

## Graphene의 물리적 분산과 화학적 표면 개질 연구

임은채 · 김성준\*<sup>†</sup>

전남대학교 바이오에너지 및 바이오소재 협동과정  
61033 광주광역시 북구 용봉동 300  
\*전남대학교 환경공학과  
61033 광주광역시 북구 용봉동 300

(2014년 12월 22일 접수, 2015년 2월 23일 수정본 접수, 2015년 4월 3일 채택)

## A Study on Physical Dispersion and Chemical Modification of Graphene

Eun-Chae Yim and Seong-Jun Kim\*<sup>†</sup>

Interdisciplinary program of graduate school for bioenergy and biomaterials, Chonnam National University, Gwangju 61033, Korea  
\*Department of Environment and Energy engineering, Chonnam National University, Gwangju 61033, Korea  
(Received 22 December 2014; Received in revised form 23 February 2015; accepted 3 April 2015)

### 요 약

그래핀은 다양하고 뛰어난 물성으로 그 적용 분야가 넓다. 그러나 반델반스 상호 작용으로 유기용매 내에서 쉽게 분산되지 않고 뭉쳐 있거나 포개진 상태로 존재한다. 게다가 그래핀은 화학적으로 비활성이며 크기나 모양이 넓은 분포도를 가지므로 균일한 상태 유지가 어렵다. 본 연구에서는 덩어리로 구성된 그래핀을 용매에 분산시키고 개질시키는 방법에 대해서 고찰하였다. 분산방법으로서 i) 유리비드를 이용한 물리적 분쇄, ii) 유리비드와 초음파를 이용한 처리, iii) 유기용매에서의 분산 iv) 드라이아이스를 이용한 개질법이 포함된다. 2.5 mm 크기의 유리비드처리는 대조군과 비교하여 36.4%의 감소율을 나타내었다. 유리비드(2.5 mm)와 초음파(225W, 10분) 병용 처리구가 76%로 입자 크기 감소 효과를 나타내었다. 그래핀 입자 크기감소는 유리비드의 크기와 초음파 처리강도와 처리시간에 의존되었다. Ethyl acetate(EA)와 Isopropyl alcohol(IPA)의 용매로 그래핀 표면을 개질시켰다. IPA용매에서 FT-IR 분석결과 CO 작용기가 높게 나타남으로 확인할 수 있었다. 한편, 드라이아이스로 그래핀 표면을 개질시킨 결과 처리 전 산소함량이 0.80%에서 처리 후 4.90%로 산소 함량 크게 증가되었다. 본 연구 결과로부터 IPA용매에 그래핀을 분산시킬 때 CO 작용기가 증가하여 장시간 분산상태 유지에 도움이 되는 것으로 판단된다.

**Abstract** – Graphene has a wide spectrum on its application field due to various and excellent physical properties. However, it is very difficult to apply that graphene exists as lump or fold condition in general organic solvents. Besides, graphene was difficult to maintain as uniform condition due to chemical inert and distributions with various size and shapes. Therefore, this study was focused to study dispersion and modifying methods of aggregated graphene. The dispersion methods contain as follow: i) physical milling using glass bead, ii) co-treatment of glass bead and ultrasonic waves, iii) dispersion in organic solvents, iv) modifying with dry-ice. Milling using glass bead with size 2.5 mm was effective to be size decrease of 36.4% in comparison with control group. Mixed treatment of glass bead (size 2.5 mm) and ultrasonic waves (225W, 10 min) showed relative size decrease of 76%, suggesting that the size decrease depends on the size of glass bead, intensity of ultrasonic waves and treatment time. Solvents of Ethyl acetate (EA) and Isopropyl alcohol (IPA) were used in order to improve dispersion by modifying surface of graphene. IPA of them showed a favorable dispersion with more -CO functional groups in the FT-IR analysis. On the other hand, the oxygen content of graphene surface modified by dry-ice was highly increased from 0.8 to 4.9%. From the results, it was decided that the favorable dispersion state for a long time was obtained under the condition of -CO functional group increase in IPA solvent.

Key words: Graphene, Dispersion, Modification, Sonification, Dry ice

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: seongjun@jnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. Introduction

탄소는 지구적으로 가장 많은 분포를 차지하는 원료중의 하나이다. 과거에는 석유 대체 에너지로서 값싸게 이용되었지만 지금은 전 세계적으로 그래핀의 생산 기술이 많이 연구됨에 따라서 나노물질 가운데 가장 흥미로운 고가의 소재가 되었다. 그래핀은 나노단위로 존재하며 전기적, 광학적, 기계적으로 뛰어난 물성을 나타낸다[1]. 그래핀의 응용분야로는 광학적 투명 전극, 태양전지, 슈퍼 연료전지, 투명 디스플레이 등의 전자 소재 등이 연구되고 있으며[2-4] 실용화 단계에 이르렀다. 또한 그래핀 시트는 습기와 가스 차단력이 높고 열 안정성과 기계적 강도향상을 꾀하는 항공기 부품, 스포츠 용품, 기능성 패션 용품까지 이용될 수 있는 내구성 고분자 복합 소재로의 적용도 연구되고 있다[5]. 그러나 그래핀을 한 층으로 존재시키는 방법에는 화학증착법(CVD)과 같이 고가의 장비와 시설이 필요하다. 대량 생산을 위해서는 흑연의 산화 환원법[6]이 이루어지고 있다. 그러나 이러한 방법을 통해 생산된 그래핀은 문집 현상이 심하다. 이런 문제점을 해결하기 위한 시도로써 그래핀의 분산성 개선을 위해 그래핀 표면을 개질시키는 방법이 이용되고 있다. 그래핀에 COOH 나 COH기를 붙여 친수성과 반응성을 부여하는 산화법, 공유 기능기화를 통한 화학적 개질법,  $\pi$ - $\pi$ 결합, 수소결합, 또는 전하간 상호작용을 이용한 비공유 기능화법, 그리고 흔히 이용하는 계면활성제를 이용하는 방법이 있으나 비수용성 용매에서는 분산성이 떨어진다[7-11]. 그러나 이러한 방법들은 그래핀에 화학물질을 첨가하게 되어 그래핀의 뛰어난 전기적 특성을 저하시키는 원인이 되는 문제가 있다. 그래서 본 연구에서는 덩어리로 구성된 그래핀을 물리적 힘을 가하여 먼저 용매에 분산시키고 드라이아이스를 적용하여 그래핀 표면을 쉽게 개질시키는 방법에 대해서 연구하였다. 드라이아이스의 경우 구성 성분이 CO<sub>2</sub>이므로 초음파를 인가시킴으로 그래핀의 말단에 산소를 전해주게 되어 CO작용기를 생성시킴으로 분산성을 향상시키는 역할을 수행한다. 게다가 -78 °C로 매우 낮은 온도로 존재하므로 드라이아이스 조각을 용매에 넣는 순간 냉각효과를 통해 그래핀의 입자를 더욱 작게 부수는 부차적인 효과까지 얻을 수 있을 것이다. 본 연구에서 그래핀 분산과 표면개질 조건 연구를 통해 얻어진 결과는 향후 그래핀을 투명전극과 같은 투명한 전자소재로의 적용에 이용될 것으로 기대된다.

## 2. Materials and Methods

### 2-1. 유리비드를 이용한 분산방법

본 연구에서 사용된 그래핀(Incubation alliance. INC, 일본)은 3~10층의 플라워 상태로 만들어진 순수한 그래핀을 구입하였다. 유리비드는 2.5(±0.2 mm), 3.0(±0.3 mm), 2.5+3.0 mm(대한과학)를 50 ml 튜브에 300개씩 넣고 그래핀 분말을 20 mg을 칭량하여 에틸아세트이트(EA, Extra pure level, 제조사: Junsei, 일본) 용매 30 ml에 각각 첨가하였다. 탁상용 voltex 기기(Vortex genie-2, 제조사:Scientific Industries, USA)를 이용하여 1분씩 심하게 교반시키고 쉬기를 각각 10회 반복하고 입도 분석기 입도분포측정기(Zeta-PSA; ELS-8000, 제조사: Otsuka Electronics, 일본)를 이용하여 입자 크기를 측정하였다.

### 2-2. 유리비드와 초음파를 이용한 분산방법

덩어리 상태로 존재하는 플라워형 그래핀을 일차적으로 유리비드

2.5 mm를 넣고 탐침형 초음파 처리기(750W급, Sonictopia, 대한민국)를 이용하여 이소프로필 알콜(IPA, Extra pure level, 제조사: Junsei, 일본) 유기용매 내에서 분산시킨 후 건조시키는 방법을 수 회 반복하여 분말상의 그래핀으로 제조하여 사용하였다. 유리비드와 초음파 처리방법으로 2.5 mm 크기의 유리비드를 50 ml tube에 200 개씩 넣고 IPA 30 ml와 20 mg의 그래핀 분말을 넣고 얼음수조에 담긴 후, 0, 75, 225, 375 W의 초음파 세기로 10분간 처리하였고, 225 W에서 0, 10, 30, 60, 120 분간의 초음파 처리 시간으로 조건을 달리하여 각각 분산시킨 후 입도분포측정기(Zeta-PSA; ELS 8000)를 이용하여 그래핀 입자의 크기를 측정하고 그 결과를 평가하였다.

### 2-3. 유기 용매(Ethyl acetate, Isopropyl alcohol)를 이용한 표면 개질

유기용매를 이용하여 그래핀을 분산시키기 위해서 EA와 IPA유기용매를 사용하였다. 그래핀 분산 처리 방법으로는 2.5 mm 크기의 유리비드를 50 ml tube에 200개씩 먼저 넣고 EA와 IPA를 각각 따로 30 ml씩 붓고 20 mg의 건조된 그래핀을 넣고 탐침형 초음파 기기로 225 W의 세기로 2분, Voltexing 1분간 5회 반복하여 분산시켰다.

### 2-4. 드라이아이스(Dry ice)를 이용한 표면 개질

탐침형 초음파 처리기를 이용하여 EA용매에 드라이아이스는 팽주드라이아이스에서 절단된 상태로 구입하여 얼음송곳을 이용하여 잘게 부수어 이용하였다. 50 ml tube에 IPA용매 30 ml를 붓고 20 mg의 건조된 그래핀을 넣은 후, 탐침형 초음파 기기로 225 W의 세기로 5분간 작동시키는 중간에 드라이아이스 조각을 첨가하였다. 그리고 Voltexing을 1분간 실시하는 작업을 5회 반복하였다.

### 2-5. 기기분석

#### 2-5-1. High Resolution Transmission Electron Microscope

Dry ice 처리한 graphene은 에탄올에 소량 분산시킨 후 구리 그리드에 안착 시킨 후 잘 건조하여 FE-TEM으로 (TECNAI™, F-20, 200 kV) 76만 배로 확대하여 분석하였다. 또한 원소 분석을 위하여 Energy dispersive X-ray spectroscopy는 EDAX를 이용하였다.

#### 2-5-2. X-ray photoelectron spectroscopy

Graphene 표면의 산소기 생성 여부를 알아보기 위해서 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하였으며 기기는 MultiLab 2000(Thermo electron corporation, England)을 이용하였다. 분석 시의 압력은  $1 \times 10^{-9}$  mbar, X-raysource: AlK $\alpha$ , X-raypower(anodevoltage 14.9 keV, filamentcurrent 4.6A, emissioncurrent 20 mA, X-ray power 298W), Pass Energy : 50 eV(Survey), 20 eV(Core level spectra), Dwell time : 100(ms), step size 0.5 eV(Survey), 0.05 eV(Core level spectra), C1s 285 eV 기준으로 분석하였다.

#### 2-5-3. Scanning electron microscope

처리 전의 Graphene형태를 파악하고자 전계방출 주사전자현미경 Cold Field Emission Scanning Electron Microscope(제조사 : Hitachi, Japan), Model : S-4700을 이용하여 관찰하였다. 용이한 관찰을 위해서 그래핀 분말을 알루미늄 원판 위에 carbon tape를 이용하여 고정하여 관찰하였다.

#### 2-5-4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

그래핀의 표면 개질여부를 확인하기 위해 적외선흡수분광기(Infrared Spectroscopy, IRPrestige-21, Shimadzu, Japan) 분석을 실시하였다. IR spectrum은 400-4,000/cm의 파장을 50/cm 단위로 분석하고 Fourier transform을 이용하여 빠르게 투과율을 나타내는 그래프로 변환시켰다.

#### 2-5-5. Atomic Force Microscope

드라이아이스 처리된 그래핀의 두께를 확인하기 위하여 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, XE-100, Korea, Park system) 분석을 실시하였다.

### 3. Results and Discussions

#### 3-1. 유리비드를 이용한 분산방법

각기 크기가 다른 유리비드를 이용하여 그래핀의 입자크기 감소 효율 평가를 하였다. 그 결과, Table 1에서와 같이 처리하지 않은 대조구의 그래핀 평균 크기가 1.847  $\mu\text{m}$ 이었다. 이때 2.5 mm에서는 1.175  $\mu\text{m}$ 로 감소하여 36.4%의 크기 감소 효과를 보였다. 3.0 mm의 유리비드는 불과 2.9%의 효과로 크기 감소에 효과가 거의 없었다. 이는 3.0 mm의 유리 비드의 입자간 공극에 비해 그래핀 입자가 너무 작기 때문인 것으로 사료된다. 각각을 혼합한 상태에서는 31.2%로 3.0 mm 단독으로 처리 한 것보다 효율이 좋았다. 입도분포도(data not shown)에서 다양한 크기의 그래핀이 폭넓게 존재 하는 것으로 분석되었다. 유리비드는 단순한 물리적 충돌에 의한 것으로 그래핀의 입자 크기 감소에는 큰 효과가 없음을 알 수 있었다.

#### 3-2. 유리비드와 초음파를 이용한 분산방법

그래핀을 분산시키기 위해서는 초음파의 강도와 처리 시간이 매우 중요하다. 초음파 처리 강도가 지나치게 강할 경우 플라워 상태의 그래핀의 결함이 많이 생기게 되어 그래핀의 물성을 떨어뜨릴 수 있고 처리 시간이 길어지면 에너지와 시간 소모로 효율성이 떨어지기 때문이다. 이에 초음파 처리 강도와 시간 조건을 달리하여 반복

Table 1. Graphene size treated with glass bead

Glass bead size	Control	2.5 mm	3.0 mm	2.5 + 3.0 mm
Particle size ( $\mu\text{m}$ )	1.847	1.175	1.793	1.270
Relative decrease of particle size (%)	0	36.4	2.9	31.2

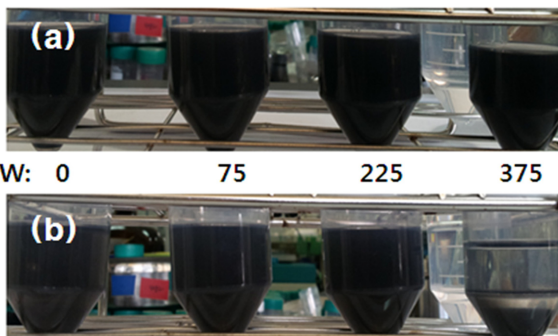


Fig. 1. Dispersion of graphene according to ultrasonic intensity (a: 0 hours, b: After 72 hours).

Table 2. Particle size of graphene according to ultrasonic intensity

Ultrasonic intensity (W)	0	75	225	375
Particle size (nm)	387.5	341.8	302.5	2161.9

실험을 실시하고 최적 조건을 확립하고자 하였다. 먼저 Fig. 1에서와 같이 다양한 초음파 강도로 처리한 후 72시간 경과 후의 사진을 촬영하였다. Table 2는 입도 분석한 결과로 초음파 처리 전인 0 W에서 평균 그래핀 입자 크기 387.5 nm 크기였으나 75, 225 W에서 약간 감소 추세를 보이다가 375 W에서는 오히려 약 5.6배 커진 결과를 나타냈다. 이와 같은 현상은 Fig. 1에서 72시간 경과 후에 375 W로 처리한 쪽이 쉽게 침전하는 것과 관련이 있는 것과 일치하는 결과이다. 초음파 처리 강도가 강할 수록 그래핀 입자 크기 감소에 효과적인 것이라는 생각을 하였지만 실제로 실험 결과는 오히려 입자 크기가 커지고 분산성도 떨어지는 결과를 얻었다. 이에 대한 확실한 원인 규명에는 한계가 있지만 강도가 강한 초음파 처리로 인해 잘게 쪼개진 그래핀 입자들이 정치시간 동안 반발반스힘으로 재결합되어 입자 크기가 커짐으로 바닥에 가라앉은 것으로 추측된다. 또한 그래핀은 큰 입자와 작은 입자가 혼재할 때 분산성이 뛰어나며 너무 작게 분산시킬 경우 오히려 분산성이 떨어지며 작은 입자를 모두 제거하고 큰 입자만 존재하면 가라앉는 성질이 있다는 보고[12]가 있다.

Fig. 2는 연구에 사용된 각종 처리전의 그래핀 입자를 SEM으로 관찰한 것이다. 그래핀이 중첩되어 있으며 덩어리의 크기가 마이크로 단위로 입자가 큰 것을 확인할 수 있었다. 초음파 처리 강도 실험에서 225 W에서 분산 효과가 가장 뛰어 났으므로 0에서 120분까지 처리 시간을 달리하여 초음파를 실시하였다. Table 3에서와 같이 평균 입자 크기 1636.2 nm이었던 것이 초음파 처리 시간 10분 일 때 392.4 nm로 크기가 약 4.2배 감소 효과를 보였다. 그러나 규칙적이지는 않지만 초음파 처리 시간이 증가함에 따라 그래핀의 입자 크기 감소에는 큰 영향을 끼치지 못하는 것으로 보인다.

이와 같은 결과는 Fig. 3에서와 같이 처리 시간 10분 일 때 장시간 분산성이 유지되는 현상을 나타내는 것과 같은 결과였다. 60분 처리한 것과 120분 처리한 그래핀을 TEM으로 분석하여 관찰한 결과 Fig. 4(a)에서와 같이 1시간 처리한 그래핀은 여러 겹으로 중첩된 것이 많이 확인되었으나 2시간 처리한 그래핀은 Fig. 4(b)와 같이 비록 주름은 잡혔지만 층이 더욱 얇아진 것을 확인하였다. 이 결과로 초

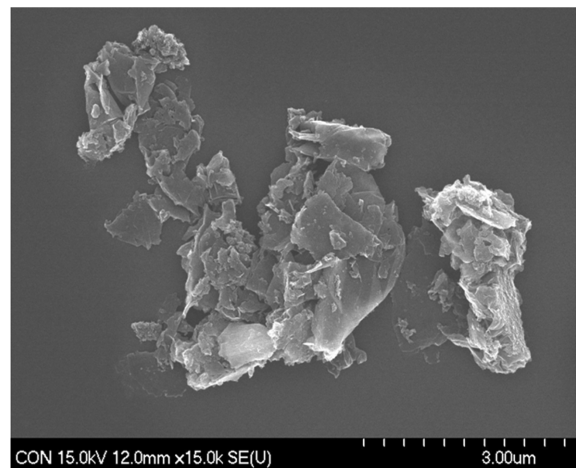
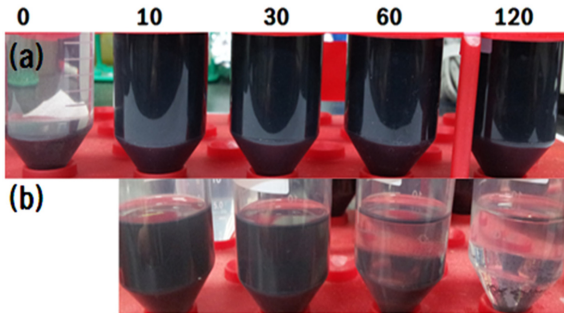
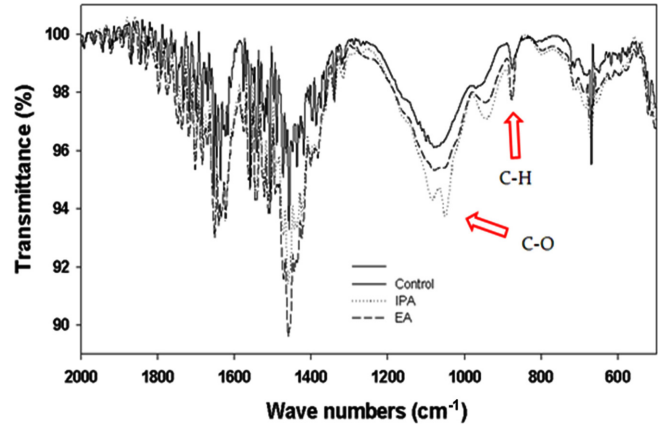
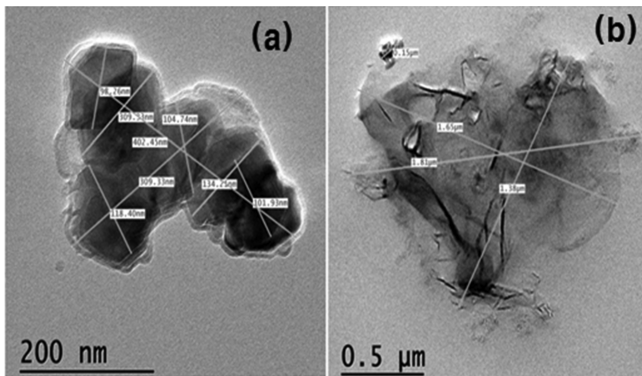


Fig. 2. SEM image of untreated graphene used in this study (magnification of 15,000).

**Table 3. Particle size dispersion of graphene according to ultrasonic treatment time at 225 W**

Ultrasonic treatment times (min)	0	10	30	60	120
Particle size (nm)	1636.2	392.4	923.6	776.8	1120.9
Relative decrease of particle size (%)	0	76.0	43.6	52.5	31.5

**Fig. 3. Dispersion of graphene according to ultrasonic treated times (a: 0 hours, b: After 72 hours).****Fig. 5. FT-IR analysis of graphene dispersed in IPA and EA.****Fig. 4. TEM images treated by ultrasonic during 1 hour (a; magnification of 50,000) and 2 hours (b; magnification of 12,000).**

음파 처리 강도가 클수록 처리 시간이 길어질수록 그래핀의 크기가 증가하는 명확한 이유를 밝힐 수 없지만, 처리 강도가 높고 시간이 길어질수록 중첩된 그래핀이 얇아지는 효과를 가지는 것을 확인하였다.

### 3-3. 유기 용매(Ethyl acetate, Isopropyl alcohol)를 이용한 표면 개질

그래핀을 플라즈마 처리를 하지 않고 유기 용매만으로 간단히 처리하여 표면 개질을 할 수 있을지에 대해서 연구하였다. 유기용매로는 EA와 IPA를 이용하였다. 분산시킨 후 용매 내에서의 그래핀이 EA에 비해 IPA에서 장시간 침전하지 않고 유지 되었다. 또한 분산된 그래핀을 용매를 제거한 후 건조시켜 FT-IR 분석을 통하여 표면 개질 상태를 확인하였다. 그 결과, CO 작용기 파장( $1080\text{ cm}^{-1}$ )이 처리 전의 그래핀에 비해 IPA 처리군이 크게 증가하였고 CH 작용기 파장( $900\text{ cm}^{-1}$ )은 EA 처리군이 IPA군보다 다소 증가되었다(Fig. 5).

### 3-4. 드라이아이스(Dry ice)를 이용한 표면 개질

선행연구에서는 용매 내에서의 분산성 향상을 위하여 상온 산소 플라즈마로 처리하였다[13]. 본 연구에서는 드라이아이스를 이용한 초음파 처리를 통한 그래핀의 표면 개질을 실시하여 두 결과를 비교

**Table 4. XPS analysis of carbon and oxygen content before and after plasma and dry ice treatment**

Conditions	C (%)	O (%)
Before plasma treatment	97.02	2.99
After plasma treatment	89.02	10.98
Before dry ice treatment	95.91	4.09
After dry ice treatment	92.14	7.86

하였다. 산소 플라즈마 처리를 통하여 표면 개질된 그래핀은 XPS 분석결과 산소함유량이 처리 전 2.99%에서 처리 후 10.98%로 크게 증가하였다. 드라이아이스를 이용하여 초음파 처리시킨 그래핀은 TEM 분석을 통해 3~10층으로 구성되어 있음을 확인하였으며, EDS 원소 분석 결과, 처리 전 산소함유량 0.80 %였으나 처리 후 4.90% 이었고, XPS 분석결과, 처리 전 4.09%, 처리 후 7.86%로 드라이아이스 처리에 따른 산소 함량의 확실한 증가가 확인되었다(Table 4).

몽처진 그래핀을 분산시키기 위해서 흔히 초음파 처리를 실시하는데, 이 과정에서 드라이아이스를 첨가하면 초음파의 물리적 힘에 의해 드라이아이스의 이산화탄소가 카르복실기 상태로 그래핀 표면에 결합할 가능성이 있을 것으로 생각하였다. 이는 울산과학기술대학교의 백중범 연구팀에서 흑연과 드라이아이스를 함께 불밀에 넣고 장시간 갈아 줌으로서 카르복실기로 기능화된 그래핀을 제조하였다는 보고[14]에 착안하였다. 드라이아이스를 첨가하여 초음파 처리한 결과, Fig. 6과 같이 처리하지 않은 그래핀은 IPA 용매 내에서 30분 경과 지점에서 침전이 많이 진행된 상태였으며 24시간이 경과하자 대부분 침전이 되었고 48시간이 경과하였을 때는 상등액이 맑게 보일 정도였다. 반면에 드라이아이스 처리된 그래핀은 분산 직후부터 48시간 경과에도 잘 분산된 상태를 유지하였으며 이러한 상태는 약 30일 이상 지속되었다.

드라이아이스 처리된 그래핀을 TEM분석을 한 결과 얇은 판상으로 존재하였으며 결정질에서만 관찰되는 그래핀 가장자리의 층이 확실하게 확인되었다. 본 연구에서 사용한 그래핀은 3~10층으로 구성된 다층 그래핀으로 TEM 사진에서도 2~7층 정도로 확인되었다(Fig.

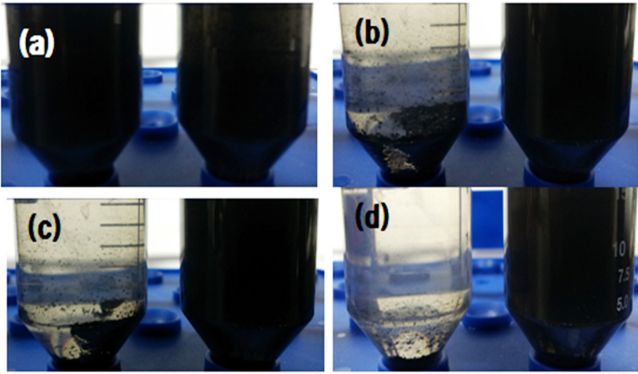


Fig. 6. Dispersion state in isopropanol of untreated graphene and dry ice-treated graphene according to the elapsed time (a: 0 hour, b: 0.5 hour, c: 24 hours, d: 48 hours).

7(a)). 그래핀의 한 층의 두께는 0.35 nm 정도이나 AFM 분석결과에서도 대부분 1 nm 이하의 두께를 점유하여 한 층 이상으로 존재하는 것으로 확인되었다(Fig. 7(b)).

이때 그래핀 표면에 카르복실화를 통한 산소량의 증가를 확인하기 위하여 EDS 분석을 실시한 결과 Fig. 8와 같이 처리 전에는 산소 피크(0.98%)가 거의 발견되지 않았으나 드라이아이스 처리한 그래핀의 경우 4.09%로 확실하게 증가된 산소 피크를 확인할 수 있었다. 이로써 드라이아이스 처리한 그래핀 표면에 카르복실기가 생성된 것으로 판단되었다. 또한 카르복실기 생성 유무를 FT-IR 분석을 추가로 실시하였다(Fig. 9). 그 결과 CO 작용기 파장(1380 cm<sup>-1</sup>)이 드라이아이스 처리를 통해 약간 증가하였다.

선행연구[13]에서 100 W에서 20분 동안 산소 플라즈마 처리한 그래핀이 처리 전 2.99%에서 처리 후 10.98%로 매우 큰 증가량을 보였다. 또한 드라이아이스 처리한 그래핀의 경우에서도 처리 전 4.09%에서 처리 후 7.86%로 산소량이 증가된 것을 확인하였다. 또한, 처리 전과 후의 그래핀 입자를 물에 띄워본 결과 처리전의 그래핀은 물위에 떠있으나 드라이아이스 처리된 그래핀은 쉽게 물에 가라앉았다. 이로써 드라이아이스 처리를 통하여 그래핀의 표면이 개질되는 것을 알 수 있었으며 이렇게 표면 개질된 그래핀은 물이나 용매 내에서 안정된 분산 상태를 유지하는 것을 확인하였다.

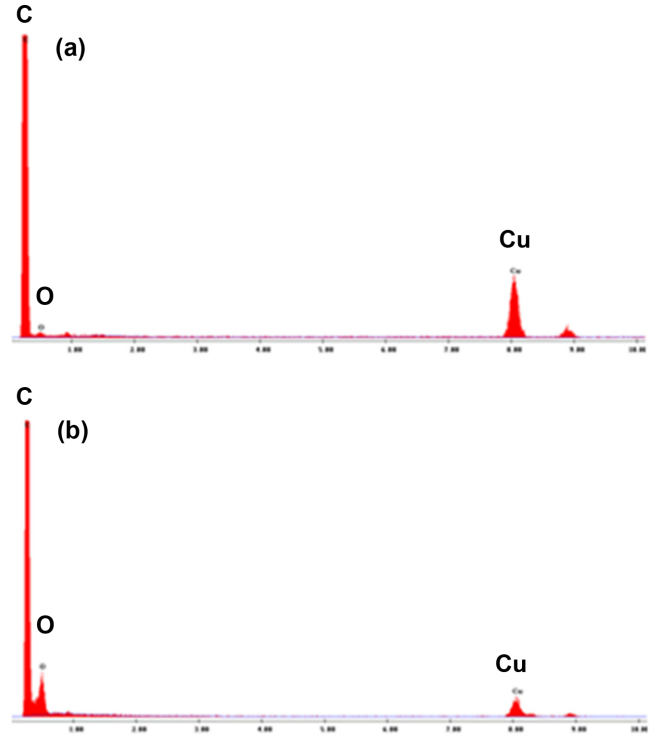


Fig. 9. FT-IR analysis of dry ice-treated graphene.

#### 4. Conclusions

그래핀을 소재로 이용하기 위해서는 분산성 향상과 입자크기 변형 기술이 동반되어야만 한다. 이에 물리적처리 방법으로 유리비드와 초음파의 처리강도와 시간을 달리하여 평가한 결과 유리비드 2.5 mm에서 초음파강도 275 W에서 10분 처리 시 그래핀의 입자 크기가 감소되었고 장시간 분산된 상태로 유지되었다. 용매에 따른 분산성평가에서는 IPA 용매에서 분산성이 나왔으며 이는 FR-IR 분석결과 C-O (1080 cm<sup>-1</sup>)작용기가 IPA쪽이 증가에 따른 것으로 판단된다. 그래핀 표면의 개질을 위해 드라이아이스와 초음파 처리한 결과 드라이아이스의 CO<sub>2</sub>가 그래핀 표면에 산소를 공급하여 표면 개질 효과를 EDS, XPS와 FT-IR 결과로 알 수 있었다. 드라이아이스 처리 전

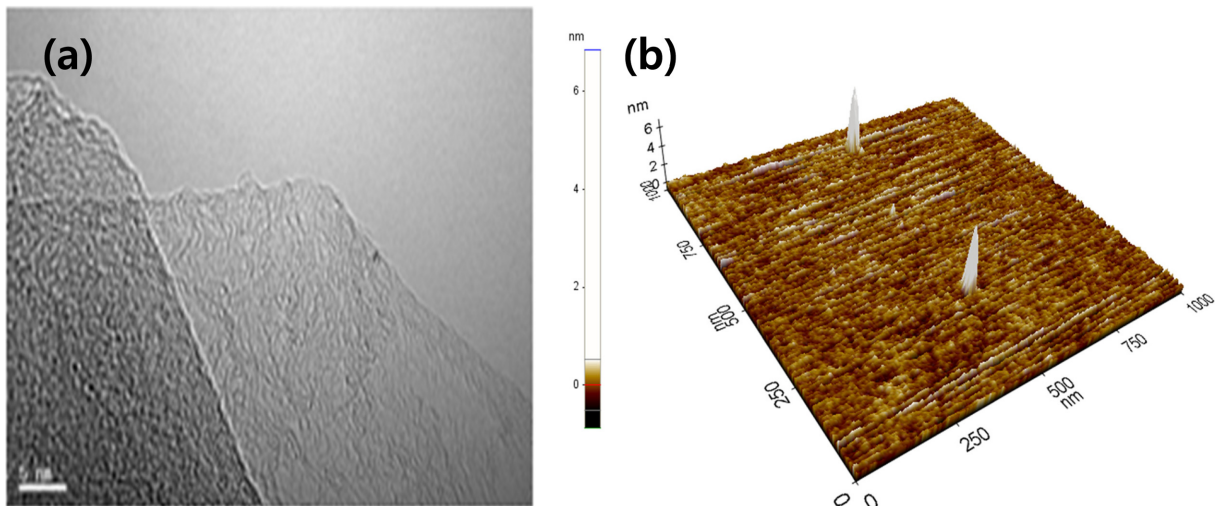


Fig. 7. TEM image (a; magnification of 760,000) and AFM image (b) of dry ice treated-graphene.

4.09%가 처리 후 7.86%로 산소량이 증가하였으며 CO 작용기 파장 ( $1,380\text{ cm}^{-1}$ )이 상승되었다. 본 연구결과는 향후 그래핀을 이용한 고분자물질과의 상호응집력 증가 또는 소량 사용으로 고효율의 성능을 발휘하는데 기여할 수 있기를 희망한다.

### Acknowledgement

본 연구는 2012년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 중견연구자지원사업-도약연구의 지원(No.2012-0383)과 2012년도 지역대학 우수과학자 지원사업의 지원(No.2012R1A1A401014339)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

### References

- Zhang, Y., Tan, J. W., Stormer, K. L. and Kim P., "Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene," *Nature*, **438**, 201-204(2005).
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y. and Hong, B. H., "Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes," *Nature*, **457**, 706-710(2009).
- Lu, Y., Goldsmith, B. R., Kybert, N. J. and Johnson, A. T. C., "DN-decorated Graphene Chemical Sensors," *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 083107(2010).
- Bi, H., Huang, F., Liang, J., Xie, X. and Jiang, M., "Transparent Conductive Graphene Films Synthesized by Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition Used as the Front Electrode of CdTe Solar Cells," *Adv. Mater.*, **23**, 3202-3206(2011).
- Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S., Nguyen, S. T., Aksay, I. A., Prud'Homme, R. K. and Brinson, L. C., "Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites," *Nature Nanotechnology*, **3**, 327-331 (2008).
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y. Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S., "Synthesis of Graphene-based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide," *Carbon*, **45**, 1558-1565(2007).
- Chen, J., Hamon, M. A., Hu, H., Chen, Y., Rao, A. M., Eklund, P. C. and Haddon, R. C., "Solution Properties of Single-walled Carbon Nanotubes," *Science*, **282**, 95(1998).
- Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C. and Shi, G., "Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856(2008).
- Chen, R. J., Zhang, Y., Wang, D. and Dai, H., "Noncovalent Side-wall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3838-3839(2001).
- Chunder, A., Liu, J. and Zhai, L., "Reduced Graphene Oxide/Poly(3-hexylthiophene) Supramolecular Composites," *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 380-384(2010).
- Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Kalsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, T., Duesberg, G. S. and Coleman, J. N., "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3611-3620(2009).
- Rourke, J. P., Pandey, P. A., Moore, J. J., Bates, M., Kinloch, I. A., Young, R. J. and Wilson, N. R., "The Real Graphene Oxide Revealed; Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **50**, 3173-3177(2011).
- Yim, E. C., Kim, S. J., Oh, I. K. and Kee, C. D., "Plasma Surface Modification of Graphene and Combination with Bacteria cellulose," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 1-6(2013).
- Jeon, I. Y., Shin, Y. R., Sohn, G. J., Choi, H. J., Bae, S. Y., Mahmood, J., Jung, S. M., Seo, J. M., Kim, M. J., Chang, D.W., Dai, L. and Baek, J. B., "Edge-carboxylated Graphene Nanosheets Via Ball Milling," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America PNAS*, vol. 109 no. 15.