

Graphene의 최신 연구동향 2

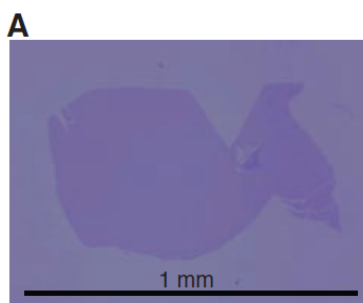
1. 그래핀 제조법

지금까지 그래핀과 그 유도체들을 합성하기 위하여 다양한 접근법들이 개발되었고 그 예는 다음과 같다. 기계적 박리(**exfoliation**), 에피택시 성장(**epitaxial growth**), **unzipping carbon nanotube**, 산화흑연 박리, 흑연의 액상 박리 등이 있다[1].

이들 방법 중 산화흑연 박리와 액상 박리 방법은 액상에서 시작하여 쉽게 큰 사이즈의 그래핀을 제조할 수 있게 때문에 생물학 적용에 있어 매우 큰 잠재력을 가지고 있다. 각각의 제조법에 대하여 간단하게 살펴보자.

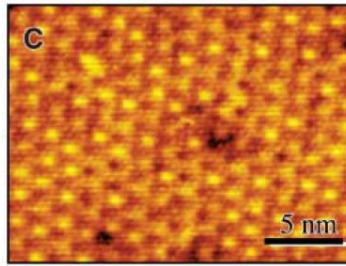
1.1 기계적 박리

2004년에 최초로 **Andre Geim** 교수 연구팀이 스카치 테이프를 이용하여 흑연으로부터 그래핀을 분리한 것이 기계적 박리의 대표적인 예이다. 이 방법을 이용하여 제작된 **1 mm** 사이즈 크기의 그래핀 모습이 아래 그림이다[2]. 이러한 물리적 특성, 전기적 특성 등의 개념 증명(**proof-of-concept**)을 연구하는 물리학자들에게 매우 큰 크기이지만 더 많은 응용성을 가지기 위해서는 대면적·대용량의 그래핀을 합성하는 방법이 필요하다.



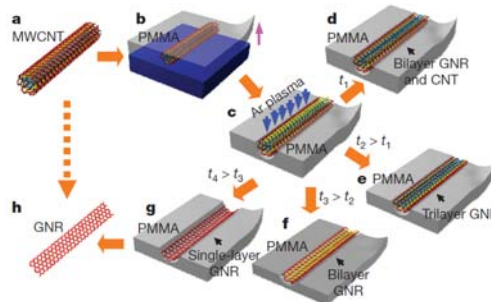
1.2 Epitaxial Growth

단결정 실리콘 카바이드(**SiC**)을 높은 온도에서 열처리함으로써 **epitaxial** 성장을 통하여 그래핀을 제조할 수 있다. 이 때 결정 표면에 남아 있는 실리콘 원자들을 증발시키면 원하는 그래핀 층을 얻을 수 있다. 다음 쪽의 그림은 **SiC(0001)**에 **Epitaxial graphene(EG)** 한 층의 **STM** 이미지이다[3]. 또 다른 열적 제조 방법으로 화학기상증착법(**chemical vapor deposition**)이 있다. **CVD**는 다양한 금속 촉매들(**Ni, Cu, Co, Pt, Ir**)에 탄소 원자들을 용해시킴으로써 그래핀을 성장시키는 방법으로 금속 지지체를 화학적으로 에칭시킨 후에 실제 적용할 장치(**device**) 제조에 필요한 기판에 바로 옮길 수 있는 장점을 가지고 있다.



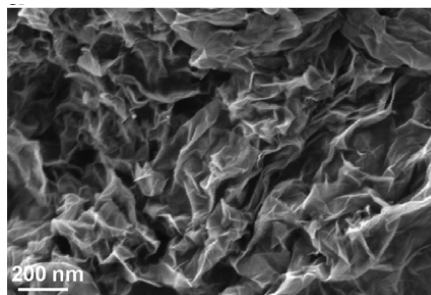
1.3 Unzipping Carbon Nanotube

Carbon nanotube는 그래핀 시트를 실린더 형태로 말은 것(rolled-up)이므로 CNT를 펴면 그래핀을 얻을 수 있다는 생각에서 출발한 제조 방법이다. 매우 정교한 크기(dimension)의 graphene nanoribbons(GNRs)을 얻는 새로운 방법들이 보고되었다. 아래의 그림은 MWCNT로부터 GNR을 얻는 과정을 보여준다. MWCNT을 Si 기판에 올린 후에 PMMA 필름을 코팅한 후 Ar plasma에 노출한 후에 에칭 시간을 조절함으로써 다양한 층의 GNRs을 만들 수 있다. 마지막에 PMMA를 제거하면 원하는 GNR을 제조할 수 있다[4]. KMnO_4 산화를 이용하여 multiwalled CNT로부터 GNRs 얻으면 거의 100% 가까운 수율을 얻을 수 있다. Argon plasma etching을 이용하여 부드러운 끝(edges)과 높은 수율을 가진 GNRs의 폭을 조절할 수 있다.



1.4 산화흑연의 박리 (Exfoliation of Graphite Oxide (GO))

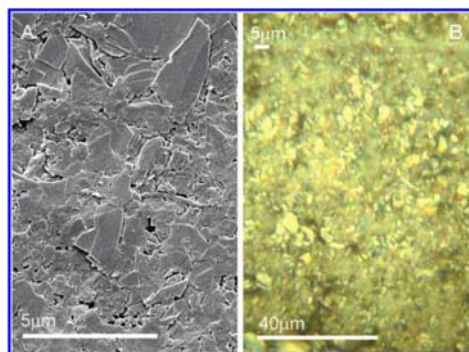
산화흑연(GO) 박리는 그래핀의 대량생산을 위해 가장 잘 발달된 제조법이다. KMnO_4 와 진한 황산의 혼합물 하에서 흑연은 산화흑연으로 산화된다. 아래의 그림은 이 방법으로 제조된 그래핀을 환원 시킨 후에 뭉쳐진 GO sheet의 SEM 이미지이다[5].



산화 과정에서 다양한 산소가 포함된 작용기들(carboxyl, eposides, hydroxyl 등)이 그래핀 표면에 붙일 수 있어서 제조된 GO는 매우 강한 친수성을 띄게 된다. 따라서 물과 극성 유기용매에 잘 분산된다. 하지만 이렇게 제조된 GO는 대부분의 sp^2 혼성화 C-C 결합이 sp^3 혼성화 C-C 결합으로 바뀌므로써 전기적으로 부도체가 된다. 이를 다시 원래 그래핀이 가지고 있는 구조적, 전기적 특성을 가지게 하려면 GO를 환원시켜야만 한다. 이를 위하여 강한 화학 환원제 (hydrazine, sodium borohydride) 사용, 열적 환원, 마이크로파 복사 방법들이 보고되었는데 부식성이 있고 강한 독성, 500도 이상에서 환원시 원하는 전기 장치(device)의 제조 수율 등의 문제점이 발견되었다. 최근에는 green and biocompatible 환원제들(melatonin, vitamin C, sugars, polyphenols, BSA, and bacteria)을 이용한 결과들이 보고되었다. 한편 제조된 그래핀의 산화된 부분이 많이 존재하는 것(부도체 특성)이 단점이 될 수도 있지만, 산화된 그래핀과 환원된 그래핀의 양을 잘 조절함으로써 화학적, 전기적 물성을 튜닝할 수 있는 장점이 될 수도 있을 것이다.

1.5 흑연의 액상 박리 (Liquid phase exfoliation of graphite)

환원된 산화 그래핀은 전도성이 작은 문제점을 앓고 있다. 이를 해결하고자 흑연 액상 박리를 이용한 그래핀 제조가 개발되었다. 이 방법에서 높은 수율과 양질의 그래핀을 얻기 위한 제일 중요한 인자는 용매의 표면 에너지(surface energy)이다. 이에 맞는 대표적 용매로는 N-methy pyrrolidone이 있는데 비용이 비싸고 취급하는 동안 매우 조심해야만 한다. 한편, 가장 일반적으로 사용할 수 있는 물은 표면 에너지가 너무 높아서 그래핀을 박리하는 용매로는 적당하지 않다. 이러한 문제의 해결방법은 물-계면활성제 용매를 사용하는 것이다. 예로는 계면활성제를 SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate) 사용하게 되면 흑연이 포함된 용액에 초음파를 가해줌으로써 그래핀을 얻을 수 있다. 아래 그림은 이렇게 제조된 그래핀 필름의 표면을 SEM과 광학현미경을 이용하여 관찰한 것이다[6]. 또한, 계면활성제는 그래핀에 작용기를 제공함으로써 그래핀의 광학·전기적 특성을 조절할 수도 있다.



2. 그래핀을 이용한 포도당 센서

Nanotechnology는 다음과 같은 이유 때문에 다양한 물질들을 검출하는 센서로 사용될 수 있다[7]. 첫째, 센서의 표면적을 향상시킬 수 있다. 둘째, 나노스케일, 즉 작은 크기의 센서를 제조할 수 있다. 셋째는 전극의 촉매 특성(catalytic property)을 향상시킬 수 있다.

2010년 기준으로 미국에서 당뇨병으로 고생하고 있는 환자는 약 2400만명으로 추산되는데 2033년에는 약 4410만명으로 빠르게 증가할 것으로 예측된다[8]. 다양한 방법을 이용하여 몸속 포도당의 농도를 검출하는 방법이 보고되어왔다. 원리는 포도당이 효소에 의하여 gluconic acid로 산화될 때 Redox 반응에서 나오는 전자를 전극에서 측정함으로써 농도를 측정할 수 있다. 이 때 전극 쪽에 나노물질을 이용하면 선택도와 정확도가 향상된 센서 제조가 가능하다. 여기서는 그래핀 나노시트(nanosheet)을 이용하여 당뇨병을 검출하는 기술에 대하여 알아보자.

아래 왼쪽 그림은 포도당 농도를 측정하기 위한 전극을 제조하는 개략도이다[9]. 우선 흑연 산화 박리를 이용하여 제조된 그래핀에 Au 또는 Au-Pt 나노입자 스페이서를 붙인 후에 이를 glassy carbon electrode(GCE)에 코팅한 후에 glucose oxidase(GOD) 효소를 첨가하고 그 위에 Nafion을 코팅하면 포도당에 활성을 갖는 전극이 완성된다. 왼쪽 그림은 이 센서를 이용하여 직접 포도당을 검출한 결과를 나타낸다. (a)는 나노파티클 스페이서를 넣지 않은 전극에 대한 결과이고 (b)는 스페이서로 Pt-Au 나노파티클을 넣은 전극에 대한 것이고 (c)는 Au 나노파티클을 넣은 전극에 대한 결과이다. 이러한 나노파티클은 그래핀이 다시 뭉치는 것을 방지하면서 전기활성 표면적을 증가시킴으로써 포도당 검출 능력을 향상시킨다. 최적의 검출 전극은 금 나노파티클을 이용한 것으로 포도당 30 mM 까지 linear response가 있고 검출한계는 1 μ M로 매우 훌륭하며 뛰어난 선택성과 안정성을 가진다. 이러한 바이오전극은 다른 분야의 바이오센서로도 응용 가능할 것이다.

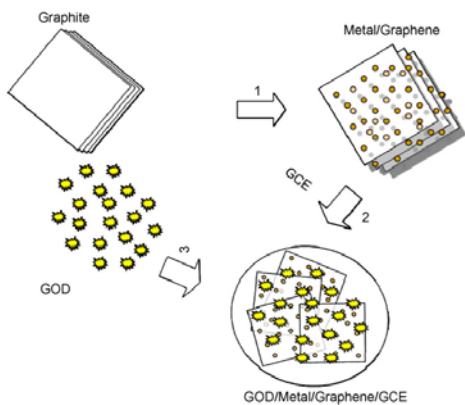


Fig. 1. Schematic of a fabricated bioelectrode.

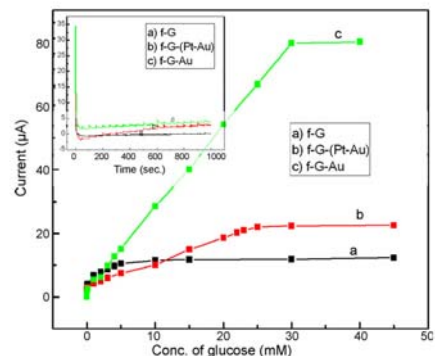


Fig. 8. Amperometric I-T curves of the fabricated (a) Nafion/GOD/f-G/GC (b) Nafion/GOD/f-G-(Pt-Au)/GC (c) Nafion/GOD/f-G-Au/GC electrode for different glucose concentrations (inset) calibration curve of the fabricated (a) Nafion/GOD/f-G/GC (b) Nafion/GOD/f-G-(Pt-Au)/GC and (c) Nafion/GOD/f-G-Au/GC bioelectrode.

References

- [1] H. Y. Mao, S. Laurent, W. Chen, O. Akhavan, M. Imani, A. A. Ashkarran, and M. Mahmoudi, "Graphene: Promises, Facts, Opportunities, and Challenges in Nanomedicine", *Chem. Rev.*, 113, 3407, 2013.
- [2] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects," *Science*, 324, 1530, 2009.
- [3] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene," *Science*, 312, 1191, 2006.
- [4] L. Jiao, L. Zhang, X. Wanf, G. Diankov, and H. Dai, "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes," *Nature*, 458, 877, 2009.
- [5] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, 45, 1558, 2007.
- [6] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. M. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3611, 2009.
- [7] K. J. Cash and H. A. Clark, "Nanosensors and nanomaterials for monitoring glucose in diabetes," *Trends in Molecular Medicine*, 16, 584, 2010.
- [8] E. S. Huang, A. Basu, M. O'grady, and J. C. Capretta, "Projecting the future diabetes population size and related cost for the U. S.," *Diabetes Care*, 32, 2225, 2009.
- [9] T. T. Baby, S. S. J. Aravind, T. Arockiadoss, R. B. Rakhi, and S. Ramaprabhu, "Metal decorated graphene nanosheets as immunobilization matrix for amperometric glucose biosensor," *Sensors and Actuators B-Chemical*, 145, 71, 2010.