



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016년 2월  
석사학위 논문

# 고성능 복합소재 제조를 위한 나노카본 재료의 기능화 연구

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김현주

# 고성능 복합소재 제조를 위한 나노카본 재료의 기능화 연구

Chemical Functionalization of Nanocarbon Materials  
for High Performance Composites

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김현주

# 고성능 복합소재 제조를 위한 나노카본 재료의 기능화 연구

지도교수 이 재 관

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2015년 10월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김 현 주

# 김현주의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 손흥래 (인)

위원 조선대학교 교수 이재관 (인)

위원 한국과학기술연구원 책임연구원 구분철 (인)

2015년 11월

조선대학교 대학원

# 목 차

LIST OF FIGURES	III
LIST OF SCHEMES AND TABLES	VI
Abstract	VII
제 1 장 서론 . . . . .	1
1.1 참고문헌 . . . . .	3
제 2 장 이온성 액체의 단계적 열분해에 의한 산화 그래핀의 듀얼 도핑 . . . . .	6
2.1 서론 . . . . .	7
2.2 실험 . . . . .	9
2.2.1. GO 제조 . . . . .	9
2.2.2 BMI-X (X= Cl, Br, I) 합성 . . . . .	9
2.2.3 X/N-G 제조 . . . . .	9
2.2.4 분석 . . . . .	10
2.3 결과 및 고찰 . . . . .	10
2.4 결론 . . . . .	31
2.5 참고문헌 . . . . .	32
제 3 장 열화학적 가교결합을 이용한 고강도 탄소나노튜브 섬유 제조	34
3.1 서론 . . . . .	35

3.2	실험	36
3.2.1	raw CNTFs 제조	36
3.2.2	I-Ph-CNTFs 제조	36
3.2.3	I-Ph-CNTFs 의 가교결합	37
3.2.4	분석	37
3.3	결과 및 고찰	37
3.4	결론	49
3.5	참고문헌	50

## LIST OF FIGURES

- Figure 1      Figure 1. (a) TGA spectra and derivative thermogram of BMI-I and (b) weight loss under stepwise-pyrolysis program.
- Figure 2      (a) XPS survey spectra of X/N-G (X = Cl, Br, I) prepared via stepwise pyrolysis to 400 ° C. (b) C 1s spectra of X/N-G (X = Cl, Br, I), (c) Cl 2p spectra of Cl/N-G, Br 3d spectra of Br/N-G, I 3d spectra of I/N-G, (d) N 1s spectra of X/N-G (X = Cl, Br, I)
- Figure 3      Calculation of energetics for halogen or nitrogen doping in defective graphene or graphene edge. Halogen or nitrogen adsorption on (a) single or (b) double vacancy sites, (c) graphene edge. The adsorption energy (E) is calculated from the energies of nitrogen or halogen molecules, which indicate that the positive and negative signs mean endothermic and exothermic processes, respectively.
- Figure 4      Calculation of thermodynamics for of halogen or nitrogen doping in graphene lattice.
- Figure 5      HRTEM images of X/N-G (X = (a) Cl, (b) Br, (c) I) with nitrogen (d-f) and halogen (g-i), in which a few layered X/N-G were transferred onto lacey C-coated Cu TEM grids.

- Figure 6 (a) Raman spectra, (b) conductivity, (c) XRD, and (d) TGA thermograms of X/N-G (X = Cl, Br, I), which were compared with GO and TRGO. For (b) adjust the scale since others can not be seen.
- Figure 7 TEM image for typical edge of single-layered I/N-G and the selected area electron diffraction (SAED).
- Figure 8 (a) XPS spectra for (a) N1s and (b) I3d of I/N-G, and (c) the intensity ratios ( $I_{\text{pyridinic}}/I_{\text{pyrrolic}}, I_{\text{ionic}}/I_{\text{covalent}}$ ) in XPS peak and (d)  $I_D/I_G$  ratio in Raman spectra under stepwise thermal duration. (use the same color at same temperature for (a) and (b)).
- Figure 9 (a) XPS spectra for I3d, (b) Raman spectra, and (c) conductivity in I/N-G obtained with (b) different heating duration
- Figure 10 FTIR spectra of GO and X/N-G (X=Cl, Br, I).
- Figure 11 XRD spectra I/N-G obtained under stepwise pyrolysis program.
- Figure 12 Charge carrier density ( $n$ ) of X/N-G (X = Cl, Br, I), which were obtained from the Hall effect measurement using van der Pauw technique. (magnetic field (B): 0.56 T, applied current (I) was 10 mA.

- Figure 13 (a) XPS spectra and (b) Raman spectra of the raw CNTFs, I-Ph-CNTFs, and MB-CNTFs.
- Figure 14 XPS spectra for I 3d peaks at 619 and 631 eV were observed for the I-Ph-CNTFs and MB-CNTFs
- Figure 15 Tensile strength and modulus values for the MB-CNTFs after (a) chemical functionalization of the CNT surface with 4-iodoaniline under acidic conditions, (b) subsequent cross-coupling reaction proceeded rapidly upon thermal treatment at 200 ° C.
- Figure 16 Tensile strength and modulus values for the MB-CNTFs after thermochemical reaction under optimized condition.
- Figure 17 SEM images of the (a) raw CNTFs, (b) I-Ph-CNTFs, and (c) MB-CNTFs after fracture.

## LIST OF SCHEMES AND TABLES

- Scheme 1      Scheme 1. Schematic depict for synthesis of halogen/nitrogen dual-doped graphene (X/N-G) tailored by stepwise pyrolysis of ionic liquids.
- Scheme 2      Schematic depict for molecular covalent bridging in pristine CNTFs by a thermochemical approach with an iodophenyl motif.
- Table 1        Atomic doping concentration of X/N-G (X=Cl, Br, I) determined by XPS and EA.
- Table 2        Mechanical properties of the MB-CNTFs as a function of thermal treatment time in the stepwise thermochemical reaction.
- Table 3        Electrical conductivity,  $I_D/I_G$  ratio and mechanical properties of raw CNTF, I-Ph-CNTF, and MB-CNTF.

## ABSTRACT

# Chemical Functionalization of Nanocarbon Materials for High Performance Composites

Kim HyeonJu

Advisor : Prof. Lee Jae Kwan, Ph.D.<sup>a</sup>

Ku Bon-Cheol, Ph.D.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Carbon materials

Graduate School of Chosun University

<sup>b</sup>Carbon Convergence Materials Research Center

KIST

Nanocarbon materials such as graphene or carbon nanotube (CNT), have been attracted great attention due to their excellent mechanical, electrical, and thermal properties. However, they also have a disadvantage that their properties deteriorates in the assembled state because of their strong tendency to self-aggregate *via* van der Waals interaction. In order to overcome this advantage, there have been a lot of studies that produced composites from nanocarbon materials and adequate matrix materials like polymers, and that fabricated functionalized nanocarbon materials for the improved compatibility with properties.

In this paper, preparation and evaluation of novel nanocarbon materials by chemical functionalization of graphene oxide and CNT are investigated to present high performances of them.

In the part 2, halogen/nitrogen dual-doped graphenes (X/N-G) with thermally tunable doping levels have been newly synthesized by the thermal reduction of graphite oxide (GO) with stepwise-pyrolyzed ionic liquids for the purpose of improved electrical conductivity. The doping process of halogen and nitrogen atoms into the graphene proceeded *via*

substitutional or covalent bonding through the physisorption or chemisorption of *in situ* pyrolyzed ionic liquids, and it was further investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, theoretical calculation, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction. Moreover, X/N-G showed  $\sim 22200$  S/m of electrical conductivity and  $\sim 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> of charge carrier density, much higher than those of thermally reduced GO.

In the part 3, direct-spun carbon nanotube fibers (CNTFs) with molecular covalent bridging have been fabricated by a chemical coupling reaction between iodophenyl moieties in the surface of CNTs in order to improve their mechanical properties. CNTs were chemically functionalized with iodophenyl moieties, followed by stepwise thermal treatment which induced rapid molecular cross-coupling reaction, resulting the elimination of iodine. These molecular-bridged CNTFs showed improved mechanical properties compared to raw CNTFs such as 30% enhanced tensile strength and 70% enhanced tensile modulus, while their electrical conductivities did not decrease.

In conclusion, novel methods to improve the properties of nanocarbon materials by chemical functionalization of them have been developed and reported in this paper. It is expected that the investigations in this study will help carbon materials to be understood in more detail, and newly synthesized nanocarbon materials by these methods can be used in the various applications.

Keywords: graphene, ionic liquid, pyrolysis, dual doping, conductivity. CNT, carbon nanotube fiber, cross-linking, thermochemical, mechanical strength.

# 제 1 장. 서 론

우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 연필심, 샤프심 등은 탄소원자들이 규칙적인 육각 고리를 형성하여 배열된 평면들이 적층되어 이루어진 흑연 구조로 이루어져있다. 이러한 적층구조에서 한 층을 구로 분리한 형태를 풀러린, 튜브로 분리한 형태를 탄소나노튜브(CNT), 박리한 형태를 그래핀이라고 부르며 이들을 나노탄소 물질이라고 한다[1].

이러한 나노탄소 물질은 높은 전기전도도와 기계적 · 열적 특성 및 유연성 등의 뛰어난 성능[2-3]으로 인해 생체기기에 사용될 바이오센서[4], 투명전극[5], 그리고 복합 소재의 필러 물질 등으로 활용하려는 연구가 활발히 진행중이다[6].

하지만 이러한 나노탄소 물질들은 높은 자가 응집성으로 인해 분산 안정성이 낮으며, 고분자 매트릭스와의 균일한 혼합 또한 어렵기 때문에 실제 산업분야에서의 활용이 제한되고 있으며[7-9], 이러한 문제를 물리적 · 화학적인 방법 등을 이용하여 극복하기 위한 연구들이 진행되고 있다.

특히, 화학적인 방법을 이용하여 그래파이트의 층간 반데르발스 인력을 이겨내고, 용액 내에 분산 안정성을 향상시키기 위해 Hummers method[10]를 통해 산화된 그래핀을 제조하거나, CNT의 경우 길이를 제어하기 위해 산 용액에 교반하거나 Piranha 용액 등을 이용하여 그 길이를 짧게 만듦으로써, 분산성을 향상시키고[11] 또한 기능화 하는 방법을 통해 자가 응집성을 약화시키고, 용액 내 분산안정성을 향상시키거나 고분자와의 상용성을 향상시키기도 한다[12].

또한 나노탄소 물질의 특정 물성을 향상시키기 위해 화학적으로 기능화하는 방법을 사용하기도 한다. 예를들어, 그래핀의 탄소 평면 구조에 헤테로 원소를 도입하면 원소간의 전기적 성질 차이로 인해 그래핀의 전기적 특성이 변화하는게 되는데, 이러한 원리를 이용하여 그래핀의 전기전도도를 향상시

키거나, 촉매로서 사용하기도 하며[13], 수소결합이 가능한 작용기를 기능화하여 균일한 분산 및 고점도의 형태로 제조가 가능하며, 페이스트 제조를 통해 태양전지 등에도 응용한 사례들이 보고되기도 한다[14].

뿐만 아니라, CNT 섬유 방사 과정 동안 섬유를 용액에 함침하는 방법으로 CNT를 기능화 후, 가교제를 넣어 CNT 간 가교결합을 유도함으로써, CNT 섬유의 물성을 강화하기도 한다[15]. 이처럼 화학적인 방법에서의 기능화를 통해 특정 성능을 발현하는 연구사례들이 다양하게 보고되고 있다.

본 연구에서는 나노탄소 물질을 화학적 기능화를 통해 낮은 분산안정성과 높은 자가 응집성 등의 한계를 극복함과 동시에 높은 특성을 발현하는 연구를 다루었다. 제 2장에서는 도핑 전구체로서 이온성 액체(IL)를 이용하여 두 가지 원소를 동시에 도핑하여 높은 전기전도도를 나타내는 그래핀 유도체 제조에 관한 내용을, 제 3장에서는 CNT 섬유에 아이오도페닐을 기능화 한 뒤, 열처리를 통해 공유결합형태의 가교구조로 이어져 높은 기계적 특성을 갖는 CNT 섬유를 제조에 관한 내용을 다루었다.

## 1.1. 참고문헌

1. Geim A K, Novoselov K S, “The rise of graphene” , *Nat. Mater.* 2007 8, 183-191
2. Yamamoto T, Watanabe K, Hernandez E R, “Mechanical properties, thermal stability and heat transport in carbon nanotubes” , *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*, 2008, 111, 165-194.
3. Hone J, Llaguno M C, Nemes N M, Johnson A T, Fischer J E, Walters D A, Casavant M J, Schmidt J, Smalley R E, “Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films” , *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 666-668.
4. Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, Yomogoda Y, Najafabadi A, Futaba D N, Hata K, “A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection” , *Nat. Nanotechnol.*, 2011, 6, 296-301.
5. Bae S, Kim H, Lee Xu Xiangfan, Park J-S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y-J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes” , *Nat. nanotech.*, 2010, 5, 574-578.
6. Liu Y, Kumar S, “Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review” , *Acs Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(9), 6069-6087.
7. Liao S-H, Yen C-Y, Hung C-H, Weng C-C, Tsai M-C, Lin Y-F, Ma C-C, Pan C, Su A, “One-step functionalization of carbon nanotubes by free-radical modification for the preparation of nanocomposite bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells” , *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 3993-4002.

8. Tie W, Bhattacharyya S S, Zhang Y, Zheng Z, Lee T H, Lee S W, Kim T H, Lee Y H, Lee S H, “Field-induced stretching and dynamic reorientation of functionalized multiwalled carbon nanotube aggregates in nematic liquid crystals” , *Carbon*, 2016, 96, 548–556.
9. Dumeé L, Sears K, Schutz J, Finn N, Duke M, Gray S, “Influence of the Sonication Temperature on the Debundling Kinetics of Carbon Nanotubes in Propan-2-ol” , *Nanomaterials*, 2013, 3(1), 70–85.
10. Hummers W S, Offeman R E, “Preparation of Graphitic Oxide” , *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339–1340.
11. Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A, Kallitsis I, Galiotis C, “Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes” , *Carbon*, 2008, 46, 833–840.
12. Ma P-C, Mo S-Y, Tang B-Z, Kim J-K, “Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites” , *Carbon*, 2010, 48, 1824–1834.
13. Jafri R I, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S, “Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell” , *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 7114–7117.
14. Han J T, Jeong B H, Seo S H, Roh K C, Kim S, Choi S, Woo J S, Kim H Y, Jang J I, Shin D-C, Jeong S, Jeong H J, Jeong S Y, Lee G-W, “Dispersant-free conducting pastes for flexible and printed nanocarbon electrodes” , *Nat. Comm.*, 2013, 4, 1–8.

15. Min J, Cai J Y, Sridhar M, Easton C D, Gengenbach T R, McDonnell J, Humphries W, Lucas S, “High performance carbon nanotube spun yarns from a crosslinked network” , *Carbon*, 2013, 52, 520–527.

## 제 2 장.

이온성 액체의 단계적 열분해에  
의한 산화 그래핀의 듀얼 도핑

## 2.1. 서론

그래핀은 벌집 모양으로 배열된 2차원의 탄소 물질로서, 그 존재가 알려진 이후 과학 연구 분야에서 커다란 관심을 받아왔다[1,2]. 그래핀은 특유의 zero-gap semiconductor 특징과 높은 화학적 안정성 등의 우수한 특성으로 인해, 센서 등의 전자 소자나 전기화학적 촉매 등 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 기대되고 있다.

한편, 전자 소자의 설계 및 제조를 위한 재료의 전기적 특성 조절을 위해, 물질의 구성 요소 내에 다른 전기적 특성을 갖는 헤테로 원소를 도입하는 방법이 연구되어 오고 있다 [3,4]. 이러한 방법을 그래핀의 특성 조절에 사용하려는 연구 역시 진행되어 오고 있으며, 여기에는 크게 두 가지 방법이 있는데, (1) 그래핀의 표면에 유기 분자나 가스 또는 금속을 물리적, 화학적 흡착 방법을 이용하여 도핑시키는 방법과 (2) 그래핀의 격자 구조에 질소나 붕소 같은 헤테로 원소를 치환하는 방법이다.

특히, 질소가 도핑된 그래핀 (N-G) 은 새로운 나노 물질로서 수년간 광범위하게 연구되어 왔다[5]. 그래핀 격자에 도핑된 질소 원소는 pyridinic이나 pyrrolic, 또는 quaternary N 결합의 형태를 띠고 있다. 또한 질소 원소가 격자에 치환됨으로써 탄소와 질소의 전기 음성적 차이 및 원소의 크기 차이로 인해, 그래핀 내에 독특한 전기적 표면 특성 또는 활성 촉매로서 기능할 수 있는 사이트가 나타난다. 이러한 특징 때문에 N-G는 산소 환원 촉매, FET 소자, 리튬 배터리, 바이오 센서 그리고 고성능 축전 소자 등 다양한 응용 분야에서 뛰어난 성능을 보일 것으로 주목받고 있다. 이러한 N-G는 다양한 방법으로 쉽게 만들어질 수 있는데, 예를 들어 CVD로 직접 성장시키는 방법이나, 탄소와 질소 전구체로부터의 solvothermal 반응을 이용한 방법, 그리고  $\text{NH}_3$  또는  $\text{N}_2\text{H}_4$ 를 이용하여 그래핀이나 GO를 열적 또는 화학적으로 환원시키는 방법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 매우 독성이 강한 화학 물질을 사용하거나 N-G의 질소 함량이 낮다는 단점이 있다. 그리하여 더 친환경적이고 효과적인 N-G의 제조법 개발하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 최근, 아민 화합물에 의해 열적으로 GO를 기능화하는 방법이 발표되었고, 효과

적인 N-G 제조법으로서 주목받고 있다[6]. 그 외에도 다양한 형태의 그래핀 도핑 방법에 대해서 여러 연구가 시도되고 있다. 특히 질소와 함께 인, 붕소, 황 등의 다른 헤테로 원소를 추가적으로 도입함으로써 그래핀 촉매의 활성도가 매우 높아진다는 결과가 알려져 있다[7,8].

한편, 이온성 액체 (IL) 를 나노 탄소 물질에 헤테로 원소를 도핑하기 위한 전구체로서 검토한 연구가 보고된 바 있다[9]. IL은 녹는점이 상대적으로 낮아 상온에서 액체 형태로 존재하는 유기염으로서, 독특하고 다양한 화학적, 물리적 특성을 갖고 있으며, 양이온의 분자 구조 변형을 통해 다양한 특성을 부여할 수 있다. IL를 이용한 그래핀의 도핑 연구로서, 규소 원소가 포함된 이미다졸늄 형태의 IL로부터 실리콘과 질소가 함께 도핑된 그래핀을 제조한 연구[10]나, 450 °C 이상에서 단순한 열분해에 의해 알킬 그룹과 알루미늄을 포함한 이미다졸늄 형태의 IL로부터 N-G를 제조한 연구[11] 등이 알려져 있다. 그러나 IL에 존재하는 양이온 헤테로 원소에 의해 그래핀 표면이 어떻게 도핑이 되는지에 대해서는 여전히 명확하게 알려져 있지 않다. 이온성 액체는 휘발성이 없고 열 안정성이 높아서, 끓는 점 이하에서 열분해가 가능하다. 본 연구에서는 이러한 특징에 주목하여, 열분해 된 IL이 질소를 갖는 도핑된 그래핀의 우수한 전구체 역할을 하고, 다양한 열분해 조건 하에서 제조된 N-G의 특성을 비교함으로써 헤테로 원소의 도핑 메커니즘을 보다 명확하게 설명할 수 있을 것이라 가정하였고, *N,N*-dialkylimidazolium 양이온과 halide 음이온들로 구성된 IL (BMI-X, BMI = 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium 과 X = Cl, Br, I) 과 GO를 열처리함으로써, GO가 열적으로 환원되는 동시에, IL로부터 방출된 질소 원소가 도핑되어 N-G가 제조되는 실험을 수행하였다. 또한 250 °C 과 400 °C 사이에서 IL의 단계적 열분해를 관찰하여 그래핀 도핑의 보다 구체적인 메커니즘에 관해 연구하였고, 그 외에도 IL에서 질소 원소뿐만 아니라, 할로겐 원소 역시 방출되어 그래핀에 도핑된다는 흥미로운 결과를 발견하였다.

## 2.2 실험

### 2.2.1 GO 제조

산화 그래핀 (GO) 은 개선된 Hummer' s method[12]를 따라 흑연을 산화 및 박리시킴으로써 제조하였다.  $H_2SO_4$  (95%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.) 50 mL 에 흑연 (325mesh, Alfa Aesar, USA ) 1.0 g을 넣고 1시간 동안 교반한 후,  $KMnO_4$  (99%, Sigma-Aldrich Co., LLC.) 3.0 g을 천천히 넣어준 후 60 °C에서 6시간 동안 교반하였다. 증류수 80 mL를 넣어주고 1시간 더 교반한 뒤, 용해되지 않은 망간 염을 더 용해하기 위해 증류수 200 mL를 더 넣어주고,  $H_2O_2$  (PFP Matunoen Chemicals Ltd, Japan) 6 mL를 넣어주었다. 이렇게 만들어진 GO는 잔존하는 염을 제거하거나 중화시키기 위해 증류수에 분산시켜, 약 1주일 동안 투석을 하였다. 정제된 GO는 10 krpm의 속도로 1시간 동안 원심분리한 뒤, 3일간 동결 건조하여 얻어졌다.

### 2.2.2 BMI-X (X = Cl, Br, I) 의 합성

1-halobutane (Sigma-Aldrich Co., LLC.) 과 1-methylimidazole (Sigma-Aldrich Co., LLC.) 을 각각 1.3 당량, 1.0 당량의 비율로 혼합한 뒤, 48시간 동안 80 °C에서 가열하였다. 반응이 완료된 후, 실온까지 냉각한 뒤, diethyl ether(99.5%, anhydrous, J.T.Baker, USA.) 로 정제하였다. 미반응 1-halobutane은 회전농축기를 이용하여 제거하였다. 합성된 BMI-X는 70 °C로 설정된 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 수분을 완전히 제거하였다.

### 2.2.3 X/N-G 제조

X/N-G는 맞춤형으로 제작한 가열로 (KDF75, Yamato Scientific Co., Ltd, Japan) 를 이용하여 아르곤 분위기 하에서 GO와 BMI-X (X = Cl, Br, I) 를 200 ~ 400 °C 사이의 온도에서 단계적으로 열처리함으로써 만들어졌다. 5 mL 의 BMI-X가 든 용기에 0.2 g의 GO가 든 용기를 넣어 가열로에 넣어준 뒤 다음과 같은 5단계에 걸쳐 열처리를 하였다. (1) 5 °C/min의 속도로 200 °C까

지 가열하고, 1시간 동안 유지, (2) 5 °C/min의 속도로 300 °C까지 가열하고, 1시간 동안 유지, (3) 5 °C/min의 속도로 350 °C까지 가열하고, 1시간 동안 유지, (4) 5 °C/min의 속도로 380 °C까지 가열하고, 1시간 동안 유지, (5) 5 °C/min의 속도로 400 °C까지 가열하고, 1시간 동안 유지한다.

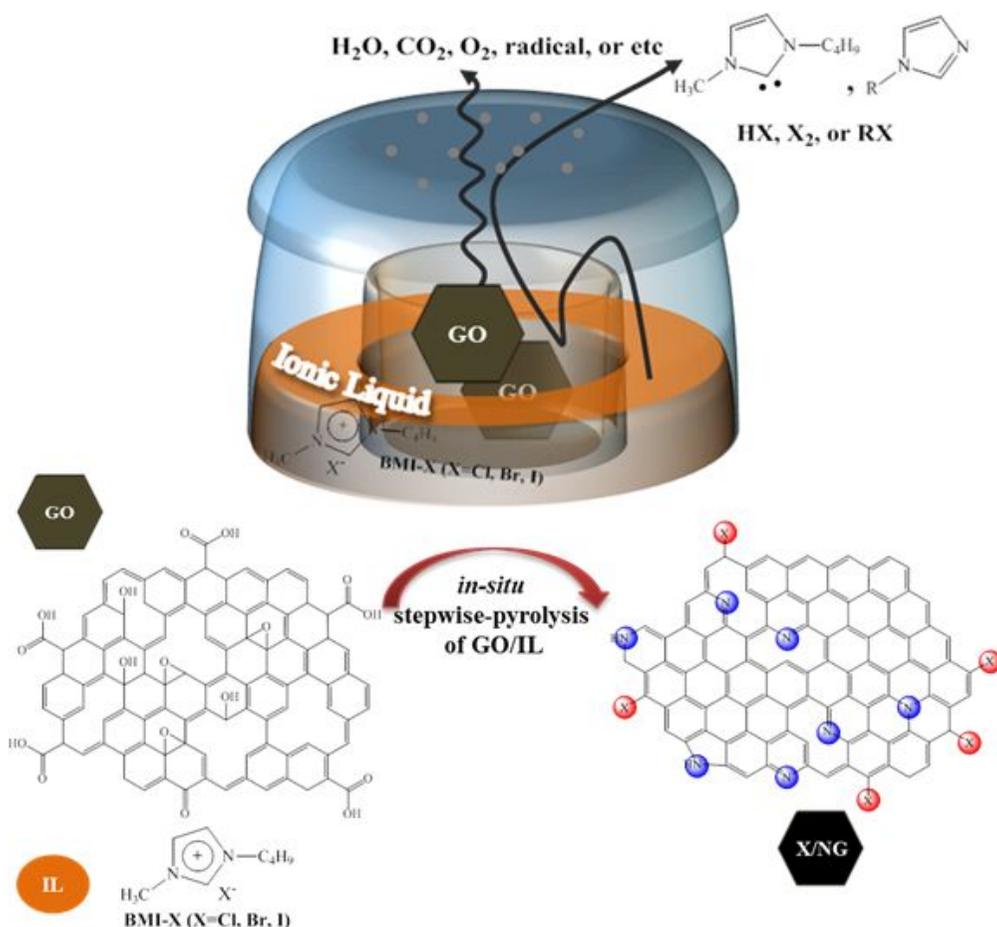
## 2.2.4 분석

새롭게 형성된 화학결합은 X선광전자분광기 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy, AXIS-NOVA, Kratos Inc, USA) 와 라만분광기 (Raman spectroscopy, LabRAM HR, Horiba, Japan) 로 확인하였다. X/N-G의 할로겐, 질소 원소의 함량은 원소분석 (EA, Atlantic Microlab Inc, USA) 으로 결정하였다. X/N-G의 할로겐과 질소의 도핑에 따른 표면 형태는 투과 전자 현미경 (FE-TEM, G2 F20, FEI Tecnai, Netherlands)으로 관찰하였다. GO와 X/N-G의 환원 정도를 확인하기 위해 열중량분석기 (TGA, Q50, TA instrument, USA) 를 이용해 온도에 따른 질량 변화를 관찰하였다. 열중량분석은 40 ~ 900 °C 까지 10°C/min의 속도로 승온하며 질소 분위기에서 수행하였다. 전기전도도는 4침법 (FPP-RS8, DasolEng, Korea)을 이용하여 측정하였으며, 전하 밀도 ( $n$ , charge carrier density)는 van der Pauw 기법을 이용한 홀 효과 측정을 통해 구하였다 (0.56 T의 자기장 내에서 시료에 10 mA의 전류를 흘려줌). X/N-G 및 열적으로 환원된 GO의 사이 간격은 X선 회절 (XRD, X-ray diffraction, D/Max2500 V/PC, Rigaku Corporation, Japan) 분석을 통해 확인하였다. BMI-I의 열분해 특성은 TGA/FTIR (TGA-N 1000, SCINCO, USA/IS 10, Nicolet, USA) 을 이용하여 20 mg의 시료를 질소분위기에서 40 ~ 400 °C 까지 5 °C/min의 속도로 승온하면서 조사하였다.

## 2.3 결과 및 고찰

X/N-G 복합체는 GO를 BMI-X와 함께 아르곤 분위기 하에서 단계적으로 열처리함으로써 제조되었다 (scheme 1). Figure 10에 나타난 BMI-I의 열중량분석 결과에 따르면, BMI-X의 열분해는 250 °C에서 시작되어 400 °C 에서 완료되

며, 서로 다른 파생물들이므로 추측되는 여러 중간 생성물의 발생이 330 °C ~ 380 °C에서 관찰되었다. 이 결과를 바탕으로, 200 °C, 300 °C, 350 °C, 380 °C 그리고 400 °C까지 총 다섯 단계를 설정하여 각 단계 사이를 5 °C /min으로 속도로 가열하고, 각 단계마다 1시간의 유지시간을 두는 방식으로 열처리를 수행하였다. 이를 통해 별도의 정제과정이 필요하지 않은 X/N-G를 얻을 수 있었다.



Scheme 1. Schematic depict for synthesis of halogen/nitrogen dual-doped graphene (X/N-G) tailored by stepwise pyrolysis of ionic liquids.

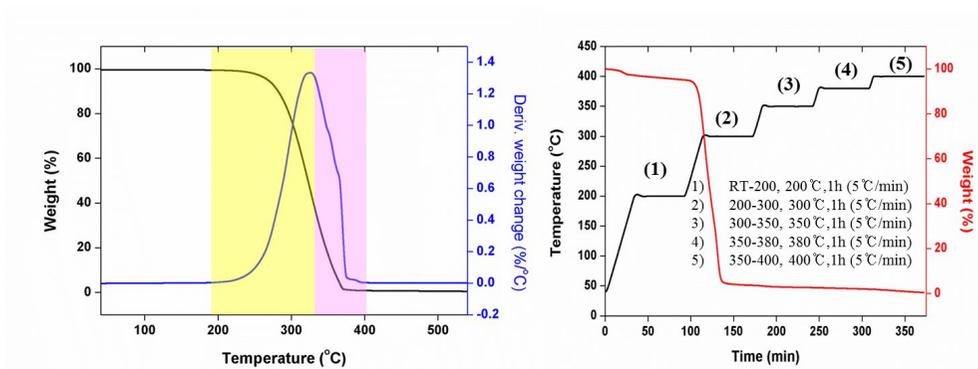


Figure 1. (a) TGA spectra and derivative thermogram of BMI-I and (b) weight loss under stepwise-pyrolysis program.

Figure 2 는 400 °C까지의 단계적 열분해를 통해 제조된 세 종류의 X/N-G (X = Cl, Br, I) 의 XPS 분석 결과이다. Figure 2a 에서 볼 수 있듯이, 모든 X/N-G에서 O1s, N1s, C1s와 일치하는 531 eV, 400 eV, 284 eV의 피크가 나타났다. 이는 열분해된 이온성 액체로부터 효과적으로 질소 원소가 그래핀에 도핑되었음을 보여준다. 반면, Br/N-G와 I/N-G의 XPS 분석 결과로부터는 Br3d와 I3d에 해당하는 피크들이 관찰되었으나, Cl/N-G의 분석 결과로부터는 Cl2p에 해당하는 피크를 발견할 수 없었다 (Figure 1b). 할로겐 원소 및 질소 원소들의 피크 세기 비율로부터 추산한 도핑 함량은 다음과 같았다.: Cl/N-G (N: 15.6%), Br/N-G (N:16.2%, Br: 2.9%), I/N-G (N: 12.6%, I: 1.5%).

XPS 분석 결과에 나타난 각각의 피크들을 보다 자세히 분석함으로써, 도핑 함량뿐만 아니라 도핑된 형태에 대해서도 확인할 수 있었다. Figure 2b에 나타난 X-NG의 C1s 피크에서, G0에 비해 C-O 결합에 해당하는 피크는 감소하고 C-N 결합에 해당하는 286 eV의 피크가 발생하였음을 확인하였다. 또한, Figure 2d 에서 볼 수 있듯이 X/N-G의 N1s 피크의 경우 세 종류의 피크들이 중첩된 형태로 나타났고, 이 세 종류의 피크는 각각 pyridinic N (398.2 eV), pyrrolic N (399.8 eV), 그리고 quaternary N (401.5 eV) 에 해당하였다. 이러한 결과를 바탕으로, 열분해 된 이온성 액체로부터 질소 원소들이 열적으로 환원된 G0 (TRG0) 에 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다. Figure 2c는 Br3d와 I3d 피크를 보다 자세히 분석한 결과로서, Br3d 피크는 66.3 eV와 68.7 eV의 두 종류 피크가 중첩된 형태를, I3d 피크는 619.3 eV와 631 eV의 두 종류 피크가 중첩된 형태를 나타내었다. 이러한 피크들은 C-Br 또는 C-I 결합을 나타내는 것으로, 할로겐 원소와 그래핀 간의 공유결합이 형성되었음을 의미한다. 한편, 표면만 분석 가능한 XPS 분석의 한계를 보완하고자, 원소분석 (EA) 을 통해 X/N-G 내부의 할로겐 원소와 질소 원소의 함량을 측정하였다. EA에 의해 측정된 질소 도핑 함량은 4.2% 였으며, 이는 XPS (표 S1) 로 얻어진 결과와 비교하였을 때 더 낮은 함량이었지만, 할로겐 도핑 함량의 경우 Br/N-G 내에서 Br 1.74%, I/N-G 내에서 I 1.96%로, XPS 분석 결과와 비슷한 값을 얻을 수 있었다. 이러한 XPS 분석 및 EA 측정을 통해

도핑 함량을 정량적으로 추정하였고, 이 결과를 후술할 도핑 과정의 메커니즘을 알아내는데 활용할 수 있었다.

가장자리에서의 C-X 공유결합이 탄소 평면 내부에서의 C-X 공유결합보다 안정하기 때문에 할로겐 도핑은 그래핀의 가장자리에서 일어났을 것으로 가정하였다. 이를 이론적으로 확인하기 위해, 밀도 함수 이론 (density functional theory) 을 이용하여 각각의 에너지 상태를 계산하였다[13]. 계산에는 the Vienna ab initio Simulation Package[14]와, Perdew-Burke-Ernzerhof scheme[15]을 이용하였고, 그 결과를 Figure 3 에 나타내었다. 계산 결과로부터 질소 원소는 탄소 평면 내부에서 C-N 결합을 형성할 때 에너지 준위가 -7.09 eV로 가장 낮기 때문에, 그래핀의 결합 부분에 잘 도핑되고, 할로겐 원소는 그래핀의 가장자리에서 C-X 결합을 형성할 때 에너지 준위가 가장 낮으므로 그래핀의 가장자리에 잘 도핑됨을 예상할 수 있었다. 또한 C-X 공유결합의 길이를 계산한 결과, C-Cl의 경우 1.71, C-Br의 경우 1.88, 그리고 C-I의 경우 2.08 Å의 길이를 가질 경우 에너지 준위가 가장 안정적이므로, 도핑된 할로겐 원소가 위와 같은 길이의 공유 결합을 형성할 것으로 예상되었다.

X/N-G 내의 질소 원소와 할로겐 원소를 보다 자세히 규명하기 위해 고해상도 투과 전자 현미경 (HR-TEM) 을 이용해 원소 맵핑 분석을 진행하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. N, I, Br 원소들의 경우 그래핀 격자를 원소 맵핑한 결과에서 그 존재를 확인할 수 있었다 (Figure 4). 반면 XPS 분석 결과와 마찬가지로, Cl 원소는 그 존재를 확인할 수 없었다. 한편, Figure 5에서 볼 수 있듯이, XPS 분석 결과에서는 할로겐 원소가 대부분 G0의 가장자리에 존재하였지만, TEM 원소 맵핑 분석 결과에서는 탄소 평면에서도 할로겐 원소가 상당히 존재한다는 흥미로운 결과를 얻을 수 있었다. 이는 아마도 도핑 과정에서 잔존한 할로겐 원소가 비공유결합 형태로 탄소 평면 위에 흡착된 것으로 판단된다.

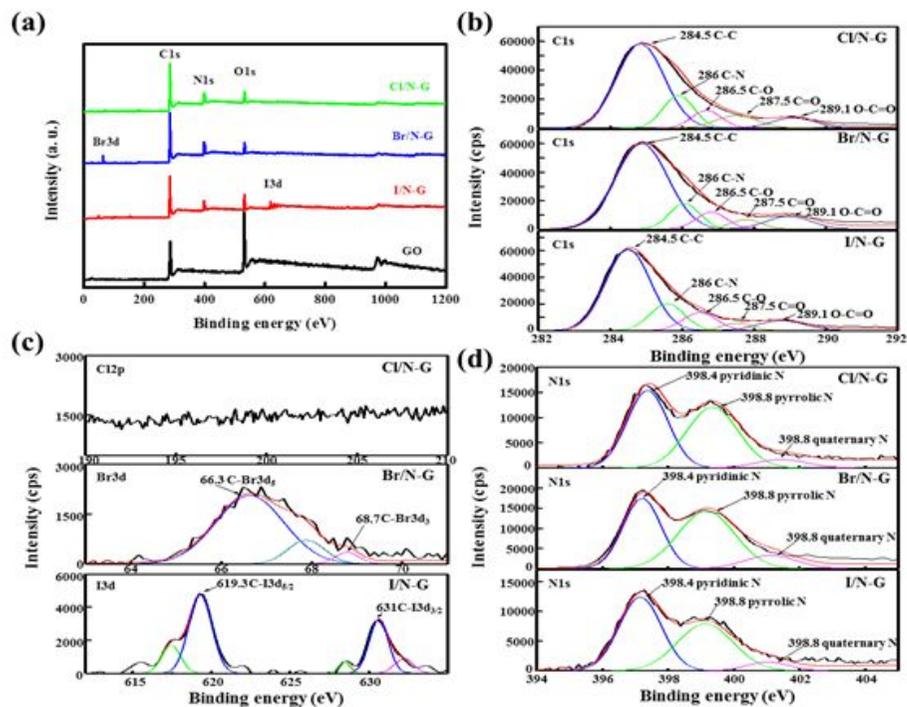


Figure 2. (a) XPS survey spectra of X/N-G (X = Cl, Br, I) prepared via stepwise pyrolysis to 400 °C. (b) C 1s spectra of X/N-G (X = Cl, Br, I), (c) Cl 2p spectra of Cl/N-G, Br 3d spectra of Br/N-G, I 3d spectra of I/N-G, (d) N 1s spectra of X/N-G (X = Cl, Br, I)

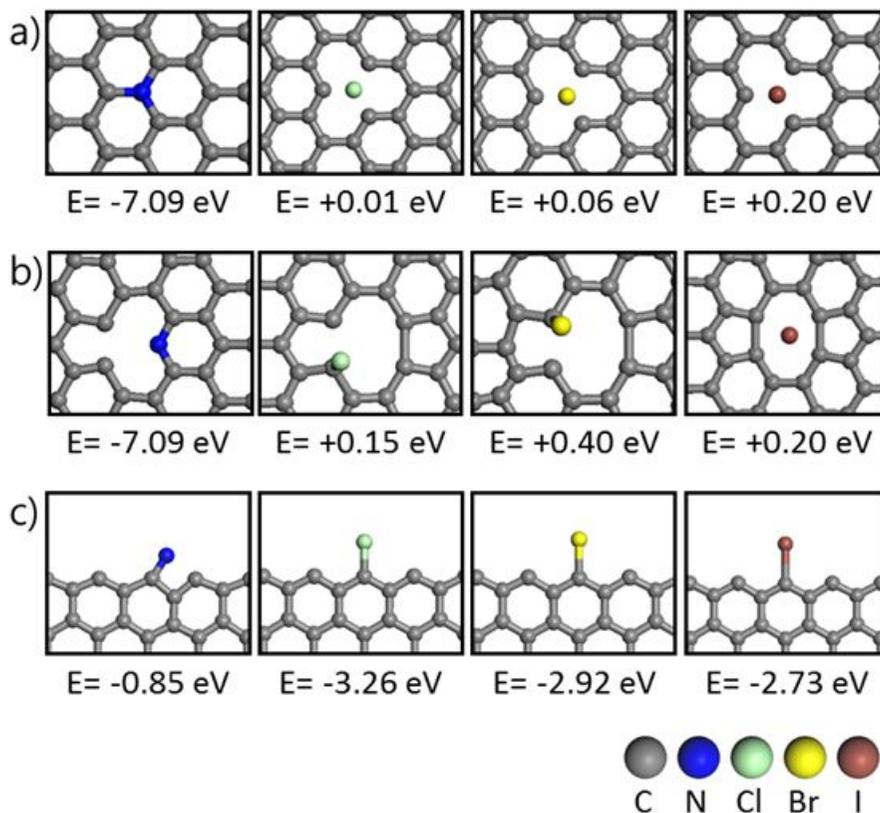


Figure 3. Calculation of energetics for halogen or nitrogen doping in defective graphene or graphene edge. Halogen or nitrogen adsorption on (a) single or (b) double vacancy sites, (c) graphene edge. The adsorption energy ( $E$ ) is calculated from the energies of nitrogen or halogen molecules, which indicate that the positive and negative signs mean endothermic and exothermic processes, respectively.

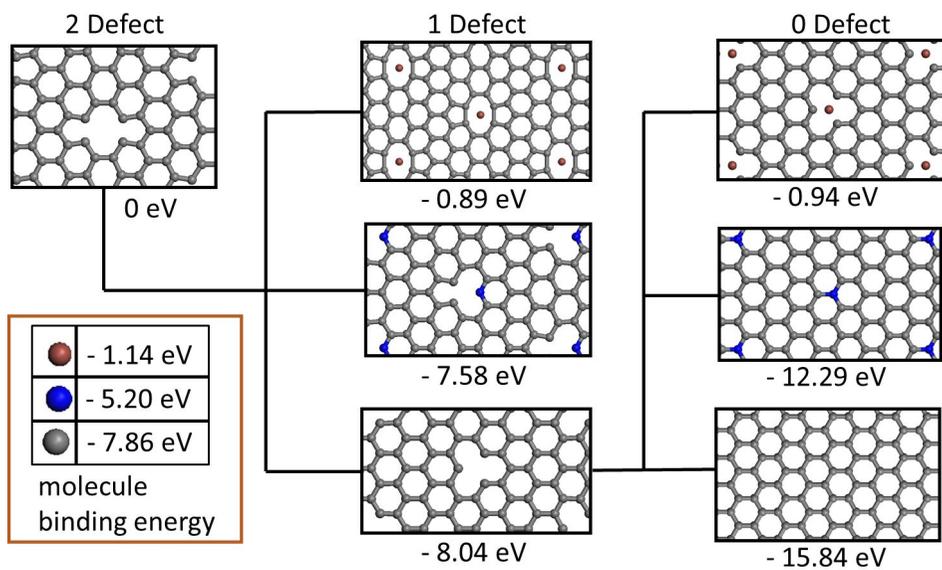


Figure 4. Calculation of thermodynamics for of halogen or nitrogen doping in graphene lattice.

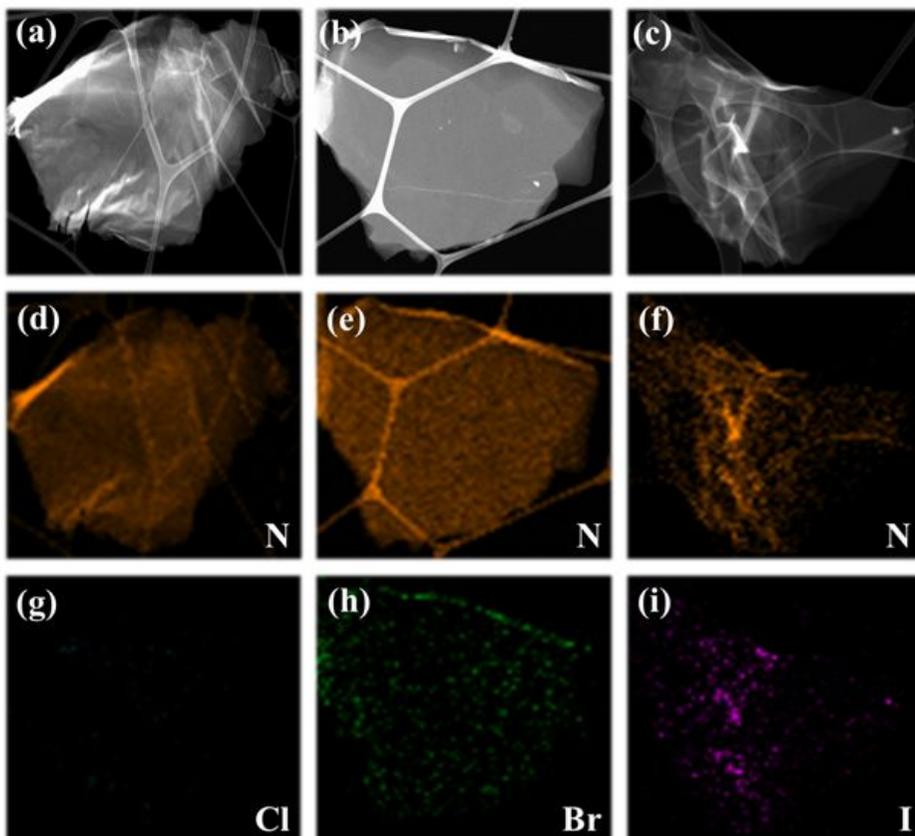


Figure 5. HRTEM images of X/N-G (X = (a) Cl, (b) Br, (c) I) with nitrogen (d-f) and halogen (g-i), in which a few layered X/N-G were transferred onto lacey C-coated Cu TEM grids.

Figure 6 은 X/N-G를 Raman 분광분석, X선 회절 분석, 그리고 열중량 분석을 이용하여 분석한 결과이고, Table 1 은 각 분석들의 실제 측정값을 정리한 결과이다. Figure 6a 에 나타난 결과에 따르면, 1000 ~ 2000  $\text{cm}^{-1}$  구간에서 관찰되는 D와 G의 세기 비율(  $I_D/I_G$  ) 을 비교할 경우, X/N-G 와 TRGO 는 GO와 비교하였을 때 감소된  $I_D/I_G$  을 나타냄을 알 수 있고, 이는 IL의 존재 여부와 상관없이, GO의 열처리를 통해 환원된 GO가 만들어졌음을 의미한다. 또한 X/N-G의 경우, 할로겐 원소의 종류에 관계없이 TRGO와 비교했을 때 낮은 파수의 G band를 나타내었고, 이는 할로겐 원소의 도핑으로 인해 전기 저항이 감소함을 나타낸다. TRGO의  $I_D/I_G$  은 1.04 , Cl/N-G와 Br/N-G의  $I_D/I_G$  은 각각 1.13, 1.01 로 서로 유사한 세기 비율을 나타냈지만 I/N-G의  $I_D/I_G$  은 0.83으로 이들 보다 더 낮았다. 이러한 결과는 Figure 6b 의 전기전도도의 결과와 일치한다. TRGO의 전기전도도는 GO보다 10000배 증가하였고, TRGO 와 비교하였을 때 Cl/N-G는 약 20배, Br/N-G는 약 14배 증가하였다. I/N-G의 전기전도도는 22000S  $\text{m}^{-1}$  이상이었으며, 이 값은 Cl/N-G, Br/N-G 그리고 TRGO 보다 약 100~1000배 향상된 값이다.

이러한 결과들을 정리해보면, Cl/N-G와 Br/N-G의  $I_D/I_G$  은 TRGO의  $I_D/I_G$  과 비슷한 값을 갖지만, TRGO 보다 Cl/N-G와 Br/N-G의 전기전도도가 향상된 것으로 보아 TRGO 에 질소가 도핑되어 나타난 것으로 판단된다.

한편, X/N-G는 질소함유량이 비슷하지만, 할로겐이 거의 남아있지 않은 Cl/N-G의 전기전도도가 Br/N-G의 전기전도도 보다 4배 더 높았다. 이러한 결과는 그래핀에 할로겐의 도핑이 전기전도도에 부정적인 영향을 미치는 것으로 생각될 수 있다. 하지만 다른 X/N-G와 유사한 질소함량과 I 이 공유결합으로 도핑이 된 I/N-G의 전기전도도는 약100 ~ 1000배 향상되었고, 이러한 결과에는 질소도핑효과 뿐만 아니라 또 다른 요인이 있을 것으로 생각된다.

그래핀의 가장자리에서 공유결합 된 C-X 는 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 쉽게 끊어지기 때문에 열처리 시간을 조절함으로써 X/N-G의 할로겐 도핑의 양을 조절할 수 있다. I/N-G의 C-I 은 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 열처리하여 제거할 수 있었다. I/N-G 에서 파생된 N-G의 전기전도도는 27800S  $\text{m}^{-1}$  로 I/N-G에 비해 전기전도도가 조금 더 향상되었다.(Figure 7)

도핑 메커니즘을 연구하기 위해 열분해 된 BMI-I가 GO의 환원 과정 및 도핑에 어떤 영향을 미치는지 분석했다. Figure 6c는 X/N-G, TRGO, 그리고 GO의 X선 회절 분석 결과로서, 이를 통해 층간 거리를 알 수 있다. X/N-G는  $23^\circ \sim 25^\circ$ 의  $2\theta$  범위에서 두 개의 피크가 관찰되었다. 이를 통해 계산된 d-spacing 값은 Cl/N-G : 3.66/3.44, Br/N-G : 3.65/3.73, I/N-G : 3.73/3.47 Å 이었다. Cl/N-G, Br/N-G, 그리고 TRGO 와 비교했을 때, I/N-G는 더 좁고, 더 예리한 X선 회절 패턴이 관찰된다. 이러한 결과는 이전에 보고했던 가장자리에 할로겐이 기능화 된 그래핀의 결과와 일치한다[16]. 그리고 열분해 된 BMI-I 와 함께 열환원이 된 GO는 열분해 된 이온성 액체 (BMI-Cl, BMI-Br) 가 있을 때나, 없을 때나 더 완전한 그래파이틱 구조를 유도했다는 것을 나타낸다. 하지만, 높은 전도성의 I/N-G에는 많은 결함 또한 남아있다는 것을 알 수 있다.

Figure 6d는 X/N-G와 TRGO 그리고 GO를 질소분위기에서 가열속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질량변화를 관찰한 열중량분석 그래프이다. Cl/N-G는  $\sim 48\text{wt}\%$ , Br/N-G는  $\sim 88\text{wt}\%$ , 그리고 TRGO는  $\sim 30\text{wt}\%$ 의 무게 손실율을 보였으며,  $800^\circ\text{C}$ 까지 가장 높은 열 안정성을 보여주었던 I/N-G의 무게 손실율은  $\sim 15\text{wt}\%$  이었다. I/N-G의 더 낮은 무게손실은 X선 회절 분석을 통해 알 수 있었던, 더 완전한 그래파이틱 구조 때문일 것으로 판단된다.

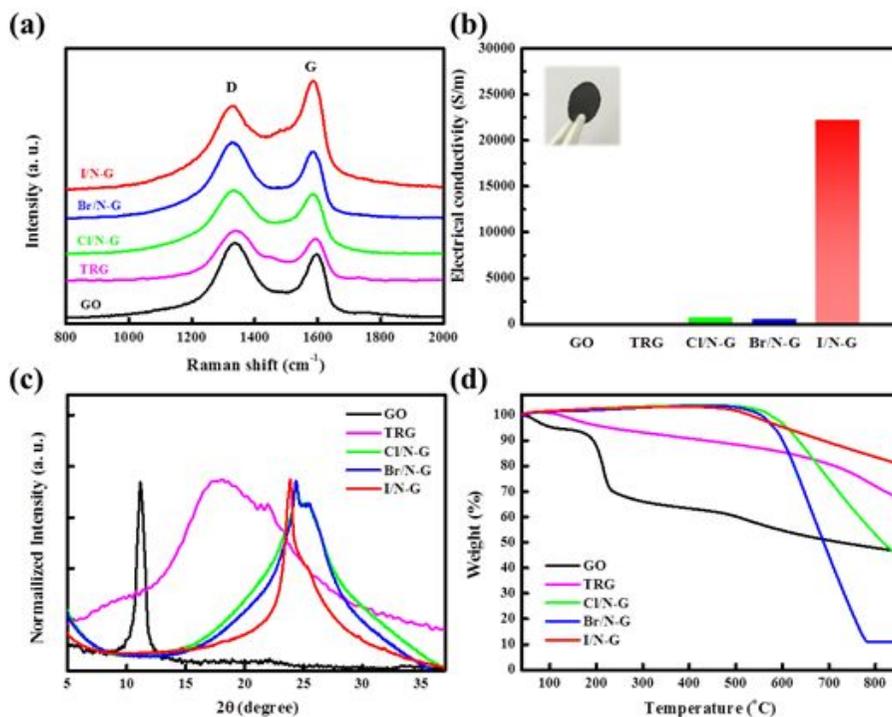


Figure 6. (a) Raman spectra, (b) conductivity, (c) XRD, and (d) TGA thermograms of X/N-G (X = Cl, Br, I), which were compared with GO and TRGO. For (b) adjust the scale since others can not be seen.

Table 1. Atomic doping concentration of X/N-G (X=Cl, Br, I) determined by XPS and EA.

Sample	Atomic concentration (%)					
	C	O	N <sup>[a]</sup>	X (Cl, Br, I) <sup>[a]</sup>	N <sup>[b]</sup>	X (Cl, Br, I) <sup>[b]</sup>
GO	66.76	32.97	N/A	N/A	-	-
Cl/N-G	74.77	9.59	15.65	N/A	4.18	<0.25
Br-N-G	72.72	8.14	16.23	2.92	4.44	1.74
I/N-G	72.57	12.25	12.64	1.54	4.16	1.96

[a] XPS analysis, [b]Element analysis

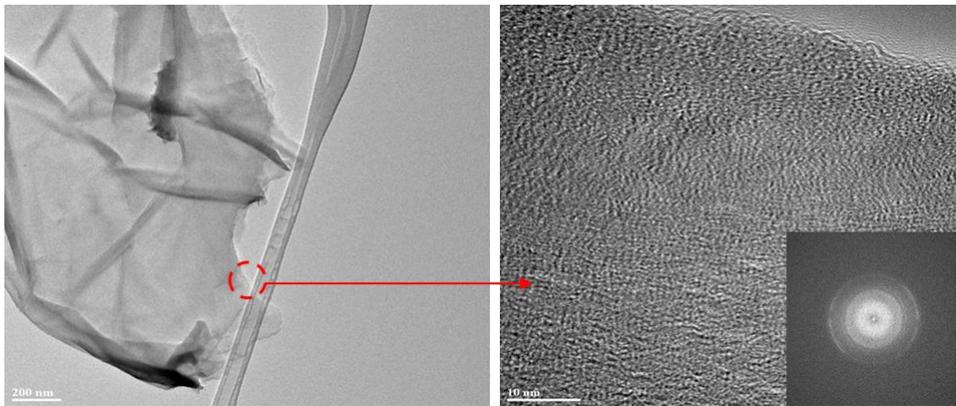


Figure 7. TEM image for typical edge of single-layered I/N-G and the selected area electron diffraction (SAED).

열분해 이온성 액체에 의해 TRGO에 할로겐/질소 도핑 메커니즘을 조금 더 구체화하기 위해 특정 온도에서의 도핑 현상을 조사했다. Figure 8 에서는 I/N-G를 200, 300, 350, 380, 그리고 400 °C 까지 총 다섯 단계에서 각 단계마다 1시간의 가열 시간을 두어 파생된 물질의 XPS 분석결과와 라만 분광분석의  $I_D/I_G$  을 보여준다. Figure 8a와 8b에서 볼 수 있듯이, 200 °C에서는 낮은 세기의 pyrrolic N 피크가 관찰되며, 300 °C에서는 pyridinic N 피크가 나타나기 시작한다. 350 °C 이상부터 BMI-1의 열분해 정도가 크게 증가함에 따라 질소함량이 크게 증가하기 시작하며, 대부분의 N 도핑이 일어나고, pyrrolic N 보다 pyridinic N 의 양이 증가한다. pyrrolic N은 380 °C ~ 400 °C 구간에서 서서히 감소했지만, pyridinic N 은 400 °C 에서도 여전히 나타난다. 13d 또한, 각각의 온도에 따른 변화를 확인할 수 있었다. 이온성의 아이오딘과 일치하는 617.5 와 629.3 eV에서 피크[17]와 ,공유결합의 아이오딘과 일치하는 619.3 과 631.0 eV 가 나타났다. 이온성의 아이오딘과 공유결합의 아이오딘은 300°C 에서 나타나기 시작하고, 이러한 피크 세기는 350°C에서 상당히 증가한다. 그리고 공유결합의 아이오딘의 피크 세기는 380 °C에서 이온성의 아이오딘 보다 더 커지며, 400 °C에서 이온성의 아이오딘은 급격하게 감소하는 반면에 공유결합의 아이오딘은 피크 세기를 유지한다. Figure 8C 는 pyridinic N 과 pyrrolic 의 세기 비율 ( $I_{pyridinic}/I_{pyrrolic}$ ) 및 이온성의 아이오딘(Ionic iodine)과 공유결합의 아이오딘(covalent iodine)의 세기 비율 ( $I_{ionic}/I_{covalent}$ ) 을 나타낸다. Figure 8의 결과를 바탕으로 메커니즘에 대해 설명할 수 있다. 200 °C 에서는 GO의 C-O 이 끊어지고, BMI-1의 양이온의 결합이 끊어짐에 따라 이미다졸 일부가 생겨나면서 (Figure 9), 200 ~ 250 °C에서 활성화 된 GO 의 표면에 흡착이 된다. 흡착된 이미다졸 일부는 350 °C 이상에서 열분해가 더 일어나며, 질소원소가 방출되고, pyridinic Ndl 도핑된 그래핀이 만들어진다. 질소 도핑 과정과 유사한 방법으로, 이온성 아이오딘 (HI 로 존재할 수도 있다)[18], 이 300 °C에서 방출되며, 활성화 된 GO 표면에 흡착된다. 흡착된 이온성 아이오딘은 반응성이 있는 영역에서 공유결합 될 것이다. 그리고 350 °C 이상에서 GO 환원과 동시에 할로겐과 질소의 도핑이 일어남을 알 수 있다. 이러한 결과는 열분해 된 이온성 액체

들이 그래핀에 물리적 또는 화학적 흡착을 통해 치환 또는 공유결합이 진행됨을 나타낸다.

Figure 8d 에서는 200 °C에서 한 시간 동안 열처리한 GO의 C-O 결합이 끊어진 후, C-C 의 부분적 회복이 발생되지만, 이미다졸의 물리적 또는 화학적 흡착이 이러한 회복을 방해한다는 것을 알 수 있다. 그 결과 I/N-G의  $I_D/I_G$  이 1.20 으로 TRGO 의  $I_D/I_G$  인 1.09 보다 높다. 300 °C 에서는 TRGO 의  $I_D/I_G$  변화가 나타나는데 이때에 I/N-G 의  $I_D/I_G$  또한 0.89 까지 상당히 감소한다. 이러한 결과는 300 ~ 400 °C에서 열처리 동안 그래핀에 원소의 도핑이 완전히 이루어진다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 가열로에서 GO 와 이온성 액체는 분리되어 열처리 되었기 때문에 GO의 내부는 원소의 도핑이 일어나지 않고 열에 의한 환원만 일어날 것이며, GO의 표면이나 가장자리 영역에 열분해 된 이온성 액체의 도핑이 일어날 것이라고 예상했다. 하지만 X/N-G 가 200 °C ~ 400 °C 에서 열처리 단계에 따른 다양한 d-spacing 이 나타나는 것으로 보아, 열환원만 된 도핑되지 않은 그래핀과 가장자리 영역에 도핑된 그래핀을 포함하여 할로겐과 질소가 듀얼로 도핑된 그래핀일 것이라고 생각된다(Figure 8). 200 °C에서 열처리 하였을 때, GO 의 d-spacing은 7.83 Å에서 3.82 Å 까지 감소하였으며, GO의 양과 밀도 또한 감소하였다. 그러나, 300 °C에서 열에 의해 팽창되거나 활성화 된 GO 표면에 이미다졸의 일부나 이온성 아이오딘의 물리적, 화학적 흡착은 3.82 Å에서 4.13 Å 까지 사이 간격을 증가시켰다. 아이오딘과 질소의 도핑이 일어나는 300 °C 이상에서는 4.13 Å에서 3.73 Å 까지 사이 간격이 감소되었다. 동시에 GO 내부의 계면들은 열환원만 일어나, 200 °C 이상의 온도에서는 3.82 Å에서 3.73 Å 까지 사이간격이 꾸준히 감소됨을 알 수 있다. BMI-1의 열분해를 통해 형성된 H나, 이온성 아이오딘이 화학적으로 GO의 환원에 도움을 주고[19], 아이오딘이 도핑된 GO가 만들어지며, 이와 같이 제조된 I/N-G는 낮은  $I_D/I_G$  을 나타내면서도, 전도성은 높은 특성을 갖는다. Figure 11을 통해 1-n-butyl-2,3-dimethylimidazolium iodide (BDMI-1)와 GO의 단계적 열처리를 진행하여 도핑을 하였을 때와 BMI-1와 GO의 단계적 열처리를 진행하여 도핑한 것이 상당한 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 이러

한 결과는 이온성 액체의 구성이 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다.

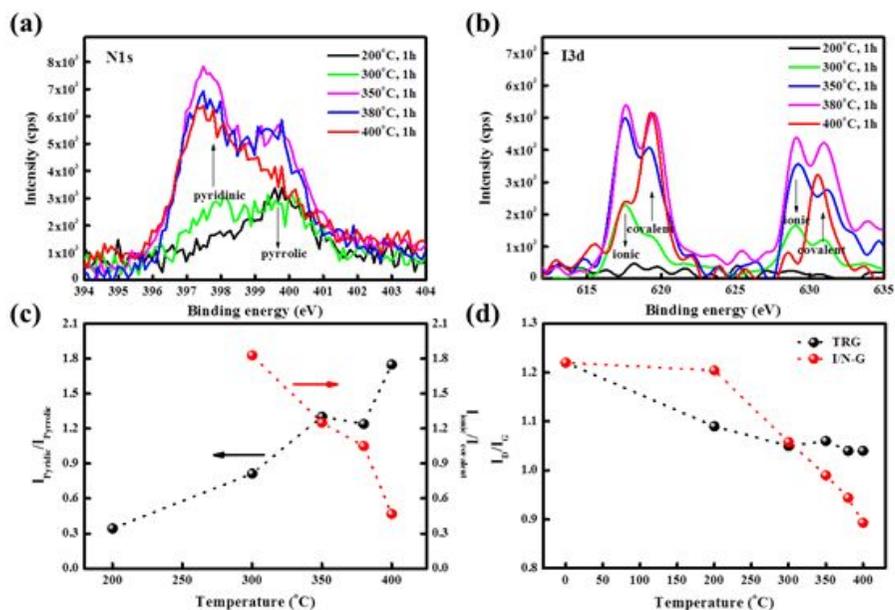


Figure 8. (a) XPS spectra for (a) N1s and (b) I3d of I/N-G, and (c) the intensity ratios ( $I_{\text{pyridinic}}/I_{\text{pyrrolic}}$ ,  $I_{\text{ionic}}/I_{\text{covalent}}$ ) in XPS peak and (d)  $I_D/I_G$  ratio in Raman spectra under stepwise thermal duration. (use the same color at same temperature for (a) and (b)).

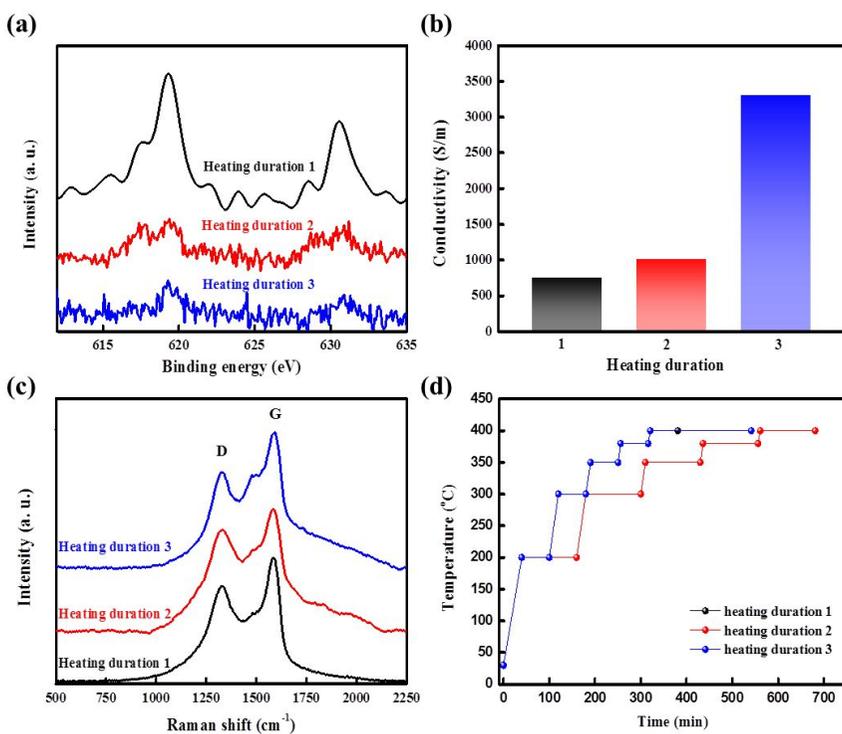


Figure 9. (a) XPS spectra for I3d, (b) Raman spectra, and (c) conductivity in I/N-G obtained with (b) different heating duration

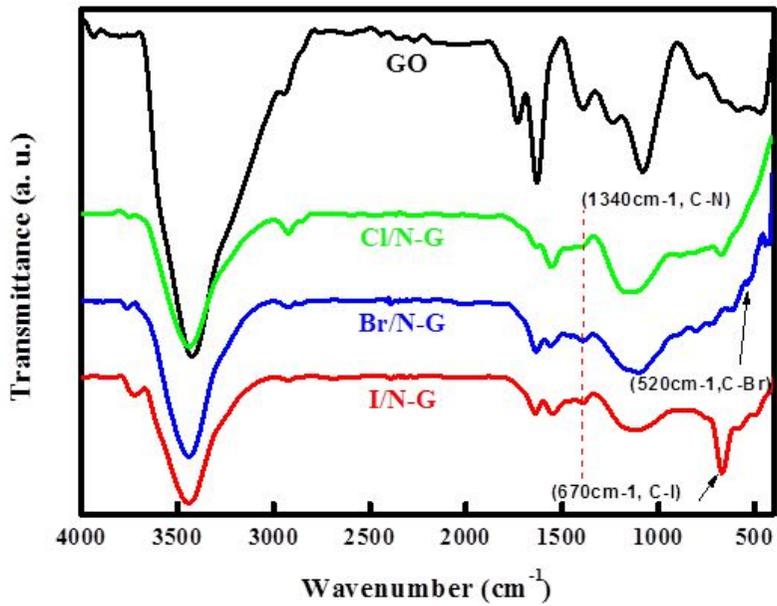


Figure 10. FTIR spectra of GO and X/N-G (X=Cl, Br, I).

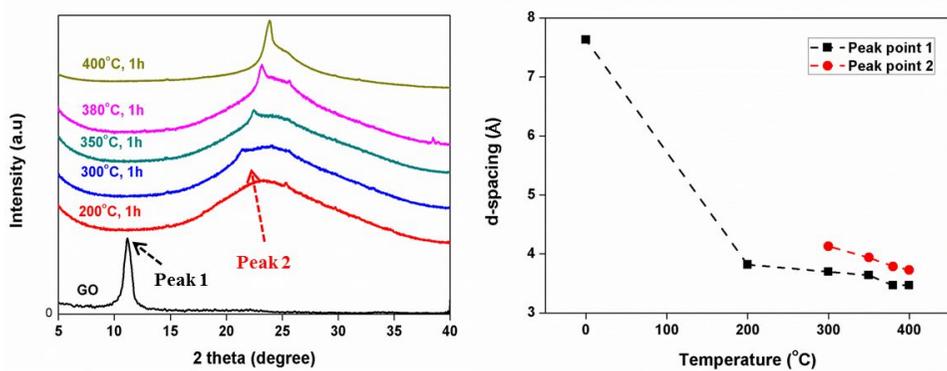


Figure 11. XRD spectra I/N-G obtained under stepwise pyrolysis program.

Figure 12에 X/N-G (X = Cl, Br, I) 의 전하 밀도 ( $n$ , charge carrier density)를 van der Pauw 기법을 이용한 홀 효과 측정을 통해 평가한 결과를 나타내었다. 시료는 분말 형태의 X/N-G를 덩어리 형태로 뭉친 뒤 은 도료를 발라 4군데의 전극을 만들어서 제조하였고, 0.56 T의 자기장 내에서 시료에 10 mA의 전류를 인가할 때 측정된 전위차로부터,  $n = -IBt/V_H$ 의 식을 이용하여 전하 밀도를 계산할 수 있었다. 이 때  $I$ 는 인가된 전류,  $B$ 는 자기장의 세기,  $t$ 는 시료의 두께,  $V_H$ 는 측정된 전위차에 해당한다. 전하 밀도의 결과로부터 볼 수 있듯이, 전자 형태의 전하가 TRGO 내에서보다 X/N-G 내에서 더욱 활발하게 발생함을 알 수 있다. 특히, I/N-G의 경우, TRGO의 전하 밀도보다 100배 가량 더 높은  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 전하 밀도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 전하 밀도의 측정 결과는 앞서 언급한 전기 전도도의 측정 결과와도 부합하며, 질소 및 할로겐 원소의 도핑으로 인한 그래핀의 전기적 특성의 증가 효과를 뒷받침하는 근거가 된다.

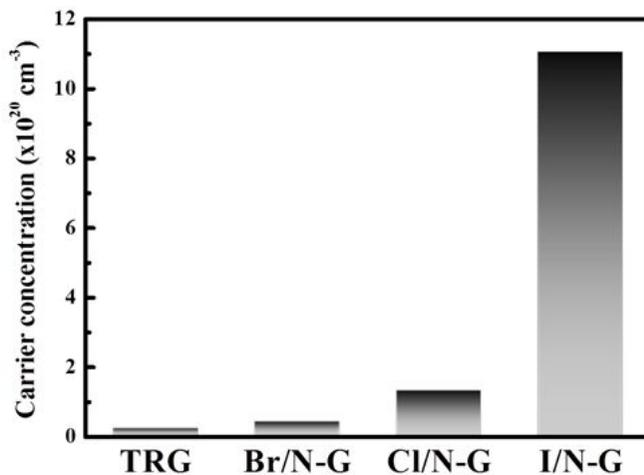


Figure 12. Charge carrier density ( $n$ ) of X/N-G (X = Cl, Br, I), which were obtained from the Hall effect measurement using van der Pauw technique. (magnetic field (B): 0.56 T, applied current (I) was 10 mA.

## 2.4. 결론

본 연구는 이온성 액체와 GO의 단계적 열처리 과정으로 도핑의 정도를 조절할 수 있으며, 높은 전도성을 갖는 X/N-G의 합성 및 메커니즘에 관한 내용이다. TRGO에 N과 I의 도핑과정은 도핑 메커니즘을 이해하기 위해 체계적으로 연구하였다.

TRGO에 할로겐과 질소가 도핑되고, 또 X/N-G에서 할로겐이 도핑되는 양을 조절하는 것은 도핑된 그래핀 구조의 전도성을 상당히 향상시켰다. 이러한 연구가 다양한 화학적 응용 및 장치들을 이용하여 다중 원소가 도핑된 그래핀을 개발하는데 새로운 방향이 될 것으로 생각한다.

## 2.5. 참고문헌

1. Geim A K, Novoselov K S, “The rise of graphene” , *Nat. Mater.*, 2007, 8, 183–191.
2. Geim A K, “Graphene: status and prospects” , *Science*, 2009, 324, 1530–1534.
3. Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene” , *Nat. Mater.*, 2007, 6, 652–655.
4. Liu H, Liu Y, Zhu D, “Chemical doping of graphene” , *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3335–3345.
5. Wang H, Maiyalagan T, Wang X, “Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications” , *ACS Catal.*, 2012, 2, 781–794.
6. Chang D W, Lee E K, Park E Y, Yu H, Choi H J, Jeon I Y, Sohn G J, Shin D, Park N, Oh J H, Dai L, Baek J B, “Nitrogen-doped graphene nanoplatelets from simple solution edge-functionalization for n-type field-effect transistors” , *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 8981–8988.
7. Liang J, Jiao Y, Jaroniec M, Qiao S Z, “Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance” , *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51 11496–11500.
8. Zheng Y, Jiao Y, Jaroniec M, Qiao S Z, “Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis” , *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 125, 3192–3198.
9. Welton T, “Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis” , *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2071–2084.
10. Niu F, Liu J M, Tao L M, Wang W, Song W G, “Nitrogen and silica co-doped graphene nanosheets for NO<sub>2</sub>gassensing” , *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 6130–6133.

11. Bhunia P, Hwang E, Yoon Y, Lee E, Seo S, Lee H, “Synthesis of highly n-type graphene by using an ionic liquid” , *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 12207–12212.
12. Hummers W S, Offeman R E, “Preparation of Graphitic Oxide” , *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339–1340.
13. Kohn W, Sham L, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” , *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133–A1138.
14. Kresse G, Joubert D, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method” , *Phys. Rev.*, 1999, B 59, 1758–1775.
15. Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, “Generalized gradient approximation made simple” , *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865–3868.
16. Jeon I Y, Choi H J, Choi M, Seo J. M, Jung S M, Kim M J, Zhang S, Zhang L, Xia Z, Dai L, Park N, Baek J B, “Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction” , *Sci. Rep.*, 2013, 95, 1810.
17. Morgan W E, Wan Wazer J R, Stec W J, “Inner-orbital photoelectron spectroscopy of the alkali metal halides, perchlorates, phosphates, and pyrophosphates” , *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 751–755.
18. Hollóczki O, Firaha D S, Friedrich J, Brehm M, Cybik R, Wild M, Stark A, Kirchner B, “Carbene formation in ionic liquids: spontaneous, induced, or prohibited?” , *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117, 5898–5907.
19. Moon I K, Lee J, Ruoff R S, Lee H, “Reduced graphene oxide by chemical graphitization” , *Nat. Commun.*, 2010, 1, 73.

## 제 3 장

열화학적 가교결합을 이용한  
고강도 탄소나노튜브 섬유 제조

### 3.1. 서론

탄소나노튜브는 인장강도가 ~150 GPa, 강성은 ~1 TPa에 이를 정도로 우수한 기계적 물성을 지니고 있고, ~104 S/cm의 전기전도도와 ~3000 W/mK의 열전도도 등의 높은 전도성을 갖지만 밀도는  $0.2 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$  로 낮기 때문에 과학계에서 상당한 관심을 받아왔다[1-5]. 그러나 탄소나노튜브는 주로 분말 형태로 합성이 되고, 여러 개의 탄소나노튜브들이 뭉쳐있기 때문에 분산성이 낮아 가공이 어렵다는 문제가 있다. 또한 불충분한 길이 때문에 실용적인 응용에 적합하지 않다는 문제가 있다[6-8]. 최근, 화학기상성장법(CVD)에 의한 직접 방사법(direct spinning)이나 기판 위에 탄소나노튜브를 성장시키는 포레스트 방법(forest spinning) 등으로 탄소나노튜브를 길고 강한 섬유 형태로 제조하려는 시도가 이루어지고 있다[9-11]. 이러한 탄소나노튜브 섬유는 분말 형태의 탄소나노튜브 보다 실용적인 분야에 응용하기 더 적합하다. 그럼에도 불구하고, 직접 방사법을 기반으로 제조된 탄소나노튜브 섬유는 순도가 낮거나 계면 상호작용이 약하다는 문제가 있고, 이는 기계적 물성이나 전기전도가 낮아지는 원인이 된다[12-14]. 따라서 최근 들어 탄소나노튜브 섬유의 물성을 향상시키려는 연구가 많은 각광을 받고 있다.

탄소나노튜브 섬유의 물성을 향상시키기 위한 방법은 1) 전자나 양성자 또는 이온 라디칼에 의한 계면 공유결합[15-16], 2) 다이아조늄 염 반응과 같은 탄소나노튜브-아릴 라디칼 반응을 기반으로 한 화학적 후처리 공정 방법[17], 3) 금속 촉매나 진공 아크 가열냉각 등을 이용하여 결함을 치유하는 방법이 있다[18,19]. 이러한 방법들을 이용하면, 탄소나노튜브 섬유를 구성하는 각각의 탄소나노튜브들 간의 화학적 가교결합을 형성할 수 있으며, 이는 탄소나노튜브 섬유의 인장강도와 인장 탄성률을 증가시킬 수 있다. 그러나 이러한 가교결합은 탄소나노튜브를 구성하고 있는 탄소의 sp<sup>2</sup> 혼성화를 sp<sup>3</sup>로 변화시키기 때문에 전기전도도를 감소시키는 부정적인 역할을 하기도 한다. 그렇기 때문에 탄소나노튜브 섬유의 전기전도도를 감소시키지 않으며 동시에 기계적 강도를 향상시키는 것은 어려운 것으로 여겨지고 있다.

최근, 열화학적으로 4-아이오도페닐을 기능화하는 방법을 이용하여 높은 전도성을 보이는 환원된 그래핀 옥사이드(rGO)를 제조하는 연구가 보고되었다[20]. 이 연구에 따르면, 아이오도 그룹이 환원된 GO의 전기전도도 향상

을 촉진시키는 것으로 알려졌다. 그래서 본 연구에서는 직접 방사한 탄소나노튜브 섬유를 구성하는 각각의 탄소나노튜브의 결함 영역에 연이은 화학적, 열적 처리를 하면 이들 탄소나노튜브가 서로 공유 가교결합을 통해 이어져서 결함 영역이 치유되고, 이를 통해 전기전도도의 감소 없이 기계적 강도가 향상될 수 있을 것이라 가정하여, 열화학적 방법으로 아이오도페닐을 기능화한 뒤, 라디칼 커플링 반응을 이용해 직접 방사한 탄소나노튜브 섬유 사이에 공유 가교결합을 형성하는 것을 시도하였다.

## 3.2 실험

### 3.2.1 raw CNTFs 제조

본 연구에서 사용한 탄소나노튜브 섬유는 직접 방사법으로 제조한 것으로, 정영진교수 (숭실대학교) 연구팀에서 공급 받았다[21]. 아세톤 (98.0 wt%), 페로센 (0.2 wt%), 싸이오펜 (0.8 wt%), 그리고 폴리소르베이트-20 (1.0 wt%) 로 구성된 용액이 1200 °C의 수직 반응기에 10 mL/h로 주입되었고, 1000-sccm의 속도로 수소가스를 흘려주면서 탄소나노튜브 섬유를 제조하였다. 제조한 탄소나노튜브 섬유 (**raw CNTFs**) 의 촉매 함유량은 18 wt% 미만이었다.

### 3.2.2 I-Ph-CNTFs 제조

4-아이오도페닐로 기능화 된 탄소나노튜브 섬유 (**I-Ph-CNTFs**) 는 선행연구 [20] 의 방법을 개선 및 수정하여 제조했다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.) 80 mL, 4-iodoaniline (Sigma-Aldrich Co., LLC.) 1.0 g, Sodium nitrite (99%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 0.3 g을 냉각기가 설치된 둥근바닥 플라스크 내에서 혼합한 뒤 질소 분위기에서 1시간 동안 60 °C 조건에서 교반하여 기능화를 위한 용액을 제조하였다. 그 뒤, 60 °C 온도를 유지하며 **raw CNTFs** 를 제조된 용액에 함침하였다. 기능화가 완료된 탄소나노튜브 섬유는 미반응물과 불순물을 제거하기 위해 DMF에 30분 동안 함침하였고, 그 후 섬유에 묻은 DMF를 제거하기 위해 에탄올에 30분 동안

함침하였다. 이러한 과정을 거쳐 제조된 **I-Ph-CNTFs** 는 24시간 동안 60 °C의 오븐에서 건조하였다.

### 3.2.3 I-Ph-CNTFs 의 가교결합

공유 가교결합이 형성된 탄소나노튜브 섬유 (**MB-CNTFs**) 는 **I-Ph-CNTFs** 를 공기 중에서 200 °C로 열처리함으로써 제조하였다.

### 3.2.4 분석

새롭게 형성된 화학 결합과 질소 원자 함유량은 광전자분광기 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy, AXIS-NOVA, Kratos Inc, USA) 로 확인하였다. D-band와 G-band 의 세기 비율은 라만분광기 (Raman spectroscopy, LabRAM HR, Horiba, Japan) 로 확인하였고, 이는 실온에서 514 nm 파장으로 조사하였다. **raw CNTFs**, **I-Ph-CNTFs**, 그리고 **MB-CNTFs** 의 인장 강도와 탄성을 그리고 신율은 FAVIMAT 단일 섬유 측정기 (FAVIMAT+, Textecno H.stein GmbH & Co. KG, Germany) 로 측정하였다. 탄소나노튜브 섬유의 시편길이는 20 mm로 하였고, 인장변형 속도는 2 mm/min으로 하여 평균 15개의 섬유를 측정하였다. 탄소나노튜브 섬유의 전기전도도 변화는 디지털 멀티미터기 (Model 2000, Keithly Instrument Inc., USA) 를 이용하여 확인하였다. 각각의 섬유마다 평균 3개의 전기전도도 샘플을 제작하여 측정하였으며 측정된 전극 간 간격은 약 2.5 cm 로 하였다. 측정된 탄소나노튜브 섬유들의 직경은 광학현미경 (Olympus BX51) 을 이용하여 측정하였고, 50번 측정하였을 때의 평균치는 약 30  $\mu\text{m}$  이었으며, 원통 모양이라고 가정하였을 경우의 표면적(A) 은 식  $A = \pi d^2/4$  로 계산하였다.

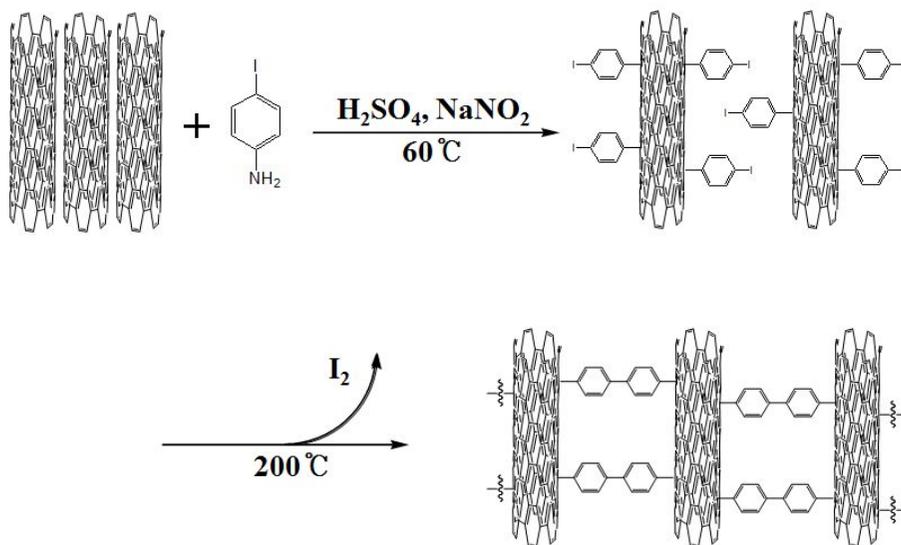
## 3.3 결과 및 고찰

**MB-CNTFs** 는 4-iodoaniline 과 **raw CNTFs** 의 단계적 열화학반응으로 쉽게 제조된다 (scheme 2). 먼저 CNT-iodophenyl 라디칼 커플링 반응을 통해서,

iodophenyl 이 기능화 된 **I-Ph-CNTFs** 를 제조한다. 그 후, 200°C에서 **I-Ph-CNTFs** 를 열처리함으로써 별도의 정제 과정 없이 **MB-CNTFs** 를 얻을 수 있다. 제조된 **MB-CNTFs** 의 물성은 반응 시간에 많은 영향을 받는다.

Figure 13 은 raw CNTFs, **I-Ph-CNTFs** 그리고 **MB-CNTFs** 의 (a) XPS를 통한 원소분석 결과와 (b) Raman spectra 분석 결과를 보여준다. Figure 13a 에서는 531 eV 와 284 eV에서 나타나는 피크들을 통해 O1s와 C1s 가 존재함을 확인할 수 있고, 이것은 CNT 표면에 C-O 결합이 있음을 의미한다. **I-Ph-CNTFs** 의 경우, 619 eV 와 631 eV에서 I3d 에 해당하는 피크가 나타났고, 이를 통해 CNT 표면에 iodophenyl 그룹이 성공적으로 기능화 되었음을 알 수 있었다. I3d 피크들을 확대한 Figure S1을 보면, I3d 피크들이 200 °C에서 열처리를 하게 되면 사라지는 것을 확인할 수 있었고, 이는 아이오도 그룹이 열분해 과정에서 사라지고 phenyl radical의 가교결합이 발생한다는 것을 나타낸다. (Figure 14).

Raman spectra 분석결과를 통해 CNTFs들의 구조와 결합 등에 대한 정보를 직접적이고 비파괴적으로 알 수 있었다. 그라파이틱한 평면에 존재하는 구조적 결합이나 부분적으로 무질서한 구조들과 연관된 D-band 는  $\bar{\nu} = 1356\text{ cm}^{-1}$  에서 관찰되고, 흑연화 정도의 양적 지표로써  $\text{sp}^2$  탄소 도메인의 E2g 진동모드와 관련이 있는 G-band는  $\bar{\nu} = 1595\text{ cm}^{-1}$  에서 나타난다[22,23]. Figure 13b 에서는 **I-Ph-CNTFs** 와 **MB-CNTFs** 의 D-band 피크 세기가 raw CNTFs 보다 높다는 것을 확인할 수 있다. **I-Ph-CNTFs**의 D-band 와 G-band의 세기 비율 ( $I_D/I_G$ ) 은 0.24 로, raw CNTFs 의  $I_D/I_G = 0.15$  보다 높은 값을 나타내었다. 이는 구조적 결합이나 무질서 정도가 기능화를 통해 더 증가하였다는 것을 의미하고, 따라서 CNT의 표면에 아이오도 페닐 그룹의 기능화가 이루어지면  $\text{sp}^3$ 의 혼성화가 이루어졌음을 알 수 있다[24]. **MB-CNTFs**의  $I_D/I_G$  은 0.23 으로 **I-Ph-CNT**로부터 크게 변화하지 않았는데, 이는 열처리 과정에서 기능화된 부분 간의 공유 가교결합이 주로 발생하였음을 나타낸다.



Scheme 2. Schematic depict for molecular covalent bridging in pristine CNTFs by a thermochemical approach with an iodophenyl motif.

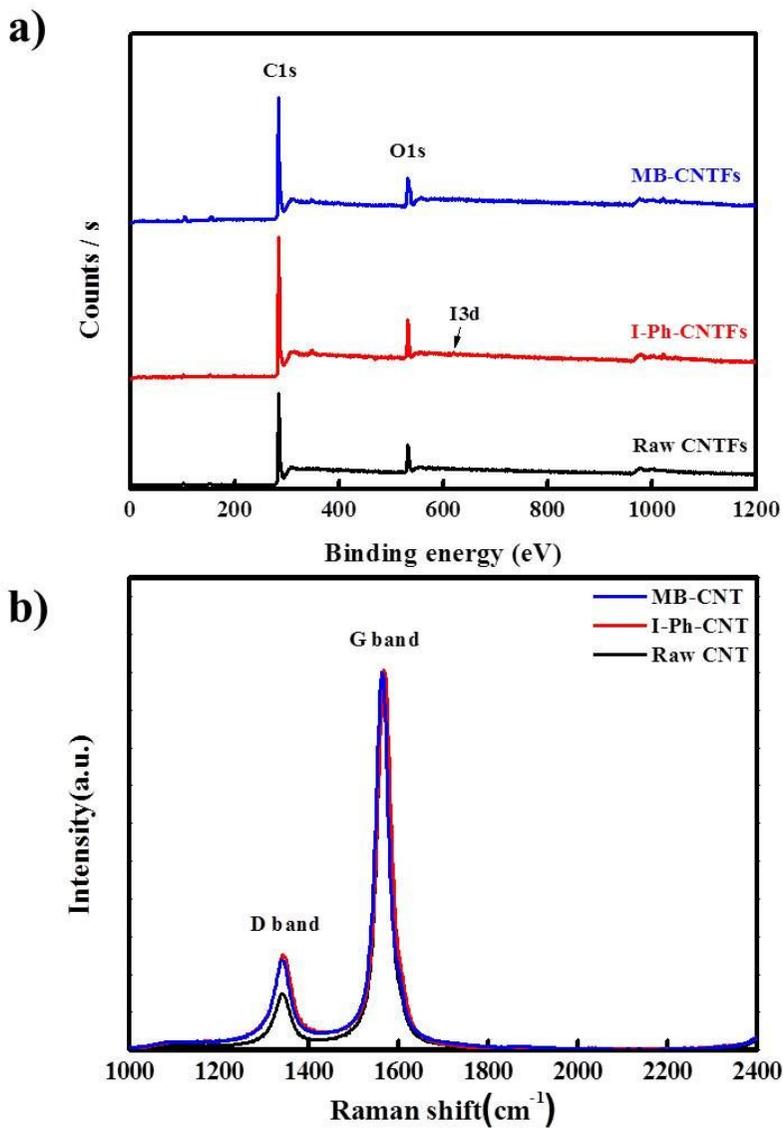


Figure 13. (a) XPS spectra and (b) Raman spectra of the raw CNTFs, I-Ph-CNTFs, and MB-CNTFs.

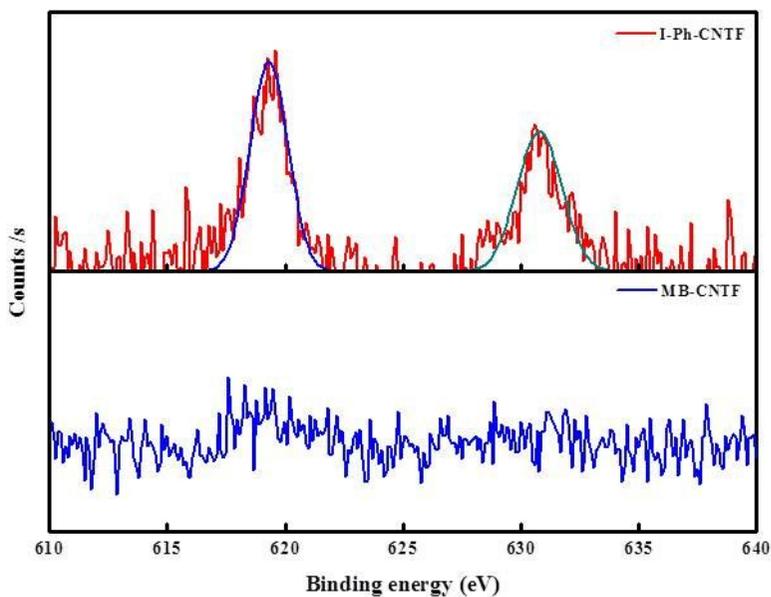


Figure 14. XPS spectra for I 3d peaks at 619 and 631 eV were observed for the I-Ph-CNTFs and MB-CNTFs

다음은, **MB-CNTFs**의 기계적 물성을 향상시키기 위해, **I-Ph-CNTFs**의 제조 공정에서의 **raw-CNTFs**의 함침 시간 및 **MB-CNTFs** 제조 공정에서의 열처리 반응 시간을 최적화하기 위한 실험을 진행한 결과이다. **I-Ph-CNTFs** 제조를 위한 함침 시간에 따른 **MB-CNTFs**의 인장강도와 인장탄성률의 변화 (Figure 15a) 와, **MB-CNTFs** 제조를 위한 열처리 반응 시간에 따른 **MB-CNTFs**의 인장강도와 인장탄성률의 변화 (Figure 15b) 를 Figure 15에 나타내었고, 각 물성의 측정치는 Table 2에 정리하였다. Figure 15(a)를 통해 산성 조건 하에서 4-iodoaniline을 이용하여 CNT 표면을 화학적으로 기능화 할 때, 24시간 함침 시켰을 경우가 **MB-CNTFs**의 인장강도와 인장 탄성률이 가장 높다는 것을 알 수 있다. Figure 15(b)로부터는 **I-Ph-CNTFs**의 가교결합을 유도하여 **MB-CNTFs**를 제조하기 위한 200 °C에서의 최적 열처리 시간이 10분이라는 것을 알 수 있다. 따라서 **I-Ph-CNTFs**를 제조하기 위해 기능화를 위한 용액에 **raw CNTF**를 24시간 함침시킨 후, 제조된 **I-Ph-CNTFs**를 200 °C에서 10분간 열처리 하였을 때, **MB-CNTFs**의 기계적 물성이 가장 높게 향상된다는 결론을 얻었고, 이를 최적의 제조 조건으로 설정하였다.

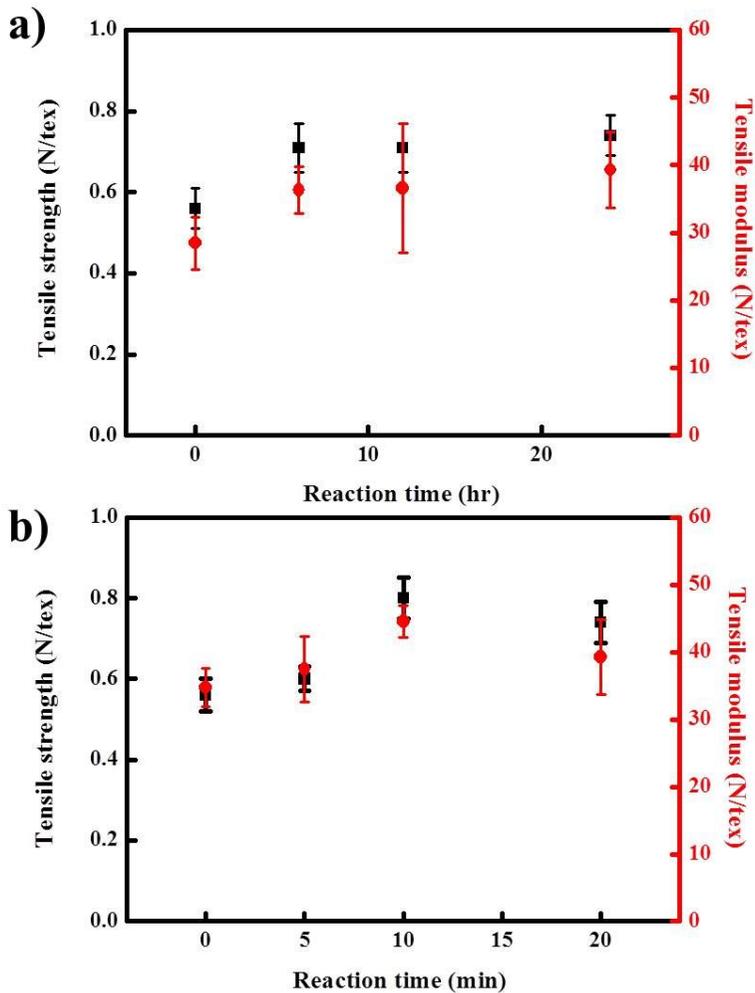


Figure 15. Tensile strength and modulus values for the MB-CNTFs after (a) chemical functionalization of the CNT surface with 4-iodoaniline under acidic conditions, (b) subsequent cross-coupling reaction proceeded rapidly upon thermal treatment at 200 ° C.

Properties	raw	Heated for 20min		
		6hr	12hr	24hr
Tensile Strength (N/tex)	0.56±0.07	0.71±0.07	0.73±0.09	0.74±0.11
Tensile Modulus (N/tex)	28.66±4.13	39.08±4.23	36.74±11.76	44.12±15.60
Strain(%)	7.07±1.66	4.26±0.68	5.93±0.66	4.10±1.22

Properties	Acidic 24hr			
	0min	5min	10min	20min
Tensile Strength (N/tex)	0.56±0.14	0.69±0.19	0.73±0.17	0.74±0.11
Tensile Modulus (N/tex)	34.81±6.13	39.85±5.73	49.07±12.85	44.12±15.60
Strain(%)	3.56±1.07	3.45±0.89	3.67±1.24	4.10±1.22

Table 2. Mechanical properties of the MB-CNTFs as a function of thermal treatment time in the stepwise thermochemical reaction.

Figure 16은 최적화된 조건을 이용하여 얻은 **raw CNTFs**, **I-Ph-CNTFs** 그리고 **MB-CNTFs**의 stress-strain 그래프이다. 구체적인 측정값은 Table 3에 정리하여 나타내었다. **raw-CNTFs**의 경우, 인장강도는 0.56 N/tex, 인장 탄성률은 28.7 N/tex, 그리고 신율은 7.07% 였다. **I-Ph-CNTFs**의 경우 0.56 N/Tex의 인장강도, 34.8 N/tex의 인장 탄성률, 3.56%의 신율을 나타내었으며, **MB-CNTFs**의 경우 0.73 N/tex의 인장강도, 49.1 N/tex의 인장 탄성률, 3.67%의 신율을 나타내었다. 이러한 결과로부터, **raw CNTFs**를 구성하는 탄소나노튜브 간에 공유 가교결합이 형성됨으로써, **MB-CNTFs**의 인장강도가 약 30%, 인장 탄성률은 약 70% 증가함을 알 수 있었다. 한편, **MB-CNTFs**의 전기전도도는 **raw CNTFs**와 비교했을 때, 큰 차이가 없었다 (Table 3). 이러한 물성 향상은 CNT 간의 가교결합 형성에 따른 결과로 생각되며, 결합 형성 과정에서 동시에 이루어지는 구조적 결함의 복구 또한 물성 향상에 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

Figure 17은 **raw CNTFs**, **I-Ph-CNTFs** 그리고 **MB-CNTFs**의 물성측정 후의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. SEM 결과로부터, **raw CNTFs**의 기능화가 **I-Ph-CNTFs**의 취성에는 영향을 주지 않지만, **I-Ph-CNTFs**를 열처리하게 되면 탄소나노튜브들 간의 가교결합으로 집속이 되어서 단단히 뭉쳐진 섬유 형태의 **MB-CNTFs**를 형성하게 됨을 확인할 수 있다. 또한 이러한 결과는 Figure 3과 Table 1의 증가된 물성과도 부합한다.

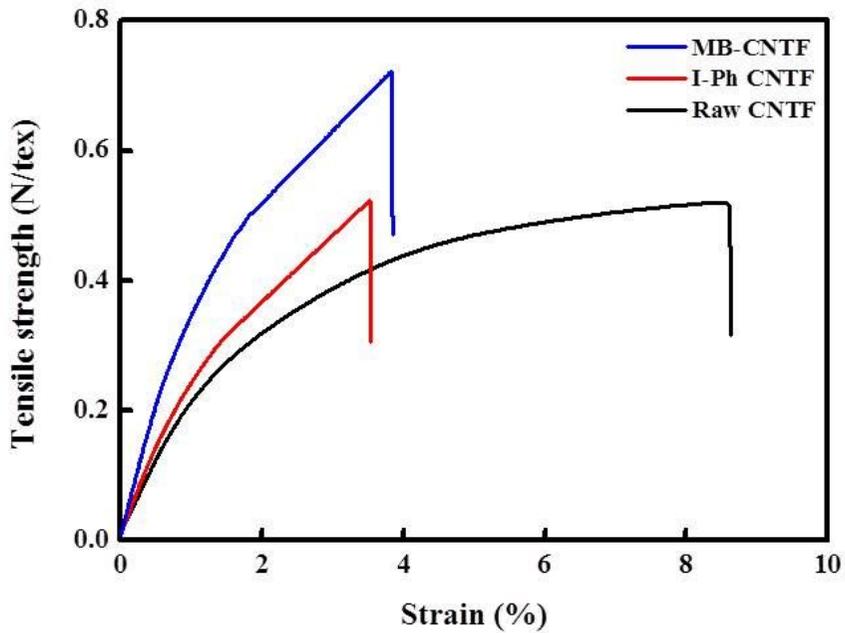


Figure 16. Tensile strength and modulus values for the MB-CNTFs after thermochemical reaction under optimized condition.

Table 3. Electrical conductivity,  $I_D/I_G$  ratio and mechanical properties of

raw	CNTF,	I-Ph-CNTF,	and	MB-CNTF.	
Materials	Electrical Conductivity (S/cm) <sup>a</sup>	$I_D/I_G$ ratio <sup>b</sup>	Tensile strength (N/tex) <sup>c</sup>	Modulus (N/tex) <sup>c</sup>	Elongation (%) <sup>c</sup>
<b>raw CNTF</b>	810	$0.15 \pm 0.02$	$0.56 \pm 0.07$	$28.7 \pm 4.13$	$7.07 \pm 1.66$
<b>I-Ph-CNTF</b>	-	$0.24 \pm 0.05$	$0.56 \pm 0.14$	$34.8 \pm 6.13$	$3.56 \pm 1.07$
<b>MB-CNTF</b>	870	$0.23 \pm 0.03$	$0.73 \pm 0.17$	$49.1 \pm 12.9$	$3.67 \pm 1.24$

<sup>a</sup>Electrical conductivity was measured 10 times using the 4-point probe method with the distance (2 cm) between the electrodes. <sup>b</sup>Intensity ratio between the D- and G-bands was investigated using Raman spectroscopy. <sup>c</sup>Mechanical properties were measured on a universal testing machine with a crosshead speed of 2 mm/min.

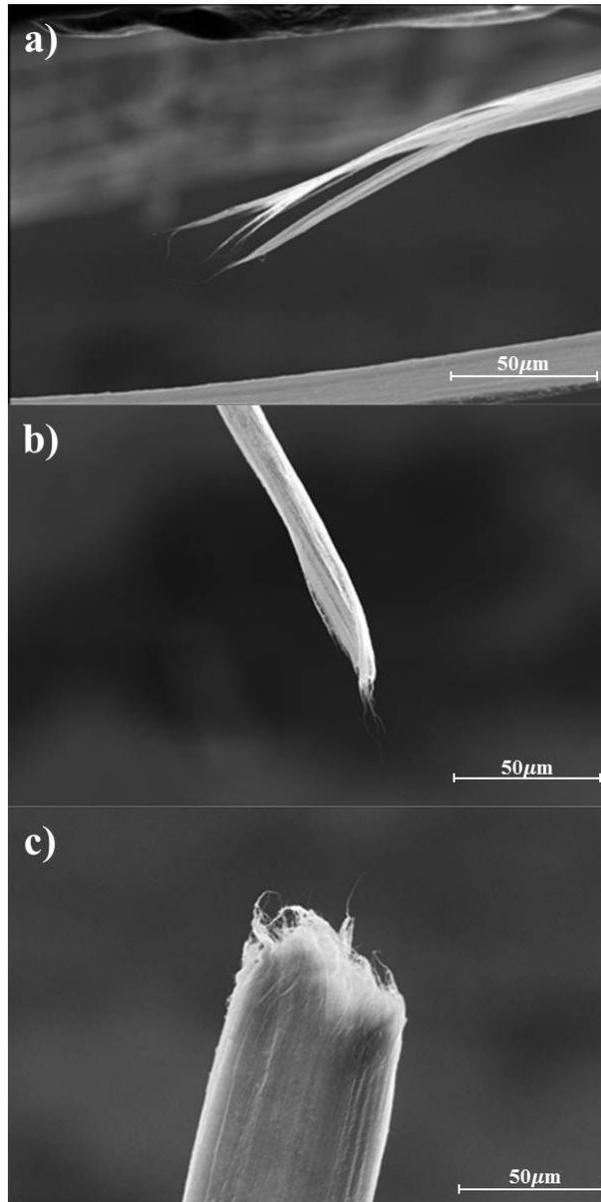


Figure 17. SEM images of the (a) raw CNTFs, (b) I-Ph-CNTFs, and (c) MB-CNTFs after fracture.

### 3.4. 결론

본 연구를 통해 직접 방사법으로 제조한 탄소나노튜브 섬유를 아이오도페닐로 기능화한 뒤 열화학적 공정을 이용해 가교 공유결합을 형성함으로써 얻는 효과에 대해 알 수 있었다. XPS 분석 및 Raman 분광분석을 통해 탄소나노튜브 표면의 기능화와, 열처리 반응을 통한 가교 공유결합의 형성을 확인할 수 있었고, 기능화 반응에 필요한 함침 시간 및 이후의 열처리 반응 시간의 최적화 실험을 통해 가교 공유결합 형성에 필요한 최적의 제조 조건을 찾아 낼 수 있었다. 이를 통해 제조된 신규 탄소나노튜브 섬유는 원료로 사용된 탄소나노튜브 섬유와 비교하였을 때, 전기전도도는 감소하지 않으면서도, 인장 강도와 탄성률이 각각 30%, 70% 이상 현저히 향상되는 것을 알 수 있었다. 본 연구를 통해 고성능 고강도의 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 새로운 접근법이 제시되었고, 이 방법은 앞으로 탄소나노튜브 섬유의 실용적 응용 연구에 있어서 중요한 역할을 할 수 있을 것이라 생각된다.

### 3.5. 참고문헌

1. Demczyk B G, Wang Y M, Cuming J, Hetman M, Han W, Zettl A, Ritchie R O, “Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multi walled carbon nanotubes” , *Mater. Sci. Eng A.*, 2002, 334, 173-178.
2. Yu M F, Files B S, Arepalli S, Ruoff R S, “Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties” , *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 5552-5555.
3. Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, Bennett J W, Ghaemi H F, Thio T, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes” , *Nature*, 1996, 384, 54-56.
4. Fujii M, Zhang X, Xie H, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T, “Measuring the thermal conductivity of single carbon nanotube” , *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 95, 065502.
5. Zhang X, Li Q, Holesinger T G, Arendt P N, Huang J, Kirven P D, Clapp T G, Depaula R F, Lial X, Zhao Y, Zheng L, Peterson D E, Zhu Y, “Ultra strong, stiff, and light weight carbon-nanotube fibers” , *Adv. Mater.*, 2007, 19, 4198-4201.
6. Sun Y-P, Fu K, Lin Y, Huang W, “Functionalized carbon nanotubes: properties and applications” , *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 1096-1104.
7. Lin Y, Meziani M J, Sun Y -P, “Functionalized carbon nanotube for polymeric nanocomposites” , *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1143-1148.
8. Li Y, Kröger M A, “Theoretical evaluation of the effects of carbon nanotube entanglement and bundling on the structural and mechanical properties of bucky paper” , *Carbon*, 2012, 50, 1793-1806.
9. Lu W, Zu M, Byun J -H, Kim B -S, Chou T -W, “State of the art of carbon Nanotube fibers: opportunities and challenges” , *Adv. Mater.*, 2012, 24, 1805-1833.
10. Zhang M, Atkinson K R, Baughman R H, “Multifunctional carbon

- nanotube yarns by downsizing an ancient technology” , *Science*, 2004, 306, 1358–1361.
11. Ci L, Li Y, Wei B, Liang W, Xu C, Wu D, “Preparation of carbon nanofibers by floating catalyst method.” , *Carbon*, 2000, 38, 1933–1937.
  12. Sammalkorpi M, Krasheninnikov A, Kuronen A, Nordlund K, Kaski K, “Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects” , *Phys. Rev. B.*, 2004, 70, 245416.
  13. Nardelli M B, Fattbert J -L, Orlikowski F D, Roland C, Zhao Q, Bernholc J, “Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes” , *Carbon*, 2000, 38, 1703–1711.
  14. Li Q, Li Y, Zhang X, Chikkannanavar S B, Zhao Y, Dangelewicz A M, Zheng L, Doorn S K, Jia Q, Peterson D E, Arendt P N, Zhu Y, “Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers” , *Adv. Mater.*, 2007, 19, 3358–3363.
  15. Krasheninnikov A V, Banhart F, “Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams” , *Nat. Mater.*, 2007, 6, 723–733.
  16. Miao M, Hawkins S C, Cai J Y, Gengenbach T R, Knott R, Huynh C P, “Effect of gamma-irradiation on the mechanical properties of carbon nanotube yarns” , *Carbon*, 2011, 49, 4940–4947.
  17. Cai J Y, Min J, McDonnell J, Church J S, Easton C D, Humphries W, Lucas S, Woodhead A L, “An improved method for functionalization of carbon nanotube spun yarns with aryldiazonium compound” , *Carbon*, 2012, 50, 4655–4662.
  18. Choi Y-M, Choo H, Yeo H, You N -H, Lee D -S, Ku B -C, Kim H C, Bong P -H, Jeong Y, Goh M J, “Chemical method for improving both the electrical conductivity and mechanical properties of carbon nanotube yarn via intramolecular cross-dehydrogenative coupling” ,

- ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, 2013, 5, 7726-7730.
19. Cipriano B H, Kota A K, Gershon A L, Laskowski C J, Kashiwagi T, Bruck H A, Raghavan S R, “Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing” , *Polymer*, 2008, 49, 4846-4851.
  20. Park O-K, Hajm M G, Lee S, Joh H -I, Na S -I, Vajtai R, Lee J H, Ku B C, Ajayan P M, “In situ synthesis of thermochemically reduced graphene oxide conducting nanocomposite” , *Nano Lett.*, 2012, 12, 1789-1793.
  21. Song J, Kim S, Yoon S, Cho D, Jeong Y, “Enhanced spinnability of carbon nanotube fibers by surfactant addition” , *Fibers and polymers*, 2014, 15, 762-766.
  22. Graupner R, “Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes” , *J. Raman. Spectrosc.*, 2007, 38, 673-683.
  23. Park O -K, Lee S, Joh H -I, Kim J K, Kang P -H, Lee J H, “Effect of functional groups of carbon nanotubes on the cyclization mechanism of Polyacrylonitrile (PAN), *Polymer*, 2012, 53, 2168-2174.
  24. Park O-K, Hahm M G, Lee S, Joh H -I, Na S -I, Vajtai R, Lee J H, Ku B -C, Ajayan P M, “In situ synthesis of thermochemically reduced grapheme oxide conducting nanocomposites” , *Nano. Lett*, 2012, 12, 1789-1793.

## 감사의 글

감사의 글은 격식을 갖추기 보다는 긴장을 풀고, 조금 자유롭게 쓰려고 합니다. 이렇게 감사의 글을 쓰기까지, 2년여라는 시간동안의 웃픈 추억들이 스쳐지나갑니다. 먼저 제가 이렇게, 어떤 감사의 글을 써야할지 고민할 수 있도록 해준 사촌언니에게 감사의 마음을 표현하고 싶습니다. 언니의 현실적인 조언이 있었기에 이렇게 끝도 준비할 수 있었습니다. 그리고 자기도 힘들었을 시기에 저의 투정?을 받아준 은영이, 자신을 알기 위해 디펜스가 끝나기만을 애타게 기다렸던 민서, 항상 내가 하는 선택을 응원해주고, 격려해주며 힘을 주는 선화. 예나 지금이나 제겐 정말 고마운 친구들 이라는 걸 이 기회를 빌어 이야기합니다.

지금은 휴스턴에서 어메리칸 스타일을 만끽하고 있을 옥경언니, 석사 전반기 제게 많은 힘이 되어 주었던 동근오빠, 알게 모르게 많은 조언을 해 주었던 진이오빠, 항상 분주한 현욱이 오빠, 스마트 한! 기기를 잘 다루는 용문오빠, 맛있는 걸 좋아하는 세화언니, 또 다른 맛있는 걸 좋아하는 재현오빠 모두 모두 감사합니다.

또 KIST에서 석사 과정 중인 조선대학교 학생들, 진성이, 윤정이, 슬아, 지예, 학교에서 고군분투하는 경국이도 생각이 납니다.

그리고 까칠한 저와 함께 잘 지내준 우리 팀! 안방마님 같은 한석언니, 놀 땐 쿵짝이 잘 맞는 화정이, 나의 치킨사랑 보다 더 큰 치킨사랑을 보여준 성욱이, 성욱이에게 가려졌지만 조용히 진짜 잘 먹는 한빈이(시작부터 끝까지 네 덕 많이 보네, 진심으로 고마워~), 그리고 기호,(눈 감아봐, 뒷말은 생략ㅋ) 현고오빠, 병재오빠 선국오빠 모두 감사합니다.

그리고 친구같은 동생같은 친구 아닌 동기였던 진원이도 고마워~

해가 뜨나 달이 뜨나, 낮밤 안가리고 즐겁게 지낼 수 있게 해준 옆옆방 여자 예린이(인간적으로 내 첫 천왕봉은 너랑 꼭 밟아야겠어!), 그리고 옆옆옆방 여자였던 근영이, 추억이 참 많이 떠올라 한동안은 아주 많이 그리울 것 같습니다.

새로운 분야를 경험해 볼 수 있고, 배울 수 있는 기회를 주신 이재관 교수님, 손홍래 교수님 감사드립니다. 그리고 KIST에서 양질의 연구를 할 수 있도록 지원해주신 구본철 박사님, 김승민 박사님, 고문주 박사님, 유남호 박사님, 황준연 박사님 모두 감사드립니다.

걱정 속에서도 언제나 제 편에 서서, 저의 선택을 응원해주시고, 지원해주시고, 격려해 주시는 부모님, 진심으로 감사합니다. 손주들 손잡고 수영장도 가고, 여행도 갈 수 있게 건강 잘 챙겨야 해요.

(아, 그리고 서운할 수도 있으니까, 세상에서 제일 솔직한 개, 우리집 귀요미도 언급하겠습니다.)

끝으로, 혹시 제 졸업논문의 감사의 글을 보고 제가 감사해하는 사람들을 부러워 할 수도 있을, 아직은 만나지 못한 제 신랑과 아가들에게, 미리 제 옆에 있어주어서 고맙다고 써 두겠습니다. (지금은 어디에 있니?)

2년이라는 시간은 참 많은 것을 경험하고, 보고, 듣고, 생각하고, 배운 시간이 된 것 같습니다. 힘들기도 했고, 툭툭거리는 일도 많았지만, 돌아해보면 제 스스로 할 수 있는 일들도 많이 생겼고, 새로운 사람들도 사귄 수 있었고, 여러모로 의미 있는 시간이었습니다. 이런 귀한 경험들을 발판삼아 졸업 후에도 ‘지금의 나’ 보다 더 발전하여 도움이 되는 사람이 될 수 있도록 노력하겠습니다.

※ 진원아, 화정아 우리 졸업한다~ 유석사, 김석사 고생 많았어♡