화학적 박리법으로 제조된 산화그래핀 분말의 건조방법에 따른 물성 비교

노상균¹ · 노경훈¹ · 엄성훈^{2,3} · 허승현³ · 임형미^{1†}

¹한국세라믹기술원 그린세라믹본부 에코복합소재센터, ²IDT International, ³울산대학교 화학공학과

Effect of Drying Methods on the Production of Graphenes Oxide Powder Prepared by Chemical Exfoliation

Sangkyun Rho¹, Kyung-Hun Noh¹, Sung-Hun Eom^{2,3}, Seung Hyun Hur³ and Hyung Mi Lim^{1†}

¹Eco-Composite Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

²IDT International, Ulsan 681-802, Korea

³School of Chemical Engineering, University of Ulsan, 93 Daehak-ro, Namgu 680-749, Korea

(2013년 8월 14일 접수 : 2013년 10월 7일 최종수정 : 2013년 10월 8일 채택)

Abstract Graphene oxide powders prepared by two different drying processes, freeze drying and spray drying, were studied to compare the effect of the drying method on the physical properties of graphene oxide powder. The graphene oxide dispersion was prepared from graphite by chemical delamination with the aid of sulfuric acid and permanganic acid, and the dispersion was further washed and re-dispersed in a mixed solvent of water and isopropyl alcohol. A freeze drying method can feasibly minimize damage to the sample, but it requires a long process time. In contrast, spray drying is able to remove a solvent in a relatively short time, though this process requires exposure to a high temperature for a rapid evaporation of the solvent. The powders prepared by freeze drying and spray drying were characterized and compared by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and by an elemental analysis. The graphene oxide powders showed similar chemical compositions; however, the morphologies of the powders differed in that the graphene oxide prepared by spray drying had a wrinkled morphology and a higher apparent density compared to the powder prepared by freeze drying. The graphene oxide powders were reduced at 900 °C in an atmosphere of N₂. The effect of the drying process on the properties of the reduced graphene oxide was examined by SEM, TEM and Raman spectroscopy.

Key words graphene oxide, drying method, freeze drying, spray drying.

1. 서 론

최근 탄소 물질을 원료로 한 나노구조의 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노크기의 탄소 물질은 대표적으로, 단일/다중벽 탄소나노튜브, 흑연, 다이아몬드, 그래핀으로 구분된다. 이 중에서 그래핀은 탄소원자가 sp² 혼성궤도로 연결되어 컨쥬게이션 되어 있는 벌집 모양의 평면 구조를 가진다. 단일층 그래핀은 두께가 원자 한 층에 불과하지만 안정된 구조를 가지고 있으며 전기적 성질도 뛰어나다. 특히, 그래핀의 전자 밴드갭은 0에 가까워 전자를 쉽게 운반하며 실리콘 보다 100배 빠르게 전자를 이

동시킬 수 있다.¹⁾ 그래핀은 유연한 특성을 가지고 있어 그래핀을 기반으로 한 투명한 필름을 제조할 수 있다. 최근 터치 패널, E-book, OLED, 태양전지 등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다. 그래핀의 기계적, 열 특성은 나노복합체의 첨가제, 대용량 축전지, 수소저장 장치 등의 기술에 응용되고 있다.^{2,3)}

그래핀의 제조방법은 크게 두 가지로 구분된다. 흑연을 박리하여 그래핀을 만드는 top down 방법,⁴⁾ 탄소로부터 평면으로 성장시켜 그래핀을 얻을 수 있는 bottom-up 방법이 있다.⁵⁾ 일반적으로 bottom-up 방법으로 제조된 그래핀은 top-down 방법으로 제조된 그래핀보다 순도

[†]Corresponding author

E-Mail : lim@kicet.re.kr (H. M. Lim, KICET)

© 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.

가 높고 결점이 없는 그래핀을 얻을 수 있다. bottom-up 방법으로 제조된 그래핀은 모두 공유결합으로 연결되어 있는 순도 높은 그래핀을 얻을 수 있다. 하지만 공정이 까다롭고, 가격이 비싸다는 단점이 있다. 최근에는 bottom-up 방식의 대표적인 화학 기상 증착법(CVD, chemical vapor deposition)을 이용한 대량생산 기술도 보고된 바 있다.⁶⁾ Top-down 방법에는 기계적 박리법과 화학적 박리법이 있다. 기계적 박리법은 그래핀 층간에 물리적인 힘을 가하여 박리하는 방법으로 주사탐침현미경(SPM, scanning probe microscope)을 이용하여 그래핀을 분리하는 방법과,⁷⁾ 스카치테이프를 이용한 방법이 대표적이다.⁸⁾ 화학적 박리법은 산화그래핀을 제조하여 환원과정을 거쳐 그래핀을 얻는다. 산(acid)을 사용하여 그래핀의 층과 층사이에 산소 작용기를 형성하여 그래핀의 층간 거리가 넓어진 산화그래핀을 제조할 수 있다. 그래핀 표면이 산화됨에 따라 유기용매에 분산이 수월해진다. 용매에 분산된 산화그래핀은 세척 및 건조 공정을 거쳐 산화그래핀을 얻거나, 환원제를 사용하여 그래핀을 제조한다.⁹⁾

Top-down 방법은 bottom-up 방법에 비해 제조된 그래핀의 품질이 낮지만 대량생산이 가능하고 산화그래핀을 거쳐 작용기를 형성시킬 수 있어 변형이 용이하다는 점과 값싼 흑연을 원료로 사용하는 장점 때문에 꾸준히 사용되는 방법이다.¹⁰⁾ 특히 화학적 박리법 중 산화환원 방식을 채택하는 경우 산화그래핀(GO, graphene oxide) 상태를 거치게 되는데 이는 표면에 -O, -OH, -COO, -COOH 등의 작용기가 존재하여 분산성이 우수하고 고분자나, 나노금속 물질과의 반응을 통하여 전기적, 기계적 특성을 개량할 수 있어 산업전반에 널리 응용이 가능하다.

산화그래핀은 용매에 분산상으로 얻어지므로 산과 용매를 제거하는 건조공정이 필수적이다. 산화그래핀 제조 방법에서 건조공정은 그래핀의 환원을 일으킬 수 있기 때문에 저온에서 긴 시간, 안전한 방법으로 진행된다. 용매는 제거되되, 산화그래핀을 형성하는 산소원자는 제거되지 않는 건조 방법이 필요하다. 건조된 산화그래핀 분말은 필요에 따라 환원공정을 거쳐 환원형 산화그래핀을 얻거나, 용매 및 수지에 재분산하여 사용할 수 있다. 분산상 산화그래핀은 건조과정을 거치기 전에 세척과정을 거친 후 분산상에서 화학적인 방법으로 환원하여 환원형 그래핀을 얻을 수도 있지만, 환원과정에서 재응집의 우려가 있어 산화그래핀으로 건조하는 것이 유리하다.

산업용으로 사용하는 건조방법을 유형별로 분리하면 직접건조, 간접건조, 특수건조로 구분된다. 직접건조는 공기를 직접 접촉시켜 건조시키는 것으로 회전 건조, 유동층 건조, 분무건조, 플래시 건조 등이 있다. 간접건조 방법은 공기가 직접 시료에 닿지 않도록 간접적으로 건조시키는 방법으로 대표적으로 진공건조방법이 있다. 그

밖에 특수건조방법으로는 마이크로파 건조, 동결건조가 있다. 동결건조(freeze drying) 방법은 열에 민감한 물질을 낮은 온도에서 동결한 후 기압을 3중점 이하로 낮추어 얼음을 증기로 승화시키는 건조방법으로 건조과정에서의 손상을 최소화 할 수 있다. 하지만 건조시간이 매우 오래 걸리는 단점이 있다. 분무건조(spray drying)란 고체 입자가 분산되어 있는 액상의 원료를 미세한 방울로 분무시킨 후 뜨거운 gas와 접촉시켜 액체를 증발, 건조시키는 기술이다. 미세한 방울의 형성은 표면적이 넓어지기 때문에 수 초 내에 건조가 완료된다.

본 연구에서는 흑연의 산화로 제조된 산화그래핀을 분무건조와 동결건조로 건조하여 산화그래핀 분말을 제조하고 환원열처리를 통해 환원형 산화그래핀을 얻고, 건조공정이 산화그래핀과 그 환원체인 환원형 산화그래핀의 물성에 미치는 영향을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 산화그래핀 제조

산화그래핀의 제조는 흑연(graphite, 삼정C&G), 황산(H_2SO_4 , OCI, 95 %), 과망간산칼륨($KMnO_4$, JUNSEI, 99.3 % (m/m)), 과산화수소(H_2O_2 , OCI, 30 %)를 사용하였다.

흑연과 황산을 1:70의 비율로 혼합하여 온도를 50 °C 이하로 유지하고, 과망간산칼륨을 흑연대비 1:2의 비율로 황산 슬러리에 추가한다. 온도를 유지하면서 1시간동안 반응을 진행하였다. 결과로 흑연황산 슬러리를 얻는다. 얻어진 흑연황산 슬러리를 10분간 초음파 처리하고 흑연황산 슬러리에 증류수를 흑연대비 1:100의 비율로 추가하고 30분동안 반응을 진행하였다. 반응을 종료시키기 위해 과산화수소 수용액을 1 ml/min의 속도로 과량 첨가하였다. 반응이 종결된 반응혼합물은 증류수로 세척하고 pH 7로 조절한다. 세척이 끝난 반응혼합물은 증류수와 isopropyl alcohol(IPA) 1:1 혼합 용매에 0.5 wt%로 분산시켜 보관한다.

2.2 건조 공정

2.2.1 분무건조(spray drying)

분무건조 장비는 Nozzle type의 Mini Spray Dryer(B-290, Buchi)를 사용하였다. 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 분무건조에 사용된 전구체 용액은 앞서 제조한 산화그래핀 0.5 wt% 분산상을 10분간 초음파처리 하였다. 분무건조를 하는 동안 용액 내의 분산을 유지하기위해 지속적으로 교반하며 진행하였다. 분무건조의 내부는 질소 분위기로 유지하였고, 내부압력은 -15 mbar로 유지하였다. 가스주입구(Inlet) 온도는 200 °C로 가스의 이동속도는 1700 L/h로, 용액의 주입속도는 240 ml/h로 분무건조를 시

Fig. 1. Scheme of the mini spray dryer, 1) gas inlet, 2) electric heater, 3) nozzle, 4) Spray cylinder, 5) cyclone, 6) product collection vessel, 7) outlet filter, 8) aspirator.

행하였다.

2.2.2 동결건조(freez drying)

동결건조에 사용된 용액은 2.1의 방법으로 제조된 용액을 동결시켜 사용하였다. 동결건조 장비는 Lyoph-Pride 10을 사용하였다. 건조온도는 -40°C , 압력은 0.66 mbar로 유지하여, 72~120 시간 동결건조를 진행하였다.

2.3 평가

본 연구에서 얻어진 분무건조로 건조된 산화그래핀(S-GO)과 동결건조로 건조된 산화그래핀(F-GO)은 라만분광법(Raman spectroscopy, DXR-Raman microscope, Thermo)을 사용하여 산화정도를 관찰하였다. XRD(X-Ray diffraction, D/Max 2500-v/PC, Rigaku)를 사용하여 S-GO와 F-GO의 먼간 거리를 비교하였다. 측정 조건은 40 kV, 100 mA, 측정범위는 $3\sim 80^{\circ}$ 로 측정하였다. FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Supra 35, Carlzeiss)과 TEM(Transmission Electron Microscopy, JEM-2000, JEOL)을 사용하여 시료의 형상과 크기를 관찰하였다. 원소분석(Elemental Analyzer, Scientific FLASH EA-2000, Finnigan FLASH EA-1112, Thermo)을 사용하여 수득한 산화그래핀의 C, O, H 함량을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

용매에 분산되어있는 산화그래핀을 건조하는 단계에서 분무건조와 동결건조방법, 두 가지 방법으로 산화그래핀 분말을 얻었다. 방법의 특성상, 설정온도와 압력, 시간이 매우 다르다. 동결건조는 수증기압 이하로 감압하여 사용하기 때문에 압력이 낮고, 물질을 승화시키는 과정에서 건조시간이 2일에서 최대 5일까지 소비된다. 하지만 시료의

Fig. 2. Image of (a) GO slurry (b) F-GO powder(left) and S-GO powder(right).

Fig. 3. XRD pattern of S-GO and F-GO.

조직에 손상을 최소화 할 수 있는 장점이 있다. 분무건조는 고온의 흐르는 기체에 액상의 시료를 미립자로 분무하여 순간적으로 건조시키는 방법으로 짧은 시간 안에 분말을 얻을 수 있다. 동결건조는 저압, 저온에서 승화가 일어난다. 그래핀 옥사이드는 60°C 이상으로 온도가 올라가면 환원이 일어날 수 있기 때문에 저온에서 행하는 동결건조 방법이 산화그래핀 분말을 제조하는데 유리하지만 동결건조 방법은 저온, 저압 조건에서 용매를 승화시키므로 건조 시간이 매우 길어 대량생산 시 공정 시간이 많이 걸리는 단점이 있다.

분무건조에 사용된 산화그래핀 분산상은 짙은 갈색을 띠며(Fig. 2(a)), 환원하면 본래 탄소물질과 같이 검은색으로 변한다. 동결건조 및 분무 건조한 산화그래핀 분말은 각각 F-GO, S-GO로 모두 갈색이나 S-GO가 더 짙은 갈색에 가깝고 미립의 분말로 존재한다. F-GO의 경우 동결건조과정에서 층간의 용매가 제거되지만, 2차 응집상으로 분말이 얻어진다. 건조방법에 따라 겉보기 밀

도가 매우 다른데 Fig. 2(b)에서와 같이 동일한 질량의 분말을 담았을 때 F-GO의 부피는 S-GO보다 4배 이상 큰 것으로 나타났다.

S-GO와 F-GO에 있어 겉보기 밀도가 차이나는 원인을 알아보기 위해 그래핀 시트 사이의 층간거리를 측정할 수 있는 XRD 분석을 실시하여 Fig. 3에 나타내었다. 그래핀의 산화가 많이 진행되면 층간거리도 증가하게 된다. 그래핀과 그래핀 층 사이에 카르복실기나 알코올기가 형성되면 원자간 척력 및 친수성 관능기에 의한 층간 수분의 물리적 흡착 등에 의하여 그래핀과 그래핀의 면간 거리가 멀어지므로 F-GO와 S-GO의 층간 거리를 비교할 수 있다. XRD 측정 결과, 2θ 10° 부근 피크의 d-spacing이 S-GO는 8.681 Å, F-GO는 8.699 Å로 나타났다. 건조방법의 차이로 인한 d-spacing 차이는 0.018 Å로 매우 낮은 수치이며 피크의 모양과 d-spacing 값을 비교하였을 때 거의 유사한 값으로 볼 수 있다. d-spacing이

유사한 값을 갖는 것은 산화그래핀의 산화정도가 같은 것으로 해석할 수 있으며 같은 그래핀 시트의 층간거리에도 불구하고, S-GO(0.017 g/cm³)의 겉보기 밀도가 F-GO(0.004 g/cm³) 대비 높게 나타난 것은 GO표면의 변화에 기인되기 보다는 S-GO의 건조과정중 발생된 물의 모세관 현상에 의해 S-GO의 2차 입자간 간격이 줄어들어 나타나는 현상이라고 생각된다. 상대적인 밀도가 높은데도 불구하고, 피크 세기가 현저히 다른 것은 S-GO가 F-GO보다 2차 응집 내에서 배향성이 적은 것을 추정하게 한다.

Table 1의 원소분석(Elemental analysis) 결과 F-GO, S-GO의 C/O 원자비율이 1.25, 1.31로 그 차이는 0.06 수준이다. 탄소원자와 산소원자의 비율이 1보다 약간 큰 수준으로 F-GO와 S-GO 분말에 함유된 산소의 상대적 양이 유사하지만, S-GO의 C/O 비율이 약간 더 높은 것은 분무건조과정에서 부분적으로 환원이 일어난 것을 추정할 수 있다. C, H, O 외 N, S 함량 약 5% 존재하는 것으로 관찰되었다.

Fig. 4는 S-GO와 F-GO의 라만분석 그래프이다. 탄소 물질의 라만분광분석은 탄소의 육각형 구조를 기초로 하기 때문에 매우 유사한 스펙트럼을 보인다. 흑연과 그래핀의 경우, 1580 cm⁻¹의 G피크와, 2700 cm⁻¹의 2D 피

Table 1. Elemental analysis of F-GO and S-GO.

Sample	Average(wt%)			C/O atomic ratio
	C	O	H	
F-GO	43.4	46.2	2.6	1.25
S-GO	43.4	44.2	2.5	1.31

Fig. 4. Raman pattern of F-GO and S-GO.

Fig. 5. Raman pattern of rF-GO and rS-GO.

크를 특징으로 한다. D 피크(1340 cm^{-1})는 결정 내에 결함의 다소를 나타내는 지표로 사용된다. S-GO와 F-GO의 D/G값을 비교한 결과 각각 1.001와 0.997이다. D/G 값의 차이를 보면 S-GO의 D/G값이 F-GO보다 크지만 그 차이는 0.004 정도로 S-GO와 F-GO의 라만스펙트럼으로 해석되는 구조적인 차이는 미미한 것으로 추정된다.

Fig. 5는 S-GO와 F-GO를 환원하여 얻은 rS-GO, rF-GO의 라만분석 그래프이다. 산화그래핀의 모양과 유사해 보이지만 D 피크가 감소한 것을 확인 할 수 있다. 피크의 상대적인 크기 변화는 기준에 환원된 산화그

래핀(rGO)에서 관찰되는 패턴과 유사하다. D 피크가 줄어들었다는 것은 결정의 결함이 감소한 것으로 해석된다. D/G 값을 비교해보면 rS-GO는 0.906, rF-GO는 0.885의 값을 나타낸다. 다층 그래핀의 경우 단일층 그래핀의 2D 피크보다 복잡한 모양으로 나타나며, 폭이 넓어지고 G 피크에 대한 상대적인 세기는 약해진다. 또한 2D 피크의 모양을 잘 살펴보면 여러개의 피크가 중첩된 것을 알 수 있고, 그래핀의 층수에 따른 2D 피크 변화를 참고하면,¹¹⁾ rS-GO와 rF-GO 박리된 수준을 추정하는 것이 가능하고, 건조 조건에 상관없이 유사한

Fig. 6. FE-SEM images of S-GO (a), (b) and F-GO (c), (d).

Fig. 7. TEM image of (a) S-GO (b) F-GO.

Fig. 8. FE-SEM images of rS-GO (a), (b) and rF-GO (c), (d).

것으로 보인다.

Fig. 6는 S-GO와 F-GO의 FE-SEM 관찰 사진이고 Fig. 7은 TEM 관찰 사진으로 S-GO는 산화그래핀 시트에 주름이 많이 관찰된다. 분무건조 과정에서 전구체용액의 미립자 액적이 형성되고 용매가 증발하는 과정에서 물리적인 힘에 의해 산화그래핀 시트에 주름이 발생하며 응집된 것으로 추정된다. 그러나, 주름진 응집상임에도 불구하고, XRD 및 Raman 데이터를 보면, 산화그래핀의 층상이 재결합하여 산화흑연 상태로 되돌아 간 것은 아니라는 것을 알 수 있다. 그에 반해 F-GO는 재분산하여 샘플링 한 조건에서 전형적인 판상의 산화그래핀 형상을 보인다. 즉, F-GO는 S-GO보다 겉보기 밀도가 상대적으로 낮고 재분산 과정에서 쉽게 판상으로 재분산되어 단일시트상의 산화그래핀을 쉽게 얻을 수 있어 고분자복합체나 촉매담체 등에 사용될 경우 보다 우수한 분산성, 담지능력 및 이차원 구조를 통한 특성향상을 보일 것으로 판단된다.

한편, Fig. 8은 분무건조 및 동결건조한 산화그래핀을 환원하여 얻은 환원형 산화그래핀의 형상으로 산화그래핀의 건조공정에 따른 형상의 차이점은 오히려 더 작아지는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 물과 알코올 혼합용액에 분산되어있는 산화그래핀 전구체용액을 분무건조와 동결건조로 건조하여 산화그래핀 분말을 얻었다. 분무건조는 용액을 미립자로 분무하여 짧은 시간에 건조하는 방법이며 동결건조는 시간이 많이 걸리지만 시료에 미치는 물리적 손상을 최소화하며 용액을 제거하는 방법이다. 건조방법에 따라 XRD와 라만분석을 통하여 구조적 특성이 유사한 것을 확인하였다. 화학적 조성으로 볼 때 동결건조한 시료가 분무건조한 시료보다 C/O 비율이 약간 낮지만 그 차이는 크지 않았다. 분말상태에서의 과립 입자 크기는 분무건조한 것이 더 작고 균일해 보이지만 재분산하여 그래핀 시트의 형상을 관찰하면 분무건조한 시료에서는 시트에 주름이 발생하여 응집된 형상을 이루고 있으며 건조과정중 발생된 모세관현상에 의해 이차입자들이 응집되어 높은 겉보기 밀도를 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 향후 적용분야에 따라 알맞은 건조방법을 사용할 경우 그 특성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg. *Science* **313**, 951 (2006).
2. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Materials*, **6**, 183 (2007).
3. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 (2009).
4. 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).
5. 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).
6. Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius and P. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073104 (2005).
7. 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).
8. G. Eda, G. Fanchini and M. Chhowalla, *Nature Nanotechnology*, **3**, 270 (2008).
9. S. Park and R. S. Ruoff, *Nature Nanotechnology*, **4**, 217 (2009).
10. W. S. Hummers, R. E. Offemen, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339, (1958).
11. D. Yoon, H. Moon and H. Cheong, *J. Kor. Phys. Soc.* **55**(3), 1299 (2009).