹s⁻¹로 매우 높은 전기 이동성(electronic mobility)을 지니고 있다.⁹⁻¹¹ 또한 그래핀은 98%의 빛 투과성을 보일 정도로 매우 투명한 광학적 성질을 가지고 있다고 알려져 있다.¹² 이러한 성질을 가지는 그래핀은 현재 많은 연구가 진행되고 있는 투명전극과 태양 전지의 응용분야로 충분한 가능성을 가지고 있다.

그래핀의 물리적 특성은 단일벽 탄소 나노튜브와 비슷한 기계적 성질을 보이고 있으며¹³ 표면적의 넓이는 2630 m²/g으로 매우 큰 표면적을 가지고 있다.¹⁴ 이러한 그래핀은 고분자 나노 복합재료의 충전제(filler)로 매우 유용하게 사용된다.¹⁵ 그래핀의 우수한 특성으로 많은 분야에서 응용이 기대되고 있지만, 이러한 그래핀도 여러 문제점을 가지고 있는데, 그 첫 번째 문제점은 제조방법에 따른 그래핀의 양과 고유한 특성의 구현화이다. Chemical vapor deposition(CVD) 방법으로 제조되는 그래핀은 다른 그래핀에 비해 순도가 높고 특히 원하는 크기의 그래핀을 만들 수 있지만 제조되는 그래핀의 양이 매우 적다는 것이 문제로 지적된다. 물리적인 방법을 이용하여 만드는 그래핀 또한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

CVD 방법의 문제점과 비슷하게 그래핀의 수량 확보가 어렵다. 이와 다르게 흑연을 산 처리하여 만들어진 GO를 다시 환원하여 만들어진 환원된 그래핀(reduced graphene oxide, RGO)의 양은 위의 다른 방법보다 많은 양을 획득할 수는 있지만 순수한 그래핀의 특성을 구현시키기 어렵다는 단점이 있다.^{16,17}

그래핀의 두 번째 문제점은 그래핀이 탄소의 2차원적 집합체로서 사용되는 고분자 나노 복합재료에 대해 매트릭스 고분자와 상용성을 가지고 있어야 한다. 하지만 널리 알려진 순수한 탄소재료는 용융, 용해되지 않은 특성을 가지고 있기 때문에 이러한 탄소재료를 고분자 나노 복합재료에 적용시키기 위해서는 화학적 개질 혹은 물리적 개질을 통하여 고분자와의 상용성을 높여야 할 필요성을 가지고 있다.¹⁸⁻²¹

본 연구에서는 그래핀이 고분자 나노 복합재료의 충전제로써 가지는 문제점을 개선하고자 그래핀을 화학적 개질 방법인 산 처리를 통하여 우선 GO를 제조하였고, GO를 이용하여 말단에 아민을 가지는 여러가지 유기화제를 이용하여 관능기화 그래핀(functionalized graphene)을 제조하였다. 이렇게 합성된 관능기화 그래핀과 RGO의 열적 성질과 분산성을 서로 비교하였다.

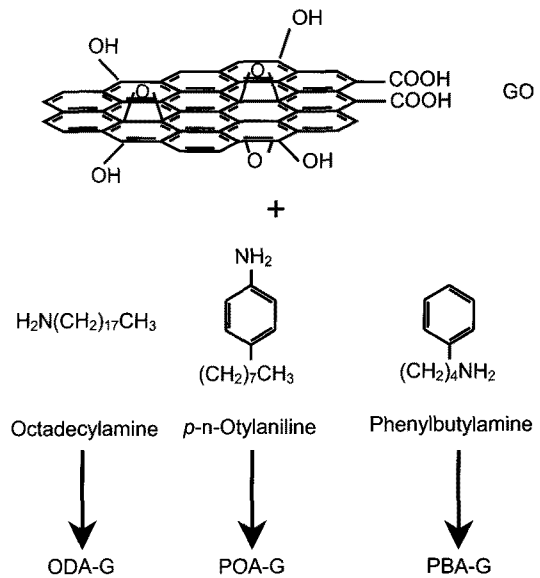
실 험

시약. 본 실험에 사용된 시약은 Aldrich, TCI, Junsei사에서 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 흑연은 Aldrich사에서 구입하였고 75 mesh의 프레이크(flake) 형태의 시료를 사용하였다. 합성 과정에 필요한 각 알킬 그룹과 하이드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)는 TCI와 Aldrich사에서 각각 구매하였다.

흑연의 산처리. 흑연의 산 처리는 Hummers와 Offeman의 방법으로 실험을 하였다.²² 우선 0 °C에서 흑연 1 g를 황산(sulfuric acid)에 분산시킨 후 초산나트륨(sodium acetate) 2 g을 10분간 녹였다. 황산 용액에 과망간산칼륨(potassium permanganate) 12 g를 넣고 10분간 녹인 후 상온에서 12시간동안 반응을 시켰다. 반응이 종결된 용액을 증류수 2 L에 부어 교반시킨 후 과산화수소(hydroperoxide) 20 mL를 넣어 potassium permanganate를 제거하여 준다. 이 용액을 원심분리기를 이용하여 증류수와 GO를 분리시킨다. 여러 번의 세척에 걸쳐 pH 6~7로 중화시킨 후 동결건조기를 사용하여 GO를 얻는다.

GO의 환원. 앞서 만들어진 GO 1 g를 1000 mL의 증류수에 초음파 처리로 완전히 분산시킨다. 분산된 용액에 hydrazine hydrate 10 mL를 첨가 후 100 °C에서 24시간동안 반응을 진행한다. 반응이 종결되면 걸러서 물과 에탄올을 1:1 비율로 섞인 용매에 2, 3회 세척한다. 80 °C에서 진공 건조하여 RGO를 얻는다.²³

관능기화 그래핀의 제조. 관능기화 그래핀 제조에는 세 가지의 유기화 물질이 사용되었다. 세가지 물질의 구조는 Scheme 1에 나타내었다. 모든 유기화제는 알킬 그룹이 길거나 혹은 벤젠 고리를 포함하는 유기화 구조를 선택하였으며, 관능기화 그래핀의 합성은 모두 같은 방법으로 합성되었으므로 옥타데실아민-그래핀(octadecylamine-graphene, ODA-G)의 합성 방법만 설명하겠다. 250 mL 플라스크에 1 g의 octadecylamine을 에탄올 100 mL에 녹이고, 별도로 준비된 플라스크에는 GO 1 g을 100 mL의 증류수에 분산시킨다. 두 용액을 합친 후에 100 °C에서 24시간동안 반응을 시킨다. 이후 1 g의 hydroquinone을 넣고 같은 온도에서 1시간동안 반응을 더 시킨다. 반응이 종결된 용액



Scheme 1. Chemical structures of functionalized graphenes.

에서 관능기화 그래핀을 걸러 에탄올과 증류수 1:1로 혼합된 용액에 2~3회 세척을 한다. 세척된 물질을 80 °C에서 24시간동안 진공건조하여 관능기화 그래핀을 얻어낸다. 같은 방법으로 4-옥틸아닐린-그래핀(p-n-octylaniline-graphene, POA-G)과 페닐부틸아민-그래핀(phenylbutylamine-graphene, PBA-G)을 각각 합성하였다.

특성조사. GO, RGO와 관능기화 그래핀의 합성 여부를 조사하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, Micolet 6700)와 고체 상태 ¹³C 핵자기 공명기(solid state ¹³C nuclear magnetic resonance, ¹³C NMR, Bruker 400 UltrashieldTM)를 사용하였다. GO, RGO와 관능기화 그래핀의 표면과 두께를 알아보기 위하여 전계방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL, JSM-6500F)과 주사탐침현미경(atomic force microscope, AFM, Hitachi S-570 and Park system XE-100)으로 관찰하였다. 관능기화 그래핀의 층간 거리를 알아보기 위해 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffractometer, WAXD)는 Cu-K α 타겟을 이용하여 Ni-필터가 장착된 Rigaku(D/Max-IIIb) diffractometer를 사용하여 얻었다. 2 θ 값이 2~32° 범위 내에서 2°/min의 속도로 상온에서 측정하였다. 용액상의 WAXD 값을 얻기 위해서는 용매 20 mL에 흑연, GO, RGO 및 관능기화 그래핀 각 시료 0.03 g을 넣어 교반과 초음파 처리를 통하여 분산 후에 사용하였다.

결과 및 토론

그래핀의 구조 확인. Figure 1에서 흑연 GO, RGO, 및 관능기화 그래핀에 대한 FTIR 특성 피크를 볼 수 있다. 흑연에서는 아무런 특성 피크를 찾을 수가 없으나(Figure 1(a)) GO의 경우 하이드록시(-OH), 카르보닐(-CO-), 에테르(-CO-) 결합이 각각 3220, 1732, 1040 cm⁻¹에서 분명히 확인된다(Figure 1(b)). 이것은 흑연에 산소 분자들이 성공적으로 반응하여 생겨났다는 것을 알 수 있다. 하지만 GO를 환원한 RGO에서는 모든 피크가 현저히 작아지거나 사라지는 것을 확인

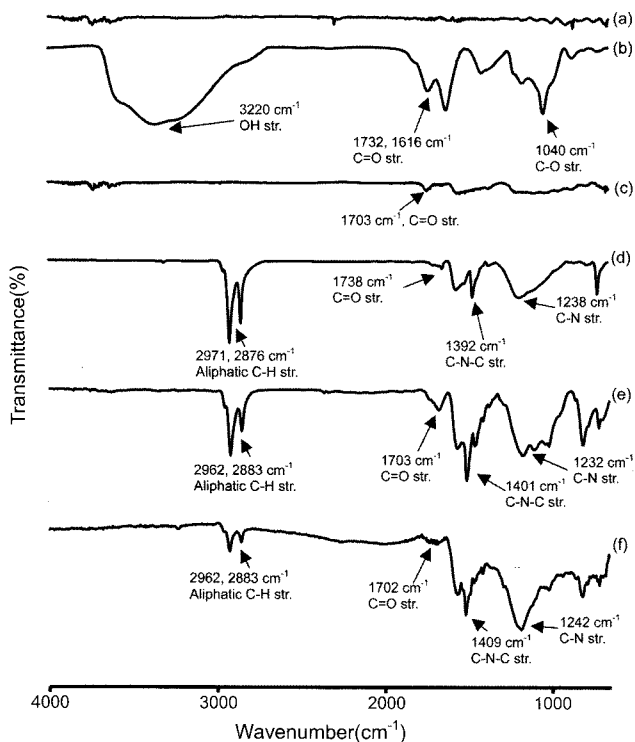


Figure 1. FTIR spectra of (a) graphite; (b) GO; (c) RGO; (d) ODA-G; (e) POA-G; (f) PBA-G.

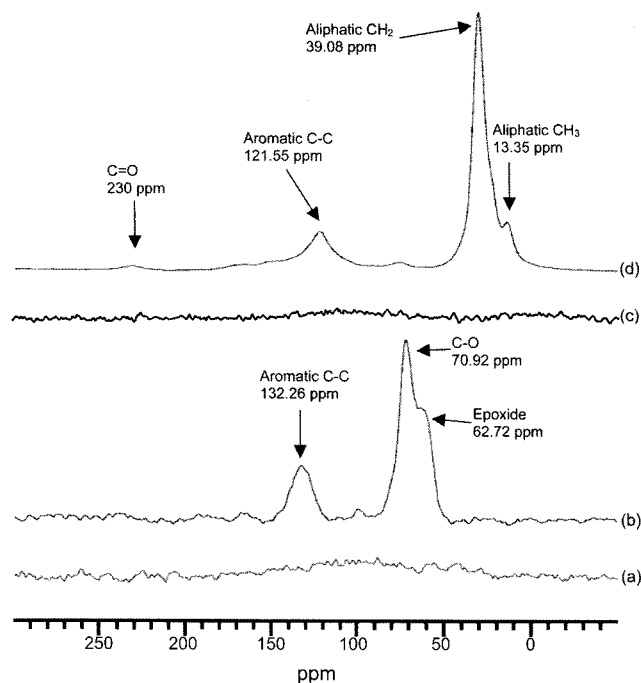
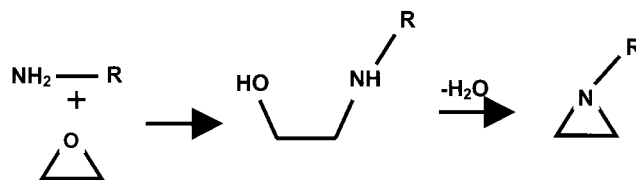


Figure 2. ¹³C NMR spectra of (a) graphite; (b) GO; (c) RGO; (d) ODA-G.

할 수 있다(Figure 1(c)). 이것은 hydrazine hydrate에 의해 GO에서 생겨난 산소 분자들이 완벽하지는 않지만 거의 제거되었다는 것을 의미한다. 관능기화 그래핀의 피크를 살펴보면(Figure 1(d-f)), 각 알킬 그룹이 치환되면 이미 GO에서 명확히 나타나는 하이드록시기나 에테르



Scheme 2. Reaction mechanism of epoxide and amine groups.

가 전혀 보이지 않게 되며, 대신에 알킬 그룹의 C-H, C-N 결합이 각각 2900과 1400 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

¹³C NMR에서도 FTIR과 비슷한 경향이 관찰되었다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이 GO(Figure 2(b))에서 나타난 모든 산소 분자들이 제거됨에 따라 132.26 ppm에서 보여주는 방향족 C-C 결합이나 70.92 ppm에서 보여준 C-O 결합, 혹은 62.72 ppm에서 나타난 에폭시 (C-O-C) 관능기들이 RGO에서는 사라지는 것을 확인할 수 있다(Figure 2(c)). GO의 산소 분자들은 에테르, 하이드록시, 에폭사이드 결합²⁴⁻²⁷ 등이 존재한다고 이미 알려져 있지만, Stankovich 등의²³ 그룹에서는 카르보닐 형태의 lactone, anhydride, quinone 그룹 등도 존재한다고 발표하였다. 카르보닐 형태의 관능기는 hydrazine hydrate와 반응하여 환원될 때 hydrazide는 anhydride와 lactone에 반응을 하게 되며 hydrazone은 quinone과 반응을 하게 된다.²⁸ Hydrazone은 에폭시 그룹에서 반응을 하게 될 경우 탄소 결합을 sp² 결합으로 만들어 줄 수 있다.²⁹

Hydrazine hydrate는 쉽게 GO의 epoxide와 반응이 이루어지며 hydrazone alcohol을 만들어 낸다.³⁰ 이러한 반응은 에폭사이드의 입체적인 불안정성 때문에 쉽게 고리열림 반응으로 이루어진다. 하지만 hydrazine이 epoxide 그룹에 반응이 되어도 바로 산소 분자들이 제거가 되지 않는다. 이후 반응에서 물 분자들이 빠져나가 hydrazone에서 aminoaziridine 형태의 그룹이 생성되고 열을 가해주면 두 개의 imide 분자가 제거가 되면서 환원이 이루어지게 된다. 앞서 서술한 GO의 epoxide 그룹과 아민과의 반응은 RGO와 비슷한 경로로 일어나며 그 화학 반응 구조를 Scheme 2에 나타내었다.^{31,32} 결론적으로 FTIR과 ¹³C NMR의 결과에서 화학적 방법으로 RGO를 제조하였음을 알 수 있다.^{23,24}

세가지 작용기화 그래핀 중에서 ODA-G을 Figure 2(d)에 대표적인 예로 보였다. ODA-G에서는 알킬 그룹의 C-H가 13.35와 39.08 ppm에서 나타나고 방향족 탄소 결합(C-C)이 121.55 ppm, 카르보닐기 결합(C=O)이 240 ppm에서 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 성공적으로 그래핀에 관능기가 도입되었다는 것을 확인하였다. 관능기 도입은 그래핀의 층간 거리를 넓혀 주고 그래핀과 매트릭스로 사용되는 고분자에 상용성을 부여하여 각 용매나 고분자 시슬이 쉽게 침투하기 용이하도록 도와준다.

모폴로지. 흑연, GO, RGO 및 관능기화 그래핀들의 SEM 사진을 Figure 3에 보였다. 아무런 처리가 되지 않은 흑연은 층층이 쌓여 있는 삼차원적 층간 구조를 흑연의 SEM 사진에서 확실히 보여주고 있다. GO의 경우 층과 층 사이가 벌어지면서 흑연의 삼차원적 층간 구조가 깨져 얇은 하나의 날카로운 층으로만 이루어 졌다는 것을 확인할 수 있다. RGO의 경우 GO보다 더 거친 표면을 사진에서 확인할 수 있다. 이것은 FTIR의 자료에서 설명하였듯이 GO의 표면에 있는 산소 분자들이 hydrazine hydrate에 의해 떨어져 나가면서 표면을 거칠게 만든 것이

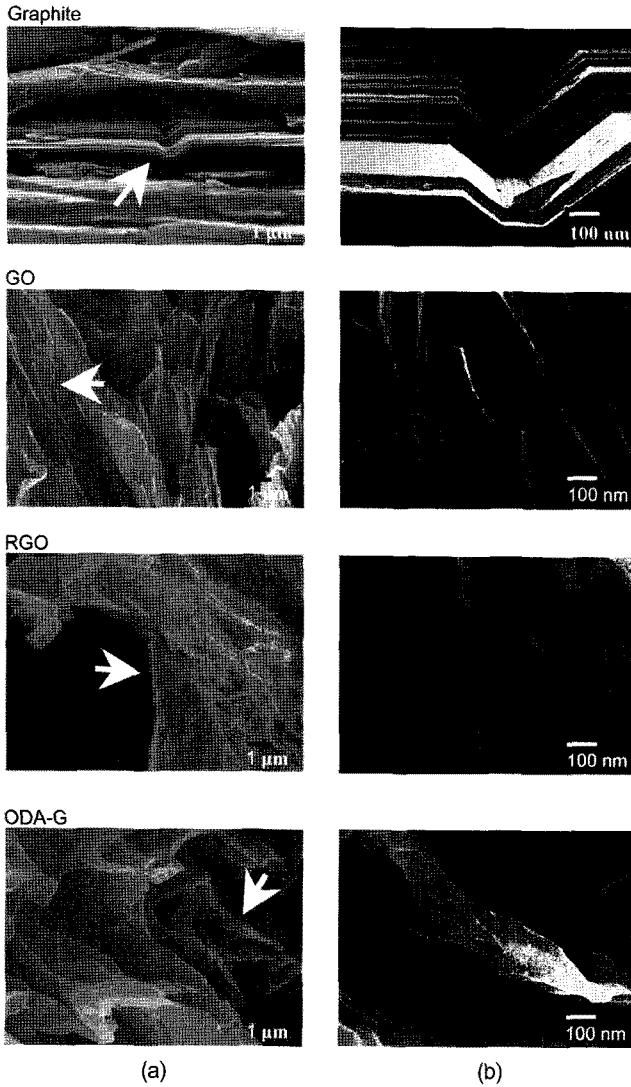


Figure 3. SEM images of graphite, GO, RGO, and ODA-G. (magnification (a): $\times 10000$; (b): $\times 50000$).

라 생각된다. 또한 흑연에서 GO로, GO에서 RGO로 거치는 과정에서 강산인 황산으로 화학적 처리를 하기 때문에 층의 표면이 깨어져 매끄럽지 못한 부분이 관찰되기도 하였다.^{22,23} GO에서는 여러 층이 서로 산소 결합에 의해 층간 거리가 가까워 보이지만 산소분자들이 떨어진 RGO의 경우 산소분자가 사라져 수소결합이 존재하지 않기 때문에 층간 거리가 훨씬 멀어지게 된다. 반면에, 관능기화 그래핀 중 ODA-G는 그래핀 층이 알킬 그룹에 의해 쌓여져 층의 두께가 확실히 두꺼워짐을 관찰하였다. Figure 4에서 RGO와 ODA-G의 층을 좀 더 확대한 SEM 사진을 보이고 있다. RGO의 경우 사진에서 촬영된 두께는 2.69 nm의 두께를 보여준다. 그에 반하여 ODA-G는 3.53 nm로 두께가 더 두꺼워진 것을 확인할 수 있다. RGO와 ODA-G는 각각 여러 사진을 촬영하여 평균두께를 확인한 결과 각각 대략 2.3과 3.7 nm의 두께를 가지는 것으로 확인하였다. 이 결과는 ODA-G는 알킬 그룹에 의해 가질될 때 뭉쳐서 층의 두께가 두꺼워지는 것으로 생각된다.

Figure 5에서는 얻어진 GO와 RGO의 AFM 사진을 보여주고 있다. GO의 경우 1.32 nm의 두께를 보이며 RGO에서는 2.0 nm의 두께를

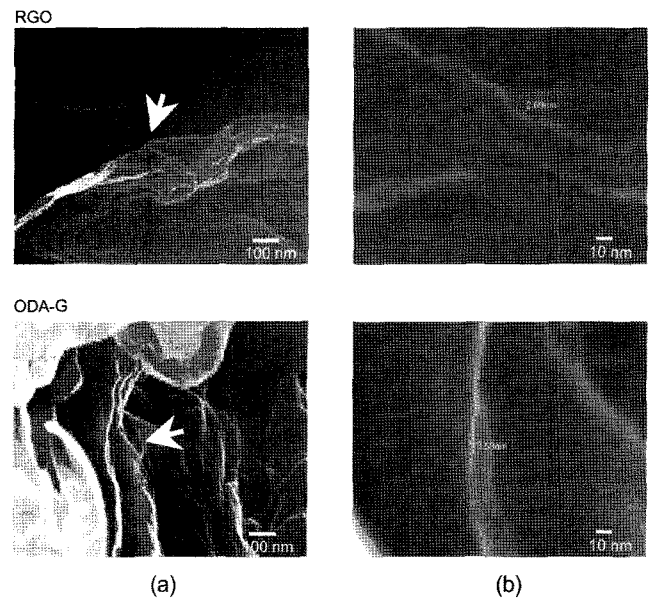


Figure 4. SEM images of RGO and ODA-G. (magnification (a): $\times 100000$ and (b): $\times 600000$).

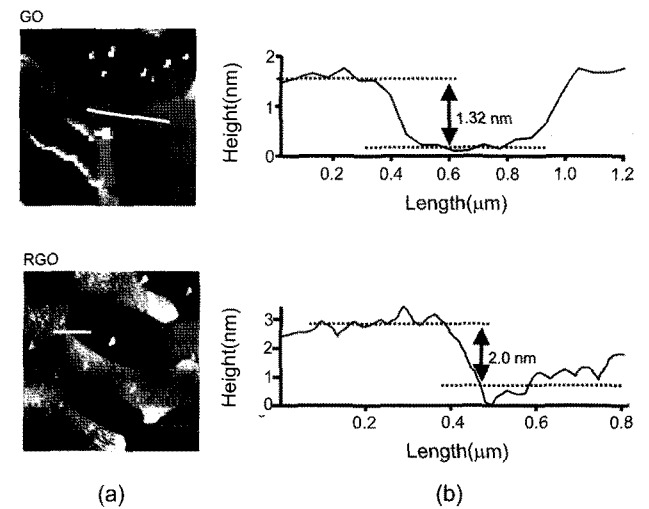


Figure 5. (a) AFM images of graphene sheets; (b) height of white line in (a).

보이고 있어 하나 혹은 두 개의 층이 분리되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 관찰된 결과는 모든 영역에서 값이 정확하게 일정하지 않으므로 Figure 4의 SEM 사진에서 얻은 결과와는 다소 차이가 있다. Aksay 등의³³ 연구 결과에 의하면 측정된 GO 한 장의 두께는 평균 1.1~1.75 nm의 두께를 가진다고 알려져 있다. 이로써 흑연과 달리 GO와 RGO는 외부적인 조건을 갖추어 주면 하나의 층이 쉽게 형성되는 그래핀 합성이 가능하게 된다.

Figure 6에서는 관능기화 그래핀의 AFM 사진을 볼 수 있다. ODA-G의 경우 앞서 측정된 GO보다 더 두꺼운 3.08 nm의 두께를 가지는 것을 확인하였다. 이는 그래핀 층 위, 아래 그리고 옆으로 많은 알킬 그룹을 붙이는 과정에서 이와 같이 두께가 두꺼워진 것이라 추측할 수 있다. 이 결과는 이미 고배율로 관찰된 Figure 4의 SEM 사진에서 관찰된 값과 비슷하다. POA-G과 PBA-G 역시 GO보다 두께가 두꺼워져 각

각 2.26과 3.30 nm로 나타났다. PBA-G의 경우 사슬길이가 가장 짧음에도 불구하고 관능기화 그래핀 중 가장 두꺼운 층을 보여주는 데 이는 두 개의 층이 뭉쳐 있는 것으로 생각된다.

넓은 각 X-선 회절 분석을 하여 Figure 7에서 나타내었다. 초기 물

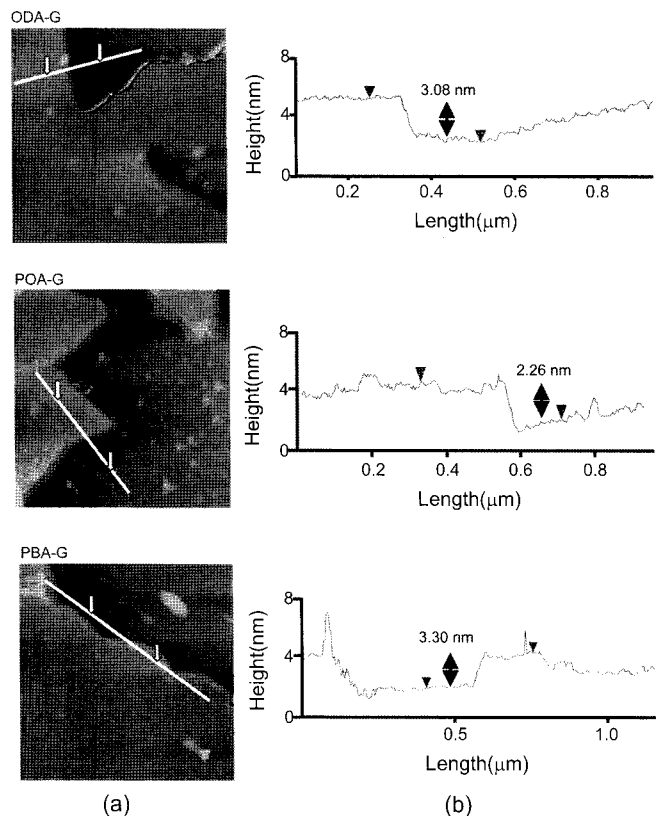


Figure 6. (a) AFM images of graphene sheets; (b) height of white line in (a).

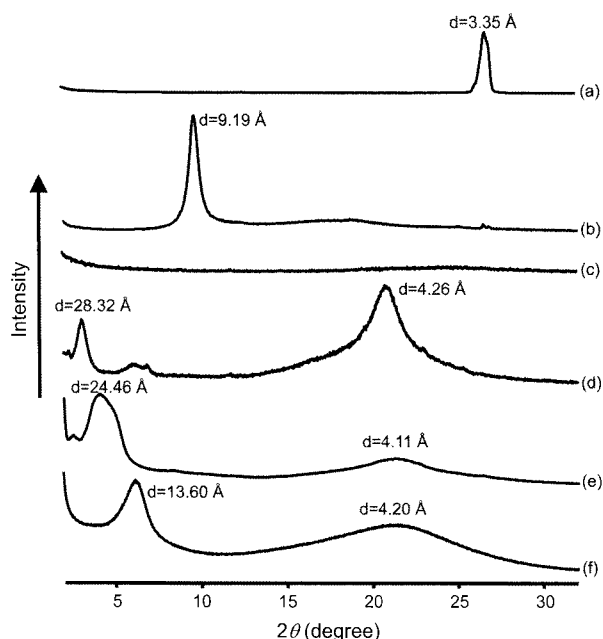


Figure 7. XRD patterns of (a) graphite; (b) GO; (c) RGO; (d) ODA-G; (e) POA-G; (f) PBA-G.

질인 흑연의 층간은 van der Waals 힘에 의해 결합이 이루어져 있으며 층간 사이의 거리 $d=3.35 \text{ \AA}$ ($2\theta=26.6^\circ$)로 나타났다(Figure 7(a)). 흑연에 산 처리 과정을 거치면 층마다 산소분자들이 붙게 되며 이러한 산소 분자 때문에 층간 사이가 물 분자가 수소결합에 의한 거리가 형성 되어 층간의 거리가 $d=9.19 \text{ \AA}$ ($2\theta=9.62^\circ$)로 벌어지게 된다(Figure 7(a)).^{26,27,33} 하지만 hydrazine hydrate에 의해 RGO를 합성하게 되면(Figure 7(c)) 흑연과 GO의 특성 피크에서 나타난 모든 피크는 나타나지 않게 된다. 이것은 GO가 환원과정을 거치면서 흑연에서 생기는 van der Waals 결합이 RGO에서는 사라지고 산소분자들이 제거된 후에도 다시 형성하지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서 어떠한 피크도 관찰을 할 수 없게 된다.

GO에 아민이 치환된 알킬 그룹을 도입하게 되면 알킬 그룹의 크기 만큼 층간 거리가 많이 벌어진다(Figure 7(d-f)). 가장 긴 탄소 사슬을 가지는 ODA-G은 가장 낮은 곳인 $2\theta=3.12^\circ$ ($d=28.32 \text{ \AA}$)에서 피크를 보였으며 그 다음으로 POA-G과 PBA-G 순으로 각각 $2\theta=3.62^\circ$ ($d=24.46 \text{ \AA}$)과 $2\theta=6.5^\circ$ ($d=13.60 \text{ \AA}$)에서 특성 피크를 확인 할 수 있었다. 모든 관능기화 그래핀은 $2\theta=21^\circ$ ($d=4.20 \text{ \AA}$) 부근에서 무정형 형태의 특성 피크가 보이는데 이것은 긴 알킬 그룹이 구부러져 마구잡이의 무정형한 형태로 이루어져 있거나, 또는 판상 형의 그래핀이 구부러진 형태로 이루어져 있기 때문이다.³⁴⁻³⁶ 이 결과로 관능기화 그래핀의 층간 거리는 알킬 그룹의 사슬 길이에 크게 영향을 받고 있는 것을 알 수 있다.

용매의 분산성. Table 1에 흑연, GO와 관능기화 그래핀이 용매 내에서 분산되는 정도를 측정하여 그 결과를 보였듯이 흑연은 모든 용매에 분산이 되지 않았고, GO는 극성 용매인 물과 에탄올에 좋은 분산성을 보였다. 알킬 그룹이 치환된 관능기화 그래핀은 각 알킬 그룹에 따라 조금의 차이는 보였다. 비록 각 알킬 그룹에 의한 효과로 인하여 분산용액이 약하게 색의 차이를 보이고 있지만 공통적으로 클로로포름과 톨루엔에 분산이 잘 되는 것으로 확인되었다. Figure 8에 각 용매에 분산된 GO와 관능기화 그래핀의 사진을 보였다. 사진에서도 볼 수 있듯

Table 1. Dispersions of Graphite, GO, and Functionalized Graphenes in Various Organic Solvents

Solvent	Graphite	GO	ODA-G	POA-G	PBA-G
Water	X	⊙	X	X	X
DMSO ^a	X	△	X	X	○
Toluene	X	X	⊙	⊙	⊙
TCE ^b	X	X	X	X	○
Diethyl ether	X	X	○	X	X
Petroleum ether	X	X	○	X	X
DMAc ^c	X	X	X	○	X
Dimethyl ether	X	X	△	X	○
Methylene chloride	X	X	X	⊙	○
NMP ^d	X	△	X	X	X
Acetone	X	X	X	X	X
Ethanol	X	○	X	X	○
Chloroform	X	X	⊙	⊙	⊙
NMMO ^e	X	X	X	X	X

(⊙ : Excellent, ○ : Good, △ : Poor, X : Very poor).

^aDimethyl sulfoxide. ^bTetrachloroethane. ^cDimethyl acetamide. ^dN-Methyl-2-pyrrolidone. ^eN-Methyl-morpholine-N-oxide.

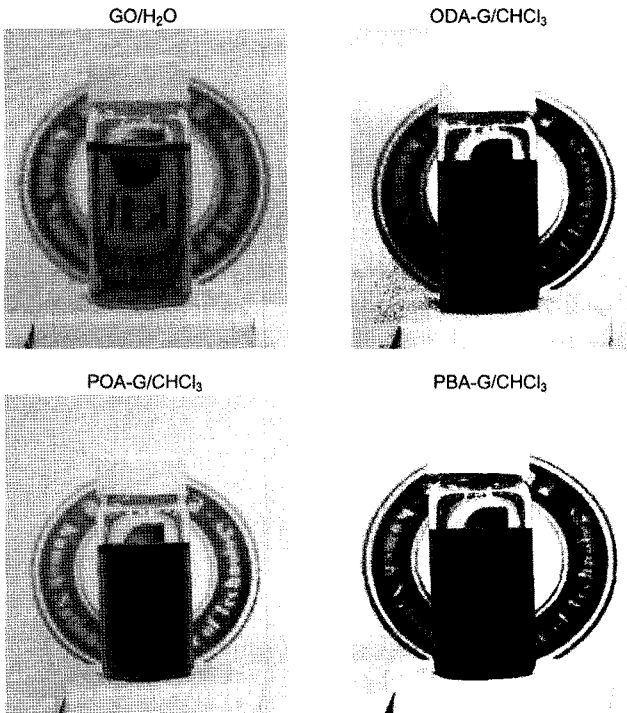


Figure 8. Photographs of dispersed GO in H₂O and functionalized-graphenes in chloroform.

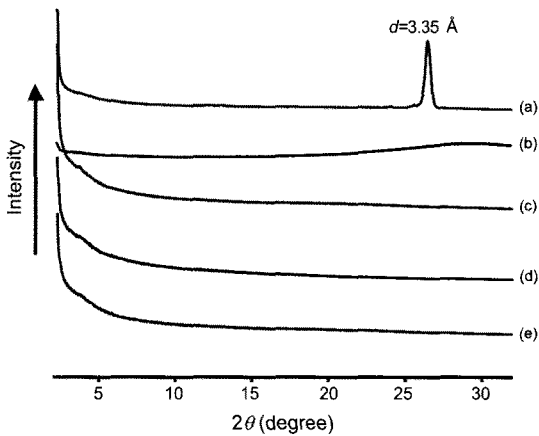


Figure 9. XRD patterns of dispersed (a) graphite in H₂O; (b) GO in H₂O; (c) ODA-G in CHCl₃; (d) POA-G in CHCl₃; (e) PBA-G in CHCl₃.

이 GO와 관능기화 그래핀 모두 분산 상태에서의 용매는 옅은 갈색 혹은 회색을 보이지만 뒤의 그림을 볼 수 있을 정도의 투명한 액체상이라는 것을 확인할 수 있다. 그리고 오랜 시간을 두어도 밑 바닥에는 가라앉지 않고 깨끗해서 관능기화 그래핀은 클로로포름에 완벽하게 분산됨을 알 수 있었다. Figure 9에는 흑연, GO, 그리고 관능기화 그래핀을 용매에 분산한 상태에서 넓은 각 X-선 회절을 얻은 결과이다. 흑연은 이미 Figure 7(a)에서 확인한대로 어느 용매에서도 분산이 되지 않아 3.35 Å에서 흑연의 특성피크가 그대로 나타나지만, GO와 관능기화 그래핀은 각각 물과 클로로포름에서의 분산 상태일 때 각 물질의 특성 피크는 모두 보이지 않았다. 이는 GO와 관능기화 그래핀은 모두 용매 내 완

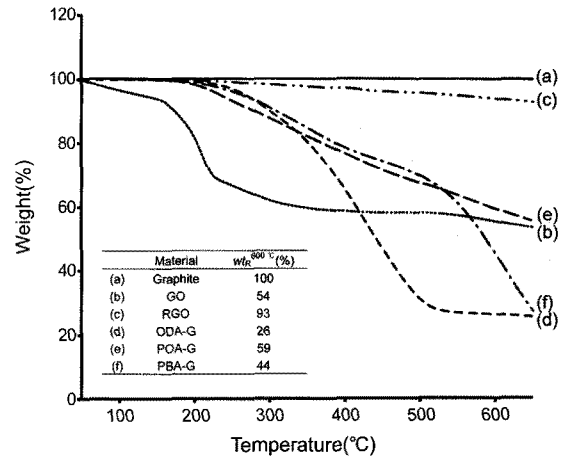


Figure 10. TGA thermograms of graphite, GO, RGO, and functionalized-graphenes.

벽하게 분산됨을 의미하며 동시에 분산 상태에서는 층간 거리가 무한히 넓어짐에 따라 층 구조를 이루지 않고 무정형의 무질서한 분산 상태로 있다는 것을 의미한다. 또한 이미 설명한 Figure 7과는 다르게 분산된 용액상에서는 그래핀과 그래핀 결합보다는 그래핀의 일킬그룹과 용매와의 상호 작용이 더 크기 때문에 그래핀이 일정한 형태를 취하지 않고 있어 어떠한 특성피크도 나타나지 않게 된다.

열 안정성. 흑연과 GO, RGO, 관능기화 그래핀들의 열 중량 분석을 조사하여 Figure 10에 나타내었다. 순수한 흑연은 600 °C까지 무게 손실 양이 거의 없었지만 GO의 경우 600 °C에 46%의 무게 손실을 보였다. GO의 경우(Figure 10(b)) 열에 쉽게 분해되는 에폭시기, 히드록시기와 층 사이에 수소결합으로 존재하는 물 분자가 100~400 °C 걸쳐 단계적으로 제거됨으로써 180 °C 부근에서 중량감소가 특히 크게 일어난다. 이후 500 °C 이상의 높은 온도에서 서서히 카르복실기, 카르보닐 그룹이 서서히 제거된다. 하지만 RGO(Figure 10(c))에서는 히드록시기와 에폭시기가 hydrazine hydrate에 의해 이미 산소분자들이 제거되어 분해가동이 500 °C까지는 서서히 감소하고 있다. 하지만 Figure 1의 FTIR에서도 볼 수 있듯이 산소분자들이 완벽히 제거되지 않았고 특히 RGO에 카르보닐 그룹이 아직 소량 남아 있어 500 °C 이상에서는 비교적 많은 중량 감소를 보이게 된다.

관능기화 그래핀 중 열 안정성이 나쁜 알킬기로만 이루어진 ODA-G(Figure 10(d))는 74%의 가장 많은 무게 손실을 보였다. 그러나 관능기 구조 중에 열 안정성이 좋은 벤젠 구조를 포함하는 POA-G과 PBA-G(Figure 10(e and f))는 각각 41, 56%의 무게 손실을 보였다. 관능기화 그래핀들은 전부 200 °C 이상에서 분해되기 시작하는 것을 알 수 있으며, 400 °C까지는 GO보다 월등한 양호한 열 안정성을 보였다.

결론

본 연구에서 흑연을 이용하여 GO와 RGO, 그리고 관능기화 그래핀을 합성하였다. 합성된 그래핀 재료들은 FTIR, ¹³C NMR를 이용하여 관능기를 확인하였으며, AFM, FE-SEM를 이용하여 모폴로지를 관찰하였다. 합성된 모든 그래핀은 거의 1-2층으로 존재함을 알았고, 용매에 분산이 되지 않은 흑연에 비해 관능기화 그래핀들은 클로로포름과

톨루엔에 분산이 매우 잘 되는 것이 관찰되었다. 이는 고분자와 아무런 상용성이 없는 흑연 및 그래핀에 화학적 개질을 통한 유기 물질과의 상용성을 부여한 것으로 이후 고분자 나노복합체 제조에 쓰일 수 있는 충전제의 역할로써 매우 큰 가능성을 가지게 될 것이다.

감사의 글: 이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2009-0074072).

참고 문헌

1. J. Biscoe and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **13**, 364 (1942).
2. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
3. D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Pine, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **448**, 457 (2007).
4. S. Park, K.-S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *ACS Nano*, **2**, 572 (2008).
5. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, *ACS Nano*, **2**, 463 (2008).
6. S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **9**, 1593 (2009).
7. D. Yanga, A. Velamakannia, G. Bozoklub, S. Park, M. Stollera, R. D. Pinera, S. Stankovichc, I. Junga, D. A. Fieldd, C. A. Ventrice, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **47**, 145 (2009).
8. S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Chem. Mater.*, **20**, 6592 (2008).
9. K. S. Novoselov, *Science*, **306**, 666 (2004).
10. K. S. Novoselov, *Proc. Natl Acad. Sci.*, **102**, 10451 (2005).
11. K. S. Novoselov, *Nature*, **438**, 197 (2005).
12. Y. Zhang, J. W. Tan, K. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
13. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
14. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
15. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
16. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. H. Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
17. 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).
18. S. Ansari and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 888 (2009).
19. C. Gao, C. D. Vo, Y. Z. Jin, W. Li, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **38**, 8634 (2005).
20. H. Kong, C. Gao, and D. Yan, *Macromolecules*, **37**, 4022 (2004).
21. Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. J. Yu, and D. L. Carroll, *Chem. Mater.*, **13**, 2864 (2001).
22. W. Hummers and R. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
23. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
24. H. He, T. Riedl, A. Lerf, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19954 (1996).
25. H. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 53 (1998).
26. A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, and J. Klinowski, *Solid State Ionics*, **101**, 857 (1997).
27. A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477 (1998).
28. R. Neidlein, T. V. Dao, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, and H. P. Geserich, *Chem. Ber.*, **115**, 2898 (1982).
29. P. S. Wharton and D. H. Bohlen, *J. Org. Chem.*, **26**, 3615 (1961).
30. Z. Zalan, L. Lazar, and F. Fueloep, *Curr. Org. Chem.*, **9**, 357 (2005).
31. R. K. Mueller, D. Felix, J. Schreiber, and A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1479 (1970).
32. P. M. Lahti, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2339 (1983).
33. M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. H. Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007).
34. R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, D. Adamson, and A. Abdala, *Chem. Abstr.*, **146**, 442670 (2007).
35. R. K. Prud'homme, B. Ozbas, I. A. Aksay, R. A. Register, and D. Adamson, *Chem. Abstr.*, **148**, 472932 (2008).
36. A. V. Raghu, Y. R. Lee, H. M. Jeong, and C. M. Shin, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2487 (2008).