≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 1, February 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.1.011

Expanded Graphite 산화물과 자성 나노입자의 복합화와 자기적 특성

노일표 · 임현준 · 강명철 · 이찬혁 · 심인보*
국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 136-702

(2012년 1월 16일 받음, 2012년 1월 20일 최종수정본 받음, 2012년 1월 20일 게재확정)

Expanded graphite 산화물과 자성 나노입자의 복합화는 화학적 방법을 이용하였으며, Ni과 Co 나노입자를 사용하여 간단한 방법으로 자기적 특성을 가지는 graphite 산화물을 합성하였다. H_2SO_4에 $(NH_4)SO_4$을 첨가한 혼합 용액을 제조하여, natural graphite와 반응시키고, 1차 열처리하여 expanded graphite를 제조하였다. 1050 °C에서 30초간 급속 2차 열처리와 화학적 산화 과정을 거쳐 expanded graphite oxide로 변화시킨 뒤에 $Ni(acac)_2$, $Co(acac)_3$과 화학적 반응을 통하여 Expanded graphite 산화물자성 나노입자 복합체를 제조하였다. 결정 구조 분석을 위하여 x-선 회절 측정을 수행하였으며, Raman 분광 측정으로 graphite 산화물의 층상 구조를 분석하였다. 미세구조 분석을 위하여 투과전자현미경 측정을 수행하였으며, 진동시료형 자화율측정기를 이용하여 복합체의 자기적 특성을 연구하였다. 이러한 연구 결과는 graphite 화합물과 자성 물질의 복합화를 위한 기저 기술로 활용될 수 있을 것이다.

주제어 : expanded graphite, graphite 산화물, 자성 나노입자 graphite 복합체

I. 서 론

차세대 기능성 물질로 각광받고 있는 graphene은 graphite의 3차원 육각 층상구조에서 분리시킨 2차원의 한 층을 일컫는다. Graphene은 뛰어난 광 투과성, 열전도도, 전자 이동성을 가지고 있으며, 높은 물리적 강도, 탄성력, 화학적 안정성을 가지므로 변형 또는 외부에서 가해주는 힘에 대해서도 안정적으로 특성이 유지된다. 이러한 장점으로 인하여, graphene은 휴대용 디스플레이, 고감도 센서, 투명 전극, 전계효과 트랜지스터 등 여러 분야에 응용되고 있으며, 실용화를 위한 여러 가지 합성 방법에도 많은 연구가 진행되고 있다[1-6]. 또한, 최근에는 상온에서 graphene의 양자 홀 효과가 실험적으로 측정되었으며 이에 대하여 많은 연구가 진행되고 있고, 탄소 원자간의 구조에 따라 자기적 특성이 나타남으로써 물리적으로도 흥미로운 연구 주제가 되고 있다[2, 7-9]. 그러나 원자 두께를 가지기 때문에 합성과 제어가 쉽지 않고, 합성 과정에서 생긴 작은 결함이나 불순물에도 전기적인 특성이 크게 감소하는 단점을 가지고 있다[2, 3]. 이에 따라서, 좀 더 간단하게 양질의 graphene을 대량으로 합성하고 제어하는 기술이 연구되고 있으며, 그 중에서 산화를 이용한 화학적 박리법은 비교적 간단하며 응용성이 높다. 이러한 화학적 박리법으로 제조되는 graphene의 재료는 가격이 매우 저렴한 natural graphite(NG)가 쓰이며, 산화 과정을 거치면 graphite oxide(GO)가 된다. GO는 graphite와 다르게 수용액에서 분산이 잘 되며, 분산 시킨 뒤에 환원 과정을 통하여 여러 기판 위에서 graphene 단층 구조를 형성할 수 있다. 추가적으로 GO는 graphene과 같은 물리적 장점과 분산이 잘 되는 장점을 이용하여 다양한 중합체와 나노입자의 복합체 재료로 연구되고 있으며, 최근에는 자성 나노입자와의 복합화에 대한 연구가 보고되었다[1, 6, 10, 11].

따라서 본 연구에서는 화학적인 산화 방법으로 NG에서 GO를 제조하고, GO를 용액에 분산시킨 상태에서 Ni과 Co의 나노입자와 화학적 반응을 시킴으로써 자기적 특성을 가지는 복합체(magnetic graphene oxide; MGO)를 합성하였다. 성공적인 복합체 제조를 위하여, 원재료인 NG를 expanded graphite(EG)로 변화시켜 사용하였다. EG는 물리적 또는 화학적 처리를 하거나, 혹은 동시에 사용하여 NG를 팽창시킨 것을 말한다. 가공된 EG를 재료로 사용하여 비교적 간단한 방법으로 expanded graphene oxide(EGO)의 물리적 장점과 자성 나노입자의 강자성 특성을 동시에 가지는 MGO를 합성하였으며, 결정학적 구조와 자기적 특성을 연구하였다.

II. 실험방법

$(NH_4)SO_4$ 3 g을 100 mL의 H_2SO_4 용액(98 %)에 첨가하여 용액을 제조한 후에, 1 g의 NG를 첨가하고 50 °C에서 30분 동안 교반하였다. 이 혼합물을 증류수로 세척하여 pH를 7로 조절한 후에 100 °C에서 24시간에 걸쳐 건조하였다. 건조된 시료를 600 °C에서 1시간 동안 열처리 하여 EG를 제조하였다. 제조된 EG를 미리 1050 °C로 예열된 전기로에서 15초 동안 급속 열처리하여 부피를 원래 크기의 약 200배로 팽창시켰다. 열처리를 거친 EG 5 g을 115 ml의 H_2SO_4 용액

*Tel: (02) 910-5121, E-mail: ibshim@kookmin.ac.kr

(98 %)에 첨가하여 교반하면서 $KMnO_4$ 15 g을 천천히 첨가하고 35 °C에서 30분 동안 유지한 뒤에 230 ml의 증류수를 첨가하였다. 이렇게 만든 혼합물을 다시 700 ml의 증류수와 50 ml의 H_2O_2(30 %)와 섞고, pH가 7이 될 때까지 증류수로 세척한 뒤 65 °C의 진공 건조기에서 건조하여 EGO를 완성하였다. 이러한 과정을 거친 EGO 100 mg을 30 ml의 1-methyle-2-pyrrolidone 용액에 초음파를 이용하여 분산시키고, $Ni(acac)_2$ 또는 $Co(acac)_3$을 20 ml 1-methyle-2-pyrrolidone 용액에 4 mmol로 첨가하여 용액을 제조한다. 이러한 두 개의 혼합물을 섞고, Ar 분위기에서 190 °C에서 1시간 동안 교반한 뒤에 상온까지 자연냉각 하였다. 생성된 혼합물을 ethyl alcohol과 혼합하여 침전시킨 뒤 원심분리기를 이용하여 분리하고, aceton에 수 회 세척한 뒤 60 °C의 진공 건조기에서 건조하여 MGO 시료를 완성하였다[1].

시료의 결정학적 특성은 Cu-Kα(λ = 1.5406 Å) x-선 회절 측정을 통하여 분석하였으며, Raman 분광 측정은 Ar-ion laser(λ = 514.53 nm)을 사용하고 시료의 변성을 방지하기 위하여 0.05 mW의 출력으로 수행되었다. 투과전자현미경을 통하여 EGO와 자성 나노입자의 복합 상태를 확인하였고, 진동시료형 자화율측정기로 상온에서 자기이력곡선을 측정하여 처리 과정에 따른 자기적 특성 변화를 연구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

처리 단계에 따라 변화되는 시료의 결정학적 특성을 분석하기 위해서 x-선 회절 측정을 실시하였으며, Fig. 1에 그 결과를 나타내었다. 출발 물질인 NG의 회절 결과에서는 c-축 방향의 성장에 의하여 ~26° 위치에서 강한 세기의 (002) 회절선을 볼 수 있으며, 화학적 처리에 따라 결함이 발생하므로 결정성이 감소하여 EGO와 MGO에서는 회절선의 세기가 약해지고 선폭이 넓어졌다.

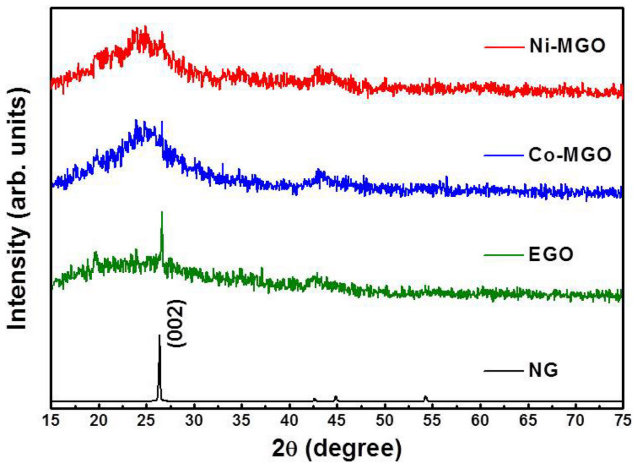

Fig. 1. (Color online) X-ray diffraction patterns of various graphite-based materials.

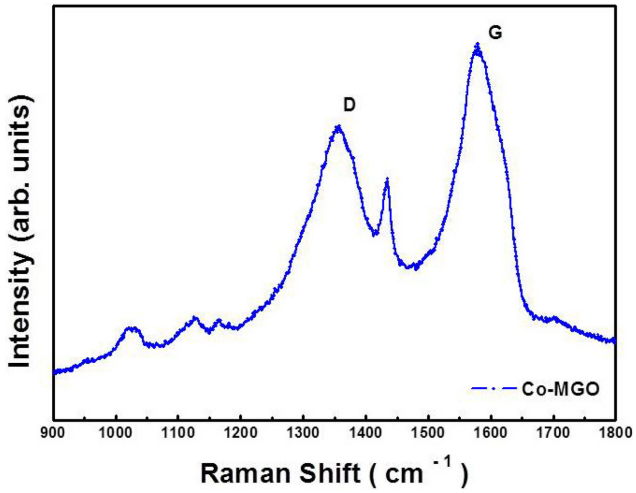

Fig. 2. (Color online) Raman spectrum at 514.53 nm for Co-MGO composite.

Fig. 2는 Co 나노입자와 EGO가 복합된 Co-MGO의 Raman 분광 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 1579 cm^{-1}의 G 피크는 graphite 계열 물질에서 공통적으로 발견되는 1차 산란에 의한 피크이며 graphite의 층상 구조 변화에 따라 위치와 형태가 변하며, 화학적 처리에 의한 결함 발생으로 넓은 선폭을 보였다. 1358 cm^{-1}에 위치한 D 피크는 대칭성에 따라 유무가 결정되며, 완벽한 격자 구조에서는 관찰되지 않으므로 결정 구조상의 결함에 대한 정보를 가지고 있다[1, 4, 5]. 상대적으로 물리적 박리법으로 얻어낸 graphene 단층 구조의 경우 D 피크가 거의 발견되지 않고 주로 가장자리 부분에서만 발견되는 반면에[5], 화학적인 방법으로 처리된 경우에는 D 피크 값이 크게 나타나며[1] 결함이 많은 경우에는 G 피크보다 세기가 크게 나타나기도 한다. Co-MGO의 Raman 분광 결과는 화학적 복합 처리에 의하여 D 피크가 발생하였으나, G 피크의 위치와 상대적 세기를 통하여 EGO 자체의 구조를 유지시키면서 나노입자들과 복합되었다고 판단된다[1].

투과전자현미경을 통하여 관찰된 Co-MGO의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 넓게 펼쳐져 있는 EGO 위에 어두운 구형 형태의 Co 나노입자들이 결합되어 있는 것을 확인하였다. EGO에 화학적 처리를 거쳐 복합체 이외에도 응용할 수 있는 재료로 쓰이며, EGO를 분산시켜 건조시키면 graphene과 같이 우수한 물리적 특성을 갖는 재료인 종이와 같은 형태의 EGO(EGO-paper)를 얻을 수 있다. Fig. 4는 용액에 분산시킨 EGO를 건조시켜서 획득한 EGO-paper이다[11].

각각의 화학적 처리 단계에 의한 자기적 특성 변화 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Ni-MGO 의 경우(M_S = 0.395 emu/g)에

Fig. 3. TEM images of Co-MGO composite. Inset shows the enlarged image.

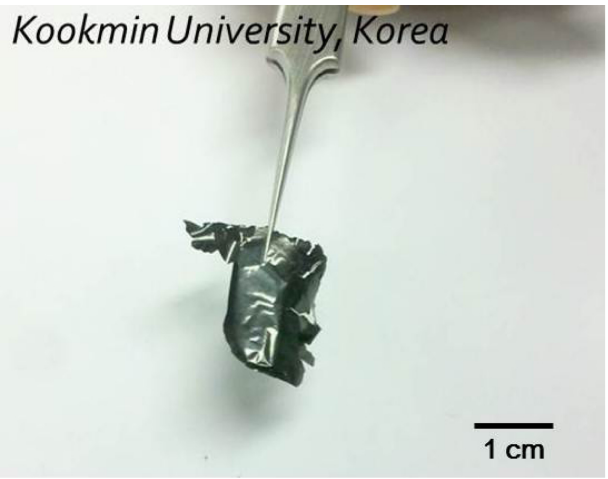

Fig. 4. (Color online) Digital camera image of EGO-paper.

는 확실하게 자화 값의 증가를 보이나, Co-MGO의 경우 (M_S = 0.176 emu/g)는 복합화가 성공적으로 이루어 졌음에도 불구하고 상대적으로 작은 자화 값의 증가를 보였다. 동일한 mol의 $Ni(acac)_2$ 또는 $Co(acac)_3$과 복합화 하였으나, Co의 경우 Ni에 비하여 복합화되는 입자의 양이 상대적으로 적기 때문인 것으로 판단되며, 복합되지 않은 입자의 경우 세척 과정에서 제거되었다. NG와 EGO의 경우 복합화를 하지 않음에도 불구하고 약한 강자성을 보이는데, 이 것은 미량의 금속 불순물과 graphite 내부의 결함에 의한 것으로 분석되었다[8, 9]. H_2SO_4 처리를 통하여 부분적으로 금속 불순물이 제거됨에 따라 오히려 EGO가 NG보다 약한 강자성으로 측정되었다.

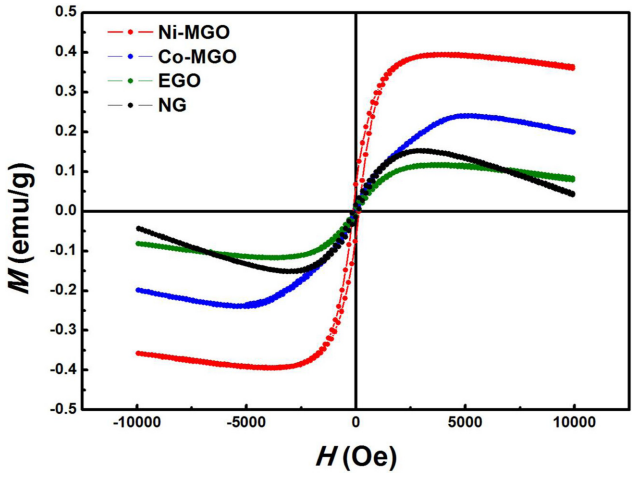

Fig. 5. (Color online) Magnetization curves at room temperature of graphite-based materials.

IV. 결 론

화학적 처리 방법을 통하여, 비용이 저렴한 NG를 이용하여 다양하게 이용할 수 있는 EGO를 합성하였으며 Ni과 Co의 나노입자와 복합시켜 우수한 물리적 및 자기적 특성을 가지는 MGO를 제조하였다. X-선 회절 결과와 Raman 분광 측정 결과, 물리적인 방법에 비하여 결정성이 떨어지고 결함이 생기는 단점에도 불구하고, 상대적으로 간단하며 대량 생산이 가능한 방식으로 응용성이 높다고 판단된다. Co-MGO에 비하여 Ni-MGO가 우수한 자기적 특성을 보였으며, 두 복합체 모두 상온에서 약한 강자성 거동을 관찰하였다. 이러한 EGO와 MGO에 대한 연구 결과가, graphite 산화물과 여러 나노입자의 복합체 또는 graphene 복합체의 응용과 제조에 기여될 수 있을 것이라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 및 우수연구센터사업 지원을 받아 수행된 연구임(2011-0026722), (R11-2005-048-00000-0).

참고문헌

[1] J. Shen, Y. Hu, M. Shi, N. Li, H. Ma, and M. Ye, J. Phys. Chem. C **114**, 1498 (2010).
[2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 183 (2007).
[3] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, Nano Lett. **7**, 1643 (2007).
[4] S. Berciaud, S. Ryu, L. E. Brus, and T. F. Heinz, Nano Lett. **9**, 346 (2009).

[5] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
[6] 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).
[7] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, Science **315**, 1379 (2007).
[8] J. Cervenka, M. I. Katsnelson, and C. F. J. Flipse, Nat. Phys. **5**, 840 (2009).
[9] Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, and Y. Chen, Nano Lett. **9**, 220 (2009).
[10] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, ACS Nano **2**, 463 (2008).
[11] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Nature **448**, 457 (2007).

Synthesis and Magnetic Properties of Expanded Graphite Oxide/Magnetic Nanoparticle Composite

Il Pyo Roh, Hyun Joon Yim, Myung Chul Kang, Chan Hyuk Rhee, and In-Bo Shim*
Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 January 2012, Received in final form 20 January 2012, Accepted 20 January 2012)

The composites of expanded graphite oxide and magnetic nanoparticle (Ni and Co) were synthesized by using simple chemical method. From the raw material natural graphite, the expanded graphite was fabricated using sulfuric acid and 1st heat treatment at 600 °C for 1 hour. The expanded graphite was changed to expanded graphite oxide by 2nd heat treatment at 1050 °C for 15 sec and chemical oxidation. The expanded graphite oxide/1-methyl-2-pyrrolidone solution reacts with the magnetic nanoparticle to form a magnetic graphite oxide composite. These graphite-based materials were characterized by x-ray diffractometer, Raman spectroscopy, transmission electron microscope, and vibration sample magnetometer. We expect that these results of this paper were become basis research of graphite oxide composite.

Keywords : expanded graphite, graphite oxide, magnetic nanoparticle-graphite oxide composite