

그래핀과 Zn-Al 이중층상 수산화물 복합체의 제조 및 특성분석

이종희¹ · 고일웅¹ · 김기영² · 임정혁¹ · 김경민^{1†}

¹충주대학교 공과대학 나노고분자공학과, ²한국생산기술연구원 바이오나노섬유 융합연구그룹
(2011년 11월 23일 접수, 2011년 12월 13일 수정, 2011년 12월 14일 채택)

Preparation and Characterization of Graphene/Zn-Al Layered Double Hydroxide Composites

Jong-Hee Lee¹, Yi-Woong Ko¹, Ki-Young Kim², Jung-Hyurk Lim¹, and Kyung-Min Kim^{1†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

²Department of Textile Convergence of Biotechnology & Nanotechnology, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

(Received November 23, 2011; Revised December 13, 2011; Accepted December 14, 2011)

요약: 그래파이트 옥사이드(GO)를 tetramethylammonium hydroxide (TMAOH)수용액을 이용하여 나노 크기로 분산되어 박리된 그래파이트 옥사이드(Exfoliated Graphite Oxide: EGO)를 제조하였다. 얻어진 EGO를 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, urea, trisodium citrate의 혼합용액에 넣어 격렬히 교반 후 고압멸균기에서 열수 처리하여 동시에 환원된 그래핀(RGO)과 Zn-Al 이중층상 수산화물(LDH)의 나노 복합체료를 제조하였다. 즉, EGO의 표면에 두 개의 금속이온이 흡착된 후 열수처리 환원을 통하여 Zn-Al 이중층상 수산화물이 RGO의 표면에 자유롭게 성장하여 복합화 되었다. 얻어진 그래핀/Zn-Al LDH의 구조 및 형태와 열적 특성은 FE-SEM, EDX, TEM, FT-IR, XRD, TGA와 DSC를 통하여 분석하였다.

Abstract: Exfoliated graphite oxide (EGO) was prepared by graphite oxide in an aqueous solution of TMAOH. The hybrid graphene/Zn-Al LDH material was fabricated by the hydrothermal reduction of the solution of EGO, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, urea, and trisodium citrate. That is, metal ions were absorbed on the surface of EGO, and Zn-Al LDH material was randomly dispersed on the surface of graphene along with a reduction process of EGO to graphene by hydrothermal treatment. The composition, morphology, and thermal property of the obtained graphene-based hybrid material were studied by FE-SEM, EDX, TEM, FT-IR, XRD, TGA, and DSC.

Keywords: graphite oxide, graphene, layered double hydroxide, hydrothermal reduction

1. 서 론

최근 활발히 연구되고 있는 물질 중 하나인 그래핀은 뛰어난 기계적, 전기적 특성과 우수한 열적 특성을 가지고 있어 반도체, 2차 전지, 투명전극, 촉매 등 다양한 응용분야에 적용되고 있다[1-3]. 그래핀은 6각형 모양으로 탄소가 연결되어 있는 평면형태의 시트 구조를 가지고 있으며 탄성이 우수하여 늘리거나 구부릴 수 있다. 일반적으로 그래핀을 얻는 방법은 그래핀을 기계적으로 박리하거나 화학적인 제조방법으로 얻을 수

있다. 박리하는 방법을 이용하면 한번에 많은 양의 그래핀 시트를 만들 수 있으나 화학적인 방법을 이용하면 박리하는 방법에 비하여 작은 크기를 가진 그래핀 시트를 얻을 수 있다[4,5]. 이렇게 얻어진 그래핀을 이용한 나노 복합체는 금속과 같은 무기물질 혹은 고분자를 그래핀과 혼성화하여 각각의 물질이 가지고 있는 장점만을 결합해 더욱더 우수한 특성을 가지게 된다[6-10]. 그래핀을 함유한 나노 복합체의 개발과 연구는 다양한 응용분야에 적용하기 위하여 그동안 그래핀의 단점으로 지적되어 온 부족한 양산을 극복하고 그래핀이 복합화된 다양한 매트릭스에 균일하게 나노크기로 분산되어 우수한 물성이 극대화 될 수 있기 때문에 반드

[†]Corresponding author: Kyung-Min Kim (kkmkim@cjnu.ac.kr)

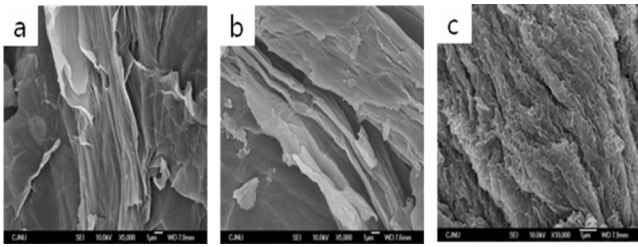


Figure 1. FE-SEM images of (a) GO, (b) RGO, and (c) RGO/Zn-Al LDH.

시 필요하다[11-14].

이중층상 수산화물은 층간에 포함된 음이온의 종류를 조절하거나 금속 이온의 종류를 바꿈으로써 다양한 물성을 나타내고 광활성 재료, 촉매, 난연제, 산 흡수제, 음이온 교환수지 등 넓은 분야에 응용된다[15-18]. 따라서 다양한 전이금속을 이용하여 높은 결정성과 명확한 구조를 지닌 이중층상 수산화물의 합성이 많은 과학자들에 의하여 보고 되고 있다.

본 연구에서는 균일하게 나노크기로 박리된 그래핀 시트와 높은 결정성을 가진 Zn-Al 이중층상 수산화물의 복합체를 제조하였다. 즉, 나노크기로 분산되어 박리된 그래파이트 옥사이드(Exfoliated Graphite Oxide, EGO)를 준비한 후 Zn^{2+} 와 Al^{3+} 을 EGO표면에 흡착시킨 후 고온고압에서 열수처리 하여 이중층상 수산화물과 EGO를 동시에 환원시켜 환원된 그래핀의 표면에 Zn-Al 이중층상 수산화물(Layered Double Hydroxide, LDH)이 자유롭게 흡착되어 분산된 형태의 그래핀/Zn-Al LDH(RGO/Zn-Al LDH)복합체를 제조하였다. 제조된 RGO/Zn-Al LDH 복합체는 복합화된 Zn-Al LDH로 인하여 그래핀(RGO)에 비하여 열적 안정성이 우수하였다. 또한 자유롭게 그래핀의 표면에 흡착된 Zn-Al LDH때문에 그래핀이 서로 응집되지 않고 나노시트로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 RGO/Zn-Al LDH 복합체는 전기적, 광적으로 활성이 있는 물질, 촉매, 난연제, 산 흡수제, 음이온 교환기 등으로 응용 할 수 있다[19-21].

2. 실험

2.1. 실험 재료

Tetramethylammonium hydroxide (TMAOH, 25 wt%), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, urea, trisodium citrate (TSC)는 별도의 정제 없이 1급 시약을 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 그래파이트 옥사이드(GO)는 Aldrich사에서 구입한 그래파이트를 산화하여 사용하였다.

2.2. 분석

제조된 물질들의 구조는 FT-IR (Nicolet IR 200, Thermo)과 XRD (Rigaku Rint 2000)를 사용하여 분석하였다. 합성된 물질들의 열적 안정성은 TGA (TGA S-1000, SCINCO, 승온속도 $10^\circ C/min$)와 DSC (DSC 2010, TA Instruments, 승온속도 $5^\circ C/min$)를 사용하여 산소기류 하에서 측정하였고, 모폴로지는 FE-SEM (JSM-6700, JEOL), TEM (Technai G2 F30, PHILIPS) 분석을 통하여 확인하였다.

2.3. 환원된 그래파이트 옥사이드 (RGO)의 합성

그래파이트 옥사이드(GO)는 그래파이트 파우더를 Hummers방법에 의하여 제조하였다[22]. 제조된 GO (0.1 g)를 TMAOH 용액(20 mL, 0.22 mol/L)에 7일간 상온에서 담가둔다. 이후 GO 현탁액을 원심분리기를 이용하여 분리한 후 여러 번에 걸쳐 증류수로 씻어 내어 pH를 7로 중화시켜 주면 박리된 GO slurry (EGO)를 얻을 수 있다. 이후 고압멸균기(autoclave)로 $120^\circ C$ 에서 48 h 동안 열수처리를 해준 뒤 얻어진 물질을 필터하고 증류수로 씻어 낸 뒤 건조 시켜주면 환원된 그래파이트 옥사이드 (RGO)를 얻을 수가 있다.

2.4. 그래핀/Zn-Al LDH (RGO/Zn-Al LDH) 복합체의 합성

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.045 g), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.03 g), urea (0.026 g), TSC (0.045 g)를 증류수 16 ml에 넣고 용해시킨다. 분산된 혼합물에 GO slurry (EGO) 4 ml를 넣고 혼합한 뒤 $120^\circ C$ 에서 48 h 동안 고압멸균기에서 열수처리 해준다. 검정색 생산물을 원심분리 후 증류수로 씻어 낸 뒤 건조시켜주면 RGO/Zn-Al LDH 복합체가 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

RGO/Zn-Al LDH 복합체는 산화된 GO를 TMAOH 용액을 이용해 나노크기로 박리된 EGO 현탁액을 만든 후 아연과 알루미늄 이온을 포함한 용액과 혼합하여 고압멸균기에서 열수처리 하여 제조하였다. GO를 TMAOH 용액에 담궈 놓으면 각각의 GO가 나노크기의 시트로 박리되어 떨어져 나간다. 그 이유는 GO가 산성그룹을 가지고 있기 때문에 GO가 TMAOH 용액에 의해 중화되었을 때 모든 GO 층에 음이온으로 분극된 곳이 생기게 되어 그 곳과 GO 층 사이의 정전기적 반발력 때문에 GO가 박리되어 EGO가 형성되는 것으로 알려져 있다[4,5].

FE-SEM으로 GO, RGO, RGO/Zn-Al LDH의 표면의 모폴로지를 확인하여 Figure 1에 나타내었다. GO와 RGO의 SEM 이미지보다 RGO/Zn-Al LDH의 이미지에서 훨씬 주름진 것과 RGO 표면에 입자와 같은 것들이 분포

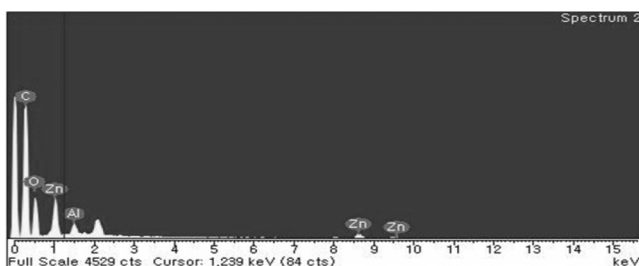


Figure 2. EDX image of RGO/Zn-Al LDH.

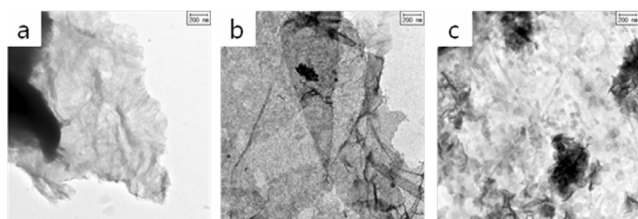


Figure 3. TEM images of (a) RGO, (b) RGO/Zn-Al LDH (sonication O), and (c) RGO/Zn-Al LDH (sonication X).

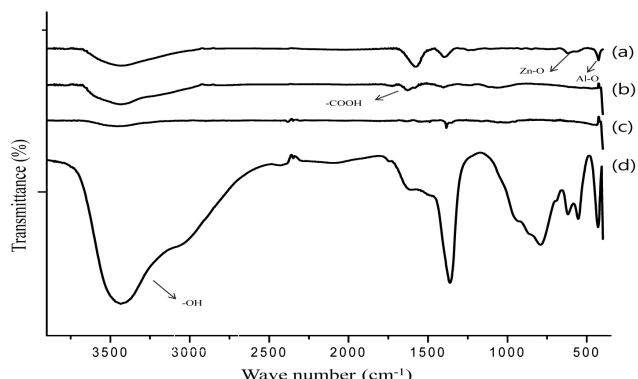


Figure 4. FT-IR spectra of (a) RGO/Zn-Al LDH, (b) GO, (c) RGO, and (d) Zn-Al LDH.

되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Zn-Al LDH가 그래핀 표면에 불균일하고 자유롭게 흡착, 형성되었다는 것을 의미한다. 또한, RGO/Zn-Al LDH 복합체의 EDX 측정 결과 Zn 피크는 1.01 keV에서, Al 피크는 1.48 keV에서 나타난 것으로 보아 Zn-Al LDH가 그래핀 표면에 흡착되어 그래핀과 복합체를 이루고 있다는 것을 확인하였다(Figure 2).

Figure 3에서 볼 수 있는 RGO/Zn-Al LDH 복합체의 TEM 이미지에서는 RGO에서는 나타나지 않는 결정 모양 RGO 표면에 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 Zn-Al LDH의 높은 결정성은 urea를 사용해 가수분해로 인해 형성된다. 그리고 RGO와 RGO/Zn-Al LDH 복합체에서 동시에 보이는 주름진 형태의 모양은 EGO가 환원되어 그래핀으로 되었다는 것을 의미한다. 또한

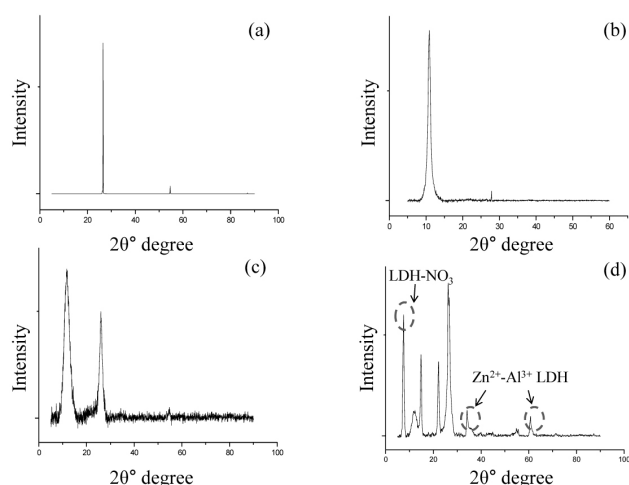


Figure 5. XRD patterns of (a) graphite, (b) GO, (c) RGO, and (d) RGO/Zn-Al LDH.

RGO/Zn-Al LDH 복합체를 sonication을 했을 경우와 안 했을 경우를 비교 했을 때 sonication을 행한 경우에는 크기가 큰 Zn-Al LDH 결정이 그래핀 표면에서 많이 떨어져서 sonication을 하지 않은 RGO/Zn-Al LDH 복합체에 비해 Zn-Al LDH 결정의 크기가 작은 것을 볼 수 있었다.

GO, RGO, RGO/Zn-Al LDH, Zn-Al LDH의 구조를 분석하고자 FT-IR을 측정하였고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. GO의 2,400~3,600 cm⁻¹에서 보이는 넓은 OH 피크가 RGO에서 줄어드는 것으로 보이는데 이것은 GO를 고온고압에서 열수처리 시켜 RGO로 환원됨에 따라 줄어드는 것을 볼 수 있다. RGO/Zn-Al LDH 복합체의 경우에 2,400~3,600 cm⁻¹에서 약간의 OH 피크가 나타나는 이유는 Zn-Al LDH에 OH기가 존재하기 때문에 GO가 환원되었지만 OH 피크가 나타나는 것으로 볼 수 있다. 그 밖에 430 cm⁻¹과 622 cm⁻¹에서 각각 Al-O와 Zn-O의 피크가 나타나는 것으로 보아 환원된 그래핀 표면에 Zn-Al LDH가 제조되어 흡착되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5에 나타나있는 그래파이트의 XRD 패턴을 보면 2θ 값이 26 근처에서 나타나고 산화가 되어 그래파이트 옥사이드가 되면 2θ 값이 12 근처로 이동하게 된다. 그리고 환원이 되어 RGO가 되면 다시 2θ 값이 그래파이트 회절피크인 26 근처에서만 나타나야 하는데 12 근처에 피크가 남아있는 것으로 보아 환원이 완전히 이루어 지지 않았는데 이러한 이유는 열수처리시 고압멸균기의 온도가 낮아서 환원이 완전히 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 제조된 RGO/Zn-Al

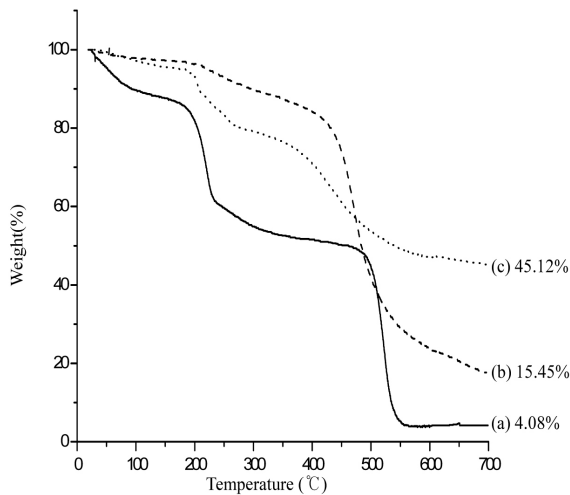


Figure 6. TGA curves of (a) GO, (b) RGO, and (c) RGO/Zn-Al LDH (in atmosphere).

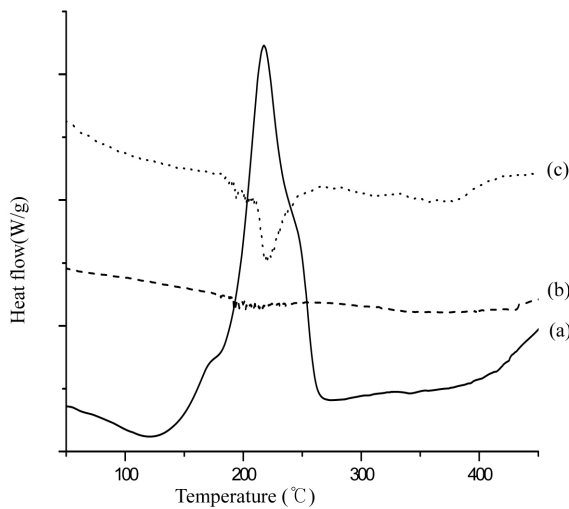


Figure 7. DSC curves of (a) GO, (b) RGO, and (c) RGO/Zn-Al LDH.

LDH 복합체의 XRD 패턴을 보면 $2\theta^\circ$ 값이 35, 60 근처에서는 Zn, Al의 피크가 나타났고 8 근처에서는 LDH-NO₃의 피크가 나타나는 것으로 보아 동시에 환원된 RGO와 Zn-Al LDH가 제조된 것을 확인 할 수 있었다.

GO, RGO, RGO/Zn-Al LDH의 열적 특성을 분석하기 위해 TGA를 측정하여 Figure 6에 나타내었다. GO는 200°C 이후로 질량감소가 RGO의 질량감소보다 많이 일어나는데 이것은 GO가 RGO보다 히드록실기, 카르복실기, 에폭시기 등의 양이 상대적으로 많기 때문에 산소 결합부분이 떨어져나가 질량감소가 일어나고, RGO는 환원이 일어나서 상대적으로 산소 결합부분이 적어 질량감소폭이 작다고 판단된다. 그리고 500°C 부분에서

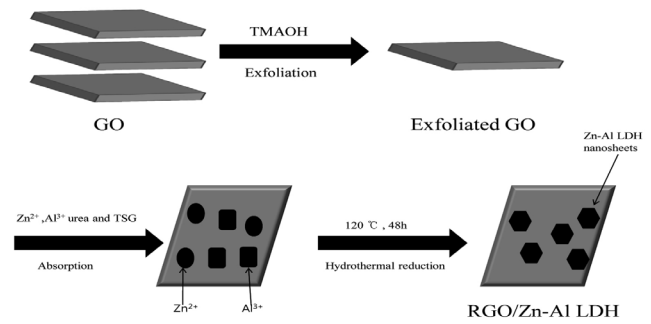


Figure 8. A schematic procedure for the hybrid RGO/Zn-Al LDH material.

서는 탄소의 연소가 일어난다. 그에 반해 RGO/Zn-Al LDH 복합체는 200~300°C 사이에서 층간에 존재하는 수분의 방출과 Zn-Al LDH의 탈수로 인해서 질량감소가 일어나고 탄소의 연소가 GO나 RGO보다 낮은 400°C 부근에서 일어났다[23,24]. 또한 600°C 이상에서 GO나 RGO에 비해 RGO/Zn-Al LDH의 잔류량이 높게 나타났다. 이러한 잔류량의 차이는 RGO/Zn-Al LDH가 열적으로 안정한 금속을 포함하고 있기 때문에 Zn-Al LDH로 인하여 잔류량이 가장 높다고 판단된다.

Figure 7에서 DSC 결과를 보면 GO의 경우에 220°C 부분에서 발열 피크가 나타나는데 TGA에서도 확인 할 수 있듯이 산소결합 부분이 연소되는 것이며 RGO에서는 발열피크가 거의 나타나지 않는 이유는 산소결합부분이 적기 때문이다. 반면 RGO/Zn-Al LDH 복합체에서는 흡열 피크가 나타나는데 이것은 TGA의 결과가 마찬가지로 수분의 방출과 LDH층의 탈수현상 때문이다.

RGO/Zn-Al LDH 복합체의 형성과정을 요약하면 GO를 TMAOH 용액에 넣으면 GO가 나노크기의 시트로 박리되어 날장으로 떨어져 나가게 된다. 떨어져 나간 EGO에 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Al(NO₃)₃ · 9H₂O, urea, TSC 혼합용액을 첨가하여 고온고압으로 열수처리를 시켜주면 EGO의 표면에 흡착된 Zn²⁺와 Al³⁺ 이온이 동시에 환원되어 그래핀 표면에 Zn-Al LDH가 성장하여 자유롭게 흡착된 RGO/Zn-Al LDH를 얻을 수 있었다. 얻어진 RGO/Zn-Al LDH는 그래핀의 표면에 분산된 Zn-Al LDH로 인하여 그래핀 층이 서로 응집되지 않고 나노시트로 랜덤하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Figure 8).

4. 결 론

그래파이트 옥사이드를 나노크기 시트로 박리된 그래파이트 옥사이드로 만든 후 박리된 그래파이트 옥사이드 표면에 Zn²⁺와 Al³⁺ 이온을 흡착시킨 후 고온고압으로 열수처리를 하여 그래파이트 옥사이드와 이온들

을 동시에 환원시켜 그래핀 표면에 Zn-Al LDH가 랜덤하게 분산된 혼성화된 RGO/Zn-Al LDH 복합체를 제조하였다. 합성된 RGO/Zn-Al LDH 복합체는 그래핀 표면에 분산된 Zn-Al LDH로 인하여 그래핀 층이 서로 응집되지 않는 상태로 존재하였다. 제조된 복합체의 구조, 형태 및 모폴로지는 FE-SEM, EDX, TEM, FT-IR, XRD를 통하여 분석하였고, TGA, DSC 측정으로 복합체의 분해거동 및 열적 특성을 확인할 수 있었다. RGO/Zn-Al LDH 복합체의 열적 안정성은 그래핀 표면에 흡착된 안정한 Zn-Al LDH의 영향으로 RGO에 비해 우수한 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업과 연구재단의 기본연구(2010-0016092) 사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고 문헌

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
2. J. Wu, W. Pisula, and K. Mullen, *Chem. Rev.*, **107**, 718 (2007).
3. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201, (2005).
4. Y. Matsuo, K. Tahara, and Y. Sugie, *Carbon*, **35**, 113 (1997).
5. H. Li, G. Zhu, Z. H. Liu, Z. Yang, and Z. Wang, *Carbon*, **48**, 4391 (2010).
6. R. Muszynski, B. Seger, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5263 (2008).
7. G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2**, 1487 (2008).
8. J. Lu, I. Do, L. T. Drzal, R. M. Worden, and I. Lee, *ACS Nano*, **2**, 1825 (2008).
9. D. W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z. G. Chen, J. Tan, Z. S. Wu, I. Gentle, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, *ACS Nano*, **3**, 1745 (2009).
10. Y. Si and E. T. Samulski, *Chem. Mater.*, **20**, 6792 (2008).
11. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Ziraney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
12. T. Ramanaathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and L. C. Brinson, *Nat. Nanotech.*, **3**, 327 (2008).
13. X. Wang, L. J. Zhi, and K. Muellen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
14. S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. E. Wu, S. F. Chen, C. P. Liu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **7**, 1888 (2007).
15. L. Li, R. Z. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **17**, 4386 (2005).
16. Z. P. Liu, R. Z. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4872 (2006).
17. D. Yan, J. Lu, M. Wei, J. B. Han, J. Ma, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3073 (2009).
18. B. J. Han, J. Lu, M. Wei, Z. L. Wang, and X. Duan, *Chem. Commun.*, **41**, 5188 (2008).
19. X. Xiang, H. I. Hima, H. Wang, and F. Li, *Chem. Mater.*, **20**, 1173 (2008).
20. P. S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, J. M. M. Millet, and F. Figueras, *J. Catal.*, **191**, 467 (2000).
21. F. Li, J. Liu, D. G. Evans, and X. Duan, *Chem. Mater.*, **16**, 1597 (2004).
22. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, *ACS Nano*, **4**, 4806 (2010).
23. F. Kovanda, T. Grygar, and V. Dornicák, *Solid State Sci.*, **5**, 1019 (2003).
24. J. Wu, X. Shen, L. Jiang, K. Wang, and K. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2826 (2010).