

층간삽입 반응을 이용한 그래핀/탄소나노튜브 동시 개별 분산 및 전도성 복합 필름으로의 응용

김정모*** · 김진*** · 윤혜원*** · 박민수*** · Travis Novak*** · Azam Ashraful*** · 이진호*** · 전석우***†

Simultaneous Exfoliation and Dispersion of Graphene/Carbon Nanotube via Intercalation Reaction and Its Application as Conductive Composite Film

Jungmo Kim***, Jin Kim***, Hyewon Yoon***, Minsu Park***, Travis Novak***, Azam Ashraful***, Jinho Lee***, Seokwoo Jeon***†

ABSTRACT: This paper reports a novel method for simultaneous exfoliation of graphene and dispersion of carbon nanotube by using intercalation method. In common, graphene flake and carbon nanotubes can be produced through individual exfoliation or debundling process, but the process require significant amount of time. Here, potassium sodium tartrate was thermally intercalated into graphite and carbon nanotube bundle for simultaneous exfoliation and dispersion of graphene and carbon nanotubes. We confirmed expansion of interlayer distance via XRD, and also found that oxidation level of the exfoliated materials were significantly low (below 8.3 at%). The produced materials are fabricated in to conductive composite film via vacuum filtration and spray deposition to show enhancement of conductive properties.

초 록: 본 논문은 층간 삽입 반응을 이용하여 그래핀을 박리하는 동시에 탄소나노튜브를 개별 분산시키고 이를 복합 필름으로 제조한 결과를 보고한다. 일반적으로 그래핀과 탄소나노튜브의 경우 흑연과 탄소나노튜브 번들로 부터의 개별적 박리를 통해 제조될 수 있으나 장시간의 공정 시간을 요구하게 된다. 본 연구에서는 그래핀과 탄소나노튜브의 동시 박리 및 분산을 위해 흑연 및 탄소나노튜브 번들 내로 포타슘 소듐 타르트레이트를 삽입했으며 XRD 분석을 통해 흑연 층간 거리 및 탄소나노튜브 번들 내 거리의 증가를 확인했다. 제조된 층간삽입화합 물로부터 박리된 그래핀 및 탄소나노튜브의 경우 매우 낮은 산화도(< 8.3 at%)를 나타냈으며 제조된 물질을 여과 장치 및 스프레이 전사를 통해 복합 필름으로 제조한 결과 그래핀 및 탄소나노튜브의 단일 필름에 대비하여 복합 필름의 경우 전도성의 향상을 보였다.

Key Words: 그래핀(Graphene), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 층간삽입(Intercalation), 동시 박리(Co-exfoliation)

1. 서 론

탄소나노튜브와 그래핀은 1차원 및 2차원 구조의 sp²결

합을 가진 탄소 나노물질로, 우수한 인장강도, 전기 및 열 전도성, 높은 종횡비 등의 고유 특성으로 인해 연구자들로 부터 수많은 관심을 받고 있다. 따라서 이를 고분자 복합체

Received 22 March 2016, received in revised form 28 June 2016, accepted 28 June 2016

*Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 34141, Korea

**Graphene Research Center, KINC, KAIST, Daejeon 34141, Korea

***†Seokwoo Jeon, Corresponding author (E-mail: jeon39@kaist.ac.kr)

에 적용하여 기계적 강도 및 전기 전도성, 열전도성을 향상시킨 연구가 지속적으로 진행되어왔다[1-3]. 근래에는 추가적인 특성 향상을 위해 단일물질이 아닌 해당 소재들의 복합적인 적용에 대한 시도가 이뤄지고 있다[4-7]. 탄소나노튜브와 그래핀은 그 형태적 특성 상 복합체 내에 적용될 경우 percolation 형태에 있어서 차이, 복합체 매질과의 상호작용에 있어서의 차이 등이 발생하게 되는데 이는 물질들의 복합적인 사용을 통해 보완이 가능하게 된다.[7] 이와 같은 방법을 이용하기 위해서는 그래핀과 탄소나노튜브를 용액 상에 분산시켜 혼합할 필요가 있는데, 주로 그래핀의 박리 공정과 탄소나노튜브의 분산 공정이 개별적으로 이뤄진 후 혼합되는 방식이 사용된다. 그래핀의 경우 일반적으로 휴머스 방법(Hummer's method)와 같은 화학적 방법을 사용하거나 유기용매 내에서의 액상박리를 이용하며 탄소나노튜브의 경우 마찬가지로 벌크 형태로 제조된 탄소나노튜브를 산화시키거나 기능기화 물질이 포함된 용액 내에 분산시키게 된다[1,2]. 이와 같은 공정의 경우 각 공정에 소요되는 시간이 길고 주로 품질 제어에 난점이 발생하게 된다. 본 연구에서는 열반응을 이용한 층간삽입 반응을 통해 흑연과 탄소나노튜브 층간 삽입화합물을 동시에 제조하고 이의 초음파 처리를 통해 그래핀과 탄소나노튜브가 개별 분산된 혼합용액을 제조하는 공정을 보고하며 이로부터 제조된 그래핀과 탄소나노튜브의 재분산 특성 평가 및 본 공정을 통해 제조된 용액을 이용하여 전도성 복합 필름을 제조하여 그 성능을 평가했다.

2. 이론 전개

2.1 흑연 및 탄소나노튜브 층간삽입 화합물

흑연 층간삽입화합물의 제조는 20세기 후반에 활발히 이뤄진 주제로 이를 제조하기 위한 방법으로는 열반응을 이용한 방법, 전기화학적 방법을 이용한 방법, 용액내 자발적인 삽입 반응을 이용하는 방법이 있으며 층간 삽입물로서 이용되는 물질은 크게 전하의 종류를 기준으로, 양전하를 띠는 알칼리 금속이온과 음전하를 띠는 금속화합물, 산 분자들로 분류되며 최근에는 유기용매 분자나 금속이온과 함께 추가적인 유기물을 삽입하는 방법에 대해서도 보고되고 있다[8,9]. 탄소나노튜브의 경우에도 동일한 분류의 방법을 이용한 연구가 진행되었으나 흑연 층간삽입반응에 비하여 그 효율이나 생산성 면에서 한계점을 보여왔다. 특히 열반응을 이용한 경우 금속의 기화를 이용한 기상 삽입 방법이 보고되었으나 층간삽입반응 후 부분적인 박리 효과만을 보여왔다. 본 연구에서 개발한 공정 경우 기상이 아닌 저온의 용융점을 가진 금속염 수화물과 흑연 및 탄소나노튜브의 직접적인 접촉을 통한 반응을 이용하며 금속의 기화현상을 이용한 경우에 대비하여 공정의 간편성과 높은 효율성을 보인다.

2.2 그래핀과 탄소 나노튜브의 박리 및 동시 기능기화

최근 본 연구팀에서는 염수화물을 이용한 흑연 층간삽입화합물을 물에 분산할 때 발생하는 흑연 층 사이에 삽입된 금속 이온과 물의 격렬한 반응 이용한 유도한 그래핀 양자점 제조법을 보고하였다[9]. 물 대신 금속 이온과의 반응이 일어나지 않는 유기 용매에 분산 하여 초음파 처리를 진행할 경우, 층간 삽입화합물의 벌어진 층간 간격의 효과로 인해 고품질의 그래핀 플레이크의 박리 및 탄소나노튜브의 개별 분산이 가능하다. 특히 본 연구에 사용된 염수화물인 포타슘 소듐 타르트레이트는 금속 이온과 유기 체인으로 구성된 화합물로 반응 시 흑연 층간에 함께 삽입되어 일반적으로 금속만을 삽입하여 제조된 층간 삽입화합물에 비해 층간 간격을 추가적으로 증가시키므로 그래핀 및 탄소나노튜브의 박리 효율을 향상시킴과 동시에 유기 체인인 타르트레이트가 그래핀 및 탄소나노튜브에 기능기화되어 다양한 유기용매에 재분산이 가능하게 된다.

3. 실험 방법

3.1 그래핀과 탄소나노튜브 동시 박리

Fig. 1은 그래핀과 탄소나노튜브 동시 박리 공정의 모식도이다. 흑연과 탄소나노튜브 번들을 포타슘 소듐 타르트레이트와 섞은 후 막자 사발에 갈아 고르게 혼합한 다음 270°C에서 24시간동안 반응을 진행한다. 이때 흑연과 탄소나노튜브의 중량 비율은 1:5, 1:1, 5:1로 분류되어 진행되었으며 염의 경우 흑연 및 탄소나노튜브의 총량 대비 20배의 양을 사용한다. 탄소나노튜브의 경우 다중벽 탄소나노튜브에 대해 테스트되었다. 반응 후 제조된 화합물은 갈색 빛을 가지며 이를 분쇄한 후 초음파 장비를 이용하여 피리딘에 5 mg/ml의 농도로 1시간동안 분산시킨다. 그 다음 제조된 용액을 원심분리기에 넣어 750 rpm으로 30분간 처리하여 박리되지 않은 물질을 제거하고 상층부에 남아있는 용액을 추출한다. 그 다음 진공여과 장치와 과량의 물을 이용하여 잔여 염과 유기용매를 모두 세척한 후 분산하고자 하는 용매에 분산시켜 활용하게 된다. 비교군으로 사용된 샘플의 경우 층간삽입 공정을 생략한 후 동일한 조건에서 제조되었다.

3.2 그래핀과 탄소나노튜브 복합 필름의 제조

그래핀과 탄소나노튜브의 복합 필름은 진공여과 장치와 스프레이 코팅 장비를 이용하여 제조되었다. 진공 여과방지를 이용하는 경우 분산된 혼합용액을 다공성 알루미늄 디스크로 여과하여 상층부에 제조된 필름을 건조한 후 디스크를 수산화 나트륨 용액(1 M)으로 식각하여 제거한 다음 실리콘옥사이드 웨이퍼 위에 전사하여 분석 및 전도성 특성에 대한 평가가 진행되었다. 스프레이 코팅의 경우 클로로포름에 재분산된 혼합 용액을 유리 기판 위에 전사하여 제조되었으며 전사 후 300°C에서 3시간 가열하여 잔여

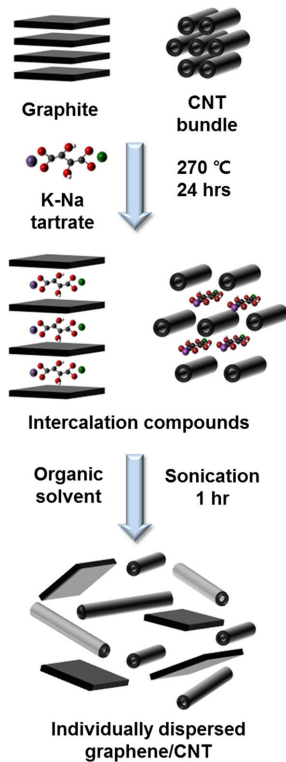


Fig. 1. Co-exfoliation process for graphene and CNT via intercalation reaction

용매를 모두 제거한 후 특성 평가가 이뤄졌다. 비교군의 경우 용액 내 응집 현상으로 인해 스프레이 코팅이 불가능했고 여과를 통해 제조되었다.

4. 결 과

4.1 흑연 및 탄소나노튜브 층간삽입물의 제조 및 박리

Fig. 2(a)는 제조된 층간삽입화합물에 대한 분석 결과이다. XRD 분석결과 열반응 후 탄소나노튜브는 흑연의 층간 거리인 3.35 Å에 해당하는 픽 위치인 27.8 보다 작은 2 theta 값에서 픽이 형성되는 것을 알 수 있으며 이는 흑연 및 탄

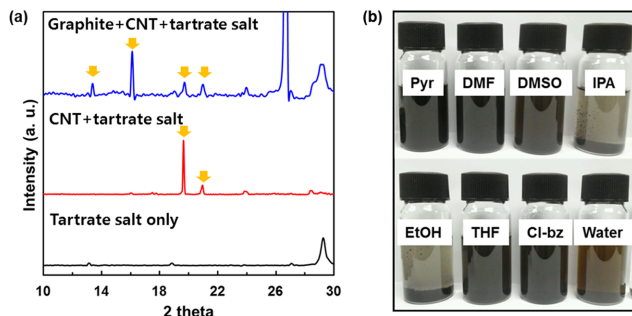


Fig. 2. Analysis of resulting materials. (a) XRD data of intercalation compounds. (b) Image of exfoliation efficiency test in various solvents

Table 1. Interlayer distance derived from XRD result

2 theta	d_{inter} (Å)
13.4	6.53
16.1	5.43
19.61	4.46
21	4.16

소나노튜브 내의 면간 거리가 증가했음을 나타낸다. Table 1은 각 픽에 해당하는 면간 거리를 나타낸다. XRD 분석 결과 나타나는 면간 거리의 경우 순수한 포타슘만 삽입되었을 때의 거리로 알려진 5.3 Å 보다 큰 거리로 이는 층간삽입 반응 시 타르트레이트 분자의 추가적 삽입에 따른 결과다.

Fig. 2(b)는 용매의 종류에 따라 나타난 흑연과 탄소나노튜브의 박리효율로 주로 극성 유기 용매에서 높은 박리 효율을 나타냈으며 알코올류의 용매에서는 박리 효율이 높지 않았다. 이는 타르트레이크와 알코올류의 낮은 친화성에 기인한다. 물의 경우 박리가 이뤄지지만 금속 이온과 물의 반응으로 인해 주로 그래핀 양자점의 형태로 제조된다.

4.2 박리된 그래핀과 탄소나노튜브의 형상 분석

Fig. 3는 동시 박리된 그래핀과 탄소나노튜브의 AFM 분석 결과이다. 초음파 공정 결과 탄소나노튜브가 개별 분산됨과 동시에 그래핀이 성공적으로 박리되었음을 확인할 수 있다. 이 때 그래핀의 일반적인 층수는 3-10 층으로 다층 (few-layered) 그래핀으로 나타났다.

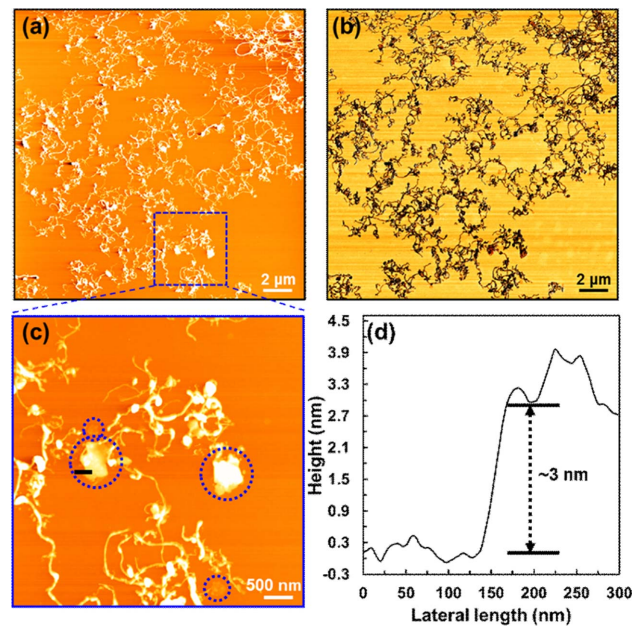


Fig. 3. AFM analysis of co-exfoliated graphene and CNT. (a) Phase image (b,c) Topography image (d) Representative height profile of graphene flake

Fig. 4는 제조된 샘플의 TEM 분석 결과이다. 층간삽입 공정을 사용하지 않은 경우 탄소나노튜브가 번들 형태로 남아있는 반면 층간삽입 공정을 사용한 경우 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 크기를 가진 그래핀이 박리됨과 동시에 탄소나노튜브가 성공적으로 개별 분산되었다. 또한 Fig. 4d의 FFT 패턴을 확인한 결과 제조된 그래핀의 결정성이 유지되어 뚜렷한 육각 패턴을 나타냄을 알 수 있다. 적색 원과 청색 원은 각각 다른 방향의 결정성을 가진 그래핀에 해당하는 패턴이고 황색 원은 탄소나노튜브에 해당하는 패턴이다. 그래핀의 경우 두 가지 패턴이 나타나는 것은 두 개의 그래핀이 적층되었기 때문이고 이는 Fig. 4c에 나타나는 명암 차이로 확인할 수 있다.

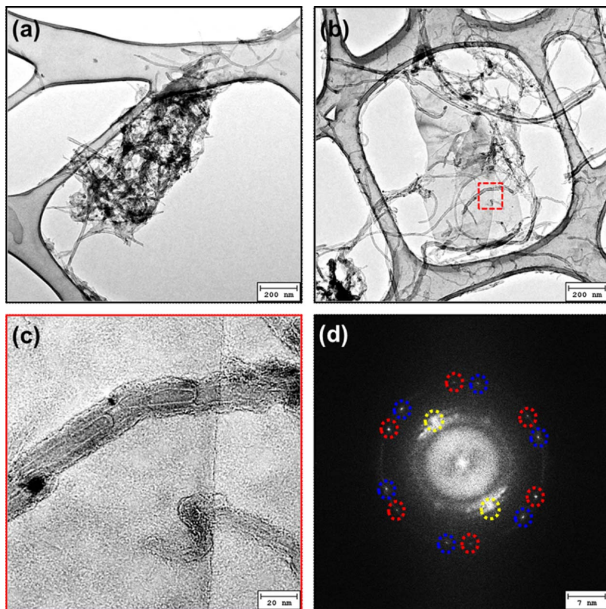


Fig. 4. TEM analysis of graphene and CNT. (a) CNT sonicated without intercalation (b, c) HR-TEM image (d) FFT pattern

4.2 박리된 그래핀과 탄소나노튜브의 형상 분석

AFM 결과와 TEM 결과를 토대로 용액 내에서 그래핀과 탄소나노튜브 간의 상 분리 현상이 일어나지 않고 자연적으로 고르게 혼합된 상태임을 알 수 있으며 이를 복합 필름으로 제조했을 때 Fig. 5에서 나타나는 바와 같이 조성이 균일한 복합 필름이 제조됨을 확인했다.

SEM 결과에 나타나듯이 초기 흑연과 탄소나노튜브 번들의 비율에 따라 복합필름의 조성이 변화하는 것을 알 수 있으며 이는 층간삽입 반응이 성공적으로 이뤄졌음을 시사한다. 필름의 두께는 제조 시 용액의 농도와 양에 따라 변화하나 본 논문의 경우 분광 분석 시 기판의 영향을 제거하기 위해 약 $500\ \text{nm}$ 두께의 복합 필름을 제조했다.

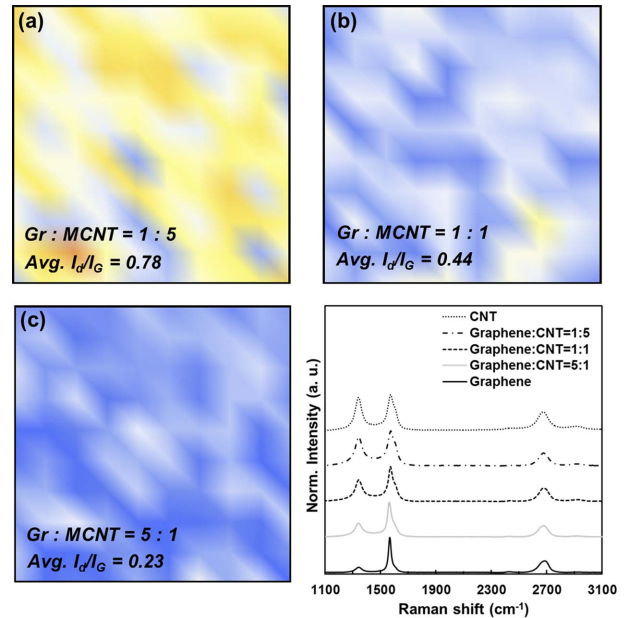


Fig. 6. Raman mapping of graphene-CNT composite film with different mixing ratios. (a) 1:5 (b) 1:1 (c) 5:1 (d) Raman spectra of individual materials and composite films

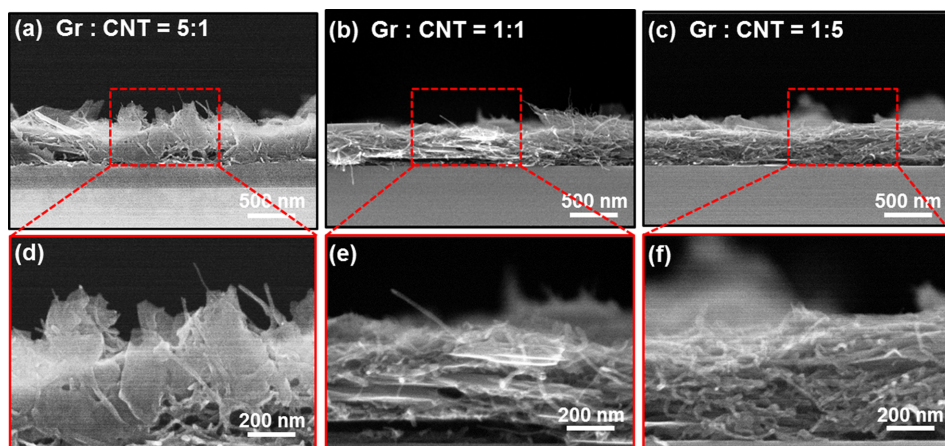


Fig. 5. SEM analysis of graphene-CNT composite film with different mixing ratios. (a,d) 5:1 (b, e) 1:1 (c,f) 1:5

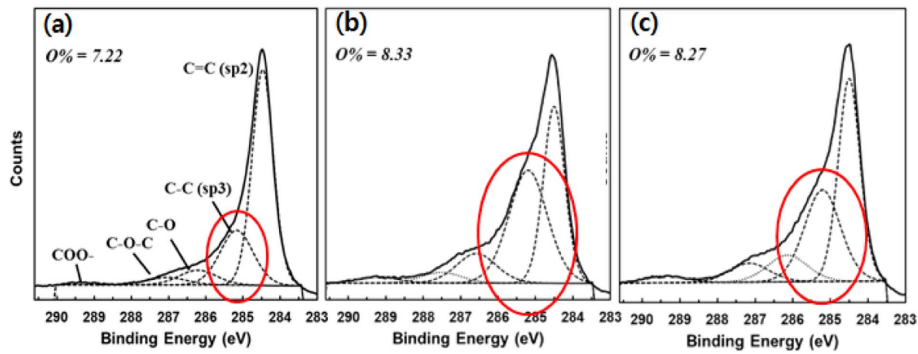


Fig. 7. XPS C1s spectra of graphene-CNT composite film with different mixing ratios (a) 5:1 (b) 1:1 (c) 1:5

Table 2. Analysis result from C1s spectra of composite films

Bond type	Graphene:CNT			
	sp3 C-C (%)	C-O (%)	C-O-C (%)	COO- (%)
5:1	23.76	7.62	4.07	0.71
1:1	24.52	11.79	4.28	2.5
1:5	26.41	14.14	8.07	1.28

이어서 본 연구팀은 제조된 복합필름의 특성 평가를 위해 라만 분광 분석과 XPS를 이용해 결정성과 산화도에 대한 분석을 진행했다. Fig. 6은 그래핀과 탄소나노튜브 비율 별 복합 필름에 대한 라만 분광 분석 결과로 탄소나노튜브의 조성비가 증가함에 따라 D peak이 증가함을 알 수 있다. 이는 그래핀의 결함이 아닌 다중벽 탄소나노튜브 자체의 특성에 의한 것으로 Fig. 4d에서 나타나듯이 제조된 그래핀의 경우 G픽 대비 D픽의 비율이 0.1 이하인 것을 확인할 수 있다.

라만 분광 분석결과는 그래핀의 결정성에 대한 정확한 평가가 가능하지만 다중벽 탄소나노튜브의 결함율에 대한 평가는 상대적으로 어렵다. 따라서 본 연구팀은 XPS 분석을 통해 보다 정밀한 분석을 진행했다. Fig. 7과 Table 2는 복합 필름의 조성비 별 C1s 스펙트럼으로 탄소나노튜브의 비율이 증가할수록 sp3 결합의 비율이 높아지며 산소 비율 또한 미량 증가함을 알 수 있다. 이는 앞선 라만 분광 분석과 경향성이 일치하는 결과이며 라만 분광 분석에서 나타난 D픽이 대부분 소재 자체의 특성에 의한 것이나 탄소나노튜브의 경우 일부 산화 반응이 일어났음을 알 수 있다. 하지만 해당하는 비율은 기존 화학적 방법에 의해 분산된 탄소나노튜브에 비해서는 월등히 낮은 수준이며 공정 자체가 갖는 산화능력보다는 탄소나노튜브 자체가 갖는 결합에 타르트리이트 분자가 기능기화하면서 발생한 것이라 보는 것이 타당하다.

4.4 스프레이 전사를 통해 제조된 그래핀-탄소나노튜브의 복합 필름 특성 평가

본 연구에서 제조된 그래핀 및 탄소나노튜브는 박리시

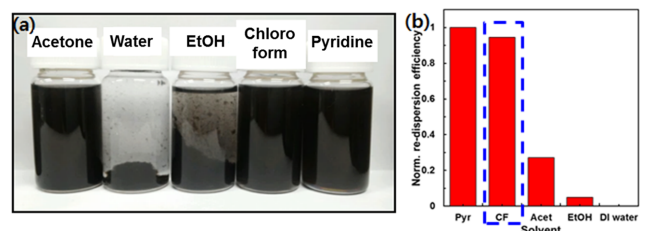


Fig. 8. Result of re-dispersion efficiency test in different solvents. (a) Digital image (b) Re-dispersion efficiency based on UV-Vis transmittance (In the order of pyridine, chloroform, acetone, ethanol, DI water)

기능기화가 이뤄지기 때문에 공업적으로 활용될 수 있는 다양한 용매에 재분산이 가능하다. Fig. 8(a)는 아세톤, 에탄올, 클로로포름, 피리딘에 재분산된 혼합 용액을 나타내며 이 중 클로로포름의 경우 90% 이상의 재분산 효율을 나타냈다.

클로로포름은 휘발성이 강한 용매로 스프레이 공정에 매우 적합하다. 따라서 본 연구팀은 클로로포름에 재분산된 용액을 스프레이 전사를 통해 유리 기판 위에 전사하였으며 투명도 80%에서의 특성 분석을 진행했다. Fig. 9(a)는 UV-Vis 분광 분석을 통해 그래핀과 탄소나노튜브의 조성비가 1:5인 복합 필름을 분석한 결과로 투명도 80%에서 4.8 kΩ/□의 면저항을 나타냈다. Fig. 4(b, c)는 해당 필름의 AFM과 SEM 분석 결과로 복합 필름이 균일하게 형성되었다는 것 또한 확인이 가능했다.

나머지 조성비에 대한 전도성 분석 결과는 Table 3에 정리된 바와 같다. 분석 결과 그래핀과 탄소나노튜브를 복합화할 때, 탄소나노튜브만을 사용한 경우 혹은 그래핀 비율이 높은 경우에 비하여 100배 이상의 전도성 향상이 나타남을 확인할 수 있었다. 중간삽입 공정을 활용하지 않은 비교군의 경우 원심 분리 후 분산되어 있는 흑연 조각이 미량 확인 되었으며 여과를 통해 동일 투명도의 필름을 제조한 결과 탄소나노튜브만을 사용하여 제조된 필름보다는 우수하지만 중간 삽입 공정을 활용한 경우에 미치지 못하는 전도성을 나타냈다.

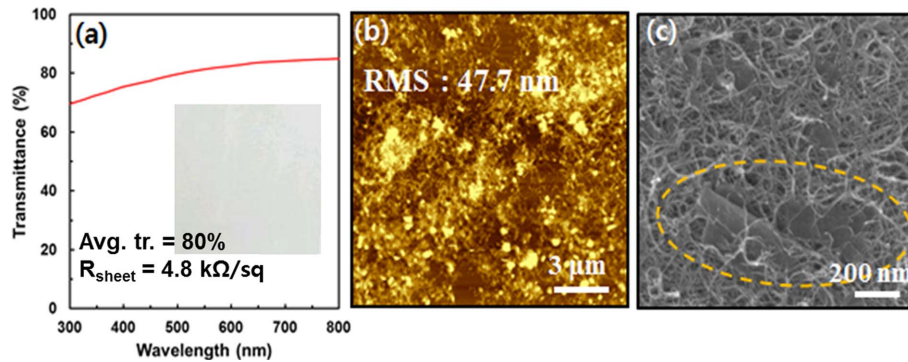


Fig. 9. Analysis of spray-coated composite film. (a) UV-Vis analysis result (inset: digital image of composite film), (b) AFM result, (c) SEM image (top view)

Table 3. Sheet resistance of conductive composite films

Graphene:CNT	Sheet resistance (Ω/\square)
5:1	5.8×10^5
1:1	6.3×10^3
1:5	4.8×10^3
CNT only	5.4×10^5
No intercalation (1:5)	1.4×10^4

이러한 결과는 그래핀과 탄소나노튜브의 형상 차이에 기인한다. 1차원 구조를 가진 탄소나노튜브의 경우 percolation 네트워크 형성 시 연결부가 점 형태로 존재한다. 하지만 2차원 구조를 가진 그래핀이 첨가될 경우 연결부가 선 형태로 형성되기에 결과적으로 전체적인 전도성 향상이 이뤄질 수 있다. 그래핀의 혼합비가 더 높은 경우 탄소나노튜브에 비해 작은 길이로 인해 네트워크 연결부의 절대적인 양이 감소하게 되며 그로 인해 전체적인 전도성이 감소한다. 따라서 이종 나노소재의 활용을 통해 나타나는 전도성 향상이 최적화되는 혼합 비율은 사용되는 그래핀과 탄소나노튜브의 종형비에 따라 상이하게 나타날 수 있으며 이에 대한 모델화는 후속 연구를 통해 추가적으로 진행될 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 열공정을 통해 흑연 및 탄소나노튜브 번들 내로 포타슘 소듐 타르트리이트를 삽입하여 제조된 층간삽입화합물로부터 그래핀을 박리함과 동시에 탄소나노튜브를 개별 분산하고 이를 복합 필름으로 제조하여 이에 대한 특성 평가 및 그래핀과 탄소나노튜브의 복합화 시 나타나는 특성의 시너지적 효과에 대해 보고했다. 본 결과는 차후 복합체 적용 시 이종 나노소재 복합 적용의 중요성을 시사한다.

후 기

본 연구는 KAIST 연구원의 그래핀연구센터(GRC)가 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

- Geim, A.K., and Novoselov, K.S., "The Rise of Graphene", *Nature Materials*, 2007, Vol. 6, No. 3 pp. 183-191.
- Kwon, D.-J., Wang, Z.-J., Choi, J.-Y., Shin, P.-S., Lee, E.-S., and Park, J.-M., "Investigation of Interfacial Adhesion of Different Shapes of Nano Carbon Fillers Reinforced Glass Fiber/Epoxy Composites by Spray Coating", *The Journal of the Korean Society for Composite Materials*, 2014, Vol. 27, No. 3, pp. 109-114.
- Choe, C.R., "Nanocarbon Polymer Composites", *The Journal of the Korean Society for Composite Materials*, 2013, Vol. 26, No. 3, pp. 147-154.
- Kim, S.H., Song, W., Jung, M.W., Kang, M.A., Kim, K., Chang, S.J., Lee, S.S., Lim, J., Hwang, J., Myung, S., and An, K.S., "Carbon Nanotube and Graphene Hybrid Thin Film for Transparent Electrodes and Field Effect Transistors", *Advanced Materials*, Vol. 26, No. 25, 2014, pp. 4247-4252.
- Yu, D.S., and Dai, L.M., "Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors", *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 1, No. 2, 2010, pp. 467-470.
- Kim, J.Y., Kim, T., Suk, J.W., Chou, H., Jang, J.H., Lee, J.H., Kholmanov, I.N., Akinwande, D., and Ruoff, R.S., "Enhanced Dielectric Performance in Polymer Composite Films with Carbon Nanotube-Reduced Graphene Oxide Hybrid Filler", *Small*, Vol. 10, No. 16, 2014, pp. 3405-3411.
- Du, J.H., Zhao, L., Zeng, Y., Zhang, L.L., Li, F., Liu, P.F., and Liu, C., "Comparison of Electrical Properties between Multi-walled Carbon Nanotube and Graphene Nanosheet/high Density Polyethylene Composites with a Segregated Network Structure", *Carbon*, Vol. 49, No. 4, 2011, pp. 1094-1100.
- Kim, J., Song, S.H., Im, H.G., Yoon, G., Lee, D., Choi, C., Kim, J., Bae, B.S., Kang, K., and Jeon, S., "Moisture Barrier Compos-

- ites Made of Non-Oxidized Graphene Flakes”, *Small*, Vol. 11, No. 26, 2015, pp. 3124-3129.
9. Song, S.H., Jang, M.H., Chung, J., Jin, S.H., Kim, B.H., Hur, S.H., Yoo, S., Cho, Y.H., and Jeon, S., “Highly Efficient Light-Emitting Diode of Graphene Quantum Dots Fabricated from Graphite Intercalation Compounds”, *Advanced Optical Materials*, Vol. 2, No. 11, 2014, pp. 1016-1023.