Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 10, pp. 659-664 October 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.10.659
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

수산화나트륨 수용액으로 처리한 흑연의 열/전기전도 특성

송승원[1], 민의홍[2], 이동원[2], 김정수[3], 남대근[3], 오원태[1,a]
[1] 동의대학교 신소재공학과
[2] ㈜솔루에타 연구소
[3] 한국생산기술연구원 동남지역본부

Thermal / Electrical Conductivities of Graphites Treated in Aqueous NaOH Solution

Seung Won Song[1], Eui Hong Min[2], Dong Won Lee[2], Jungsoo Kim[3], Dae-Geun Nam[3], and Weontae Oh[1,a]
[1] Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea
[2] Research Center, Solueta Ltd., Hwaseong 18544, Korea
[3] Dongnam Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 46742, Korea

(Received August 9, 2016; Revised September 12, 2016; Accepted September 12, 2016)

Abstract: Thermal and electrical conductivities of the natural, artificial, and expandable graphites were analyzed after treatment in NaOH aqueous solution. In order to investigate the elimination of the oxidized groups and impurities on the graphite surfaces after NaOH treatment, the graphite samples were structurally characterized by using XRD, XPS, Raman, FE-SEM. The thermal and electrical conductivities of the graphite samples were significantly improved after NaOH treatment. These results were caused by the structural rehabiliation.

Keywords: Thermal conductivity, Electrical conductivity, Alkali, Graphite

1. 서 론

흑연은 탄소-탄소 sp^2 결합의 평면육각형의 다층구조를 이루고 있으며, 전기적, 열적 특성이 매우 우수하여 다양한 산업 분야에서 중요한 소재로 응용되고 있다. 이와 함께 흑연을 박리하여 만들어지는 그라핀은 지구상에서 열전도(~5,000 W/mK)가 가장 우수한 물질로 알려져 있으며, 전기적 기계적 특성도 매우 우수하여 첨단 나노소재로 많은 응용연구가 진행되고 있다 [1,2]. 흑연을 그라핀으로 만드는 여러가지 방법이 알려있는데, '스카치 테입법'으로 알려진 기계적 박리법은 매우 간단히 그라핀을 만드는 방법이다 [3]. 이 방법은 쉽게 단층의 그래핀으로 분리해 낼 수는 있지만 생산량이 적어서 대량 생산에는 적합하지 않다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 방법으로 산성 용매를 기반으로 하는 Hummers의 화학적 박리 방법이 널리 사용되었다 [4]. 화학적 박리법으로 흑연을 처리하여 그라핀을 제조할 때, 대량생산은 가능하지만, 강한 산성수용액 조건에 의해 흑연 표면의 C-C 결합은 심각하게 손상을 받는다. 그 결과로 흑연표면에 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 에폭시기(-$CHCH_2O$) 등의 다양한 극성그룹이 생성된 산화흑연(graphite oxide, GO)이 만들어진다 [5]. 극성그룹들에 의한 산화흑연의 심각한 구조손상은 전기적, 열적 특성 저하의 원인으로 작용한다.

산화흑연을 환원 처리하면, 손상된 구조를 일부 회복할 수 있고, 산처리 과정에서 생성된 많은 극성그룹

a. Corresponding author; wtoh2005@deu.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

들을 제거할 수 있다. 그리고 전기적, 열적 특성을 회복할 수 있다 [6]. 구체적으로 산화흑연을 고온에서 열처리하여 다양한 극성그룹을 제거하고 그라핀(rGO, reduced graphite oxide)을 만드는 비교적 단순한 방법과, N_2H_4 (hydrazine hydrate) 또는 KOH, NaOH와 같은 강알카리 조건에서 화학적으로 환원하여 방법이 알려져 있다 [7-9]. 시중에서 판매되고 있는 다양한 흑연분말 제품들은 대기 중에 노출되어 산소 및 습기로 인해 어느 정도 표면과 말단기가 자연적으로 산화되어 있으며, 미세한 불순물들이 흡착되어 열적, 전기적 특성 저하에 영향을 미친다.

본 연구에서는 산화흑연을 비교적 약한 알칼리 조건에서 간단히 처리함으로써 자연산화에 의한 미량의 극성그룹이 제거되고, 동시에 불순물을 제거할 수 있음을 보인다. 그리고 이렇게 처리된 흑연의 열전도 및 전기전도성을 분석하여 처리 전후의 특성을 비교하는 연구를 수행한다.

2. 실험 방법

본 연구에는 천연흑연(평균입도 45 ㎛, 순도 90 ~ 95%, China Superior Graphite), 인조흑연(20 ㎛, 순도 99.5%, 삼정씨엔지), 그리고 팽창흑연(50 ㎛, 순도 95%, 삼정씨엔지)를 출발물질로 사용하였다.

흑연의 알카리 처리방법은 다음과 같다. 먼저 5 M 농도의 수산화나트륨 수용액(NaOH, 96%, Yakuri Pure Chemical Co.)을 제조한다. 제조된 용액에 (천연, 인조, 팽창) 흑연 각 50 g을 반응조에 넣고 상온에서 3시간 동안 교반시킨다. 교반 및 반응 종류 후, 처리된 흑연 수용액의 pH가 ~6이 될 때까지 증류수로 세척하고 진공 여과장치로 필터링하는 과정을 반복하였다. 최종적으로 수산화나트륨 수용액으로 처리된 흑연시료들(Gr-al)을 120℃에서 48시간 동안 건조시켰다.

수산화나트륨 수용액에서 처리된 흑연시료들의 구조 분석을 위해 XRD(D/MAX-2500H, RIGAKU), XPS(ESCALAB250, obtained at resolutions of 1 eV and 0.05 eV), Raman(Ramanor U1000, Ar-ion laser λ = 514.53 nm, at 0.05 mW), FE-SEM(Quanta 3D, operated at 15 kV) 장비를 사용하였다.

흑연시료들의 열전도도(λ) 측정은 Laser-Flash 법(LFA-447, Netzch)으로 25℃에서 열확산도(α)를 측정한 후, 다음의 수식을 이용하여 계산할 수 있다 [10].

$$\lambda(T) = \alpha(T)Cp(T)\rho(T) \quad (1)$$

여기서, $\alpha(mm^2/s)$, $CP(J/gK)$, $\rho(g/cm^3)$는 각각 열확산도, 비열용량, 밀도를 나타낸다. 시료의 비열은 DSC(DSC200F3, Netzch)를 사용하여 25℃에서 측정하였다. 전기전도도(σ)는 4-pin probe(MCP-T610, Mitsubishi Chem.)로 면 저항(R)을 측정한 후, 다음 수식을 이용하여 계산한다.

$$\rho_v(\Omega cm)=R(\Omega)t(cm) \quad (2)$$
$$\sigma(s/cm)=1/\rho v \quad (3)$$

여기서, $\rho_v(\Omega cm)$, $R(\Omega)$, $t(cm)$는 각각 비저항, 면저항, 샘플 두께를 나타낸다. 열전도도와 전기전도도를 분석하기 위해 프레스를 사용하여 흑연시료들을 pellet (지름 25.4 mm & 두께 0.15 mm)으로 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조분석

일반적으로 흑연과 그라핀에 비해 산화흑연의 전기적, 열적 특성이 크게 낮은 이유는 다양한 극성그룹들의 도입과 이에 따른 C-C sp^2 결합의 파괴와 p-orbital 전자의 자유로운 이동이 크게 제한되기 때문으로 이해되고 있다 [5,11,12]. 산화흑연의 표면에 형성된 극성그룹들은 화학적, 열적 환원과정을 통하여 제거될 수 있고, 손상된 표면의 구조결함도 다소나마 회복될 수 있다. 이 과정동안 표면에 흡착된 미량의 불순물들도 함께 제거될 수 있다. 산화흑연의 환원에 의해 만들어지는 시료를 특별히 rGO (reduced graphite oxide)라고 명명하며, 이 rGO의 전기적, 열적 전도 특성은 상당히 회복되어 우수한 특성을 나타낸다 [7,13,14].

그림 1은 천연흑연(n-Gr)을 수산화나트륨 수용액에서 처리하여 만들어진 시료(n-Gr-al)와 비교한 XRD plots을 보여준다. 수산화나트륨 수용액에서 처리된 흑연(n-Gr-al)시료의 특성피크(2 θ= ~26.5°)가 n-Gr과 비교하여 약간 오른쪽 (Δθ = 0.1°)으로 이동하였다. ~26.5°의 특성 피크는 흑연의 면간 거리(d-spacing)에 해당하는 값으로 수산화나트륨 수용액 처리 전후, 흑연시료들의 면간 거리에 약간의 변화가 있었음을 확인하였다. n-Gr 시료에 비해 n-Gr-al 시료의 면간 거리가 약간 줄어들어 보다 조밀한 구조가 되었음을 알 수 있었다.

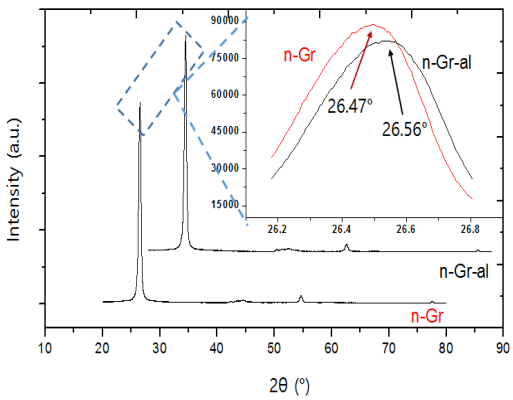

Fig. 1. Comparison of XRD patterns measured from graphites; natural graphite (n-Gr) and the alkali-treated sample (n-Gr-al). The inset of this figure shows the peaks at ~26.5°.

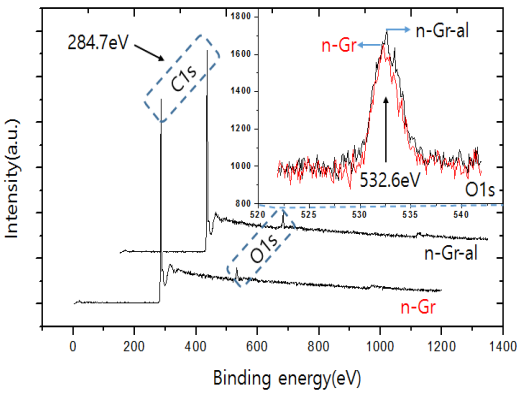

Fig. 2. XPS plots of graphites (a) n-Gr (b) n-Gr-al. The inset of this figure shows the O1s peaks.

Table 1. Comparison of atomic % in XPS measurements n-Gr, a-Gr, and x-Gr indicate natural, artificial, and expandable graphites, respectively.

	C1s (at%)	O1s (at%)
n-Gr	95.8	4.2
n-Gr-al	96.4	3.6
a-Gr	96.0	3.6
a-Gr-al	96.6	2.8
x-Gr	95.3	4.0
x-Gr-al	96.1	3.5

XPS 측정을 통하여 수산화나트륨 수용액 처리에 의한 흑연의 탄소(C1s)와 산소(O1s) 피크 변화를 분석하였다.

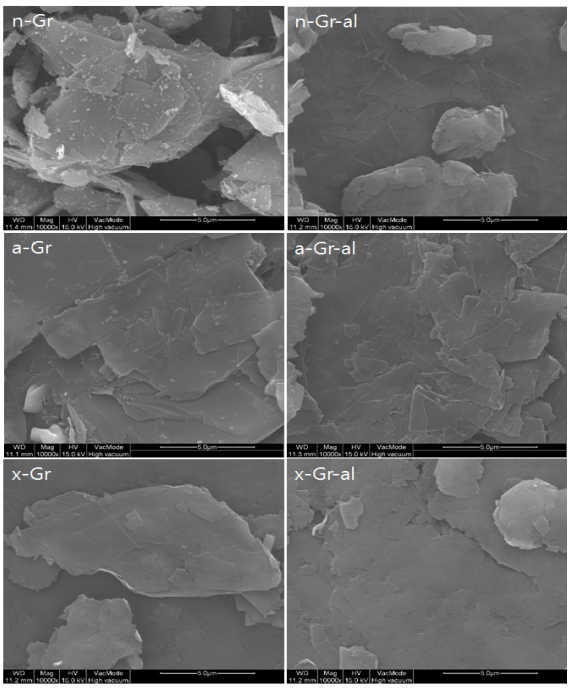

Fig. 3. SEM images of graphites (powder states). The scale bars in the figures are 5 ㎛.

그림 2는 수산화나트륨 수용액 처리에 의한 천연흑연의 XPS survey plots으로써 C1s와 O1s(inset figure) 피크의 변화를 비교하여 보여준다. 예상할 수 있는 바와 같이, 자연적인 산화와 대기 중의 산소흡착 및 불순물 등은 매우 적은 수준으로써 측정된 O1s 피크(532 eV)의 강도가 상대적으로 매우 작게 측정되었고, 그림 2의 비교만으로는 정확한 분석이 어렵다.

수산화나트륨 수용액 처리에 따른 탄소와 산소 피크의 정량적인 변화 비교를 위하여 표 1에 XPS 피크들의 정량분석 결과를 정리하였다. 천연흑연을 포함하여 인조흑연과 팽창흑연을 각각 동일한 수산화나트륨 수용액 조건에서 처리하였다. 표에서 확인할 수 있는 바와 같이, 모든 흑연시료들에서 수산화나트륨 수용액 처리 후에 산소(O1s)의 양이 조금씩 감소함을 확인할 수 있었다. 이것은 수산화나트륨 수용액 처리과정이 흑연 표면의 극성그룹과 산화물들의 제거에 어느 정도 효과가 있음을 보여주는 증거이다.

그림 3은 수산화나트륨 수용액 처리 전후의 흑연(n-Gr, a-Gr, and x-Gr)시료들에 대한 SEM 이미지를 비교하여 촬영하였다. x-Gr의 경우는 수산화나트륨 수용액 처리 전후의 이미지에 큰 차이가 없지만 n-Gr

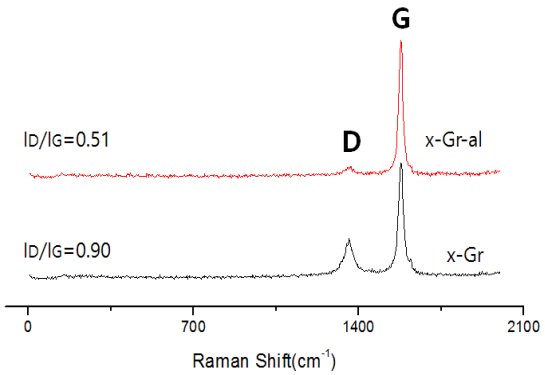

Fig. 4. Raman Spectra of graphites; x-Gr and x-Gr-al.

Table 2. XPS measurements band intensity ratios (I_D/I_G) of Raman spectra obtained from graphites.

	I_D/I_G	
	Before alkali treatment	After alkali treatment
n-Gr	0.91	0.63
a-Gr	0.89	0.49
x-Gr	0.90	0.51

과 a-Gr 흑연은 수산화나트륨 수용액 처리 후에 보다 깨끗한 상태가 되었음을 확인할 수 있었다.

수산화나트륨 수용액 처리 전 n-Gr과 a-Gr 시료 표면엔 조그만 불순물 입자들이 분포하고 있으나 수산화나트륨 수용액 처리 후에 이러한 입자들이 모두 제거되었다. 이것은 수산화나트륨 수용액 처리 과정 동안 흑연표면의 불순물 입자들이 효과적으로 제거될 수 있음을 보여주는 결과이다.

이와 함께 SEM 이미지 상의 입자들은 모두 powder 상태를 비교한 것들인데 수산화나트륨 수용액 처리 후의 이미지들이 수산화나트륨 수용액 처리 전의 이미지보다 상대적으로 밀도가 높은 상태로 뭉쳐있는 듯 보인다.

이러한 결과는 앞서 XRD 분석에서 기술했던 바와 같이 수산화나트륨 수용액 처리 후에 흑연입자들의 겹침이 치밀해져서 d-spacing이 줄어든 결과와 연관지어 설명될 수 있다. 탄소나노튜브, 흑연(그라핀) 등의 탄소소재들의 구조 분석을 위해 라만스펙트럼을 많이 측정한다. 흑연 또는 그라핀은 라만스펙트럼에서 1,580 cm^{-1}과 1,350 cm^{-1}에서 G와 D로 명명하는 characteristic bands를 확인할 수 있다 [15]. 이 중에서 D band는 C-C sp^2 결합의 결함과 관계있는 결과이다.

그림 4는 팽창흑연을 수산화나트륨 수용액 처리하여 준비한 시료를 라만 분석하여 처리 전의 시료와 비교한 결과를 보여준다. 그리고 흑연(그라핀)의 characteristic G(1,580 cm^{-1}) and D(1,350 cm^{-1}) bands를 분명히 확인할 수 있었다. 하지만 수산화나트륨 수용액에서 처리하였을 때, D band 의 크기가 크게 줄었으며, 같은 그림의 I_D/I_G 비율을 비교했을 때 수산화나트륨 수용액 처리 후에 D band 가 크게 감소하였음을 보여준다. 이러한 결과는 팽창흑연뿐만 아니라, 다른 흑연(n-Gr and a-Gr)에서 동일하게 확인하였다 (표 2). 이와 같이 라만스펙트럼의 I_D/I_G 비율의 변화를 비교함으로써, 앞서 기술한 수산화나트륨 수용액 처리에 의한 흑연 극성그룹의 환원과 구조결함의 회복에 관한 설명을 보충해줄 수 있다.

3.2 수산화나트륨 수용액으로 처리된 흑연시료의 전도도 분석

수산화나트륨 수용액 처리에 의해 흑연에 흡착되어 있는 불순물들과 극성그룹들이 제거되고 구조적 결함이 어느 정도 회복됨을 앞서 기술된 구조 분석을 통하여 확인하였다. 따라서 수산화나트륨 수용액 처리된 흑연의 전기적, 열적 전도 특성은 처리 전의 흑연시료와 비교하여 다소 개선될 것으로 예상할 수 있다. Pellet 상태로 준비된 시료에 대해 열전도도와 전기전도도를 분석한 결과를 그림 5에서 비교하였다. 그림 5(a)에서 천연흑연(n-Gr)의 열전도도는 250 W/mK이었고, 이것을 수산화나트륨 수용액 처리한 시료(n-Gr-al)의 열전도도는 436 W/mK로 크게 향상되었다. 이러한 열전도도의 향상은 인조흑연(a-Gr)과 팽창흑연(x-Gr)에 대해서도 유사한 결과로 확인되었다. 인조흑연(a-Gr)의 열전도도는 330 W/mK, NaOH 처리된 인조흑연(a-Gr-al)은 445 W/mK이었다. 팽창흑연(x-Gr)의 열전도도는 268 W/mK, NaOH 처리된 팽창흑연(x-Gr-al)은 330 W/mK이었다. 모든 종류의 흑연에 대하여 수산화나트륨 수용액 처리 후에 열전도도가 약 50% 이상 개선됨을 알 수 있었다.

또한 그림 5(b)의 전기전도도 측정 결과에 대한 비교에서도 모든 흑연시료들에 대해서 수산화나트륨 수용액 처리 후에 전기전도도가 약 50% 이상으로 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다; 천연흑연(n-Gr)의 전기전도도는 731 S/cm, NaOH 처리된 천연흑연(n-Gr-al)

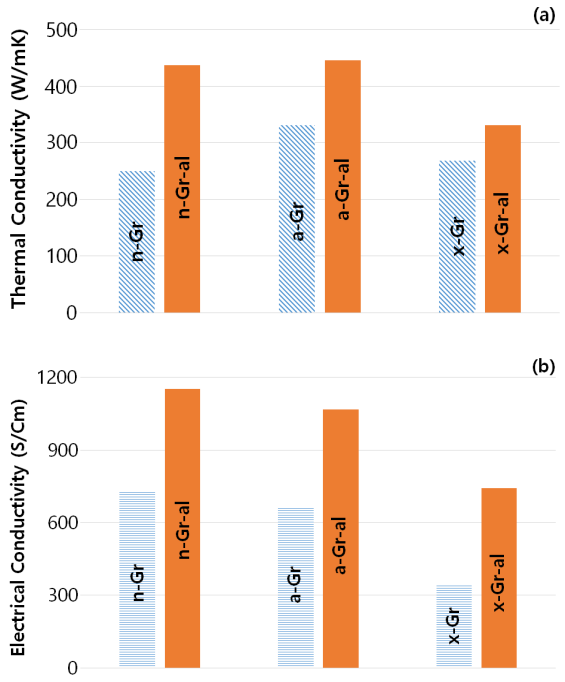

Fig. 5. Comparisons of (a) thermal conductivities and (b) electrical conductivities obtained from graphites.

은 1,152 S/cm이었다. 인조흑연(a-Gr)의 전기전도도는 663 S/cm, NaOH 처리된 인조흑연(a-Gr-al)은 1,068 S/cm이었다. 팽창흑연(x-Gr)의 전기전도도는 346 S/cm, NaOH 처리된 팽창흑연(x-Gr-al)은 743 S/cm이었다.

일반적으로 전기전도도와 열전도도는 서로 원인에 의해 영향을 받기 때문에 비슷한 경향을 나타낸다. 앞서 흑연시료들의 구조분석의 결과에서 언급한 바와 같이 수산화나트륨 수용액 처리에 의해 흑연에 포함된 다양한 불순물들이 제거되고, 자연적 산화에 의한 일부 구조적 결함이 회복됨으로써 흑연의 전도특성은 상당히 크게 개선될 수 있는 원인으로 작용한 것으로 판단된다.

4. 결 론

천연흑연, 인조흑연, 팽창흑연을 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 준비한 시료의 구조 분석과 열 및 전기전도도 분석을 실시하였다. 5 M NaOH 수용액에 흑연시료들을 넣고 상온에서 3시간 교반하는 비교적 간단한 처리만으로 연구에 사용한 모든 흑연분말 시료들의 열적 전기적 특성이 크게 개선되는 효과를 확인할 수 있었다. 아무런 처리도 하지 않은 흑연들에 비해 NaOH 수용액으로 처리된 흑연시료들에서는 불순물들이 효과적으로 제거되었으며, 자연적으로 산화되거나 공기 중의 수분과 산소 등의 흡착에 의한 극성그룹들이 제거되는 효과를 확인할 수 있었다. 그리고 NaOH 수용액으로 처리한 흑연들의 열전도도와 전기전도도는 처리를 하지 않은 시료에 비해 모두 약 50% 이상 상승하였다. 이것은 구조 분석에서 확인된 바와 같이, NaOH 수용액 처리를 통하여 흑연표면의 불순물과 극성그룹들이 제거되고 구조 결함이 회복되었기 때문이다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(201601090001). 이 논문은 산업통상자원부 우수기술연구센터(ATC) 기술개발사업 (No.10048605, IT기기 전자파차폐 및 방열용도의 그래핀 소재 제조기술을 통한 1,500 W/mK급의 방열시트개발)의 지원을 받아 수행된 연구 결과임.

REFERENCES

[1] 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).
[DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034]

[2] F. L. Vogel, *J. Mater. Sci.*, **12**, 982 (1977).
[DOI: http://dx.doi.org/10.1007/BF00540981]

[3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
[DOI: http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896]

[4] W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
[DOI: http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017]

[5] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477 (1998).
[DOI: http://dx.doi.org/10.1021/jp9731821]

[6] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155

(2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1039/B512799H]
[7] H. C. Schniepp et al., *J. Phys. Chem. B,* **110**, 8535 (2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1021/jp060936f]
[8] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.,* **3**, 270 (2008). [DOI: http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.83]
[9] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, and F. Zhang, *Adv. Mater.,* **20**, 4490 (2008). [DOI: http://dx.doi.org/10.1002/adma.200801306]
[10] M. Koo, J. S. Bae, S. E. Shim, D. Kim, D. G. Nam, J. W. Lee, G. W. Lee, J. H. Yeum, and W. Oh, *Colloid. Polym. Sci.,* **289**, 1503 (2011). [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s00396-011-2469-x]
[11] L. T. Szabo and O. Berkesi, *Carbon.,* **43**, 3186 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.013]
[12] E. Fuente, J. A. Menendez, M. A. Diez, D. Suarez, and M. A. Montes-Moran, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6350 (2003). [DOI: http://dx.doi.org/10.1021/jp027482g]
[13] 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). [DOI: http://dx.doi.org/10.1038/nature04969]
[14] P. Liu and K. Gong, *Carbon,* **37**, 701 (1999). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00036-6]
[15] A. C. Ferrari, *Solid. State. Commun.,* **143**, 47 (2007). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052]