

## Characterization of few-layered reduced graphene oxide (rGO) for standardization

Hae Jun Ahn\*, Seung Hun Huh\*, Youngho Jee\*\*,\*\* and Byeong Woo Lee\*\*\*\*,†

\*Ceramic Total Solution Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Jinju 52851, Korea

\*\*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

\*\*\*Graphene Research Lab., CRESIN CO., Ltd., Seongju 40040, Korea

\*\*\*\*Department of Ocean Advanced Materials Convergence Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received November 29, 2022)

(Revised December 12, 2022)

(Accepted December 14, 2022)

**Abstract** Reduced graphene oxide (rGO) has attracted many attention and applications due to its excellent electrochemical ability. Therefore, standardization of rGO through structural and thermal analysis facilitates quality improvement and management, enabling users to increase efficiency and reduce relevant costs. For rGO and graphene-related materials, it is very important to determine the number of layers and define the resulting difference in physical properties. In this study, 3~4 layers of rGO-1 and 9~10 layers of rGO-2 were obtained from graphene oxide (GO) through a hydrazine reduction process. For the prepared rGOs, X-ray diffraction (XRD) pattern obtained a diffraction peak at  $2\theta \approx 25^\circ$  related to (002) reflection was used to calculate the layer numbers by determining interlayer distance and FWHM value. To reduce the angular uncertainty, XRD data analysis was performed with angle correction using standard reference materials for X-ray powder diffraction analysis. Precise interlayer distance and number of layers were determined using OriginLab and open-source XRD diffraction analysis programs using the angle-corrected diffraction data. TG-DSC thermal analysis was performed to further standardize the physical properties of rGO samples.

**Key words** Reduced graphene oxide, Standardization, XRD, Number of layers, Structural analysis

## 소수의 층을 갖는 환원 graphene oxide(rGO) 표준화를 위한 물성분석

안해준\*, 허승헌\*, 지영호\*\*,\*\*, 이병우\*\*\*\*,†

\*세라믹중합솔루션센터, 한국세라믹기술원, 진주 52851

\*\*경북대학교 화학과, 대구 41566

\*\*\*(주)크레진 기술연구소, 성주, 40040

\*\*\*\*한국해양대학교 해양신소재융합공학과, 부산, 49112

(2022년 11월 29일 접수)

(2022년 12월 12일 심사완료)

(2022년 12월 14일 게재확정)

**요약** 환원그래핀옥사이드(rGO)는 우수한 전기 화학적 능력으로 많은 응용과 관심이 집중되고 있어, 이에 대한 구조 및 열분석을 통한 rGO의 표준화는 품질개선과 관리를 용이하게 하여 사용자가 효율성을 높이고 비용을 절감할 수 있도록 할 수 있다. rGO 및 그래핀 관련 재료의 경우 레이어 층수의 결정과 그에 따른 물성의 차이를 정의하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 하이드라진 환원공정을 통해 그래핀옥사이드(GO)로부터 3~4층의 rGO-1과 9~10층의 rGO-2를 얻었다. 이렇게 준비된 rGO에 대해 X선 회절(XRD) 패턴인 (002) 반사와 관련된  $2\theta \approx 25^\circ$ 에서 회절 피크를 얻어 층간 거리와 FWHM 값을 얻어 층수(layer number)를 결정하였다. 이때 XRD 데이터 분석은 회절분석용 표준물질들을 사용하여 각도 보정을 수행하였다. 정밀한 층간거리와 FWHM 값은, 각도 보정된 회절 데이터를 이용하여 OriginLab 및 오픈 소스 XRD 회절분석 프로그램들을 사용하여 결정하였다. rGO 샘플들의 추가적인 물성 표준화 분석을 위해 TG-DSC 열분석을 수행하였다.

†Corresponding author

E-mail: bwlee@kmou.ac.kr

## 1. 서 론

최근 많은 관심을 받고 있는 탄소를 기반으로 한 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 탄소섬유(carbon fiber), 풀러렌(fullerene), 그래핀(graphene) 등 탄소 관련 신소재들이 많은 관심을 받고 있으며 다양한 분야에서 응용이 이루어지고 있다[1-3]. 그 중에서도 특히 그래핀은 탄소 원자들이 벌집 모양을 이루며 이어지는 2차원 물질을 말한다. 보통 벌집 구조를 이루는 하나의 층만을 의미하지만, 때로는 두 개의 층이나 복수의 층으로 이뤄진 소재를 함께 의미하기도 한다. 한 개의 층은 그 두께가 3.45 Å 정도로 원자 하나의 굵기에 불과할 정도로 얇다. 2010년 박리법을 통해 그래핀 한 장을 분리해낸 이후로 그래핀은 지금까지 알려져 있는 물질 중 가장 얇으면서도 전기나 열을 가장 잘 전도할 수 있을 뿐 아니라 가장 강하면서도 유연한 물질로써 알려져 있다. 투명전극, 센서, 에너지 및 바이오산업에 이르는 다양한 영역에서 그래핀 적용에 대한 가능성이 확인되고 있다[3].

이러한 유용한 그래핀의 대량생산을 위한 한 방법으로 흑연의 산화-환원을 통한 화학적 합성법이 있다. 흑연을 산화시키는 방법으로 Hummers가 제안한 방법을 연구자들이 가장 많이 사용하고 있다[4]. 이 방법에서는 강산과 산화제로 산화시킨 산화 흑연(그래파이트 옥사이드, graphite oxide)은 강한 친수성으로 물 분자가 면과 면 사이에 삽입되는 것이 용이하여, 이로 인해 면간 간격이 6~12 Å으로 늘어나 장시간의 교반이나 초음파 분쇄기를 이용하면 쉽게 박리시킬 수 있다. 이렇게 얻어진 산화 그래핀(graphene oxide) 시트는 표면에 수산기와 에폭시기, 가장자리에는 카복실기와 결합한 형태로 존재하기 때문에 그래핀 고유의 성질을 대부분 상실하게 된다. 하지만 산화 그래핀을 다시 환원시켜 산소를 포함한 작용기를 제거해 주면 다시 그래핀과 유사한 특성을 나타내기 때문에 환원 반응을 통해 작용기를 완전히 제거할 수 있는 연구가 활발히 진행 중이다[5].

그래핀을 비롯한 소재의 표준화는 품질 향상 및 소재의 안정성이 개선되어 공급자와 사용자 모두에게 효율성을 높이고 비용을 절감할 수 있도록 한다[6]. 또한 향상된 신뢰를 통해 시장에 대한 더 나은 접근을 가능하게 하고 책임 위험을 줄이며 규제 문제를 피할 수도 있다. 본 연구에서는 표준 후보물질인 rGO의 대량생산을 위해 그래핀옥사이드(GO)로부터 하이드라진 환원공정을 통해 3~4층 및 9~10층의 환원그래핀옥사이드(rGO)를 얻었고 이에 대한 표준화 물성 분석을 수행하였다. 본 연구의 목표는 전기전자산업 및 에너지 산업에 중요하게 이용될 rGO 상용표준 후보물질에 대하여 중요한 구조적 물성으로 정밀한 그래핀 층간 결합길이와 그래핀 두께 및 층수에 대한 특성 값을 결정하고, 최종적으로는 안정성과 유

효성이 확보된 rGO 상용 표준물질을 개발하여 보급하는 것이다.

## 2. 실험 방법

표준 후보물질인 환원그래핀옥사이드(rGO)는 그래핀 옥사이드(GO)의 하이드라진 환원(hydrazine reduction) 공정을 통해 제조되었다[7,8]. 4% GO 슬러리와 1 L 탈이온수를 혼합한 다음 40분 동안 초음파 처리한 후, 이 GO 용액에 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate,  $H_4N_2 \cdot H_2O$ ) 10 mL를 첨가한 후, 수냉 콘덴서 하에서 100°C로 24시간 동안 가열하였다. 화학적으로 환원된 생성물(흑색 침전물)을 여과한 다음 물과 메탄올의 혼합물로 세척하였다. 최종 생성물을 70°C 오븐에서 건조시켰다. 이 공정으로 rGO-1(3~4층)을 얻었으며 추가적인 300°C 진공 열처리를 통해 층이 결합된 rGO-2(9~10층)를 제조하였다.

제작된 rGO는 X선 회절(XRD) 분석(RIGAKU, D/MAX-2500)을 수행하였다. XRD 구조분석을 통한 두께에 따른 그래핀 층간 결합길이와 그래핀 두께 및 층수는 상용 표준물질의 가장 중요한 물성으로 XRD의 정확한 회절선(2 $\theta$ ) 위치 결정을 통해 정밀하게 제공되어야 한다. 이를 위해 rGO 분말들과 내부 표준으로 사용되는 실리콘(Si)을 혼합하여 측정 후 회절선의 각도 보정을 수행하였다. 본 연구의 XRD 분석에 사용된 측정조건은 다음과 같다.

- 2 $\theta$ : 10~60 (at 40 kV-40 mA)
- Step: 0.01°, Step time 2.4 s/step
- Slits: Incident-1 mm, Receiving (RS<sub>1</sub>)-1.0 mm, Receiving (RS<sub>2</sub>)-0.3 mm

rGO-1과 rGO-2 분말의 입자 크기는 회절 각(2 $\theta$ )에 따른 XRD 피크 폭으로 계산하는 Scherrer식( $D_{cal}(\text{입경}) = K\lambda / (B \cos\theta)$ ): 여기서 K는 결정구조 및 분말의 형태와 크기에 따른 상수,  $\lambda$ 는 X-선의 파장이고 B는 radian으로 계산된 반가폭(FWHM: full width at half maximum)이다[9].

또한 Thermogravimetric-Differential Scanning Calorimetry (TG-DSC, TA Q600)를 이용 추가적인 열분석을 수행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절의 불확도(uncertainty) 보정

표준물질을 개발하고 물성을 정의하기 위해서는 개발

된 소재에 대한 정밀한 결정학적 정보의 제공과 화학적 순도 결정 등이 중요하다. 미국의 대표적인 표준관련 기관인 National Institute of Standards and Technology (NIST)에서는 표준물질(Standard reference material, SRM) 결정에 있어 정밀한 결정학적 데이터를 제공하기 위해 XRD 물성을 가장 중요하게 여기고 측정의 불확도를 보정한 정밀하게 측정된 XRD 결과를 제공하고 있다. 본 연구에서도 표준물질로 정하기 위한 rGO 소재에 대하여 두께에 따른 그래핀 층간 결합길이와 그래핀 두께 및 층수에 대한 특성 값 등 물성 정보를 제공해야 함으로 이를 구하기 위한 정확한 XRD 결과를 제공하는 것이 무엇보다 중요하다.

일반적으로 간과되고 있는 XRD 분석에서 발생하는 측정불확도 요인으로는 측정원료의 높이, 편평도(flat surface), 원료분말의 X선 흡수도 등 원료에서 발생하는 요인과 slit system, beam angle, X-발생부와 측정부의 기계적 비대칭성,  $2\theta$ - $\theta$  회전 오차들 같은 고니오미터(goniometer)의 크기 및 형태(geometry)에서 오는 장치오차(instrumental errors)들이 있다[10,11].

대부분의 X선 회절 분석기를 사용한 분석에는 Si를 이용한 각도 보정을 거친 후 불확도 교정 없이 지속적으로 사용하게 되고 치구를 교체하는 특별한 경우를 제외하고는 초기 설정 그대로 사용하게 된다. 따라서 측정오차들을 교정하지 않고 사용할 경우 오차가 포함된 잘못된 회절 정보를 사용할 가능성이 있다.

본 연구에서 사용된 XRD 회절분석 프로그램들은 데이터분석 프로그램인 OriginLab과 Rietveld refinement 기반 free-ware들인 PowderX 및 FullProf Suite를 사용하여 분석을 수행하였다. XRD 회절분석에 사용된 특성 X선 Cu- $K\alpha$ 는  $K\alpha_1$ 과  $K\alpha_2$ 로 구성되어 있으며 프로그램 상에서  $K\alpha_2$  제거가 힘든 OriginLab의 경우  $K\alpha$  평균값

(weighted average,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ )을 사용하였고 PowderX 및 FullProf Suite에서는  $K\alpha_2$ 가 제거된  $K\alpha_1$ ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ )을 분석에 이용하였다.

Figure 1에 NIST SRM 660c(LaB<sub>6</sub>)를 사용하여 본 연구에 사용된 XRD(D/MAX-2500)의  $2\theta$  20~55°까지 측정하여 PowderX 프로그램을 사용하여 결정된 각도별 오차를 나타내었다. 좁은 각도 범위여서 각도별 큰 차이 없이 0.02° 정도의 측정오차만 발생하여 이 만큼의 제로 시프트(zero-shift)를 통해 회절선의 각도를 보정할 수 있었다. 원료의 크기와 형태, 측정원료의 높이 및 편평도 등 원료적 요인에 의한 불확도의 제거를 위해서는 항상 일정한 홀더에 동일 높이의 시료를 위치시키고 편평도를 높여 불확도를 최소화 하여야 하나 수작업의 특성 상 실제 제로 매번 일정한 결과를 얻을 수는 없다. 또한 장치오차도 이를 줄이기 위한 여러 방법이 제안되고 있으나 기어와 모터가 사용되는 기계적 오차를 각도별로 보정하는 방법도 어렵고 이를 줄이더라도 시편에 의한 오차가 같이 발생 시에는 그 효과가 없을 수도 있어 그 효용성에 의문이 들게 된다. 따라서 이러한 원료 및 기계적 장치오차를 줄일 수 있는 최선의 방법은 XRD 결과를 신뢰할 수 있는 표준물질을 사용하여 보정하는 방법이다. 실제 매번 원료에 따른 불확도가 생길 수 있으므로 XRD 측정 시 내부 표준물질(NIST SRM Si 또는 LaB<sub>6</sub>)을 첨가하여 회절각을 보정하여야 한다.

### 3.2. rGO 표준 후보 물질의 XRD 분석

흑연(graphite) 산화 그래핀을 다시 환원시켜 산소를 포함한 작용기를 제거해서 제조하는 환원그래핀옥사이드(rGO)는 잔류 작용기, 격자간 mismatch 등의 원인으로 층간 결합력의 크기가 작아 흑연에 비해 층간거리가 멀다. 또한 적은 수의 층으로 이루어져 있고 결정성이 낮

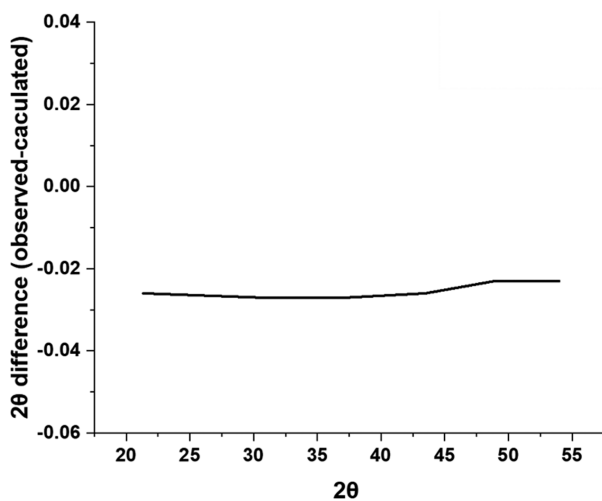


Fig. 1. Delta  $2\theta$  (test-SRM) curve using SRM 660c illustrating peak position shifts as function of  $2\theta$ .

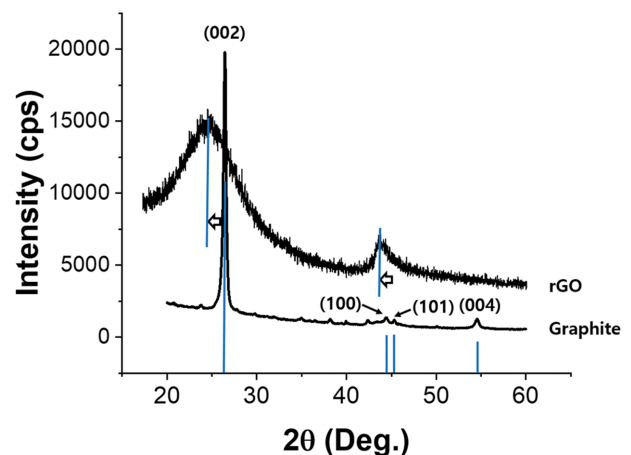


Fig. 2. XRD patterns of commercial graphite and as-prepared rGO-2 powder showing peak shifts to lower  $2\theta$  for rGO.

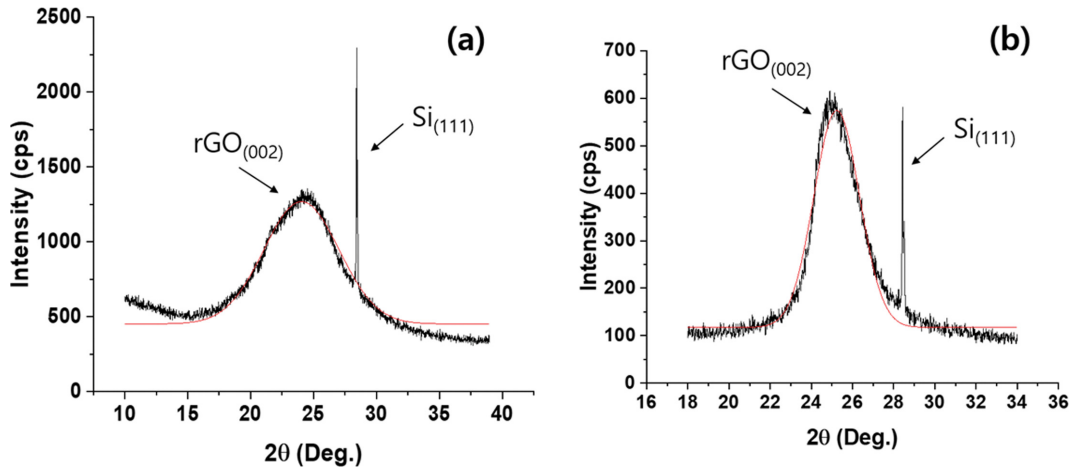


Fig. 3. XRD patterns of the prepared (a) rGO-1 and (b) rGO-2 powders analyzed with OriginLab, also showing the Gaussian curve fitting.

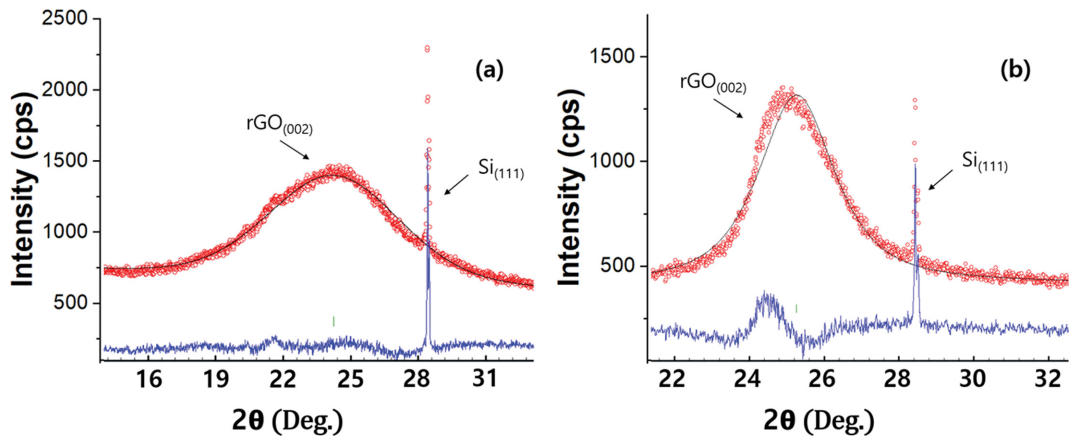


Fig. 4. XRD patterns of the prepared (a) rGO-1 and (b) rGO-2 powders analyzed with FullProf Suite, showing the Rietveld refinement.

아 회절선의 반가폭도 넓어지게 된다. Figure 2는 한 흑연샘플(Kanto chemical Co.)과 본 연구에 합성된 rGO-2의 회절선들을 비교한 결과를 보여주고 있다. 흑연의 경우 층간거리 0.336 nm, 반가폭은 0.344°였고 rGO-2의 경우 층간거리는 0.35 nm 이상이었고, 반가폭은 2.4° 이상으로 큰 차이를 보여주고 있다. 이러한 흑연과 rGO 간의 (002)면 회절선 위치의 차이는 흑연의 graphene화 정도를 보여주는 척도도 될 수 있다[12].

rGO-1, rGO-2 표준 후보 물질의 정밀한 구조정보를 얻기 위해 탄소계 물질의 특성 피크(peak)인 (002) 회절선을 이용하였고 Si 표준물질(SRM 640d) 피크의 각도 보정을 거쳐 정밀한 회절선의 위치 및 층간 거리를 측정하였다. OriginLab과 XRD 분석 프로그램(PowderX 및 FullProf Suite)들을 이용하여 (002) 피크에서의 반가폭(FWHM)을 구하였고 Scherrer식에 적용하여 그래핀 플레이크(flake)의 크기(두께)를 결정하여 결정된 층간거리로 나누어 rGO의 층수를 계산하였다.

rGO-1과 rGO-2에 대해 OriginLab을 이용하여 회절선

들을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각도 보정을 위한 Si 표준물질의 (111) 회절선이 날카롭게 나오는 가운데 넓은 rGO의 (002) 피크가 보이고 있다. 얻어진 rGO 피크는 Gaussian으로 curve fitting을 수행하여 각도가 보정된 회절선의 위치와 FWHM 값을 얻어 플레이크의 크기 계산에 사용하였다. Figure 4는 역시 rGO-1과 rGO-2에 대해 FullProf Suite 프로그램을 사용하여 분석한 결과를 보여주고 있다. FullProf Suite에서는 측정 오차를 고려한 각도 보정과  $K\alpha_2$ 가 제거된  $K\alpha_1$ ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ )을 이용하여 rGO의 (002)의 위치와 FWHM 값을 얻었다.

Table 1에 두가지 다른 분석프로그램을 적용하여 결정된 rGO들의 (002) 피크의 위치와 FWHM 값을 나타내었다. 각 프로그램별 계산에 사용된 특성 X-ray의 값이 다르고 원 데이터 처리방법에도 차이가 있어 회절선의 위치와 피크 넓이에도 약간의 차이가 존재하였다. Scherrer식( $D = K\lambda / (B \cos\theta)$ )을 사용하여 rGO-1과 rGO-2 분말의 입자 크기를 계산하였다. 이 식에서 K는 결정구조

Table 1

Diffraction angle ( $2\theta$ ) of (002) plane and FWHM values precisely determined by OriginLab and FullProf Suite program for prepared rGO-1 and rGO-2 powders

	OriginLab ( $K\alpha$ , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ )		FullProf Suite ( $K\alpha_1$ , $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ )	
	(002) ( $2\theta$ )	FWHM ( $\theta$ )	(002) ( $2\theta$ )	FWHM ( $\theta$ )
rGO-1	24.051	7.041	24.250	6.849
rGO-2	25.244	2.609	25.265	2.454

Table 2

Planar spacing ( $d$ ) of (002) plane, Flake thickness ( $D$ ) and calculated number of layers precisely determined by OriginLab and FullProf Suite program for prepared rGO-1 and rGO-2 powders

	OriginLab ( $K\alpha$ , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ )					FullProf Suite ( $K\alpha_1$ , $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ )				
	$d_{002}$ ( $\text{\AA}$ )	D (Thickness, $\text{\AA}$ )		No. of layers		$d_{002}$ ( $\text{\AA}$ )	D (Thickness, $\text{\AA}$ )		No. of layers	
		K = 0.94	K = 1	K = 0.94	K = 1		K = 0.94	K = 1	K = 0.94	K = 1
rGO-1	3.70	12.06	12.90	3.26	3.48	3.67	12.39	13.18	3.38	3.59
rGO-2	3.53	32.60	34.70	9.24	9.83	3.53	34.68	36.86	9.84	10.50

및 분말의 형태와 크기에 따른 상수로 0.62~2.08까지 가질 수 있는 값이며 Cubic 구조의 등근 분말의 경우 0.89나 0.9가 적용된다[9,13,14]. 일반적인 형태와 구조에 적용할 보다 범용의 값으로 0.94도 사용되고 있으며 plate 형태에는 1 이상을 적용하기도 한다[14]. 분말의 구조와 형태에 영향을 받는 K 값의 특성 상 hexagonal 구조에 얇은 plate가 말려있는 형태인 rGO에 적용할 K 값을 현 단계에서는 정확히 결정할 수 없어 본 연구에서는 범용의 값인 0.94와 그보다 더 plate 형태를 고려한 1을 적용하여 입자크기를 계산하였다. 분석 프로그램의 종류와 계산에 사용된 파장에 따른  $d_{(002)}$  값, Scherrer 식을 적용해 계산된 plate의 두께와 이 두께를  $d_{(002)}$  값으로 나누어 얻은 층수(No. of layers)를 Table 2에 보였다. OriginLab을 이용한 결과보다 FullProf Suite로 계산한 층수가 항상 더 높은 값을 가짐을 알 수 있었으며 두 결과를 종합하면 rGO-1의 경우 3.26~3.59층, rGO-2는 9.24~10.5층을 가짐을 알 수 있었다.

본 연구에서는 10층 이하의 얇은 두께를 갖는 rGO 표준 후보물질에 적용 가능한 XRD 분석 program의 종류와 표준물질에서 제공해 주어야 할 구조적 기본물성 분석방법을 보였다. 분석방법에 따라 그 결과가 조금씩 달랐으며 이는 rGO 소재의 특성상  $d_{(002)}$ 의 회절선이 비교적 저각에서 나와 피크의 비대칭성이 크고 회절선의 broadening도 커 curve fitting 방식에 따른 차이가 발생한 결과로 여겨진다.

FullProf Suite 프로그램에서 얻어진 값들이 역시 같은 XRD 전문 분석 프로그램인 PowderX를 이용한 결과와 더 가까웠다. 이는 원(raw) 데이터를 그대로 사용하고  $K\alpha_2$ 를 분리 제거하여 측정할 수 없는 OriginLab에서 얻어진 값 보다는  $K\alpha_1$ 으로 분석 가능한 XRD 전문 분석 프로그램인 FullProf Suite로 얻어진 값들에 더 신뢰성이

있다고 볼 수 있다.

### 3.3. rGO 표준 후보 물질의 TG-DSC 열분석

rGO 표준 후보물질의 열 안정성을 평가하기 위해 TG-DSC 측정을 수행하였다. 급격한 산화반응을 방지하기

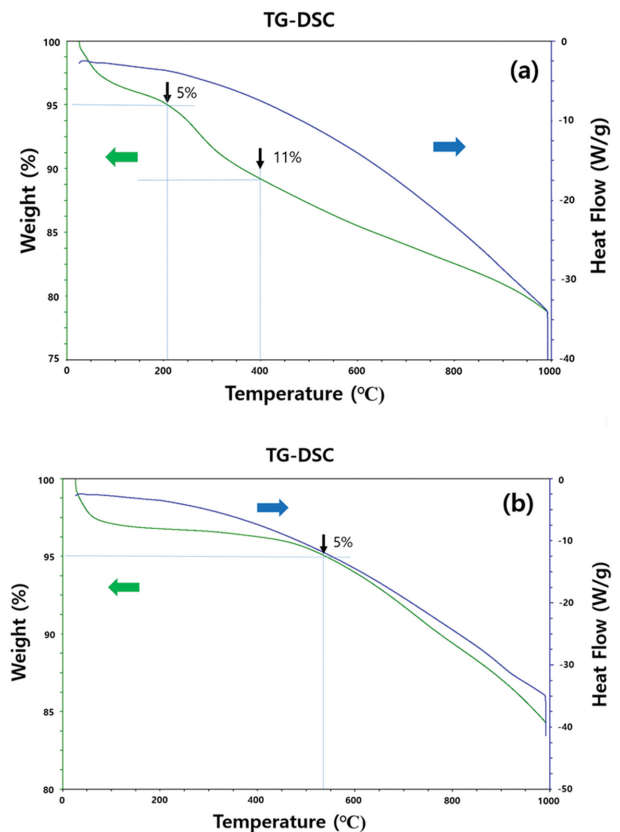


Fig. 5. TG-DSC profiles of the prepared (a) rGO-1 and (b) rGO-2(b) powders.

위해 비활성 분위기인  $N_2$  분위기에서  $1000^\circ C$ 까지 측정하였다. Figure 5는 rGO-1과 rGO-2의 열간 물성변화를 보여준다. TG 분석을 통해 rGO-1(Fig. 5(a))과 rGO-2(Fig. 5(b)) 모두 질량이 점진적으로 감소하였고, rGO-1의 경우 rGO-2에 비해 더 높은 질량 손실률을 보였다. 이는 보다 높은 온도에서 얻은 rGO-2의 경우 이미 불순물들의 휘발이 어느 정도 발생한 결과와 rGO-1의 경우 낮은 층수로 인한 높은 비표면적으로 인해 반응성이 높아 구조 내에 열분해성 물질을 더 많이 함유하고 있음을 보인다. 실험 종료 시 잔류 질량은 rGO-1과 rGO-2 각각 약 80 및 85% 이상으로 비교적 열적안정성이 큼을 알 수 있었다. rGO-1의 경우 질량 손실이 두 단계로 발생함을 보였다. 약 5%의 질량 손실은 주로 rGO에 흡착된 물 분자(O-H)의 손실로 인해  $200^\circ C$  이하에서 발생하는 것으로 보이며 두 번째 단계에서 추가적인 약 6%의 질량 손실이  $400^\circ C$ 까지의 열처리에서 발생하였으며 이는 하이드라진에서 분화된 잔류물(C-N-H(O)) 및 미반응된 산소 함유 관능기(C-O-H)의 열분해로 인해 발생하는 것으로 여겨진다[15]. 산화분위기에서 측정할 경우  $800^\circ C$ 까지 급격한 산화반응으로 인해 큰 발열반응과 큰 질량손실 반응이 일어난다고 알려져 있으나[16] 본 비활성 분위기 실험의 결과 두 경우 모두 연속적인 완만한 흡열반응만 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

하이드라진 환원공정을 통해 그래핀옥사이드(GO)로부터 3~4층의 rGO-1과 9~10층의 rGO-2 분말을 얻었으며 본 연구에서는 XRD 분석을 통해 이러한 10층 이하의 얇은 두께를 갖는 표준 후보물질에서 제공해 주어야 할 구조적 기본 물성 값을 구하였다. XRD 결과는 데이터 분석용 OriginLab 및 오픈 소스 XRD 회절분석 프로그램들인 PowderX 및 FullProf Suite를 사용하여 분석하였다. 각각 분말은 회절분석용 NIST 표준물질을 이용하여 회절각을 보정하였으며, rGO 주 회절선인 (002) 반사를 이용하여 층간 거리( $d_{(002)}$ )와 FWHM 값을 얻었다. rGO-1과 rGO-2 플레이크의 크기(D)들은 Scherrer 식을 사용하여 계산하였으며, 이 식에서 K를 일반적인 형태와 구조에 적용할 수 있는 0.94와 plate 형태를 고려한 1을 적용하였다.

Cu-K $\alpha$ 선에서 K $\alpha_1$ 을 분리하여 분석이 가능한 XRD 전문 분석 프로그램인 FullProf Suite로 얻어진 값들이 일반적인 데이터 분석용 OriginLab 보다 정확한 구조정보를 준다고 여겨졌다. FullProf Suite를 통해 얻어진 층간 거리( $d_{(002)}$ )는 각각  $3.67 \text{ \AA}$ (rGO-1)과  $3.53 \text{ \AA}$ (rGO-2) 이었고, 층수(number of layers)는 rGO-1에서 3.38(K =

0.94)~3.59(K = 1)층과 rGO-2에서  $9.84(K = 0.94)$ ~ $10.50(K = 1)$ 층이었다.

rGO 샘플들의 추가적인 표준화 물성분석을 위해 TG-DSC 열분석을 수행하였다. rGO-1의 경우 rGO-2에 비해 더 높은 질량 손실률을 보였으며, 이는 제조 이력의 원인과 함께 낮은 층수로 인한 높은 비표면적으로 인해 반응성이 높아 구조 내에 열분해성 물질을 더 많이 함유하고 있음을 보여주는 결과로 해석되었다.

#### 감사의 글

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(No. 20016402).

#### References

- [1] R.B. Onyancha, K.E. Ukhurebor, U.O. Aigbe, O.A. Osibote, H.S. Kusuma and H. Darmokoesoemo, "A methodical review on carbon-based nanomaterials in energy-related applications", *Adsorpt. Sci. Technol.* 2022 (2022) 1.
- [2] M. Notarianni, J. Liu, K. Vernon and N. Motta, "Synthesis and applications of carbon nanomaterials for energy generation and storage", *J. Nanotechnol.* 7 (2016) 149.
- [3] M.A.A. Faruque, M. Syduzzaman, J. Sarkar, K. Bilisik and M. Naebe, "A review on the production methods and applications of graphene-based materials", *Nanomaterials* 11 (2021) 2414.
- [4] W.S. Hummers Jr. and R.E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [5] K. Ojha, O. Anjaneyulu and A.K. Ganguli, "Graphene-based hybrid materials: synthetic approaches and properties", *Curr. Sci.* 107 (2014) 397.
- [6] C.A. Clifford, E.H.M. Ferreira, T. Fujimoto, J. Herrmann, A.R. H. Walker, D. Koltsov, C. Punckt, L. Ren, G.J. Smallwood and A.J. Pollard, "The importance of international standards for the graphene community", *Nat. Rev. Phys.* 3 (2021) 233.
- [7] S.H. Huh, "Physics and applications of graphene-experiments", *InTech*, 2011. chapter 5. 73.
- [8] H.M. Ju, S.H. Huh, S.H. Choi and H.L. Lee, "Structures of thermally and chemically reduced graphene", *Mater. Lett.* 64 (2010) 357.
- [9] P. Scherrer, "Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen", *Nachr. Ges. Wissenschaft. Göttingen* 3 (1918) 98.
- [10] H.W. King and E.A. Payzant, "Error corrections for X-ray powder diffractometry", *Can. Metall. Q.* 40 (2001) 385.
- [11] R.W. Cheary, A.A. Coelho and J.P. Cline, "Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109 (2004) 1.
- [12] X. Jiao, Y. Qiu, L. Zhangab and X. Zhang, "Compari-

- son of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees”, *RSC Adv.* 7 (2017) 52337.
- [13] A. Monshi, M.R. Foroughi and M.R. Monshi, “Modified scherrer equation to estimate more accurately nanocrystallite size using XRD”, *World J. Nano Sci. Engin.* 2 (2012) 154.
- [14] D.J. Lim, N.A. Marks and M.R. Rowles, “Universal Scherrer equation for graphene fragments”, *Carbon* 162 (2020) 475.
- [15] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali and R.S. Ruoff, “Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide”, *Carbon* 49 (2011) 3019.
- [16] J.C. Silva Filho, E.C. Venancio, S.C. Silva, H. Takiishi, L.G. Martinez and R.A. Antunes, “A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide”, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1450.