

류산과 린산을 리용한 산화그라펜제조에 미치는 몇가지 인자들의 영향

김수경, 김은순, 리진천

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

그라펜은 전자이동도, 열전도도와 력학적세기가 지금까지 알려진 물질들가운데서 가장 높을뿐아니라 이상량자홀효과, 클라인굴효과와 같은 특이한 효과를 나타내는것으로 하여 21세기의 새 재료로서 세계적인 관심을 모으고있다.[1, 2, 5]

그라펜제조에 널리 리용되는 화학적방법의 첫 단계는 흑연의 산화과정으로서 하머스법[3]이 보편적으로 리용된다.

그러나 이 방법은 생성된 산화그라펜의 C/O비가 높고 적지 않은 구조결합들이 존재할뿐아니라 제조과정에 유독성기체발생, 폭발위험과 같은 일정한 문제점들이 있다. 이러한 문제들을 극복하기 위하여 수정된 하머스법, 개선된 하머스법 등이 제기되였다.[4]

특히 개선된 하머스법은 류산과 린산의 혼산을 리용하여 구조파괴가 적고 산화흑연에서 산화정도를 나타내는 C/O비가 낮으면서도 유독성기체발생량이 적다. 그러나 선행연구[4]들에서는 산화반응에 미치는 여러가지 인자들의 영향을 충분히 고려하지 못하였다.

우리는 류산과 린산의 혼산을 리용하는 개선된 하머스법에 의한 산화그라펜합성반응에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 평가하였다.

실험 방법

기구로는 진동채(《WQS》), 전자천평(《EB-330D-A》), 500mL들이 2구플라스크, 교반장치, 얼음욕, 원심분리기(《LD4-2A》), 초음파분산기(150W, 30kHz), 진공건조기(《VDL-23》)를, 시약으로는 천연흑연분말(립도 $250\mu\text{m}$ 이하), 류산(97%), 린산(85%), 과망간산칼륨(분석순), 과산화수소(30%)를 리용하였다.

먼저 일정한 린도의 흑연분말 1.0g과 적당한 량의 KMnO_4 을 얼음욕에 잠그어진 500mL들이 2구플라스크에 넣고 끌고루 혼합하였다. 다음 H_2SO_4 과 H_3PO_4 을 일정한 비율로 섞은 산혼합물을 천천히 첨가하고 잘 교반하면서 50°C 에서 12h동안 반응시켰다. 이것을 방온도로 랭각시킨 후 얼음이 담겨진 수조에 붓고 30% H_2O_2 1mL를 넣었다. 이것을 원심분리하여 용액을 분리하고 얻어진 결죽한 고상물질의 pH가 중성으로 될 때까지 증류수로 반복세척하였다.

세척한 침전물을 1mg/mL로 희석시키고 현탁액이 맑아질 때까지 초음파처리하여 산화그라펜용액을 얻었다. 이것을 다시 원심분리하여 침전물을 분리하고 50°C에서 48h동안 진공건조시켜 밤색의 고체물질을 얻었다.

산화그라펜의 박리된 형태는 주사식전자현미경(《JEOL JSM-6610A》)으로 관찰하였으며 원소함량은 EDX분석으로 측정하였다.

실험결과 및 해석

H_2SO_4 첨가량의 영향 H_2SO_4 과 흑연의 물질량비에 따르는 C/O비와 류황의 함량변화는 그림 1과 같다.

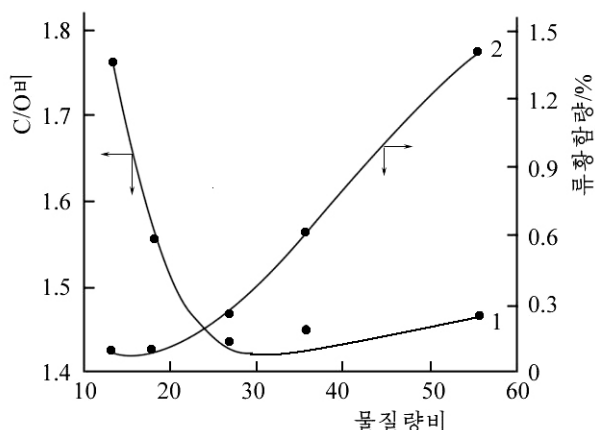


그림 1. H_2SO_4 과 흑연의 물질량비에 따르는 C/O비(1)와 류황의 함량(2)변화

과망간산칼리움 : 흑연의 물질량비 0.61, 린산 : 흑연의 물질량비 2.7, 흑연 1.0g(립도 105 μ m이하)

변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 $KMnO_4$ 과 흑연의 물질량비가 클수록 C/O비는 감소하지만 0.61이상에서는 망간의 함량이 급격히 높아졌다. 그것은 $KMnO_4$ 을 과잉으로 넣으므로 생성물을 세척해도 생성된 MnO_2 을 완전히 제거할수 없기때문이다. 그러므로 $KMnO_4$ 과 흑연의 물질량비를 0.61로 하였다.

H_3PO_4 첨가량의 영향 H_3PO_4 과 흑연의 물질량비에 따르는 C/O비와 생성물속에 포함되어있는 린의 함량변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 H_3PO_4 과

그림 1에서 보는바와 같이 H_2SO_4 과 흑연의 물질량비 26.8까지 C/O비는 거의 직선적으로 감소하다가 그 이상에서는 서서히 증가하였다.

반대로 류황함량은 H_2SO_4 과 흑연의 물질량비 26.8까지 서서히 증가하다가 그 이상에서는 급격히 높아졌다. 이것은 H_2SO_4 의 첨가량이 많아질수록 흑연의 산화는 잘되지만 생성물속의 류황함량이 많아지기때문이다. 이로부터 H_2SO_4 과 흑연의 물질량비를 26.8로 하는것이 좋다.

$KMnO_4$ 첨가량의 영향 $KMnO_4$ 과 흑연의 물질량비에 따르는 C/O비와 망간의 함량

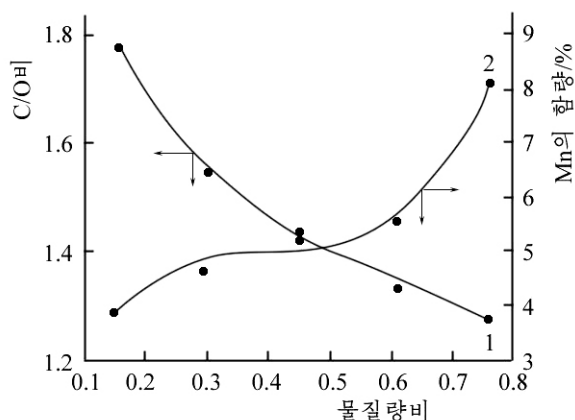


그림 2. $KMnO_4$ 과 흑연의 물질량비에 따르는 C/O비(1)와 망간의 함량(2)변화

류산 : 흑연의 물질량비 26.8, 린산 : 흑연의 물질량비 2.7, 흑연 1.0g(립도 105 μ m이하)

흑연의 물질량비 2.7이하에서는 C/O비가 급격히 감소하다가 그 이상에서는 서서히 감소하였으며 반대로 린의 함량은 물질량비 2.7이상에서 급격히 증가하였다. 그것은 H_3PO_4 의 첨가량이 많아지므로 C/O비는 작아지지만 세척과정에 산화물속의 린을 완전히 제거하기 어렵기 때문이다. 그러므로 H_3PO_4 과 흑연의 물질량비를 2.7로 하는것이 좋다.

흑연립도에 따르는 C/O비의 변화 흑연의 립도가 50~250 μm 일 때 C/O비변화는 그림 4와 같다.

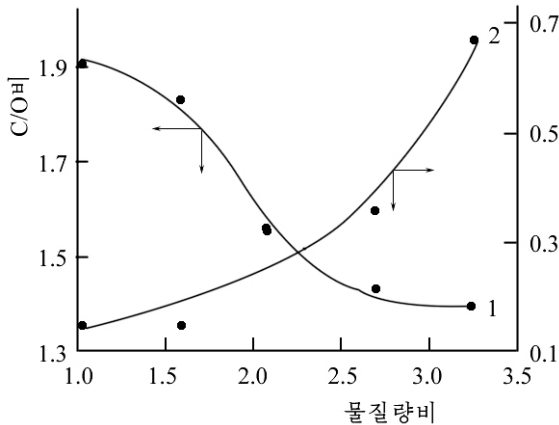


그림 3. H_3PO_4 과 흑연의 물질량비에 따르는 C/O비(1)와 린의 함량(2)변화

류산 : 흑연의 물질량비 26.8, 과망간산칼리움 : 흑연의 물질량비 0.61, 흑연 1.0g(립도 105 μm 이하)

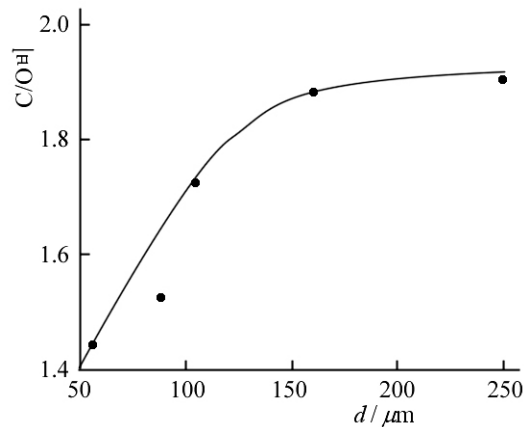


그림 4. 흑연의 립도에 따르는 C/O비변화

류산 : 흑연의 물질량비 26.8, 린산 : 흑연의 물질량비 2.7, 과망간산칼리움 : 흑연의 물질량비 0.61, 흑연 1.0g

그림 4에서 보는바와 같이 흑연의 립도가 105 μm 이하에서는 C/O비가 급격히 커지며 그 이상에서는 거의 변하지 않았다. 이것은 립자의 크기가 작을수록 결면적이 더 커지기 때문에 산화반응속도가 빨라지고 산소기능단이 부가되기 쉽기 때문이다. 이로부터 흑연의 립도를 105 μm 이하로 하였다.

각이한 조건에서 제조한 산화그래핀에 대한 EDX분석결과는 표, 같은 조건에서 제조한 산화그래핀에 대한 SEM화상은 그림 5와 같다.

이때 제조조건은 다음과 같다.

ㄱ) 류산 : 흑연의 물질량비 26.8, 과망간산칼리움 : 흑연의 물질량비 0.61, 린산 : 흑연의 물질량비 2.7, 흑연 1.0g(립도 105 μm 이하)

ㄴ) 류산 : 흑연의 물질량비 55.7, 과망간산칼리움 : 흑연의 물질량비 0.61, 린산 : 흑연의 물질량비 2.7, 흑연 1.0g(립도 105 μm 이하)

ㄷ) 류산 : 흑연의 물질량비 13.3, 과망간산칼리움 : 흑연의 물질량비 0.61, 린산 : 흑연의 물질량비 1.0, 흑연 1.0g(립도 105 μm 이하)

ㄹ) 류산 : 흑연의 물질량비 26.8, 과망간산칼리움 : 흑연의 물질량비 0.61, 린산 : 흑연의 물질량비 2.7, 흑연 1.0g(립도 105 μm 이하)

표. 각이한 조건에서 제조한 산화그래핀에 대한 EDX결과

제조조건	C/O비	Mn/%	P/%	S/%
ㄱ)	1.439	5.34	0.36	0.26
ㄴ)	1.470	10.71	0.57	1.41
ㄷ)	1.762	0.73	0.23	0.10
ㄹ)	1.910	0.61	0.15	0.89

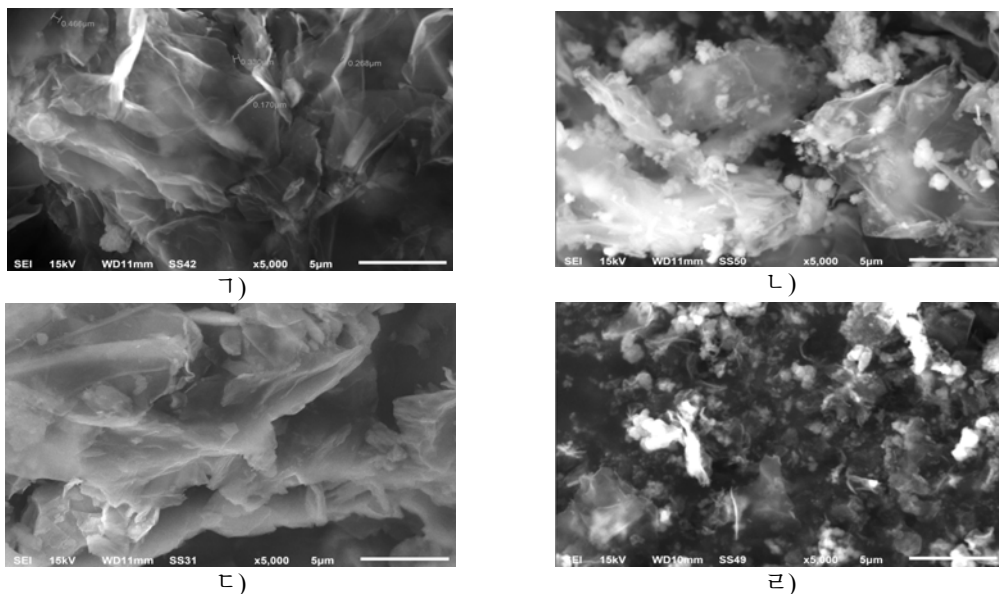


그림 5. 산화그래핀의 SEM화상

가)~라)는 제조조건

표와 그림 5에서 보는바와 같이 제조조건 가)에서는 C/O비가 작으며 불순물도 적을뿐 아니라 흑연의 박리가 아주 잘되었다는것을 보여준다. 또한 제조조건 나)에서는 C/O비는 작지만 불순물인 Mn의 함량이 높다. 제조조건 다)에서는 불순물의 함량은 적지만 C/O비가 큰것으로 하여 박리가 완전히 되지 않은 특징이 있다. 제조조건 라)에서는 산화생성물에 불순물의 함량은 비교적 적지만 산화가 요구하는 수준에 이르지 못하여 박리가 안되었다.

맺 는 말

개선된 하머스법으로 산화그래핀을 제조하는데서 합리적인 조건은 다음과 같다.

97% 류산과 흑연의 물질량비 26.8, KMnO_4 과 흑연의 물질량비 0.61, 85% 린산과 흑연의 물질량비 2.7, 흑연 1.0g(립도는 $105\mu\text{m}$ 이하).

SEM분석결과에 의하면 제조한 산화그래핀은 박리가 아주 잘되고 C/O비가 작으며 불순물함량이 적다.

참 고 문 헌

- [1] 리진천; 화학과 화학공학, 3, 62, 주체103(2014).
- [2] L. J. Cote et al.; Pure Appl. Chem., 83, 1, 95, 2011.
- [3] W. S. Hummers et al.; Am. Chem. Soc., 80, 1339, 1958.
- [4] D. C. Marcano et al.; ACS Nano, 4, 8, 4806, 2010.
- [5] K. S. Novoselov et al.; Science, 306, 666, 2004.

주체104(2015)년 1월 5일 원고접수

Effects of Some Factors on Producing Graphene Oxide using Sulfuric Acid and Phosphoric Acid

Kim Su Gyong, Kim Un Sun and Ri Jin Chon

We have manufactured graphene oxide using natural graphite by a specific mixture of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, and characterized by SEM and EDX.

This method resulted in the exfoliated graphene oxide with the low C/O ratio and impurity content.

Moreover SEM and EDX analysis was rational way that determined the relative levels of oxidation, the C/O ratio.

Key words: graphene, graphite, oxide