마이크로파 조사가 산화그래핀의 화학적 박리에 미치는 효과

이재희¹ · 황기완^{1,2} · 정영훈¹ · 김의태^{1†}

¹충남대학교 공과대학 재료공학과, ²에이비씨나노텍(주) 규소소재사업부

Effect of Microwave Irradiation on Exfoliation of Graphene Oxide

Jae-Hee Lee¹, Ki-Wan Hwang^{1,2}, Young-Hoon Jeong¹ and Eui-Tae Kim^{1†}

¹Department of Materials Science & Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²ABC Nanotech Co. Ltd., Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

(2013년 10월 10일 접수: 2013년 11월 18일 최종수정 : 2013년 11월 19일 채택)

Abstract Graphene oxide has been synthesized by microwave-assisted exfoliation of graphite oxide prepared by modified Hummers method. Graphite was oxidized in a solution of H_2SO_4 and $KMnO_4$ at 65–80 °C, followed by 10 % H_2O_2 solution treatment at 80–90 °C. The graphite oxide was exfoliated under microwave irradiation of 1 kW and was reduced to graphene effectively by hydrazine hydrate ($H_4N_2 \cdot H_2O$) treatment. The exfoliation of graphene oxide was significantly affected by the microwave irradiation on (heating)/off (cooling) period. An on/off period of 10 s/20 s resulted in much more effective exfoliation than that of 5 s/10 s with the same total treatment time of 10 min. This can be explained by the higher exfoliation temperature of 10 s/20 s. Repetition of the graphite oxidation and exfoliation processes also enhanced the exfoliation of graphene oxide. The thickness of the final graphene products was estimated to be several layers. The D band peaks of the Raman spectra of the final graphene products were quite low, suggesting a high crystal quality.

Key words graphene, graphene oxide, graphite, microwave, exfoliation.

1. 서 론

그래핀은 궁극적으로 원자 한 층의 두께로 형성되기에 매우 큰 비표면적($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)과 이에 따라 이론적으로는 550 Fg^{-1} 의 매우 우수한 커패시터 특성을 가질 수 있어 슈퍼 커패시터 응용을 위해 활발히 연구되고 있다.¹⁻³⁾ 최근에는 이와 더불어 산화그래핀이 기저면에 붙어있는 산소 기능그룹(oxygen functional groups)의 pseudo-capacitance 효과에 의해 그래핀보다 슈퍼 커패시터의 전극재료로 더 효과적일 것이라는 연구결과가 발표되고 있다. 그래핀 제조를 위해서는 흑연의 기계적^{4,5)} 또는 화학적 박리,^{6,7)} SiC(0001)의 진공 열처리,^{8,9)} 금속 기판 위에서 화학기상증착법에¹⁰⁻¹²⁾ 의한 제조기술 등이 개발되어져 왔다. 이중에서 슈퍼 커패시터 응용을 위한 그래핀 또는 산화그래핀의 저비용 대량생산을 위해서는 흑연의 화학

적 박리법이 가장 적합한 것으로 알려지고 있다. 흑연의 화학적 박리는 H_2SO_4 와 $NaNO_3$, $KMnO_4$ 용액에서 흑연 산화를 통해 이루어지는 Hummers 법을 기초로 한 방법이 가장 널리 쓰이고 있다.¹³⁾ 산화그래핀 박리에 필요한 열충격(thermal shock)은 주로 열처리로를 이용한 급속가열을 통해 이루어지고 있다. 그러나 최근에는 마이크로파를 이용한 가열법이 보다 효과적인 대안이 될 수도 있다는 결과가 발표되고 있다.^{2,14)}

마이크로파 기술을 화학 공정에 응용하면 재래식 가열과는 구별되는 상이한 가열 특성으로 인하여 여러 가지 새로운 가능성을 제공하는데, 1) 물체의 열전도도와 무관하므로 물체의 내부까지 단시간에 가열할 수 있고, 2) 복잡한 형태인 제품이나 파우더 제품 등을 균일하게 가열 시키며, 3) 재료를 선택적으로 가열할 수 있고, 4) 밀폐 가열이 가능하고 조작이 용이할 뿐만 아니라 열기나

[†]Corresponding author

E-Mail : etkim@cnu.ac.kr (E. T. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

배기가스의 발생이 적어 산업현장 환경이 개선 가능하며, 5) 물질 내부에 침투해서 마이크로파가 열로 변화하므로 가열 효율을 극대화 할 수 있는 장점이 있다. 이와 같이 마이크로파 가열 및 건조법은 가열 및 건조 속도가 빠르고 선택적 건조 및 가열에 의한 에너지 효율이 높기 때문에 공정시간을 크게 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 장치가 간단하고 설치면적이 작아 대량생산에 크게 유리할 수 있다. 그러나 이러한 마이크로파 조사에 의한 산화그래핀 박리는 최근의 결과로서 새로운 가능성을 제시하고는 있지만 마이크로파 조사 시간, 횟수 등의 주요 변수에 대한 박리정도를 보여주는 연구결과는 부족한 상태이다.

본 연구에서는 습식공정을 이용한 Hummers 방법을 변형시켜 산화흑연을 제조하는 방법을 사용하였으며 산화그래핀으로 박리하기 위해 2.45 GHz 마이크로파를 조사하였다. 특히 마이크로파 조사 변수가 산화그래핀 박리에 미치는 효과에 초점을 맞추어 연구가 진행되었다. 고정된 마이크로파의 출력 하에서 마이크로파 조사 on/off의 주기, 전체 조사 시간, 산화공정과 박리공정의 반복 횟수에 따른 산화그래핀 박리 정도를 조사하였다.

2. 실험 방법

마이크로파 주파수는 2.45 GHz 이고 출력은 1 kW인 전자렌지의 전기 회로 및 전원 공급기를 개조하여 출력의 가변이 가능하고 PID 방식으로 승온 속도 및 반응 온도를 자동 제어할 수 있는 마이크로파 조사 장치를 Fig. 1과 같은 형태로 제작하였다. 마이크로파로 반응물을 효율적으로 가열 합성하기 위하여 반응용기는 마이크로 조사 장치 내부의 중앙에 위치하도록 하였다. 마이크로파 장치의 상단에 구멍(Ø20 mm)을 뚫어서 교반봉 삽입 및 마이크로파 조사 시 pH 측정 후 강산을 추가적으로 유입시킬 수 있도록 하였다.

Fig. 1. Schematic of microwave irradiation oven system.

Fig. 2. Synthesis flow chart of graphene oxide and graphene by using microwave irradiation.

흑연으로부터 산화그래핀 및 그래핀을 제조하는 공정의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 사용된 흑연은 순도 99.0 %의 입상흑연으로 평균입도 200 μm 크기를 가졌다. 입상흑연을 산화시키기 위해 황산(H_2SO_4 , SAM, 99.0 %) 및 과망간산칼륨(KMnO_4 , JUN, 99.5 %)을 사용하였다. 입상흑연 2 g에 황산 46 ml 첨가하여 65~80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 2시간 동안 교반하였다. 냉각기를 이용하여 흑연이 첨가된 황산용액을 15 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시킨 후 과망간산칼륨 6 g을 천천히 첨가하며 1시간 경과 후 석면 여과지를 이용하여 여과, 수세하여 갈색 산화흑연 슬러리를 얻었다. 여과된 산화흑연을 10 % 과산화수소용액 200 g을 추가 첨가한 후 30분 동안 80~90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열 후 다시 여과지로 회수하였다. 이후 산화흑연 슬러지로 부터 산화그래핀으로 박리하기 위해 마이크로파가 조사되었다. 이러한 산화과정 및 박리과정은 필요에 따라 1, 2, 3, 4회 까지 반복수행 되었다.

팽창 박리된 산화그래핀은 10 % 염산 용액에서 30분 동안 교반하여 산화제의 잔유물들을 제거하고 부유물인 산화그래핀을 선택적으로 걸러내었다. 산화그래핀을 최종적으로 히드라진($\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KAN, 98 %) 용액으로 처리하여 그래핀으로 환원시켰다. 이후 유기용매(Butyl alcohol, SAM, 99.0 %)를 이용하여 수차례 회석시킨 후 여과과정을 거쳐 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 건조하여 결과물을 얻었다. 샘플의 박리형상은 장방출 주사전자현미경(SEM: Jeol사 JSM 7000F)을 사용하여 관찰되어졌다. 그래핀의 특성은 532 nm의 레이저(0.5 mW)를 사용한 마이크로 라만분광기로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

마이크로파를 연속적으로 조사할 시 온도가 지속적으

Fig. 3. Optical photos of graphite and graphene oxide product.

로 상승하여 온도조절이 어려워져 박리를 효과적으로 제어할 수 없고 산화그래핀에 결합발생을 유발할 수 있다. 이에 본 연구에서는 마이크로파 조사를 on/off 주기를 주어 반응물에 보다 균일한 가열효과를 줄 수 있도록 하였다. 이와 같은 방법으로 산화흑연으로부터 산화그래핀 박리를 효과적으로 진행할 수 있었다. Fig. 3은 흑연과 이를 황산과 과망간산칼륨 용액에서 산화 처리한 후 마이크로파 조사를 통해 부피 팽창시켜 박리한 산화그래핀의 사진이다. 육안으로도 큰 부피팽창이 되었음을 확인할 수 있었으며 광택이 있는 흑연에서 광택이 없는 산화그래핀 형상을 볼 수 있다.

흑연의 산화를 통해 그래핀의 층간간격이 증가하게 되며 층간 π - π 상호작용 및 반데르발스 힘을 감소시켜서 효과적으로 박리가 유도되는 결과를 얻을 수 있다. Fig. 4는 마이크로파 총 처리시간은 10분으로 고정하고 마이크로파 조사 on/off 시간을 각각 5초/10초(Fig. 4(a)) 그

Fig. 5. Raman spectra of exfoliated graphene by 10 min microwave irradiation with the on/off period of 5s/10s and 10s/20s.

리고 10초/20초(Fig. 4(b))로 변화를 주어 산화그래핀 박리정도를 관찰한 SEM 사진이다. 총 처리시간 10분 동안 마이크로파가 실제 조사된 시간은 200초로 같지만 조사 주기 on/off가 5초/10초인 경우가 10초/20초에 비해 상대적으로 박리가 덜 진행된 것을 볼 수 있다. 이는 on/off 주기에서 마이크로파 조사로 지속 가열되는 시간이 5초로 상대적으로 짧다보니 더 낮은 온도에서 박리가 진행되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 위 두 가지 산화그래핀을 박리하고 난 후 히

Fig. 4. Typical scanning electron microscopy (SEM) images of exfoliated graphene by 10 min microwave irradiation with the on/off period of (a) 5s/10s and (b) 10s/20s.

드라진으로 환원시킨 그래핀의 라만 스펙트럼 결과이다. 두 샘플 모두 전형적인 다층 구조의 그래핀 라만 스펙트럼을 보이고 있다. 1585 cm^{-1} 근처에서 강한 G 밴드 피크를 볼 수 있으며 2720 cm^{-1} 에서도 2D 밴드 피크를 관찰할 수 있다. 이와 더불어 1365 cm^{-1} 근처에서 매우 약한 D 밴드 피크를 볼 수 있다. D 밴드 피크는 sp^3 결합구조나 bond-angle disorder, 결함 등에 의한 포논 진동에 의한 결과로서 발생된다. 조사 주기 on/off가 5초/10초인 경우 D 밴드 피크의 강도는 거의 무시할 만큼 작은 반면 10초/20초인 샘플의 경우 유의미한 D 밴드 피크를 볼 수 있다. G 밴드 피크는 탄소의 sp^2 결합구조의 포논 진동에 의한 결과이다. 2D 밴드 피크는 유한한 크기와 격자결함에 의해 발생하는 것으로서 그 위치와 피크 반가폭 등이 그래핀의 형성 및 층수와 관련이 있는 것으로 알려지고 있다.^{15,16)} 또한 그래핀 층수는 2D 밴드 피크의 G 밴드 피크에 대한 상대 강도와도 큰 상관성을 가지는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 2D 밴드에 대한 G 밴드의 상대강도가 약 2.3이고 2D 밴드 피크의 반가폭이 75 cm^{-1} 로 매우 크며 모양이 비대칭인 것으로 미루어 십여층 이상의 두께임을 추정할 수 있다. 그러나 SEM 결과와는 달리 두 샘플에서 2D/G 상대강도 및 2D 밴드 피크의 반가폭에서는 큰 차이를 볼 수 없었다.

마이크로파 처리시간이 10분인 위 두 샘플 모두 주기의 on/off 시간에 상관없이 완벽한 박리에는 충분하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이에 on/off를 5초/10초로 고

정하고 처리시간을 1시간으로 증가시켰다. 또한 흑연 산화와 마이크로파 조사(1시간)에 의한 산화그래핀 박리 공정을 1, 2, 3, 4회까지 반복하여 박리정도를 관찰하였다. Fig. 6은 산화와 박리공정을 1-5회까지 반복하여 얻어진 산화그래핀 박리정도를 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 6(a)에서 보는 것과 같이 마이크로파 조사를 1시간으로 증가시킨 경우 10분(Fig. 4(a)) 보다는 박리가 더 진행된 것을 알 수 있지만 수 층의 그래핀으로 박리가 진행되지는 않았다. 이를 다시 산화처리 후 마이크로파 조사를 반복한 샘플은 1회 처리에 그친 샘플에 비해 박리가 눈에 띄게 진행된 것을 관찰할 수 있다. 산화와 마이크로파 처리 반복 횟수를 3-5회로 늘린 경우 박리 진행과 더불어 표면이 매끈하지 않고 부산물들이 붙어있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 위의 산화와 박리를 1, 2, 3, 4회 진행한 샘플을 환원시킨 그래핀의 라만 스펙트럼 결과이다. 네 가지 샘플 모두 다층 구조의 그래핀 라만 스펙트럼 결과를 보이고 있다. 네 가지 샘플 모두 매우 약한 D 밴드 피크를 보이는 것으로 미루어 그래핀 결정에 많은 결정 결함은 발생하지 않은 것으로 판단된다. 그러나 반복 횟수가 증가함에 따라 D 밴드 피크의 강도가 점점 증가하는 것으로 미루어 산화와 박리가 반복되는 과정에서 결함 또한 증가한 것으로 생각된다. 또한 반복 횟수가 증가함에 따라 G 밴드와 더불어 2D 밴드 피크가 보다 명확하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러나 2D/G 상

Fig. 6. SEM images of exfoliated graphene prepared by repeats of graphite oxidation and exfoliation processes: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, and (e) 5 times. Scale bar represents $2\text{ }\mu\text{m}$.

Fig. 7. Raman spectra of exfoliated graphene prepared by repeats of graphite oxidation and exfoliation processes.

대강도 및 2D 밴드 피크의 반가폭은 십 여층 두께의 그래핀 막으로 제조된 것을 보이고 있다.

마이크로파 조사에 따른 산화그래핀 박리정도는 SEM 사진으로 그 차이를 보다 명확히 볼 수 있는데 on/off가 5초/10초의 경우 총 조사 시간이 10분에서 60분으로 증가하고 산화와 박리 공정의 반복횟수가 증가함에 따라 산화그래핀 박리되는 정도는 향상되었으나 그 두께는 십 여층 미만으로 감소되지는 않았다. 이는 조사 on/off 주기에서 지속적 조사시간 5초는 산화흑연을 박리하기에 충분히 높은 온도로 가열시킬 수 없었기 때문일 수도 있다. 오히려 on/off가 10초/20초의 경우가 총 처리 시간이 10분임에도 5초/10초로 1시간 처리된 샘플보다 효과적으로 박리된 결과를 얻었다. 따라서 향후 수 층 미만의 그래핀 제조를 위해서는 마이크로파 주기 on/off 변화에 따른 체계적인 실험이 필요한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 2.45 GHz 마이크로파를 이용하여 화학적 박리법으로 산화그래핀 및 그래핀을 제조하였다. 흑연은 Hummers 방법을 변형시킨 공정으로 황산과 과망간산칼륨 용액에서 산화시켜 마이크로파 조사에 따른 산화그래핀 박리 효과를 연구하였다. 산화그래핀의 박리는 마이크로파 조사 on/off 주기에서 10초/20초의 경우가 5초/10초의 경우보다 효과적으로 이루어졌다. On/off 주기를 5초/10초로 고정한 상태에서 마이크로파 처리시간을 증가시킬수록 박리효과가 커졌으며 산화와 박리 공정을 2회 반복한 경우 매우 큰 박리 효과를 관찰할 수 있었다. 그러나 반복 횟수 3회 이상에서는 큰 효과를 보지 못하였는데 이는 on/off 주기에서 지속적 조사시간 5초

로는 산화흑연을 박리하기에 충분히 높은 온도로 가열시킬 수 없기 때문인 것으로 판단된다. 효과적인 산화그래핀 박리를 위해서는 마이크로파 총 처리시간도 중요하지만 마이크로파의 지속적 조사시간이 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 최종적으로 얻어진 그래핀의 두께는 십 여층 이상이었으나 흑연의 산화조건 및 마이크로파 조사조건이 최적화되면 수 층 두께의 우수한 품질의 그래핀도 제조가 가능할 것으로 판단된다. 더욱이 마이크로파 조사 장치가 간단하고 저렴하기에 산화그래핀 및 그래핀 대량생산에 매우 유망한 제조법으로 발전할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 충남대학교 2011년도 학술연구비에 의해 지원되었음.

References

1. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
2. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Carbon*, **48**, 2118 (2010).
3. B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao, and Y. Yang, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2826 (2011).
4. 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).
5. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **102**, 10451 (2005).
6. S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7720 (2006).
7. C. G. Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghrd, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
8. G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio, *Science*, **317**, 219 (2007).
9. C. Faugeras, A. Nerriere, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger, and W. A. D. Heer, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 011914 (2008).
10. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
11. X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
12. X. S. Li, W. W. Cai, L. Colombo, and S. Ruoff, *Nano Lett.*, **9**, 4268 (2009).
13. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Amer. Chem.*

- Soc., **80**, 1339 (1958).
14. G. Xin, W. Hwang, N. Kim, S. M. Cho, and H. Chae, Nanotechnology, **21**, 405201 (2010).
15. A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, and M. Frenklach, Nano Lett., **8**, 2012 (2008).
16. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett., **97**, 187401 (2006).