

아민 분자로 개질된 그래핀 섬유의 제조 및 응용

이원오* · 윤상수* · 엄문광* · 이제욱**

Preparation of Amine-functionalized Graphene Fiber and Its Application

Wonoh Lee*, Sang Su Yoon*, Moon-Kwang Um*, Jea Uk Lee**

ABSTRACT: Development of simple and efficient method for large-scale production of mechanically strong and electrically conductive graphene fiber is highly desirable for practical applications, such as fiber-reinforced composites, wearable electronics, and electromagnetic irradiation shielding. Here, we present a facile approach for the preparation of amine-functionalized graphene fibers by simple wet-spinning of diamine-functionalized graphene oxide (GO-NH₂), which is used because of its synthetic convenience, good dispersity, and scalable production with low cost. The amine-functionalized graphene fiber shows high electrical and mechanical properties compared to pristine graphene oxide fiber due to the electrostatic interaction between amine groups and electronegative functional groups of graphene oxide.

초 록: 최근에 각광을 받고 있는 섬유강화 복합재료, 웨어러블 전자소자, 그리고 전자파 차폐재료 같은 다양한 응용분야에 적용하기 위해서, 높은 기계적·전기적 특성을 갖는 그래핀 섬유를 대량으로 생산하는 일은 산업적으로 매우 의미가 있다. 본 연구에서는 다이-아민 그룹으로 화학적 치환된 산화 그래핀을 습식 방사 공정을 통하여 섬유로 제조하는 효율적인 공정을 개발하였다. 다이-아민 그룹으로 치환된 산화 그래핀은 합성이 용이하고 수용액에서 분산성이 매우 좋으며, 저렴한 비용으로 대량 생산이 가능한 장점을 가지고 있다. 이렇게 제조된 아민-치환 그래핀 섬유는 산화 그래핀 섬유와 비교해서 높은 기계적, 전기적 특성을 보이기 때문에 웨어러블 전자 소자에 응용이 기대된다.

Key Words: 다이아민(Diamine), 산화그래핀(Graphene oxide), 그래핀 섬유(Graphene fiber), 습식 방사(Wet-spinning), 웨어러블 전자 소자(Wearable electronics)

1. 서 론

웨어러블 전자 소자는 다양한 전자 소자를 인간의 몸과 융합시킬 수 있는 가능성을 보여주기 때문에 최근 많은 관심을 받고 있다. 아직까지는 딱딱한 전자 부품(Rigid electronic units)을 의복에 부착하는 수준에 머무르고 있지만, 진정한 웨어러블 전자 소자가 되기 위해서는 전자 부품의 모든 요

소가 유연하고, 가벼우며, 3차원의 텍스타일 구조에 직접 결합되어야 한다.

최근, 전도성 고분자, 탄소 나노 소재(Carbon nanomaterials), 금속 나노 구조체(Metal nanostructures) 등의 다양한 신 물질을 이용해서 전자 기능(Electronic function)을 의복에 도입하려는 시도들이 보고되고 있다. 그 중에서 2차원 구조의 나노 탄소 소재인 그래핀(Graphene) 및 하이브리드 물

Received 4 October 2015, received in revised form 26 October 2015, accepted 30 October 2015

*Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

**Center for Carbon Resources Conversion, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Korea
Corresponding author (E-mail: leeju@kRICT.re.kr)

질이 높은 유연성, 전기 전도성, 및 높은 표면적으로 인해서 차세대 웨어러블 소자를 구현하기 위한 소재로서 많은 각광을 받고 있다. 예를 들어서 1차원 구조의 그래핀 섬유는 그래핀 나노 복합재(Nanocomposite)의 독특한 특성을 마이크로 단위의 섬유에 그대로 전달할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 최근 습식 공정(Wet spinning)을 통해서 그래핀 섬유 또는 리본을 제조하여 와이어 형태의 태양전지를 개발하는 연구가 보고되었다[1]. 또한 그래핀 섬유의 독특한 층상 구조(Hierarchical structure)를 이용해서 다양한 나노 물질과 하이브리드 화 함으로써 새로운 특성을 부여하는 연구가 보고되었다. Gao[2] 연구 그룹은 그래핀 섬유를 제조하는 습식 공정에 은 나노 와이어를 첨가함으로써 매우 높은 전도도를 갖는 그래핀 하이브리드 섬유를 개발했다. 또한 Qu[3] 연구 그룹은 그래핀 섬유에 산화철(Fe_3O_4)을 첨가함으로써 자성 특성을 갖는 새로운 그래핀 하이브리드 섬유 및 직물을 개발하였다. 그러나 우수한 특성에도 불구하고 하이브리드 형태의 그래핀 섬유를 제조하기 위해서는 추가적인 하이브리드 화 공정이 필요하고, 첨가되는 나노 물질의 정량화가 어려우며, 기계적 강도를 향상시키기 어렵다는 문제점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 그래핀 섬유의 기계적·전기적 특성을 향상시키기 위해서 하이브리드 화 공정이 아닌, 다이아민(Diamine) 그룹으로 화학적 치환(Chemical functionalization)된 산화 그래핀(Graphene oxide, GO)을 습식 방사로 섬유로 제조하는 효율적인 공정을 개발하였다. 본 연구팀은 다이아민 그룹으로 치환된 산화 그래핀을 필름으로 제조함으로써 기계적 강도 뿐만 아니라 환원 후의 전기 전도도를 크게 향상시킨 연구 결과를 보유하고 있다[4]. 다이아민 그룹으로 치환된 산화 그래핀은 합성이 용이하고 수용액에서 분산성이 매우 좋으며, 저렴한 비용으로 대량 생산이 가능한 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 습식 방사로 제조된 아민-치환 그래핀 섬유의 마이크로 구조를 SEM을 통해서 분석하고, 인장 실험을 통해서 기계적 특성을 평가했다. 또한 본 연구에서 개발된 섬유의 웨어러블 전자 소자 적용 가능성을 알아보기 위해서 다양한 변형에 따른 전기 전도도 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1 다이아민 그룹으로 치환된 산화 그래핀의 합성

100 mesh를 갖는 전처리 전 흑연(Sigma-Aldrich, 미국) 분말에 대해 수정된 Hummer's method를 적용하여 GO를 제조하였다. 전처리 전 흑연 파우더 12 g, H_2SO_4 50 mL, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10 g, P_2O_5 10 g을 넣고 80°C에서 4.5시간 동안 유지시킨 후 3차 증류수로 수 차례 씻고 건조시킨다. 전 처리된 흑연 4 g에 P_2O_5 58 g, H_2SO_4 480 mL을 넣은 후, KMnO_4 24 g를 천천히 넣은 다음 35°C를 유지하며 교반한다. 증류수를 붓고

H_2O_2 15 mL를 넣고 이틀간 교반 후 증류수로 씻어 여과한다. 용매에 망간 성분을 제거하기 위하여 HCl 200 mL와 Ethanol 200 mL 및 증류수 200 mL을 넣고 교반한다. 원심분리 과정을 거쳐 Methanol과 Ether를 3:2의 비율로 섞은 용액을 이용하여 중화시킨다. 중화가 끝나면 남아있는 용매를 진공오븐에서 날려 건조시킨다.

2.2 다이아민 그룹으로 치환된 산화 그래핀의 합성

GO 25 mg과 (3-dimethyl amionpropyl) carbodiimide (EDC) 0.5 g, ethylenediamine (EDA) 4 mg을 80 mL의 증류수에 넣고 4시간 동안 교반한다. 반응 후 48시간 동안 dialysis 멤브레인을 통해서 EDC와 반응 하지 않고 남은 EDA를 제거한다.

2.3 아민-치환 그래핀 섬유의 습식 방사

GO-NH_2 10 mg mL^{-1} 방사 용액을 제조한 후 플라스틱 시린지(Plastic syringe)에 넣는다. Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) 0.5 mg mL^{-1} 을 응고 액으로 제조하여 회전시키면서 방사 용액을 주입한다. 방사 액 주입 30분 후에 그래핀 섬유를 증류수에 잠시 이동시켜서 남은 응고 액을 제거한다. 증류수에서 나온 그래핀 섬유를 상온에서 건조시킨다.

2.4 분석

다이아민으로 치환된 산화 그래핀의 분자 구조는 FT-IR(Fourier transform infrared, NICOLET IS10)을 통해서 분석했다. 산화 그래핀의 내부 구조 및 기계적 특성은 SEM(JEOL JSM5800)과 dynamic mechanical analyzer(DMA Q800, TA Instruments)을 통해서 측정했다.

3. 결과 및 분석

Fig. 1에 GO와 EDA의 결합을 통한 다이아민 치환 산화 그래핀의 합성 과정을 나타냈다. Hummers 합성법으로 제조된 GO는 표면에 카르복시산(Carboxylic acid), 에폭시 작용기(Epoxy), 하이드록실 작용기(Hydroxyl) 등 다양한 작용기를 가지고 있기 때문에 수용액에 매우 잘 용해될 뿐만 아니라 다양한 화학적 처리가 가능하다. 특히 EDA의 아민(amine) 작용기는 GO의 카르복시산과 아미드 결합(Amide linkage)이 가능할 뿐만 아니라 에폭시 작용기와도 결합이 가능하기 때문에 다이아민 분자를 GO의 말단과 표면에 다량 결합시킬 수가 있다. 본 연구에서는 EDC라는 촉매를 이용해서 수용액 상에서 상온 반응으로 아민 작용기를 GO에 용이하게 도입하였다.

GO-NH_2 의 화학 구조를 FT-IR spectroscopy를 통해서 분석했다(Fig. 2). GO의 특정 피크가 1725 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} 에서 나타나는 반면, 1725 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O 스트레칭 피크가 1630으로 이동한 것을 확인할 수 있다. 또한 1350 cm^{-1} 에서 C-N 스트레칭 피크가 새로

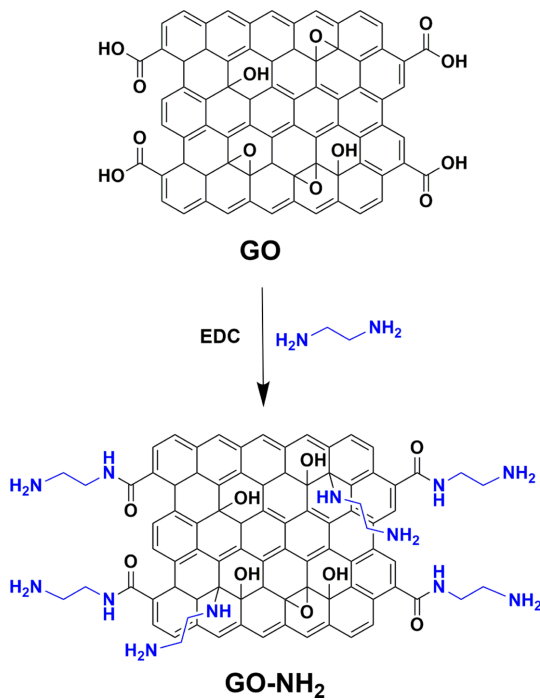


Fig. 1. Synthetic scheme of GO-NH₂ from GO

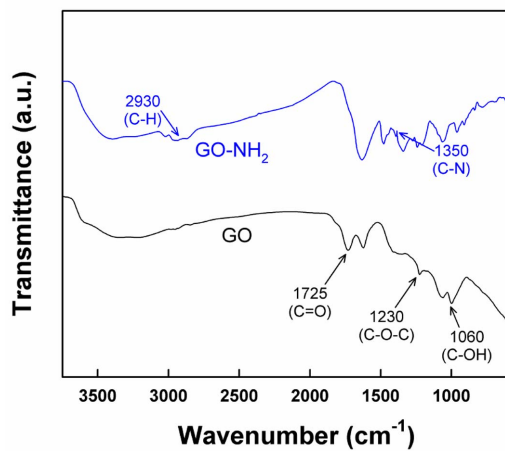


Fig. 2. FT-IR spectra of GO (black line) and GO-NH₂ (blue line)

생성된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해서 GO의 카르복시산이 EDC의 아민 작용기와 반응해서 아미드 결합을 이룬 것과 에폭시 작용기와 반응해서 C-N 결합이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

고성능의 그래핀 섬유를 연속적으로 제조하기 위해서 10 mg mL⁻¹의 GO-NH₂ 수용액을 플라스틱 시린지에 로딩하고 회전하는 응고 액에 주입하였다. Fig. 3에 그래핀 섬유의 습식 방사를 위한 장치를 모식적으로 나타냈다. 다른 응고 용액과 비교했을 때, 0.5 mg mL⁻¹ 농도의 CTAB 수용액에서 그래핀 섬유가 가장 안정했고 기계적으로 견고했다. 또한 회전하는 응고 용액에서 나온 그래핀 섬유가 증류 액을 지나면서 CTAB가 제거되었고, 최종적으로 reel에 감겨서 상온

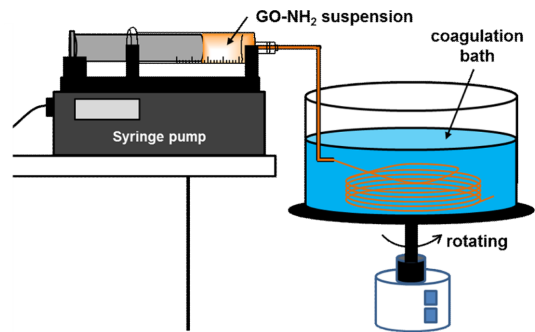


Fig. 3. Schematic of the apparatus used for wet-spinning of GO-NH₂ fibers

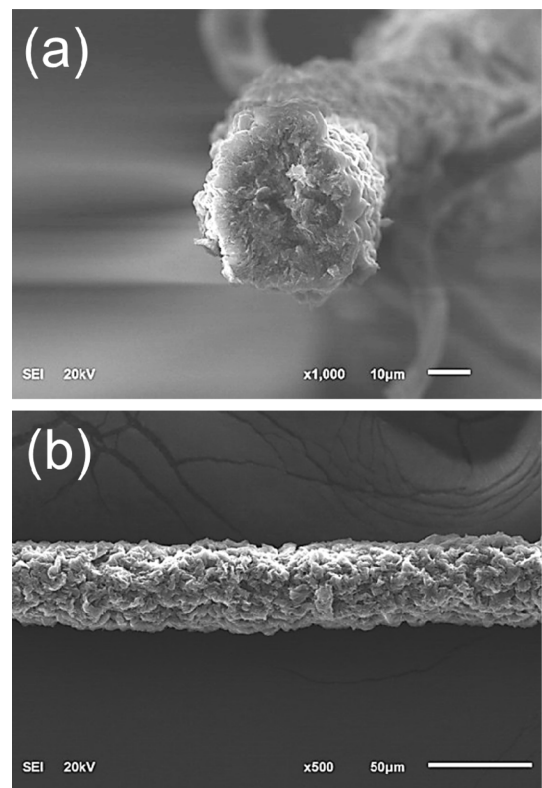


Fig. 4. SEM images of (a) cross-section and (b) outer surface of GO-NH₂ fibers spun in CTAB coagulation bath

에서 건조됨으로써 연속적으로 고품질의 그래핀 섬유가 대량 생산될 수 있었다.

제조된 아민-치환 그래핀 섬유의 내부 마이크로 구조를 파악하기 위해서 섬유의 단면과 측면에 대한 SEM 이미지를 관찰하였다. CTAB 응고 액에서 제조된 아민-치환 그래핀 섬유는 기존에 보고된 GO 섬유에 비해서 단면이 둥근 편이었고, 내부 구조가 매우 조밀하게 적층된 라멜라 구조 (Lamellar structure)를 이루는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 4a). 이것은 치환된 아민 그룹과 그래핀 시트 표면에 존재하는 작용기간의 정전기적 인력 (Electrostatic interaction)에 의한 것으로 판단된다. 이런 조밀하게 적층된 구조는 그래핀 섬

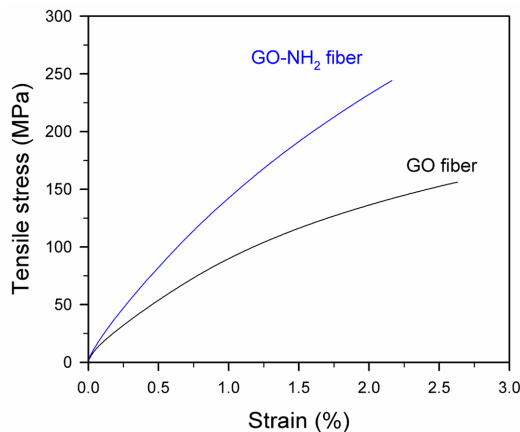


Fig. 5. Typical strain-stress curves of the GO fiber and GO-NH₂ fiber

유의 기계적 강도를 향상시켜 줄 뿐만 아니라 환원 처리시 그래핀 시트간의 네트워크 형성을 도와서 높은 전기 전도도를 기대할 수 있다. Fig. 4b에 습식 방사된 아민-치환 그래핀 섬유의 측면 SEM 이미지를 나타냈다. 제조된 그래핀 섬유의 두께가 매우 일정하게 50 nm인 것을 확인할 수 있다. 또한 그래핀 섬유의 측면에 그래핀 시트에 의한 주름이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

제조된 아민-치환 그래핀 섬유의 기계적 특성을 알아보기 위해서 DMA 장비를 이용해서 섬유의 인장 특성을 분석하였다. 섬유의 강도 및 강성은 측정하는 조건이나 환경에 많은 영향을 받기 때문에 섬유 특성의 상대적 비교를 위해서 산화 그래핀으로부터 직접 제조된 섬유와 함께 DMA 실험을 진행했다. Fig. 5에 산화 그래핀 섬유와 아민-치환 그래핀 섬유의 대표적인 s-s 곡선을 나타냈다. 각 샘플 당 5개 이상의 섬유를 준비해서 인장 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. GO 섬유의 경우, 그래핀 시트 사이에 존재하는 물 입자와의 수소 결합에 의해서 150 MPa 이상의 강도와 3%에 가까운 연신율을 나타냈다. 반면 아민-치환 그래핀 섬유의 경우에는 비록 연신율은 GO 섬유보다 조금 작지만(2.1%) 250 MPa에 가까운 매우 높은 인장 강도를 기록했다. 그래핀 표면에 존재하는 아민 작용기로 인해서 섬유의 마이크로 구조를 구성하는 그래핀 시트들이 좀 더 조밀하게 적층되어 있고, 그에 따라 더 큰 힘을 견딜 수 있었다. 본 연구 결과로부터 다이-아민 분자로 치환된 산화 그래핀이 필름 상태에서 뿐만 아니라 섬유로 제조 시에도 더 강한 결합을 할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

그래핀 섬유의 전기적 특성을 알아보기 위해서 제조된 GO-NH₂ 그래핀 섬유를 하이드라진(Hydrazine, NH₂NH₂) vapor를 이용해서 환원시킨 후, 섬유의 전기 전도도를 측정했다. 그래핀 섬유의 경우, 하이드라진 vapor 처리를 함에 따라 원래의 갈색에서 진한 검은색으로 변했고, 전기 전도도가 부도체에서 0.1~0.3 S/cm에 해당하는 전도도를 보였

다. 반면 아민-치환 그래핀 섬유는 이미 EDA와의 반응에 의해서 부분적으로 환원이 되어 처음부터 검은 색깔을 띄었고, 역시 하이드라진 vapor 처리 시 2~3 S/cm의 전도도를 기록했다. 더욱 주목할 만한 결과는 vapor로 환원된 섬유들을 200°C로 열처리 환원(Thermal reduction)을 추가로 진행하자 rGO 섬유는 5~10 S/cm를 기록한 것에 대비해서 rGO-NH₂ 섬유는 100 S/cm를 기록했다. 아민-치환 그래핀 섬유는 이미 하이드라진과 거의 유사한 화학 구조를 갖는 EDA와의 화학 반응 과정에서 부분적인 환원이 일어났고, 또한 조밀한 적층 구조로 더 높은 전도도를 기록할 수 있었다. 뿐만 아니라 열처리 시 아민 분자에 존재하는 질소의 N-도핑(Doping) 효과로 인해서 전기 전도도가 훨씬 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 단순한 다이-아민 치환 반응을 통하여 추가적인 나노입자의 하이브리드화 과정이 없어도 우수한 기계적 특성과 높은 전기 전도도를 갖는 고품질의 그래핀 섬유를 제조할 수 있음을 확인했다.

아민-처리 그래핀 섬유를 웨어러블 전자 소자의 회로 또는 전극 등으로 적용하기 위해서는 기계적인 강도나 전기 전도도 외에도 유연성이 충분히 보장되어야 한다. 그래핀 섬유의 유연성을 확인하기 위해서 섬유를 기판 위에 고정하고 굽힘(Bending)을 진행하면서 굽힘 반지름(Bending radius)에 따라 전도도가 변하는 지를 확인해 보았다. Fig. 6에 굽힘 각도에 따른 rGO 섬유와 rGO-NH₂ 섬유의 저항 증가 비율을 나타냈다. 그래프에서 알 수 있듯이 산화 그래핀 섬유는 처음에는 저항 값을 잘 유지하지만 굽힘 반지름이 2 mm가 되면 굽힘 부분에서 미세 크랙이 발생하면서 저항 값이 급하게 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 rGO-NH₂ 섬유의 경우에는 굽힘 반지름 1 mm까지 거의 일정한 저항 값을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

마지막으로 웨어러블 전자소자에 적용하기 위해서는 수 없이 많은 사용에도 그래핀 섬유의 외관 및 특성이 변함이 없이 유지되어야 한다. 그래핀 섬유의 안정성을 평가하기

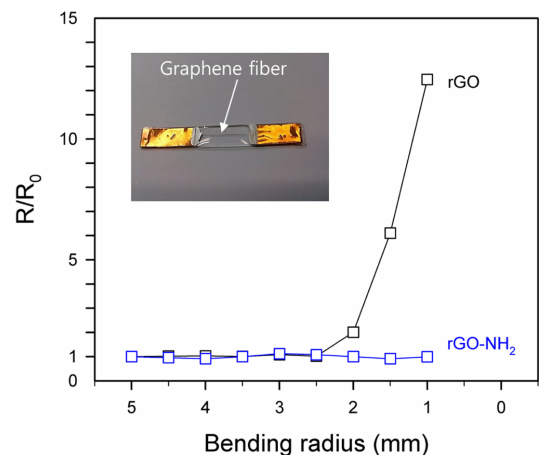


Fig. 6. Electrical resistance change ratio of the rGO and rGO-NH₂ fibers as a function of bending radius

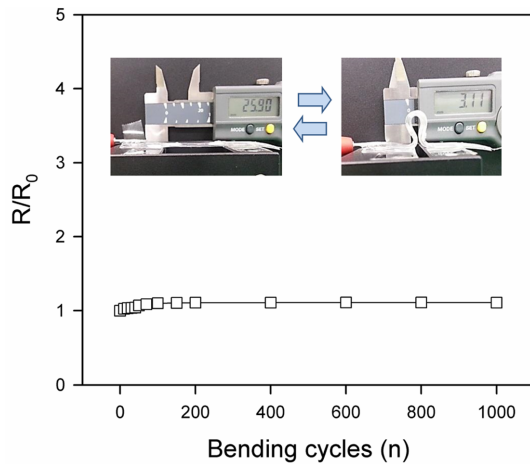


Fig. 7. Electrical resistance change ratio of the rGO-NH₂ fiber depending on the bending cycle. The inset photographs show the straight and bent state of the graphene fiber

위해서 섬유를 굽힘 반지름 2 mm까지 굽혔다 폈다를 반복하면서 연속적인 굽힘에 대한 아민-치환 그래핀 섬유의 저항 변화를 측정했다. Fig. 7에서 볼 수 있는 것처럼 그래핀 섬유가 1,000회의 굽힘을 반복한 후에도 그 저항 값이 크게 증가하지 않은 것을 알 수 있다. 이를 통해서 아민-치환 그래핀 섬유가 웨어러블 전자소자에 적용이 가능한 높은 강도와 전도성, 그리고 유연성을 가진 섬유임을 확인 할 수 있었다.

6. 결 론

본 연구에서는 다이아민 그룹으로 화학적 치환 된 산화 그래핀의 습식 방사 공정을 통해 제조된 그래핀 섬유의 마

이크로 구조, 기계적·전기적 특성 및 유연성을 측정하였다. 아민-치환 그래핀 섬유는 산화 그래핀 기반 섬유에 비해서 내부가 조밀하게 적층된 라멜라 구조를 이루고 있었고, 이에 따라 더 높은 인장 특성을 나타냈다. 뿐만 아니라 환원 처리시 N-도핑 효과로 훨씬 높은 전기 전도성과 유연성을 보였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 아민-치환 그래핀 섬유를 이용하여 웨어러블 전자 소자의 다양한 구성 요소에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 한국연구재단에서 지원하는 글로벌연구실사업(GRL)으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Sun, J., Li, Y., Peng, Q., Hou, S., Zou, D., Shang, Y., Li, Y., Li, P., Du, Q., Wang, Z., Xi, Y., Xi, L., Li, X., and Cao, A., "Macroscopic, Flexible, High-Performance Graphene Ribbons," *ACS Nano*, Vol. 7, No. 11, 2013, pp. 10225-10232.
2. Xu, Z., Liu, Z., Sun, H., and Gao, C., "Highly Electrically Conductive Ag-Doped Graphene Fibers as Stretchable Conductors," *Advanced Materials*, Vol. 25, 2013, pp. 3249-3325.
3. Dong, Z., Jiang, C., Cheng, H., Zhao, Y., Shi, G., Jiang, L., and Qu, L., "Facile Fabrication of Light, Flexible and Multifunctional Graphene Fibers," *Advanced Materials*, Vol. 24, 2012, pp. 1856-1861.
4. Lee, J.U., Lee, W., Yi, J.W., Yoon, S.S., Lee, S.B., Jung, B.M., Kim, B.S., and Byun, J.H., "Preparation of Highly Stacked Graphene Papers via Site-selective Functionalization of Graphene Oxide," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2013, pp. 12893-12899.