

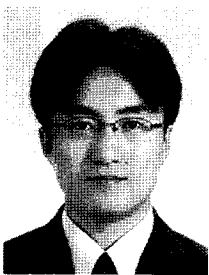
화학적 박리 그래핀 나노시트의 제조 및 응용

한중탁 · 정승열 · 정희진 · 이건웅

1. 서론

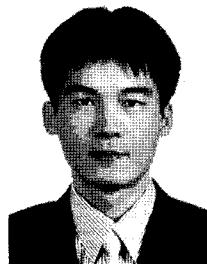
그래핀(Graphene)이란 탄소원자가 벌집모양의 육각형의 결자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체를 의미한다. 그래핀은 구조적으로 지난 20여 년간 많은 관심을 가져온 탄소나노구조체의 기본구조로, 층층 쌓기를 하면 3차원구조의 흑연이 되고, 원기둥 모양으로 말면 풀러렌(fullerene)이 된다. 2004년 영국 Geim과 Novoselov 연구진에 의해 접착 테이프를 이용한 흑연으로부터의 그래핀 박리기술이 소개되고 이러한 그래핀의 독특한 물성과 우수한 전기적, 물리적 특성이 소개되면서 그래핀에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹ 그래핀을 제조하는 방법에는 흑연결정으로부터 그래핀 한층을 분리하는 방법과 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 화학 기상증착법 및 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 표면의 결을 따라 성장하는 에피성장법이 연구되고 있다. 특히, 흑연을 산화시켜 용액상에서 분리한 후 환원시키는 화

학적 박리법은 대량생산의 가능성과 화학적 개질이 용이하여 다른 소재와의 하이브리드가 가능하다는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 흑연을 산화시키고 이온성 물질을 층간에 삽입시켜 층간거리를 넓혀 산화 흑연을 제조하는 기술은 이미 1974년부터 관심을 가져왔으며 이는 주로 이차전지나 슈퍼커패시터의 전극활물질로 연구가 진행되어 왔다.^{2,3} 2006년 Ruoff 그룹에서 산화흑연을 기본 재료로 그래핀을 대량 생산할 수 있다고 제안하면서,⁴⁻⁶ 폭발적인 연구가 진행되었으며 산화 흑연으로부터 분리된 낱장의 산화 그래핀에 대한 관심은 그래핀의 우수한 특성이 실험적으로 밝혀지면서 최근 몇 년 사이에 집중되어 왔다. 화학적 박리기술은 흑연의 효과적 산화에 의한 층간거리를 조절하고 그래핀 표면에 결함을 최소화하여 박리하고 이를 효과적으로 최대한 sp^2 탄소구조로 회복시키는 기술이 필요하다. 아울러, 용액공정에 의해 기질에 도포하여 활용하기 위해서는 그래핀의 분산기술이 필수적이다. 따라서, 본 특집에서는 흑연으로부터 화학적으로 박리하여 제조되는 그래핀의 일련의 제조과정을 소개하고 제조된 박리그래핀의 구조분석과 응용기술에 대한 전반적인 연구동향을 소개하고자 한다.



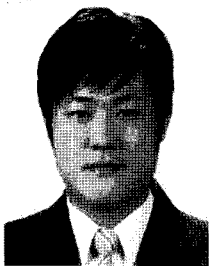
한중탁

2000 단국대학교 고분자공학과(학사)
 2002 포항공과대학교 화학공학과(석사)
 2005 포항공과대학교 화학공학과(박사)
 2005 포항공과대학교 화학공학과 박사후 연구원
 2006 미표준연구소(NIST) Guest researcher
 2007~ 한국전기연구원 나노카본소재연구그룹
 2007~ 선임연구원
 현재



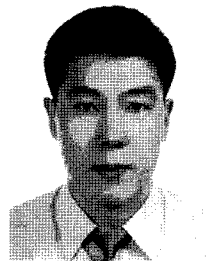
정희진

2001 전북대학교 물리학(학사)
 2003 성균관대학교 물성물리학(석사)
 2006 성균관대학교 물성물리학(박사)
 2006~ 프랑스 에콜폴리테크닉 박사후 연구원
 2008 한국전기연구원 나노카본소재연구그룹
 2008~ 선임연구원
 현재



정승열

2001 전북대학교 재료공학(학사)
 2003 성균관대학교 물리학과(석사)
 2006 성균관대학교 물리학과(박사)
 2006~ 성균관대학교 기초과학연구소
 2007 박사후 연구원
 2007~ 미국 러커스대학교(Rutgers Univ.)
 2008 재료공학과 박사후 연구원
 2009~ 한국전기연구원 나노카본소재연구그룹
 2009~ 선임연구원
 현재



이건웅

1992 전남대학교 고분자공학과(학사)
 1994 서울대학교 화학공학과(석사)
 1999 서울대학교 화학공학과(박사)
 2000~ 한국과학기술연구원(KIST) 연구원
 2003 Research Scientist, Georgia Institute of Technology
 2005 한국전기연구원 CNT 전문연구팀 팀장
 2005~ 2009 한국전기연구원 혁신소재연구센터 센터장
 2010~ 현재

Chemically Exfoliated Graphene and Its Application

한국전기연구원 나노카본소재연구그룹 (Joong Tark Han, Hee Jin Jeong, Seung Yol Jeong, and Geon-Woong Lee, Nano Carbon Materials Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, 28-1 Sungju-dong, Changwon, Gyeongsangnam-do 641-120, Korea) e-mail: gwleephd@keri.re.kr

2. 본론

2.1 박리그래핀 제조기술

그래핀은 sp^2 혼성화 탄소원자로 이루어져있는 벌집모양의 이차원 층으로 구성되어 있으며, 흑연은 그래핀 층들이 Z축으로 0.34 nm 간격 만큼 이루어져 있는 구조이다. 이와 같이 그래핀은 강한 반데르발스 힘으로 층간결합을 이루고 있기 때문에, 흑연에서 그래핀을 박리시키는데 있어서 기계적 힘 또는 화학적 이온의 층간 삽입이 필수적이다. 일반적으로 흑연을 이용한 top-down 방식의 그래핀 제조 방법은 다음과 같이 세 가지로 분류될 수 있다. 본 특집에서는 화학적 박리법에 대해 집중 논의하고자 한다.

첫째, 기계적 박리(Mechanical Exfoliation)법은 맨체스터 대학교의 Novoselov 박사와 Geim 교수가 제안한 “Scotch tape”을 이용한 매우 간단한 방법이다. 이는 흑연으로부터 그래핀을 분리해 낼 수 있는 최초의 방법으로 이를 통해 그래핀의 물리, 화학적 특성을 확인하였다.¹ 위 방법은 그래핀의 기초연구에는 유용하지만, 다양한 응용을 위한 제조 방법으로는 한계가 있다.

둘째, 화학적 박리(Chemical Exfoliation)법은 용매를 기반으로 하는 방법으로써 산화흑연(graphite oxide, GO)의 제조를 통한 박리를 유도하며, 이후 환원(reduction)을 통하여 산화 그래핀의 전기적 특성을 향상시키는 방법이다.⁵ 위 방법은 그래핀의 대량생산에 용이하며, 다양한 응용이 가능한 그래핀 제조방법이다. 그러나 강산(예: 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4))을 이용한 흑연의 산화로 인하여 환원 후 그래핀의 결함 및 산소관능기의 완벽한 제거가 어려운 단점이 있다.

셋째, 비산화 박리(Nonoxidative Exfoliation)법은 그래핀의 물리적, 전기적 특성을 유지하기 위해서 고안된 방법으로써 화학적 박리법을 통한 산화 그래핀의 환원물(reduced graphene oxide (rGO)) 제조 시 형성되는 결함 및 관능기 없이 그래핀을 형성시키는 방법이다. 이온성 물질 및 유기용매를 이용하여 흑연의 층간삽입을 유도하며, 이를 분산시킨 후 초원심분리(ultracentrifugation)법을 이용하여 분산된 용액의 층 분리를 통하여 단일층 그래핀을 분리해 내는 방법이다.⁷ 위 방법은 고품질의 그래핀을 형성시키는 방법이지만, 그래핀의 면적 및 수율이 낮은 단점이 있다.

2.1.1 화학적 박리(Chemical Exfoliation)

그래핀의 화학적 박리는 산화흑연 제조를 통한 그래핀 층간 산소 관능기의 삽입 후 간단한 초음파분쇄를 통하여 이루어진다. 이때, 흑연의 산화를 통한 그래핀의 층간간격이 증가하게 되며 층간 $\pi-\pi$ 상호작용 및 반데르발스 힘을 감소시켜서 박리를 유도하게 된다. 이와 같은 산화흑연 처리방법은 150년 전 Brodie에 의해서 최초로 발견되었으며 농질산(fuming nitric acid)과 염소산칼륨(potassium chlorate)을 이용하였다.⁸ 또한, 흑연의 산처리를 위해서 Staudenmaier와 Hamdi는 황산과 질산의 혼합물을 이용하여 산화흑연을 제조하였다.^{9,10} 이후 산처리 시 수반되는 유해한 물질 및 효율적인 산처리를 위해서 Hummers와 Offeman은 농황산(fuming sulfuric acid)에 질산나트륨(sodium nitrate)과 염소산칼륨을 섞은 혼합물을 이용하여 흑연을 산화시키는 방법을 개발하였으며,¹¹ 현재 대부분의 습식공정을 이용한 그래핀 제조 및 특성관련 연구를 진행하고 있는 그룹들은 Hummers 방법을 변형시켜 산화흑연을 제조하는 방법을 사용하고 있다.

일반적으로 산화흑연은 물에서 분산이 용이하며 극성용매에서 음전하를 띤 박막 플레이트(수십~수백층으로 이루어진 산화그래핀)로 존

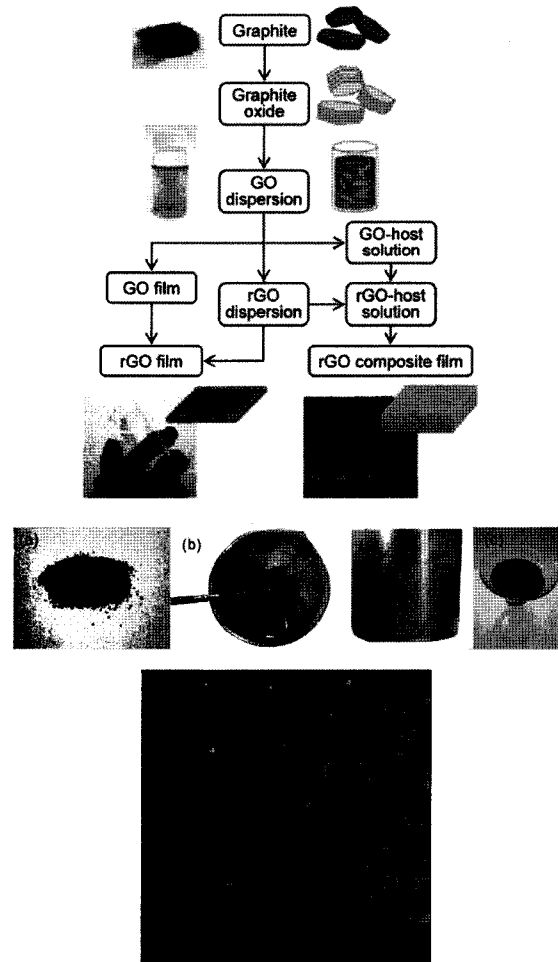


그림 1. GO/rGO 형성 및 박막제조방법.^{15,16}

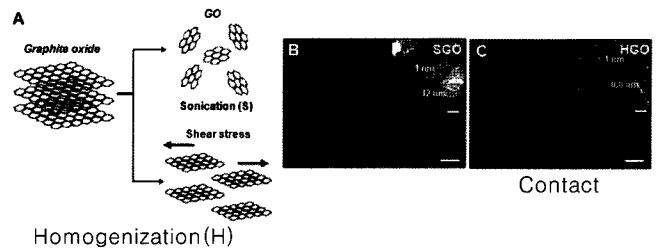


그림 2. 전단응력을 이용한 산화그래핀 박리법.¹⁴

재하게 된다. 분산된 산화흑연 박막플레이트를 산화그래핀으로 형성시키기 위해서 박리과정이 필요하다. 주로 사용되고 있는 박리법은 초음파 분쇄법(ultrasonic agitation)이며,¹² 급속가열(rapid heating)을¹³ 통하여 팽창된 산화흑연의 층을 분리하는 방법도 사용되고 있다. 그림 1은 산화흑연 제조 후 산화 그래핀 분산을 유도하는 방법 및 환원을 통한 환원된 그래핀 산화물(rGO) 형성을 나타내는 과정을 보여준다. 산화흑연은 갈색의 점성 슬러리 형태로 제조되며 산화흑연, 박리된 박막산화플레이트, 산화되지 않은 흑연 조각 및 산화제의 잔유물들로 형성되어 있다. 산화흑연은 원심분리를 통하여 정제과정을 거치게 되며, 이때 가라앉는 불순물들을 제거하고 부유물인 산화흑연을 선택적으로 걸러낸다. 정제된 산화흑연은 초음파분쇄를 통하여 염기성 수용액이나 유기용매에 분산되며, 이때 산화그래핀 형태로 박리되게 된다. 보다 균일한 단일층 및 면적을 갖는 산화그래핀은 초음파 분쇄 후 밀도구배형-원심분

리과정을 통하여 얻어지게 된다. 최근 산화흑연 박리 시 호모제나이저(homogenizer)를 이용하여 전단응력을 인가시켜 산화그래핀을 분리해내는 방법이 보고되었다. 이는 이차원 구조를 갖는 그래핀을 효과적으로 분리해내는 방법이며, 초음파 분쇄 시 형성되는 결함을 최소화시킬 수 있는 방법이다(그림 2).¹⁴ 이와 같이 산화그래핀은 습식공정에 적용하는데 있어서 매우 유용한 방법이지만 산처리 및 초음파분쇄 시 수반되는 그래핀 basal plane의 산소관능기 및 결함형성은 물리적, 전기적 특성을 저하시키게 하는 요인이다. 따라서 산화그래핀의 환원은 필수적이며 일반적으로 hydrazine monohydrate(N_2H_4)와 같은 환원제 및 수소를 이용한 고온 열처리 과정을 거치게 된다(그림 1). 그러나 효과적인 rGO 형성은 흑연의 산화 및 산화그래핀의 분산과정 중 형성되는 결함을 최소화시키는 방법이다.

2.1.2 산화그래핀 환원법

그래핀의 제조에 있어 기계적 박리법이 아닌 산화법을 이용하는 경우 산화그래핀의 단층면에는 에폭시기와 히드록시기가 주로 존재하고,¹⁷ 그래핀 가장자리에는 카르복실기(carboxyls), 락톤기(lactones), 페놀기(phenols), 락톨기(lactols), 파이론기(pyrones), 키톤기(ketones) 등이 존재하게 된다(그림 3).^{18,19} 그러나 산화그래핀의 화학적 조성은 정량적(stoichiometric)이지 않고 매우 흡습성이 강하므로 제조방법에

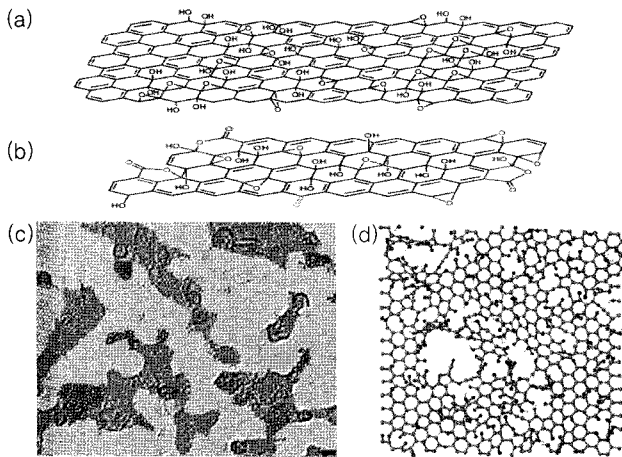


그림 3. 산화 그래핀과 환원 그래핀의 화학적 구조와 원자구조. (a) Lert-Klinowski 모델에 의한 단층 산화그래핀의 화학적 구조, (b) Gao팀에 의해 제안된 산화 그래핀의 화학적 구조, (c) 고성능 투과전자현미경에 의해 분석된 단층 환원 그래핀의 구조, (d) 각종 흡과 결합 그리고 잔류산소로 이루어진 단층 환원 그래핀의 분자모델.²⁰

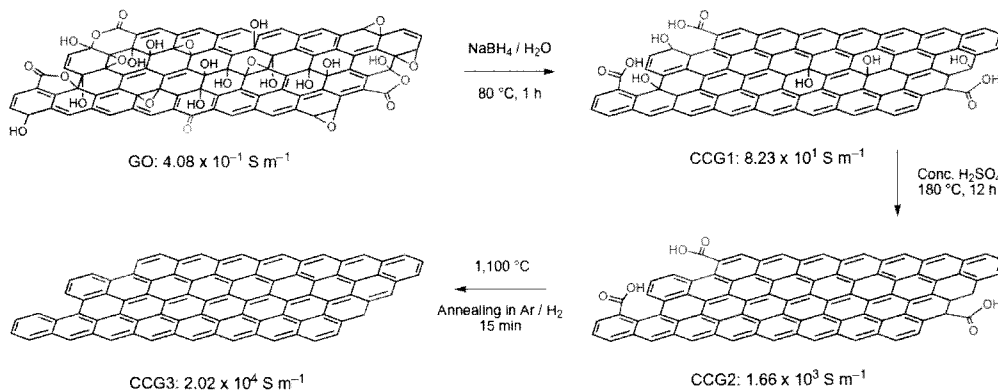


그림 4. 산화그래핀의 환원과정.

따라 그 조성이 변화할 수 있다.

산화그래핀 자체를 용도에 따라 그대로 사용할 수도 있지만, 그래핀 본래의 전기적, 물리적 특성을 활용하기 위해서는 산화그래핀을 물리화학적 방법을 통해 환원시켜야 한다. 화학적 환원법에 사용되어지는 시약은 하이드라진계가 주로 사용되어지고 있다. 하이드라진계 환원제를 이용한 산화 카본소재의 환원은 산화그래핀에 대한 연구가 진행되지 않았던 1999년에 이미 보고되었다.²¹ 수퍼커패시터의 활물질로 활용하기 위해 흑연의 층간 간격을 벌리는 산화과정을 거치면서 흑연 산화물이 형성되게 되는데 이때 하이드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)로 환원함에 따라 전도도를 26배 상승시킬 수 있다고 보고된 바 있다. 이후 그래핀의 박리법으로 흑연 산화물을 이용하면서 다양한 종류의 하이드라진계 환원제에 대한 연구가 진행되었다.^{12, 13}

하이드라진이나 나트륨 하이드라이드를 환원제로 사용하는 경우 그래핀 표면의 에폭시거나 히드록시기는 효과적으로 제거하지만 가장자리에 위치한 카보닐기나 카르복실기는 제거하지 못하는 것으로 알려져 있다(그림 4). 이러한 잔류 관능기는 황산처리나 고온 열처리를 통해 제거가 가능하다. 열적 환원은 불활성 가스나 환원 가스 환경에서 200도 이상의 온도에서 이루어진다. 산화 그래핀에서 산소의 탈착은 200도 이상의 높은 온도에서는 빠르게 일어나고 200도 이하의 온도에서는 점진적으로 일어난다. 하이드라진계 환원제의 대체 재료로는 하이드로퀴논(hydroquinone),²² 나트륨 보로하이드라이드(sodium borohydride)^{23,24}가 연구되었다. 그러나 이러한 대체제 또한 하이드라진계 물질과 마찬가지로 유해성 문제가 발생할 수 있어 친환경적 환원법이 연구되고 있다. 친환경 환원제로는 아스코빅산(ascorbic acid),²⁵⁻²⁸ 글루코스(glucose)²⁹ 등의 환원제가 보고되고 있다. 그 밖에 염기성 수용액,³⁰ 증류수나³¹ 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드, n-메틸피롤리디논(NMP) 등의 유기용매에서 일반 가열을 통해 탈산화 반응을 유도하거나 마이크로파(microwave)를³² 이용해 5~15분 정도의 짧은 시간에 환원을 시키는 방법이 연구되고 있다. 이처럼 산화 그래핀의 환원은 염기용액이나 초임계 수용액, 심지어 용매 내에서도 이루어질 수 있어 산화 그래핀의 화학적 구조분석 시 유의하여야 한다. 또한 수소플라즈마 처리에 의해 효과적으로 환원시킬 수 있으며,³³ 그 밖에 전기화학적 환원법,³⁴⁻³⁶ 광촉매 환원법,³⁷ Flash conversion법³⁸ 등이 있다.

2.2 박리그래핀 분산 및 박막 제조기술

기계적 박리나 화학증기증착(chemical vapor deposition)법에 의해 제조된 그래핀은 원하는 기관으로 직접 전이시켜 원하는 기질에 그래핀 층을 형성시키지만 대면적의 다양한 기질의 적용에 어려움이 있다. 이

에 반해 산화흑연으로부터 박리된 그래핀의 경우 비교적 저비용으로 대량의 그래핀을 합성할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 그래핀을 원하는 기질에 용액공정을 통해 도포하기 위해서는 분산성이 확보된 코팅액이 필요하게 된다. 산화그래핀은 염기성 수용액에 의해 카르복실기를 중화시키거나 디메틸포름아미드(dimethylformamide), *N*-메틸피롤리디논(*N*-methylpyrrolidinone)과 같이 용해도 지수 매칭을 통해 분산이 용이하다. 그러나 앞서 서술한 환원법을 통해 그래핀 표면과 가장자리의 산소유도체를 제거할 경우 sp^2 카본으로 주로 이루어져 유기용매에는 피롤리디논계나 포름아미드계 유기용매에 소량 분산이 이루어진다. 산화그래핀을 기체에 도포하고 후처리공정으로 환원할 경우 분산성 문제는 해결할 수 있지만 적층된 산화그래핀을 화학적으로 환원시킬 경우 다수의 산화물이 존재할 수 있다. 따라서, 환원 그래핀을 안정적으로 분산하여 기체에 적용하는 방법이 효과적이다. 이러한 노력으로 환원과정 중에 sp^2 카본으로 이루어진 탄소나노소재를 분산시킬 수 있는 분산제를 도입하거나 관능기를 도입하여 분산성 문제를 해결하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 그러나 박막 형성 이후 분산제를 완벽히 제거할 수 없어 환원 그래핀 본래의 특성을 회복하기 힘들다. 전도성 고분자를 분산제로 사용하는 경우는 전도성 고분자의 전도특성과 함께 그래핀의 전도성을 향상시키는 방법으로 제안되기도 한다.

산화그래핀을 이용해 박막을 형성하는 경우 용액캐스팅(drop-casting), 디핑(dipping), 스프레이 코팅(spray coating), 스피닝코팅(spin-coating), 전기영동(electrophoresis), 랭뮤어블라켓(Langmuir-Blodgett), 필터링을 통한 전이법 등이 사용되고 있다. 투명하면서도 높은 전기전도도를 갖는 그래핀은 광전소자에 필수적인 투명전도성 필름 소재로 각광받고 있으며 소재자체의 유연성 및 뛰어난 기계적 강도로 인해 차세대 유연 광전소자로서의 활용도 가능한 장점을 가지고 있다. 또한, rGO를 이용한 용액공정 및 연속공정이 가능하여 경제적으로도 유용한 장점이 있다. 이상적인 그래핀 시트의 면저항은 가시광선 영역에서 98%의 투과도에 대략 6 k Ω /sq이고³⁹ 도핑에 의해 상업적 응용이 가능한 수준으로의 도달이 가능하다.⁴⁰ 투명전도성 소재로서 rGO를 이용한 첫 번째 시도는 rGO와 silica를 혼합한 Ruoff 교수팀에 의해서였다.⁴¹ 형성된 필름의 전기전도도는 상대적으로 낮은 <1 S/cm였는데 이는 rGO/silica 복합체에서의 rGO의 percolation 함량이 현저히 낮기 때문으로 판단되고 있다. 그 후에 Wang은 rGO 분산용액을 이용하여 dip coating법으로 박막을 형성하고 고온 열처리를 통해 투명전도성 필름을 형성하였다.⁴² 형성된 필름의 두께는 대략 10 nm이고 550 S/cm의 높은 전기전도도를 나타내었다. 이는 Ar/H₂ 가스분위기에서의 고온 열처리 과정을 통해 산화그래핀에 형성되었던 산소 관능기를 환원시키고 vacancy 등의 결함을 재결정화시켰기 때문으로 판단되고 있다. 결국 rGO를 이용해 투명전도성 필름을 형성하기 위해서는 산화그래핀의 제조 및 환원방법에 따라 rGO의 결정성에 영향을 미치고 이에 따라 형성된 필름의 전기전도도가 결정되어짐을 알 수 있다. 그림 5는 다양한 산화, 박리, 분산, 증착, 환원 과정을 통해 제작된 rGO 필름의 투과도와 면저항의 관계를 나타내는 그래프이다.

rGO의 다양한 환원과정을 통해 형성된 필름의 면저항이 그렇지 않은 필름에 비해 현저히 감소함을 알 수 있고 이 현상은 거의 모든 연구자들의 결과들에서 나타나고 있다. 결국 효율적인 환원과정이 높은 전기전도도를 갖는 투명전도성 필름을 구현하는데 가장 중요한 점을 보여준다. 현재까지는 UHV에서 1,100도의 열처리를 통해 형성된 rGO 필름이 가장 높은 전기전도도를 나타내고 있음이 보고되고 있다.

한편, 고온 열처리를 통한 환원과정은 유연 광전소자를 위해서는 불가능한 공정이므로 이를 위한 상온 환원과정에 대한 연구도 이루어지고 있는데 hydrazine, hydrazine vapor, phenyl hydrazine, KOH 등의 환원제를 사용하고 있다.⁴³⁻⁴⁵ 특히, 산화그래핀과 산화된 CNT를 결합한 하이브리드 구조를 형성하고 이를 hydrazine로 환원과 도핑과정을 거쳐 형성한 투명전도성 필름의 경우 86%의 투과도에서 240 Ω /sq의 낮은 면저항이 Yang 교수 그룹에 의해 보고되었다.⁴⁶ 최근에는 그래핀의 합성중에 형성되는 결합 및 각종 관능기들로 인한 환원과정의 복잡함 및 특성 감소를 해소하기 위해 그래핀이로부터 산처리를 거치지 않고 직접 박리법을 통해 그래핀을 형성하고 이를 다양한 유기용매에 분산시켜 고결정성의 그래핀 박막을 형성한 연구가 보고되고 있는데 아직까지는 rGO의 경우에 비해 높은 특성을 나타내고 있지는 않고 있다.^{47,48} 이는 합성된 그래핀의 크기가 상대적으로 매우 작아 그래핀과 그래핀 사이에 형성되는 contact resistance가 증가하기 때문으로 판단되고 있다. 이렇듯 그래핀 투명전도성 필름의 특성을 증가하기 위해서는 고결정성의 그래핀을 형성하는 것 뿐만 아니라 contact resistance를 줄이기 위한 비교적 큰 크기의 그래핀 합성 방법도 중요한 변수라 할 수 있겠다. 이를 해결하기 위해 한국전기연구원 이진웅 박사팀에서는 브로디법으로 형성된 산화그래핀을 용액중에서 전단응력을 가해 박리함으로써 결정성이 우수하면서 대면적의 산화그래핀 분산용액을 형성하고 이를 하이드라진으로 환원하였다(그림 6).¹⁴ 형성된 rGO 투명전도성 필름은 고온 열처리공정을 거치지 않고도 80%의 투과도에

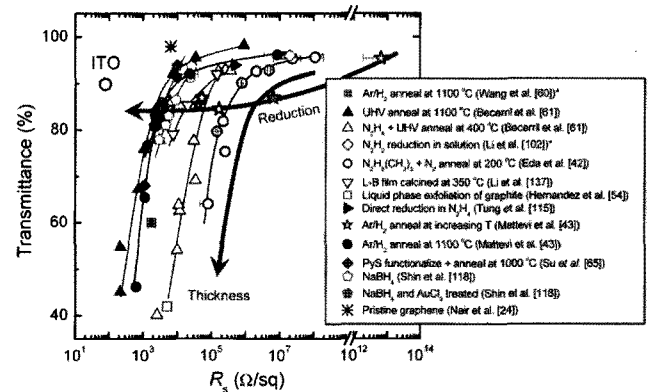


그림 5. 다양한 조건에 따라 형성된 rGO 박막의 550 nm 가시광선에서 투과도에 따라 측정된 면저항 그래프.¹⁵

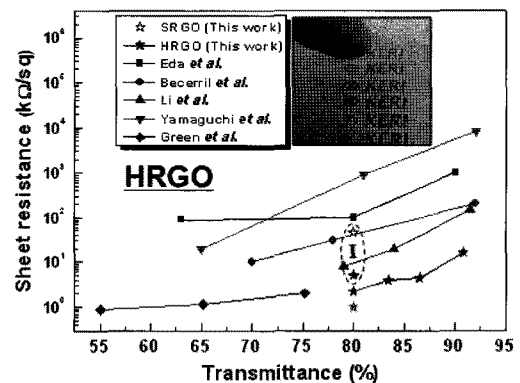


그림 6. 전단응력에 의해 제조된 rGO를 이용해 제조된 그래핀 박막의 광전기적 특성(SRGO: 초음파 분쇄법에 의해 제조된 rGO, HRGO: 전단응력에 의해 제조된 rGO).

770 Ω/sq의 낮은 면저항이 나타남을 보고하였다.

3. 박리그래핀 구조분석

산화그래핀의 환원과정에서 발생하는 화학적 상태의 변화는 주로 X-선 광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)과 적외선분광법(Infrared spectroscopy)을 이용한다. 그래핀의 두께, 결정성, 그리고 전하도핑 상태 등은 라만분광법을 중심으로 연구가 활발히 진행되었다. 라만스펙트럼에서 G 피크, D 피크, 그리고 2D 피크가 1580, 1350, 그리고 약 2700 cm^{-1} 에서 각각 나타난다. G-mode라는 피크는 탄소-탄소 결합의 stretching에 해당하는 진동모드에 기인한다. G-mode의 에너지는 그래핀에 도핑된 잉여 전하의 밀도에 의해 결정된다는 사실이 실험과 이론 모두에서 확인되었다. 이러한 사실을 이용하면 전기적 또는 화학적인 처리 후에 주입된 전자 또는 정공을 정량화할 수 있고 그래핀의 전자상태밀도를 이용하여 페르미 준위의 변화도 추정할 수 있다. D-mode는 sp^2 결정구조에 결함이 있을 때 나타나는 피크로 산화그래핀을 환원하는 과정에서 그 강도가 변화하게 된다. **그림 7**에서처럼 산화그래핀을 환원하게 되면 환원 초기에는 작은 사이즈의 sp^2 결정구조가 형성되면서 D/G 강도비가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보인다.⁴⁹ 이는 sp^2 결정구조의 크기와 결정간 거리와 관련이 있다.⁵⁰ 2D-mode는 그래핀의 두께를 측정하는데 유용하다. 이중층 그래핀은 층간 상호작용으로 인해 단일층 그래핀에 비해 $\pi-\pi^*$ 전자띠를 한 쌍 더 갖게 된다. 2D-mode는 이중공명(double resonance) 현상 때문에 그래핀의 전자구조에 의해 그 모양이 결정된다. 따라서, 그래핀 층 수에 따라 그 모양과 위치가 변하게 된다. 라만분광법 이외에 AFM(atomic force microscopy)에 의해 두께를 측정하기도 한다. 그러나 AFM의 경우 기판의 수직방향으로 0.1 nm 정도의 분해능을 가져 0.34 nm에 불과한 그래핀 한 층의 두께를 측정할 수 있지만, 팁-기판과 팁-그래핀의 상호작용 차이 등의 외적인 요인에 의해 단층 그래핀을 확인하는데 어려움이 따르기도 한다.

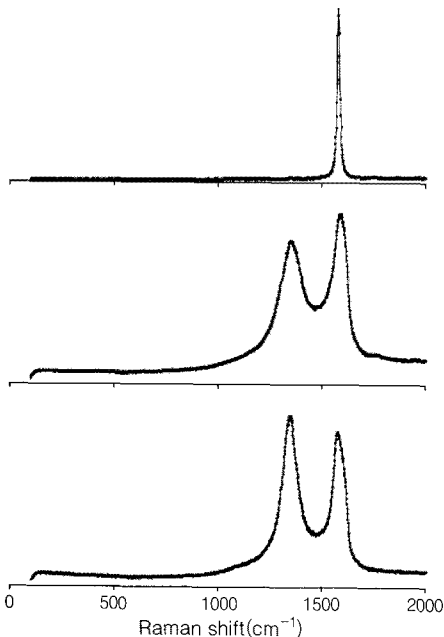


그림 7. 흑연(top), 산화그래핀(middle), rGO(bottom)의 라만 스펙트럼.⁶

그리고 나노기술의 발달로 인해 원자수준의 환원그래핀 구조는 STM(scanning tunneling microscopy)과 고분해능 투과전자현미경(transmission electron microscopy)을 이용해 정밀 분석이 가능해졌다.

4. 박리그래핀 응용기술

4.1 투명박막전극

투명하면서도 높은 전기전도도를 갖는 그래핀은 광전소자에 필수적인 투명전도성 필름 소재로 각광받고 있으며 소재자체의 유연성 및 뛰어난 기계적 강도로 인해 차세대 유연 광전소자로의 활용도 가능한 장점을 가지고 있다.

rGO 전도성 박막의 대표적인 광전소자 응용은 태양전지와⁵¹ LED를⁵² 뽑을 수 있다. 태양전지와 LED의 특성을 향상시키기 위해서는 rGO 박막의 높은 전기전도도 이외에 디바이스의 다른 물질들과 에너지 밴드가 적절히 일치해야만 한다. 일반적으로 광전소자의 전극물질로 많이 사용되는 ITO의 일함수가 4.4~4.5 eV이고 rGO의 일함수가 4.42 eV임을⁵³ 감안하면 전기전도도가 효과적으로 개선될 수 있는 가능성을 가정하여 rGO가 점차적으로 ITO를 대체할 수 있는 물질로 가능성을 예상할 수 있다. 또한 도핑, 구조변형 및 환원 등에 따라 rGO의 일함수를 조절할 수 있고 보고에 따르면 환원조건을 변화시켰을 때 4.2~4.4 eV의 일함수 변화를 관찰하였다.⁵⁴ 2008년 Wang 그룹에서 rGO 투명전도성 박막을 이용한 염료감응형 태양전지를 제작하고 그 특성에 대해 보고하였는데⁵⁵ 효율이 0.26%로 FTO의 0.84%에 비해 상대적으로 낮은 값을 얻었다(**그림 8**). 이는 사용된 rGO의 면저항이 대략 1.8 kΩ/sq로서 상

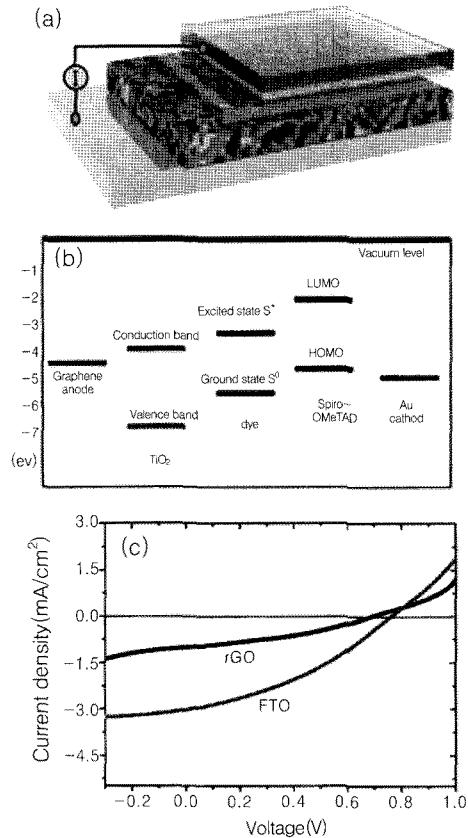


그림 8. rGO 전극을 사용한 염료감응형 태양전지의 (a) 조감도 및 (b) 에너지 밴드, (c) I-V 곡선.

대적으로 FTO에 비해 높기 때문에 도핑, 구조변화 및 환원 등을 통해 전도도의 개선이 필수적임을 알 수 있다.

비슷한 시기에 Chowalla와 Peumans 그룹에서는 rGO를 이용하여 투명전도성 전극을 형성하고 이를 유기태양전지에 응용한 결과를 발표하였다.^{51,56} 염료감응형 태양전지의 결과와 비슷하게 형성된 유기 태양전지의 효율이 대략 0.1%로 낮으며 이는 100 kΩ/sq의 높은 면저항을 갖는 rGO 투명전극 때문으로 판단된다(그림 9).

4.2 이차전지, 슈퍼커패시터 및 전계방출소자

비교적 투명성을 요하지 않으면서 고전도성의 rGO 필름을 전극으로 응용할 수 있는 분야는 에너지소자인 이차전지와 슈퍼커패시터 분야이다. 특히 rGO는 높은 비표면적을 보유하는 동시에 rGO 층간의 거리를

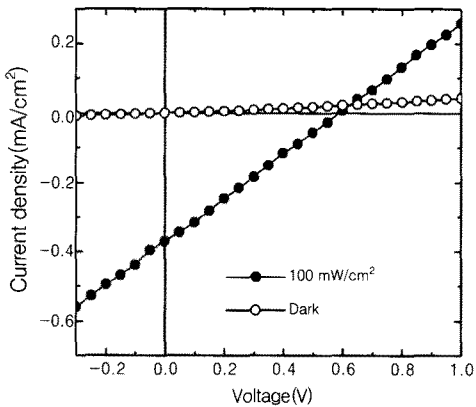


그림 9. rGO 투명전도성 전극을 이용하여 제작된 유기태양전지의 IV 특성.

조절할 수 있어 효율적인 에너지 저장 재료로 장점이 있다. 2008년 Honma 그룹에서는 rGO, rGO+CNT, rGO+C₆₀을 이용하여 양극을 구성하고 리튬이온전지를 제작하고 그 특성을 분석하였다.⁵⁷ 비축전용량이 rGO 양극의 경우 540 mAh/g으로서 흑연보다 우수한 특성을 보였고 rGO+CNT와 rGO+C₆₀의 경우 각각 730과 784 mAh/g로 상당히 뛰어난 값을 보고하였다(그림 10). 이는 흑연에 비해 그래핀 층간 거리인 d-spacing이 상대적으로 높기 때문으로 설명하였다. 한편, 탄소계 열의 물질들이 일반적으로 슈퍼커패시터의 전극으로 주로 사용되는데, 이는 이들 물질이 고전도도 및 높은 비표면적을 갖기 때문이다. 이러한 이유에서 rGO를 이용한 슈퍼커패시터의 응용에 많은 관심을 보이고 있는데 이는 단일층의 그래핀의 상대적 비표면적이 여타 탄소계 열의 물질에 비해 높기 때문이다. 2008년에 Rao 그룹에 의해 rGO의 슈퍼커패시터 실험 결과가 보고되었다. 산화그래핀을 열처리하여 환원하여 전극을 형성한 후 황산 전해질을 사용하여 측정된 결과, 축전용량이 117 F/g, 출력밀도가 32 kW/kg이었다(그림 11(a)).⁵⁸ 비슷한 시기의 결과에 따르면, 하이드라진을 통한 환원으로 얻어진 rGO로 전극을 형성하고 전해질로 ionic liquid를 사용하면 75 F/g, KOH를 사용하면 102 F/g의 축전용량을 얻었다(그림 11(b)).⁵⁹

그래핀의 높은 전기전도도 및 독특한 나노구조의 특성은 전자를 방출할 수 있는 전계방출 에미터로서의 응용에도 많은 관심을 받고 있다. 그러나 비슷한 구조인 1차원의 CNT와는 다르게 2차원 구조인 그래핀은 기판에 수직 정렬이 어려워 이를 해결하기 위한 여러 가지 방법들이 보고되고 있다. 초기의 연구결과들은 대부분 직접성장된 그래핀을 응용하는 것에 초점이 있었으나 2008년 Chowalla 그룹을 시작으로 rGO를 이용한 전계방출 에미터 제작 및 특성 분석이 연구되기 시작했다.

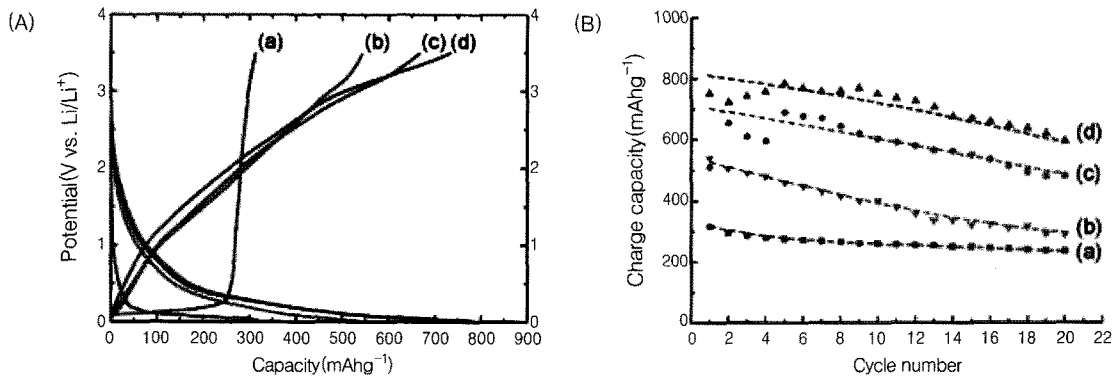


그림 10. (a) 흑연, (b) rGO, (c) rGO+CNT, (d) rGO+C60을 이용한 리튬이차전지의 (A) 충전 profile 및 (B) 충전 cycle performance.

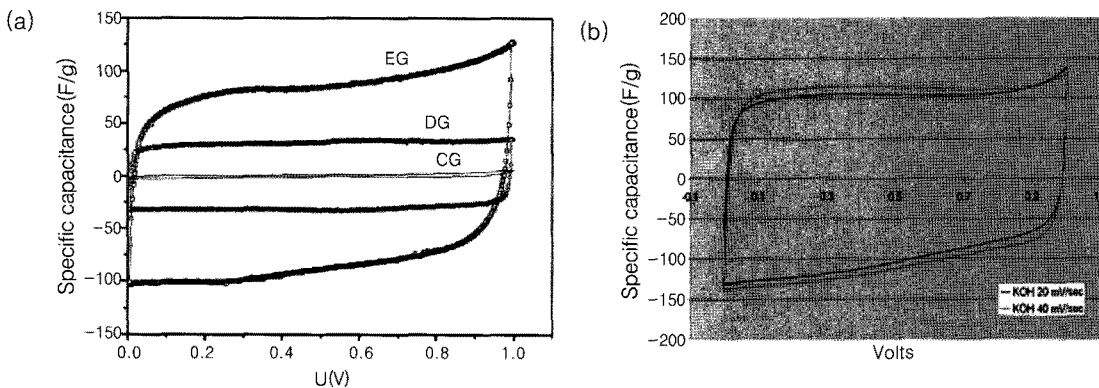


그림 11. rGO 전극을 이용한 슈퍼커패시터의 C-V 그래프.

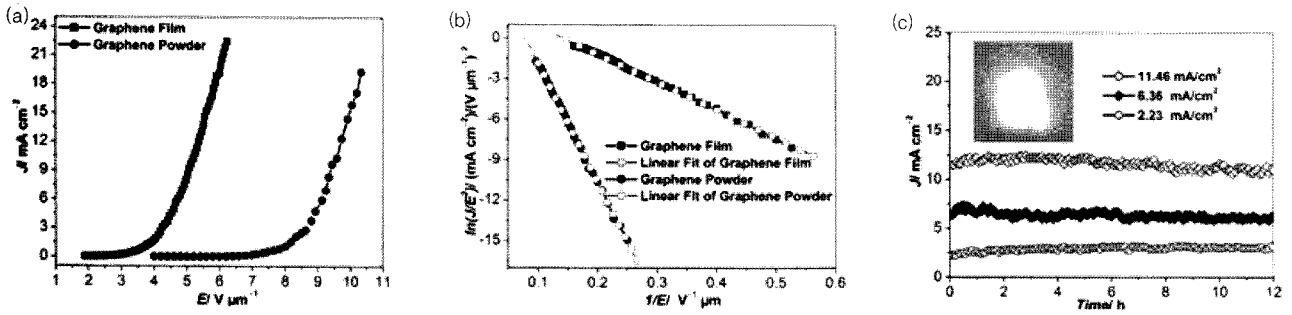


그림 12. Electrophoresis법으로 제조된 rGO 필름의 전계방출 특성 그래프 (a) J-E, (b) FN plot, (c) 전류 안정성 실험 및 발광사진.

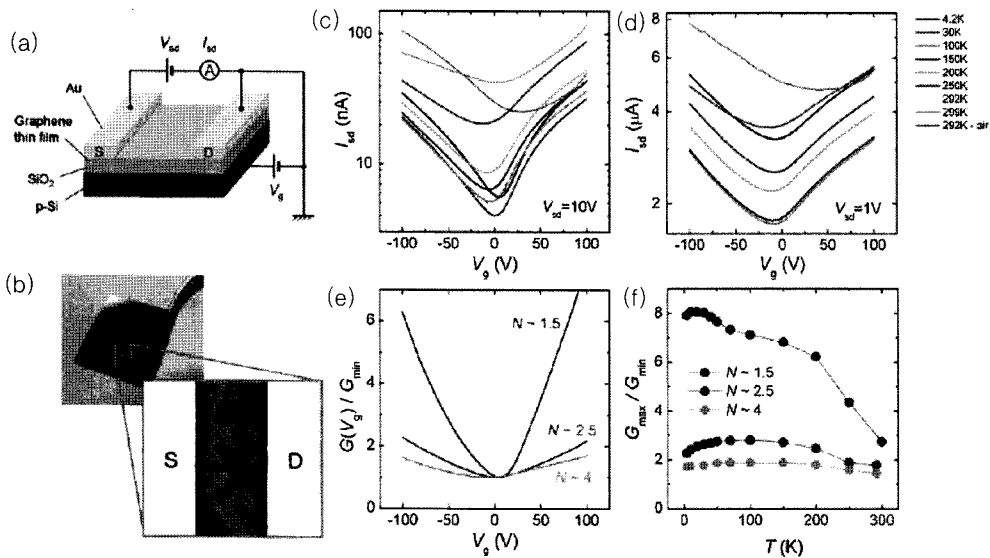


그림 13. rGO 박막 트랜지스터의 (a) 모식도 및 (b) photograph, 광학현미경 사진. (c) 다양한 온도에 따른 (c) 1.5층 및 (d) 4층 rGO 필름의 I-V 특성. (e) gate 전압에 따른 규격화된 전도도, (f) 온도에 따른 on/off 비율.

그들은 rGO/PS 복합체를 이용하여 스펀코팅된 rGO 필름의 전계방출 특성을 조사하였는데 스펀코팅의 조건에 따라 rGO의 밀도 및 수직정렬도가 달라지고 이에 따른 전계방출 특성이 변화함을 발견하였다.⁶⁰ 최적조건에서 대략 4 V/μm의 threshold field를 나타내었고 이때 1,200의 field enhancement factor 값을 보고하였다. 2009년에는 각종 무기/유기 물질과 rGO를 혼합하여 형성한 rGO paste를 이용하여 스크린 프린팅법으로 rGO 필름을 형성하고 표면활성화를 통해 수직 정렬된 rGO로부터 전계방출 특성을 연구한 보고가 Sun 그룹을 통해 발표되었다.⁶¹ 3.5 V/μm의 threshold field를 보이며 상당히 안정된 전계방출 특성을 조사하였지만 형광체를 통한 발광특성에서는 점발광되는 현상이 관찰되어 그래핀 에미터의 길이 균일성이 좋지 못함을 예측할 수 있다.

보다 최근에 Cheng 그룹은 rGO의 가장자리에 선택적으로 Mg²⁺을 붙이고 이를 electrophoresis를 통해 기판에 수직 정렬시켰다. 이렇게 증착된 그래핀은 기판과의 접착력이 강하고 균일한 길이의 그래핀이 형성되어 높은 전계방출 특성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.⁶² 2.3 V/μm의 turn-on field와 5.2 V/μm의 threshold field를 보이며 12시간 동안의 안정성 실험에서 균일한 전계방출 현상을 나타냈으며 발광 사진에서도 균일한 면발광이 관찰되었다(그림 12).

4.3 박막 트랜지스터 및 센서

rGO의 응용에 있어서 또 다른 중요한 점은 도핑 및 환원을 통해 전하의 농도 및 종류를 조절할 수 있고 이는 전계효과 트랜지스터의 응용

이 가능하다는 것이다. 그림 13(a)는 rGO를 채널로 사용하고 bottom gate를 이용한 박막 트랜지스터의 모식도이다. 측정 결과 형성된 rGO 박막 트랜지스터는 인가된 gate 전압의 부호에 따라 다수 전하(majority carrier)의 종류가 바뀌는 ambipolar 특성을 보인다.⁶³ 이러한 현상은 온도가 낮아짐에 따라 더욱 분명하게 나타난다. 또한 중요한 점은 rGO sheet의 두께가 두꺼워질수록 전계효과는 사라진다는 것인데, 이로부터 얇은 rGO는 bandgap이 존재하는 반도체성을 띠는 반면 두꺼워지면 금속성으로 변화한다는 결론을 얻을 수 있다. 가장 얇은 rGO를 사용한 실험의 경우, 최고와 최저 전도도의 비율인 on/off 비율이 대략 8 정도로 상대적으로 CNT와 비교하여 낮은 값인데 이는 rGO에 형성된 결합과 관련한 mid-gap state 때문으로 여겨지고 있다.

한편, rGO는 합성 및 환원 방법에 따라 vacancy, functional group, graphitic sp² domain 등과 같은 다양한 종류의 구조적 결함을 포함하고 있고 외부의 가스분자들과 화학 물리적으로 자유롭게 결합함에 따라 센서로서 응용이 가능한 물질이다. 외부의 가스분자들이 rGO에 흡착되면 rGO의 전도도가 감소하거나 증가하게 되고 변화율에 따라 가스분자의 종류 및 농도를 추정한다. 또한, 가스분자가 rGO에 흡착할 때의 결합에너지는 흡착 가능한 결합들의 종류 및 밀도에 영향을 받게 되며 rGO의 환원에 따라 산소를 포함하는 functional group의 밀도가 조절되므로 rGO 센서의 민감도는 환원조건의 세밀한 조절을 통해 제어할 수 있다(그림 14).⁶⁴⁻⁶⁶

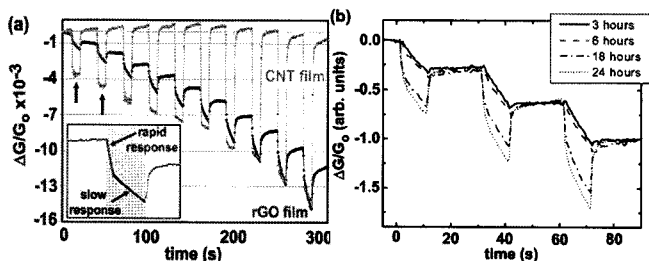


그림 14. (a) 아세톤 vapor에 대한 CNT와 rGO 필름의 전도도 변화, (b) hydrazine 환원 시간에 따른 아세톤 vapor에 대한 rGO 필름의 전도도 변화.

5. 결론

본 특집에서는 흑연으로부터 화학적으로 박리하여 제조되는 그래핀의 제조과정, 특성평가방법, 응용기술에 대해 살펴보았다. 화학적 박리 그래핀은 화학증기증착법에 의해 제조된 그래핀에 비해 전기전도도는 우수하지 않지만 산화과정에서 형성되는 관능기를 활용할 경우 다양한 나노소재와의 하이브리드가 용이하고 대량 생산 및 대면적 적용이 용이하기 때문에 이를 활용하여 전기전자소자 및 에너지 저장소자의 성능향상에 획기적으로 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 이를 위해서는 그래핀의 원자구조에 대한 정확한 이해와 용액공정을 위한 용액 내 분산 문제, 산화그래핀의 효과적인 환원, 박막형성기술, 하이브리드 기술 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 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).
2. F. L. Vogel, *J. Mater. Sci.*, **12**, 982 (1977).
3. B. Levi, *Phys. Today*, **30**, 18 (1977).
4. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
5. 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).
6. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 3342 (2006).
7. A. A. Green and M. C. Hersam, *Nano Lett.*, **9**, 4359 (2009).
8. B. C. Bridie, *Ann. Chim. Phys.*, **59**, 466 (1860).
9. L. Staudenmaier, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **31**, 1481 (1898).
10. H. Hamdi, *Fortschrittsberichte uber Kolloide und Polymere*, **54**, 554 (1943).
11. J. William, S. Hummers, and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
12. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
13. H. C. Schniepp, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
14. S. Y. Jeong, S. H. Kim, J. T. Han, H. J. Jeong, S. Yang, and G. Lee, *ACS Nano*, **5**, 870 (2011).
15. G. Eda and M. Chhowalla, *Adv. Mater.*, **22**, 2392 (2010).
16. T. Chen, B. Zeng, J. L. Liu, J. H. Dong, X. Q. Liu, Z. Wu, X. Z.

17. Yang, and Z. M. Li, *J. Phys.*, **188**, 012051 (2009).
18. A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477 (1998).
19. L. T. Szabo and O. Berkesi, *Carbon*, **43**, 3186 (2005).
20. E. Fuente, J. A. Menendez, M. A. Diez, D. Suarez, and M. A. Montes-Moran, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6350 (2003).
21. K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, *Nat. Chem.*, **2**, 1016 (2010).
22. P. Liu and K. Gong, *Carbon*, **37**, 701 (1999).
23. G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8192 (2008).
24. Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **8**, 1679 (2008).
25. H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009).
26. M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernandez, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascon, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6426 (2010).
27. J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, and S. Guo, *Chem. Commun.*, **46**, 1112 (2010).
28. J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang, and X. Zhang, *Chem. Mater.*, **22**, 2213 (2010).
29. V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, and S. K. Manohar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 2154 (2010).
30. C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, and S. Dong, *ACS Nano*, **4**, 2429 (2010).
31. X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, and F. Zhang, *Adv. Mater.*, **20**, 4490 (2008).
32. Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, *Chem. Mater.*, **21**, 2956 (2009).
33. A. V. Murugan, T. Muraliganth, and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **21**, 5004 (2009).
34. C. Gómez-Navarro, T. R. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
35. Z. Ming, W. Yuling, Z. Yueming, Z. Junfeng, R. Wen, W. Fuan, and D. Shaojun, *Chem. Eur. J.*, **15**, 6116 (2009).
36. G. K. Ramesha and S. Sampath, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 7985 (2009).
37. Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, and H. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14071 (2009).
38. G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2**, 1487 (2008).
39. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11027 (2009).
40. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
41. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 652 (2007).
42. 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).
43. X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).

43. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, *Nat. Chem.*, **1**, 403 (2009).
44. H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009).
45. X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, and F. Zhang, *Adv. Mater.*, **20**, 4490 (2008).
46. 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).
47. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 563 (2008).
48. S. Biswas and L. T. Drzal, *Nano Lett.*, **9**, 167 (2008).
49. 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).
50. A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, **143**, 47 (2007).
51. G. Eda, Y.-Y. Lin, S. Miller, C.-W. Chen, W.-F. Su, and M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 233305 (2008).
52. J. Wu, M. Agrawal, H. T. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *ACS Nano*, **4**, 43 (2010).
53. R. Czerw, B. Foley, D. Tekleab, A. Rubio, P. M. Ajayan, and D. L. Carroll, *Phys. Rev. B*, **66**, 033408 (2002).
54. H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1987 (2009).
55. X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
56. J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 263302 (2008).
57. E. J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, *Nano Lett.*, **8**, 2277 (2008).
58. S. R. C. Vikekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *J. Chem. Sci.*, **120**, 9 (2008).
59. M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
60. G. Eda, H. E. Unalan, N. Rupesinghe, G. Amaratunga, and M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 233502 (2008).
61. M. Qian, T. Feng, H. Ding, L. Lin, H. Li, Y. Chen, and Z. Sun, *Nanotechnology*, **20**, 425702 (2009).
62. Z.-S. Wu, S. Pei, W. Ren, D. Tang, L. Gao, B. Liu, F. Li, and H.-M. Cheng, *Adv. Mater.*, **21**, 1756 (2009).
63. G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 270 (2008).
64. J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, and P. E. Sheehan, *Nano Lett.*, **8**, 3137 (2008).
65. I. Jung, D. Dikin, S. Park, W. Cai, S. L. Mielke, and R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20264 (2008).
66. J. A. Robinson, E. S. Snow, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, and F. K. Perkins, *Nano Lett.*, **6**, 1747 (2006).