creative commons
COMMONS DEED

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

dCollection

工 學 碩 士 學 位 論 文

화학적 박리법에 의한 그래핀 제조 및 응용에 관한 연구

2015年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

田 宰 昊

Collection @ pknu

工學碩士 學位論文

화학적 박리법에 의한 그래핀 제조 및 응용에 관한 연구

指導敎授 文 昌 權

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2015年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

田 宰 昊

dCollection @ pknu

田宰昊의 工學碩士 學位論文을 認准함

2015年 2月

主 審 工學博士 김 부 안 (印)

委 員 工學博士 안 병 현 (印)

委 員 工學博士 문 창 권 (印)

Collection @ pknu

차 례

Abstract

1. 서 론 ····· 1
2. 이론적 배경 ····· 3
   2.1 그래핀 ····· 3
   2.2 그래핀의 합성 ····· 5
      2.2.1 박리 그래핀 제조 기술 ····· 5
      2.2.2 화학적 박리법 (Modified Hummer's method) ····· 7
   2.3 XRD ····· 10
   2.4 EA ····· 12
   2.5 에폭시 수지 ····· 13
   2.6 경화제 ····· 15
   2.7 열 분석법 ····· 16
3. 재료 및 실험방법 ····· 20
   3.1 재료 ····· 20
   3.2 Graphene 제조 방법 ····· 23
   3.3 시험편 제작 ····· 25
   3.4 Graphene 특징 분석 ····· 27
      - XRD, SEM, EA, 입도분석 ····· 27
   3.5 기계적 성질 및 전기적 성질 ····· 28
      3.5.1 인장강도 ····· 28
      3.5.2 현미경 관찰 ····· 30

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

dCollection @ pknu

3.5.3 표면저항 ····· 30
3.6 열분석 시험 ····· 31
3.6.1 DSC ····· 31
3.6.2 TGA ····· 31
4. 결과 및 고찰 ····· 32
4.1 산화흑연 (graphite oxide)의 분석 ····· 32
4.2 그래핀 (graphene)의 분석 ····· 35
4.3 기계적 성질 및 전기적 성질 ····· 40
4.4 열분석 시험 ····· 48
5. 결 론 ····· 53
[참고문헌] ····· 54

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Collection @ pknu

화학적 박리법에 의한 그래핀 제조 및 응용에 관한 연구

Jae-Ho Jeon

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,
Busan 608-739, Korea

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

ABSTRACT

In this study, the graphene was prepared by chemical and thermal exfoliation method using the modified Hummers method. The prepared graphite oxide and graphene were observed by SEM and XRD. Graphite oxide was made from graphite by the chemical oxidation, and graphene was manufactured from graphite oxide by thermal exfoliation method. As a result, it is confirmed that graphite oxide was well formed from graphite, and the graphene could be obtained from graphite oxide. Graphene/epoxy resin composites was manufactured using the fabricated graphene and the mechanical and electrical properties of that has been investigated.

Collection @ pknu

1. 서 론

최근 휴대용 전자제품의 사용 증가로 인해 액정 디스플레이, 터치패널, 태양전지 등 여러 가지 전자장치의 중요한 전극재료로 활용되고 있는 투명전도성 소재는 더욱 높은 유연성과 내구성을 갖출 필요가 있게 되었다[1].

이러한 투명 전도성 소재는 유기전도성 필름으로 사용되는데 현재 인듐 주석 산화물(ITO)과 PEDOT/PSS, graphene 복합재료가 활용되고 있다.

인듐 주석 산화물(ITO)은 낮은 전기저항과 높은 광 투과성으로 인해 투명 전도성 소재의 높은 비율을 차지하고 있으나 무기재료의 특성 중 하나인 취성으로 인해 유연성을 필요로 하는 기기에는 사용하기 힘들며, 유연한 고분자 필름위에 ITO박막 층을 형성하여도 가공 중에 깨지면서 표면 전기저항이 커지는 한계를 가진다[1].

폴리티오펜계 전도성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스틸렌술폰산과의 복합체(PEDOT/PSS)는 높은 전도성을 가진 고분자이며 내열성 및 화학안정성이 뛰어나다. 그러나 투명전극용 전도막으로서 이용하기에는 전도성이 충분하지 않으며 높은 산성으로 인해 수명 단축이 발생할 가능성이 있다.

ITO와 PEDOT/PSS를 대체하기 위해 유연한 고분자 필름 위에 탄소나노튜브나 그래핀 등으로 탄소필름 층을 형성시키거나 복합재료로 제작하는, 전기전도성과 유연성, 투명성을 두루 갖춘 필름제조기술이 개발되고 있다[1].

그 중 최근, 그래핀은 우수한 전기전도성, 넓은 표면적, 좋은 화학안정성, 높은 빛 투과성, 그리고 넓은 전기화학적 창 때문에 상당한 관심을 받고 있다[2-6]. 그들의 특이한 구조와 특별한 특성은 나노전기장치, 센서, 그리고 전기화학적 에너지 저장매체와 전환시스템을 포함하는 잠재적인 응용분야에 사용

Collection @ pknu

될 것이다[7-11].

그리고 스마트 그리드 시대를 맞이하여 연료전지와 2차 전지에 대한 관심이 증가하면서 그 전지들의 음극재로 그래핀이 각광받고 있다.

이러한 잠재적인 응용을 실현하기 위해서 높은 품질의 그래핀을 대량 생산하는 것이 필수적이다[12,13].

이 논문에서는 흑연으로부터 화학적으로 박리하여 제조되는 그래핀의 일련의 제조 과정을 소개하고 제조된 박리그래핀의 구조분석과 그래핀/에폭시 복합재료를 독본과 필름형태로 만들어서 기계적 물성과 표면 저항, 그리고 필름의 일부를 잘라 열적 성질을 분석 하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Collection @ pknu

2. 이론적 배경

2.1 그래핀(graphene)

그래핀(graphene)이란 탄소원자들이 각각 sp^2 결합으로 연결된 벌집형태의 육각형 격자를 가진 탄소의 2차원적인 동소체를 의미한다. 그래핀은 구조적으로 지난 20여 년간 많은 관심을 가져온 탄소나노구조체의 기본구조로, 층층 쌓기를 하면 3차원 구조의 흑연이 되고, 원기둥 모양으로 말면 1차원의 탄소나노튜브(carbon nanotube)가 되며 축구공 모양으로 말면 플러렌(fullerene)이 된다(Fig.1). 2004년 영국 Geim과 Novoselov 연구진에 의해 접착 테이프를 이용한 흑연으로부터의 그래핀 박리기술이 소개되고 이러한 그래핀의 독특한 물성과 우수한 전기적, 물리적 특성이 소개되면서 그래핀에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[14].

그래핀은 탄소원자의 강한 공유결합으로 형성된 단원자 층으로 이루어진 2차원 평면 구조를 갖는 탄소 소재로서 단결정 실리콘의 100배에 이르는 높은 전하 이동도와 구리의 100배에 이르는 전류밀도 특성을 가지며, 열전도도 및 내화학성이 뛰어나고 다양한 화학적 기능화가 가능할 뿐 아니라 뛰어난 유연성과 신축성을 소유하고 있다[15].

Collection @ pknu

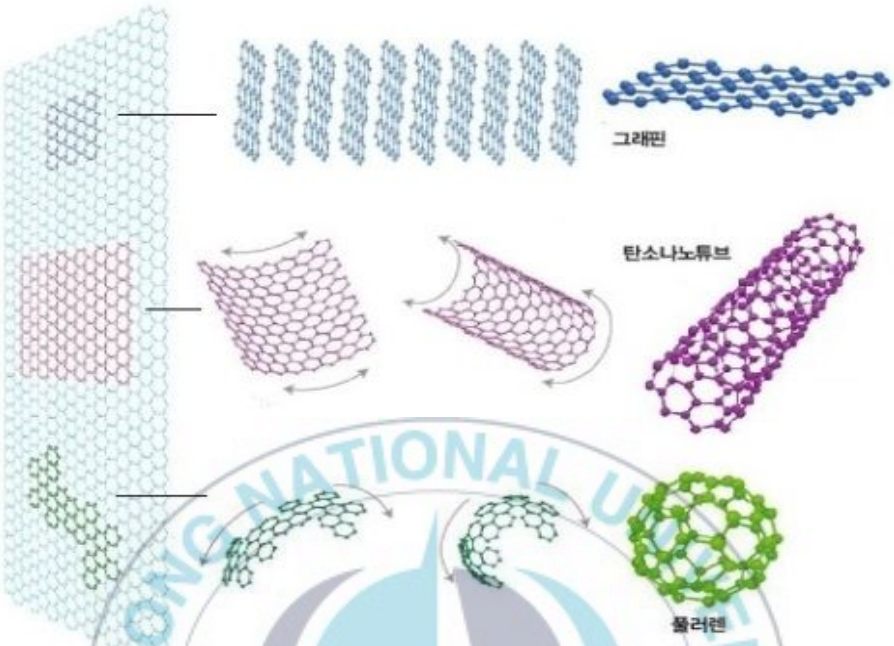


Fig. 1. Schematics of graphene, carbon-nanotube, fullerene.[16]

dCollection @ pknu

2.2 그래핀의 합성

2.2.1 박리 그래핀 제조기술[17]

그래핀은 sp^2 혼성화 탄소원자로 이루어져있는 벌집모양의 2차원 층으로 구성되어 있으며, 흑연은 그래핀 층들이 Z축으로 0.34 nm 간격만큼 이루어져 있는 구조이다. 이와 같이 그래핀은 강한 반데르발스 힘으로 층간결합을 이루고 있기 때문에, 흑연에서 그래핀을 박리시키는데 있어서 기계적 힘 또는 화학적 이온의 층간 삽입이 필수적이다. 일반적으로 흑연을 이용한 top-down 방식의 그래핀 제조 방법은 다음과 같이 세 가지로 분류될 수 있다.

첫째, 기계적 박리(mechanical exfoliation)법은 맨체스터 대학교의 Novoselov 박사와 Geim 교수가 제안한 “Scotch tape”을 이용한 매우 간단한 방법이다. 이는 흑연으로부터 그래핀을 분리해 낼 수 있는 최초의 방법으로 이를 통해 그래핀의 물리, 화학적 특성을 확인하였다[14]. 위 방법은 그래핀의 기초연구에는 유용하지만, 다양한 응용을 위한 제조방법으로는 한계가 있다.

둘째, 화학적 박리(chemical exfoliation)법은 용매를 기반으로 하는 방법으로써 산화흑연(graphite oxide, GO)의 제조를 통한 박리를 유도하며, 이후 환원(reduction)을 통하여 산화 그래핀의 전기적 특성을 향상시키는 방법이다[18]. 위 방법은 그래핀의 대량생산에 용이하며, 다양한 응용이 가능한 그래핀 제조방법이다. 그러나 강산을 이용한 흑연의 산화로 인하여 환원 후 그래핀의 결함 및 산소관능기의 완벽한 제거가 어려운 단점이 있다.

셋째, 비산화 박리(nonoxidative exfoliation)법은 그래핀의 물리적, 전기적 특성을 유지하기 위해서 고안된 방법으로써 화학적 박리법을 통한 산화 그래핀의 환원물(reduced graphene oxide (rGO)) 제조 시 형성되는 결함 및 관능기 없이 그래핀을 형성시키는 방법이다. 이온성 물질 및 유기용매를

Collection @ pknu

이용하여 흑연의 층간삽입을 유도하며, 이를 분산시킨 후 초원심분리(ultracentrifugation)법을 이용하여 분산된 용액의 층 분리를 통하여 단일층 그래핀을 분리해 내는 방법이다[19]. 위 방법은 고품질의 그래핀을 형성시키는 방법이지만, 그래핀의 면적 및 수율이 낮은 단점이 있다.

Collection @ pknu

2.2.2 화학적 박리법 (Hummer's method)

그래핀의 화학적 박리는 산화흑연 제조를 통한 그래핀 층간 산소 관능기의 삽입 후 간단한 초음파분쇄를 통하여 이루어진다. 이때, 흑연의 산화를 통한 그래핀의 층간간격이 증가하게 되며 층간 π-π 상호작용 및 반데르발스 힘을 감소시켜서 박리를 유도하게 된다. 이와 같은 산화흑연 처리방법은 150년 전 Brodie에 의해서 최초로 발견되었으며 농질산(fuming nitric acid)과 염소산칼륨(potassium chlorate)을 이용하였다[20]. 또한, 흑연의 산처리를 위해서 Staudenmaier와 Hamdi는 황산과 질산의 혼합물을 이용하여 산화흑연을 제조하였다[21,22]. 이후 산처리 시 수반되는 유해한 물질 및 효율적인 산처리를 위해서 Hummers와 Offeman은 농황산(fuming sulfuric acid)에 질산나트륨(sodium nitrate)과 염소산칼륨을 섞은 혼합물을 이용하여 흑연을 산화시키는 방법을 개발하였으며 [23], 현재 대부분의 습식공정을 이용한 그래핀 제조 및 특성관련 연구를 진행하고 있는 그룹들은 Hummers방법을 변형시켜 산화흑연을 제조하는 방법을 사용하고 있다.

그 중에서 Hummers가 제안한 방법을 연구자들이 가장 많이 사용하고 있다. Fig. 2와 같이 강산과 산화제로 산화시킨 산화 흑연(graphite oxide)은 강한 친수성으로 물 분자가 면과 면 사이에 삽입되는 것이 용이하여, 이로 인해 면간 간격이 6~12Å으로 늘어나 장시간의 교반이나 초음파 분쇄기를 이용하면 쉽게 박리시킬 수 있다[24]. 이렇게 얻어진 산화 그래핀(graphene oxide) 시트는 표면에 수산기와 에폭시기, 가장자리에는 카르복실기와 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.

Collection @ pknu

대표적인 환원법은 액상 또는 기상의 하이드라진을 산화 그래핀에 노출시키는 방법으로 Fig. 3과 같이 대부분의 작용기가 제거된다[24,25]. 하지만, 이 방법의 경우 지금까지 보고된 바에 따르면 환원 과정에서 유독 가스가 발생하며 질소 원자가 그래핀 시트 표면에 흡착되는 단점이 있다. 다른 방법으로는 800℃ 이상의 고온에서 환원시키는 방법이 있으며[25], 최근에는 요오드산과 아세트산 혼합물을 이용하여 불순물을 줄이고 기상과 액상에서 환원이 가능하며 저온에서 유독가스가 발생하지 않는 환원법이 발표되었다[26].

화학적인 그래핀 합성법은 그래핀의 물성이 다른 방법에 비해 저하되는 단점이 있으나, 기능화가 용이하고 대량생산과 대면적화가 가능하며 기판의 종류나 구조에 제약을 거의 받지 않는다는 큰 장점을 가지고 있어 이를 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Collection @ pknu

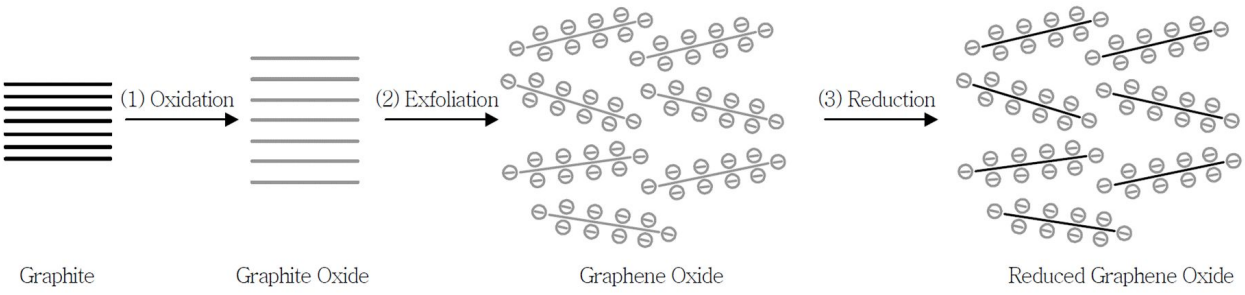


Fig. 2. Chemical expoliation process of graphite.[24]

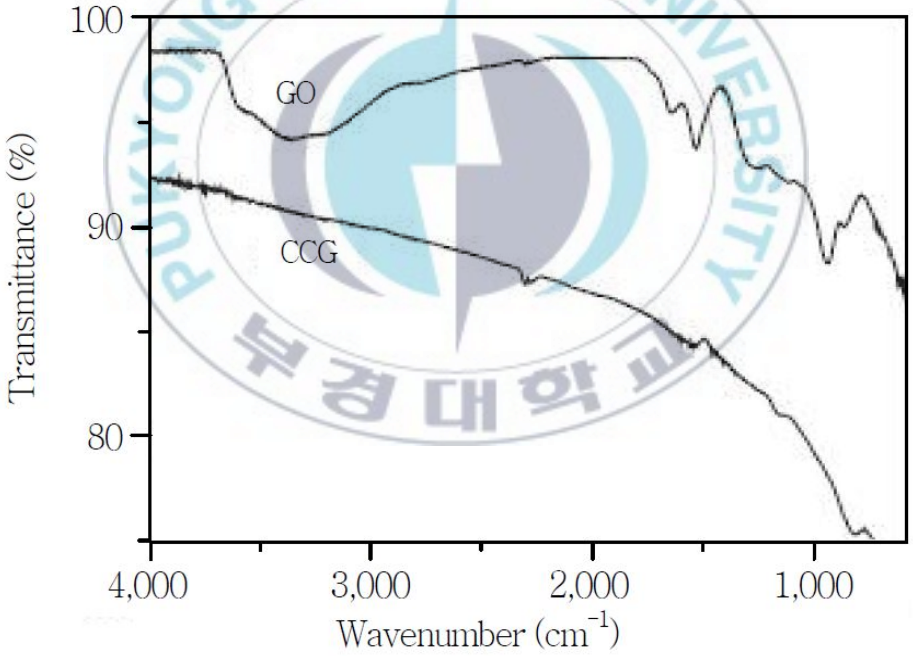


Fig. 3. FT-IR spectrum of graphene oxide and chemically converted graphene.[24]

Collection @ pknu

2.3 XRD

X선을 결정에 부딪히게 하면 그중 일부는 회절을 일으키고 그 회절각과 강도는 물질구조상 고유한 것으로서 이 회절 X선을 이용하여 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있다. 이와 같이 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 얻기 위한 분석방법이 X선 회절법이다.

Fig. 4와 같이 임의의 결정이고 원자가 간격 d를 가지고 평행한 격자면 A, B, C …로 배열되어 있을 때 이 결정에 파장 λ인 X선을 입사각 Θ로 조사하면, X선은 원자에 의해 모든 방향으로 산란된다. 산란된 X선의 행로 차 P ′RP″이 입사 X선 파장의 정수배로 된 X선은 간섭효과에 의해 강해진다. 이 현상을 회절현상이라 하고, 이렇게 하여 발생된 X선을 회절 X선이라 부른다. 회절현상이 발생하는 경우 입사 X선의 파장 λ 및 입사각 Θ와 격자면 간격 d 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

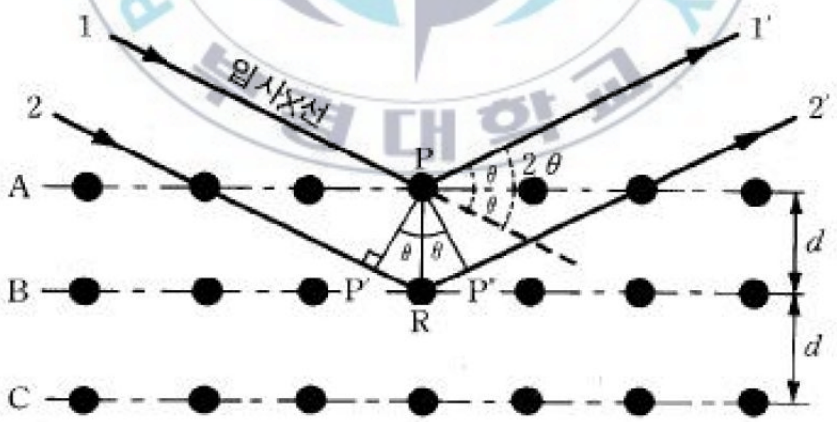


Fig. 4. Principle of X-ray diffracton.

이 관계식을 Bragg식이라 부르며, 회절 X선이 나타내는 입사각 Θ가 정해지면 격자면 간격 d가 구해지게 된다. 보통, X선 회절법에 관해서는 입사

Collection @ pknu

X선과 격자면이 이루는 각도 θ보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 θ(회절각이라 부르고 입사각의 2배를 갖는다)가 사용되고 있다.

조사한 X선의 파장에 대한 2θ-d 대조표가 구해져 있어서, 이 표로부터 격자면 간격 d를 알 수 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X선 회절법에는 각 입자의 배열이 λ로 존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자면이 나타난다. 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 강도가 다른 복수의 회절 peak로부터 형식(pattern)을 얻을 수 있다. 결정성 물질 원자와 나란한 방향, 즉 결정구조는 물질에 따라 상이하여 회절 형식(pattern)은 물질에 고유한 값으로 된다.

Collection @ pknu

2.4 EA (원소분석기 : Elemental Analyzer)

원소분석기 EA는 유기물과 무기물의 원소구성을 확인하는데 쓰이는 기기이다. C, H, O, N, S의 양(%)을 확인하여 미지물질의 분자식에 관한 정보, 기지물질의 순도확인 등에 이용된다.

정확한 양의 시료를 O_2 공존 하에서 연소시켜 구성원소(C, H, N, S, O)를 이온화한 후 oxidation reactor에서 H_2O, CO, CO_2, N_2, NO, NO_2, SO_2, SO_3로 산화시킨 후 이를 다시 reduction reactor에서 NO, NO_2는 N_2로 SO_3는 SO_2로 환원시키고 CO를 CO_2로 다시 산화시킨다. O의 측정 시는 산소가 없는 상태에서 열분해(Pyrolysis)과정을 거친 후 최종적으로 생성된 CO_2의 양을 측정하고 기타의 생성기체는 adsorption trap으로 분리한다. 이러한 과정에서 최종적으로 생성된 gas를 carrier gas(helium)하에서 GC column으로 각 각 분리하여 열전도도차에 의해 TCD에서 감지되고 다시 각각의 함량을 계산한다.

Collection @ pknu

2.5 에폭시 수지

에폭시 수지라는 것은 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 올리고머상의 화합물을 말한다. 이 에폭시 화합물(수지)은 이것에 에폭시기를 개환 중합용(開環 重合用)촉매 또는 경화제를 배합해서 열경화성 수지로서 사용된다. 경화제에는 에폭시기에 개환부가(開環附加) 반응하는 1급, 2급 아민류 및 산무수물 등이 사용된다. 에폭시 수지, 촉매, 경화제의 조합에 의해 경화온도나 경화물의 물성을 용이하게 넓은 범위로 조정하는 것이 가능하다.

대표적인 에폭시 수지로서는 Table. 1에 나타낸 바와 같은 비스페놀형(a), 노볼락형(b), 방향족 아민형(c), 지환형(d), 등이 있다.

비스페놀 A형 에폭시 수지는 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 넓게 사용되고 있다. 반복 단위 수 n=0의 수지는 상온에서 액상이지만, n=2 정도 이상에는 고상 형으로 된다. n값이 크게 됨에 따라 단위 에폭시기 당의 분자량(에폭시 당량)이 크게 되며, 에폭시기의 반응에 의해 달성 가능한 최대 가교밀도가 낮게 된다. 이 때문에 에폭시 당량이 큰 수지에서 얻어지는 경화물은 높은 인성을 나타내지만, 내열성은 저하하는 경향이 있다.

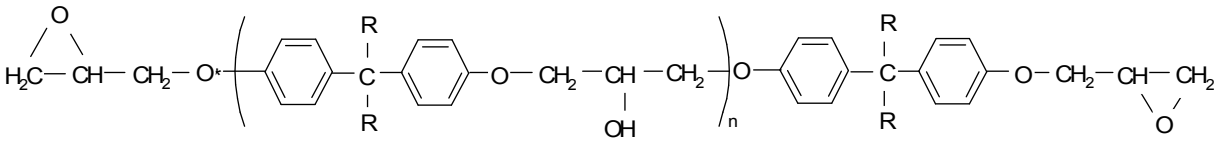
노볼락형의 에폭시 수지는 2개 이상의 에폭시기를 갖고 분자량이 크게 됨에 따라 액상에서 고상으로 된다. 그러나 분자량에 의해서 경화 후의 수지의 내열성은 거의 변화하지 않는다.

방향족 아민의 에폭시 수지는 3-4개의 에폭시기를 갖는다. 질소원소를 포함하고 있기 때문에 노볼락형에 비교해서 흡습성이 높다. 비교적 점도가 낮은 액상이고, 또한 다관능이기 때문에 가교밀도가 높은 경화수지가 얻어진다. 이 때문에 내열성을 필요로 하는 용도의 수지로서 잘 사용된다.

Collection @ pknu

Table. 1 Typical epoxy resins

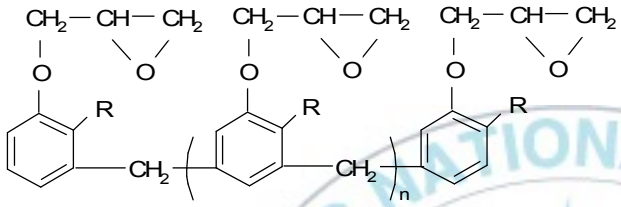
(a) Bisphenol형



R=H(bisphenol F)

CH_3(bisphenol A)

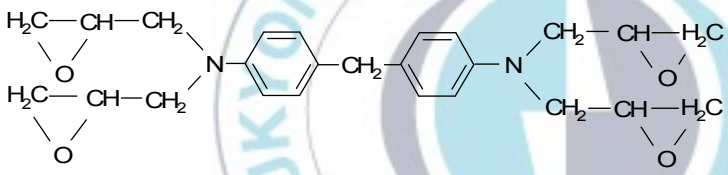
(b) Novolac형



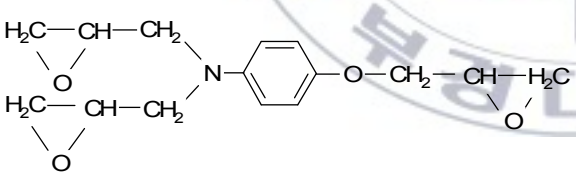
R=H (phenol novolac)

CH_3(cresom novolac))

(c) 방향족 amine형

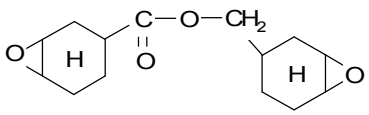


(N,N,N′,N′-tetraslycidl-4,4-diaminodiphenylmetane :TGDDM)

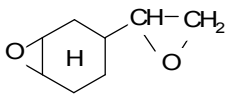


(N,N,O-triglycidyl-*p*-aminophenol)

(d) 지환형



(3,4 -epoxy cyclohecyl methyl - 3,4 - epoxy xyxlohexane carboxylate)



(4 -vinyl-1-cyclohexenediepoxide)

dCollection @ pknu

2.6 경화제

Jeffamine Polytheramines는 Huntsman제품의 확산계의 한 종류이고 Polyether 중추의 끝에 붙은 1차 아미노군들을 포함한다.

Polyether 중추는 보통PO(Propylene Oxide), EO(Ethylene Oxide)또는 PO와 EO가 혼합된 것을 기본으로 하기 때문에 Polyetheramines라고 불리기도 한다.

역사적으로 Jeffamine Polytheramine계는 모노아민, 다이아민 그리고 트리아민을 기본으로 하는 코어구조로 이루어져 있다.

최근, 제 2류의 첨가, 구속, 변환율 그리고 Polytetramethylene글리콜의 Polyetheramines는 이 유일한 제품군의 실용성을 증가시켜 왔다.

Jeffamine Polytheramines은 특정 아미노 반응을 만나고, 보통 증가된 연성, 강도, 낮은 점도, 옅은 색도를 제공한다

광범위한 분자량, 아민과 상관관계, 반복되는 Unit형태 그리고 배열은 새로운 복합물 또는 혼합물의 디자인에서 유연성을 제공한다.

이번 실험에서는 제파민의 종류중 D시리즈 중 D230을 사용했다.

제파민 D시리즈 제품들은 아민기 반응이 끝난 다음 대표 구조의 PPG(Predominately Polypropylene Glycol)들이다.

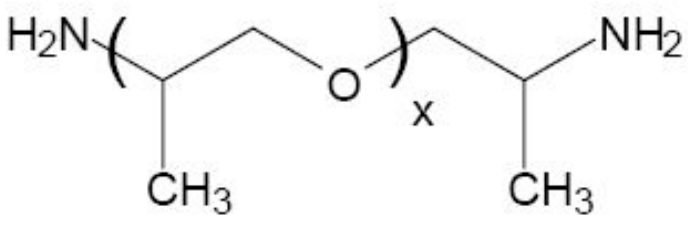


Fig. 5. Jeffamine D230(X=~2.5, MW 230)

dCollection @ pknu

2.7 열 분석법

열 분석법은 ICTAC(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)에 의하면 일정압력 하에서 온도를 일정비율로 승·하강 시킬 때 시료의 물리적 화학적 변화를 시간 또는 온도의 함수로써 측정하는 방법을 말한다. 온도에 따른 시료의 변화는 열의 흡수와 방출을 통해 발생하는데 이 열의 변화를 측정하는 것을 calorimeter라 한다. 이 단열체계(adiabatic system)에서는 열에너지 보존의 법칙에 의해 새로 생성되거나 없어지지 않으므로 반응에 의해 흡수된 열은 calorimeter가 잃은 열과 같고 방출된 열은 calorimeter가 얻은 열과 같다. 또 열의 흐름은 enthalpy(ΔH, cal/mol, kcal/mol)와 같다 즉, 열 분석법은 다음과 같이 반응 시 발생하는 에너지 변화와 관련이 있다.

1) 생성열

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell)$ $\Delta Hf^\circ = -68.32$ kcal/mol

2) 물질의 상태변화

NaOH(solid) → NaOH(solution)

3) 연소열

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H = -211$ kcal/mol

4) 중화열 : 산과 염기의 반응

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ $\Delta H = -13.8$ kcal/mol

5) Specific Heat (cal/g/℃)

흡수열 또는 방출열 = 물질의 질량 × specific heat × ΔT (Dulong and Perit law)

: specific heat로 대략적 원자량 측정 가능

대표적인 열 분석법에는 TGA, DTA, DSC, TMA, DMA 등이 있으나 아래

Collection @ pknu

에서는 이번 연구에 사용된 DSC와 TGA에 대해서만 기술하고자 한다.

2.7.1. DSC(Differential Scanning Calorimetry)

DSC는 가열, 냉각 또는 일정한 온도를 유지하는 동안 시료가 흡수 또는 방출하는 에너지를 측정하는 방법으로 이때 시료의 온도를 정확히 조절하면서 동시에 조절된 온도를 정확히 측정한다.

DSC에서는 시료와 기준물질을 각각의 가열로에 넣고 일정한 속도로 온도를 올렸을 때 시료가 흡열을 하면 그와 같은 양의 전기에너지를 시료의 가열로에 공급하며 만약 발열을 하면 발열에 해당되는 만큼의 에너지가 냉매에 흡수되어 두 개의 가열로 안의 시료접시의 온도를 항상 같게 한다. 이때 기록계에는 단위 시간당 열의 흐름이 온도 또는 시간의 함수로 기록된다. 여기서 열이란 시료에 들어가는 열에서 기준물질에 들어가는 열량을 뺀 것이고 온도는 시료접시와 기준물질 접시 온도의 평균값이다.

DSC는 2개의 control loop로 이루어져 있다. 하나는 온도의 상승 또는 하강을 일정하게 하는 것이고 다른 하나는 발열 또는 흡열 반응 시 두 곳의 온도를 같게 하는 것이다.

DSC에서는 시료와 기준물질의 가열로에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 데이터로 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있다. 또한 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 시료를 정성적으로 확인할 수 있고, 피크의 면적은 시료가 변성할 때의 엔탈피 변화에 관계되므로 시료 중에 반응을 일으키는 물질이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있다.

고분자 물질은 주위온도에 따라 결정화, 용융 및 유리 전이점을 나타내며 분해를 하게 된다. 따라서 온도변화에 따르는 열에너지 변화를 측정할 수 있는 DSC는 고분자 물질 연구에 많이 이용되고 있다. 특히 고분자 물질은 다른

Collection @ pknu

물질에 비해 대체로 낮은 온도와 좁은 온도범위 내에서 물리적 변성이 일어난다. DSC는 온도변화에 대한 물질의 상태를 매우 빠르게, 또 높은 정밀도를 가지고 해석할 수 있으므로 물질의 물성연구에 제일 먼저 사용되는 것이기도 하다.

2.7.2 TGA(Thermogravimetric Analysis, 열중량분석기)

TGA(열중량분석기)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화(changes in mass)를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발(vaporization)이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응(chemical reaction)에 의해 발생된다. 특히 TGA 실험 시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 purge gas 가 불활성(N_2, He, Ar)이 아닌 경우 가스(O_2, air)와 반응하여 산화분해(oxidation decomposition)와 같은 거동과 관련해 산소를 purge 하여 분해거동을 연구하는데 이용할 수 있다.

질량변화는 매우 감도 있는 전자저울(electronic balance)에 의해 연속적으로 측정된다. 따라서 열중량 분석에는 전자저울의 기능이 절대적으로 중요하다 할 수 있으므로 사용 시나 구매 시 기기의 전자저울에 유의해야 한다. 참고로 TGA 에 사용된 전자저울은 수평한(horizontal) 타입과 수직(vertical) 타입으로 구분된다. TGA 측정 시 발생될 수 있는 buoayncy현상이나 drag force 에 의한 간섭은 blank curve subtraction 으로 보정함으로써 더욱 정확한 데이터를 얻을 수 있다. Buoyance effect 는 온도상승과 함께 기체의 밀도가 낮아져 시료의 질량이 증가되어 보이는 현상이다.

일반적으로 TGA 는 불활성 환경(inert atmosphere)에서 분해온도와 분해반응과정에 대한 정보뿐만 아니라 공기나 산소환경 하에서 연소과정(combustion profile)에 대한 연구가 가능하다. Coupling technique 으로 알려진

Collection @ pknu

EGA(Evolved Gas Analysis)기술은 고분자의 열에 의한 환경적 연구 시 중요한 분석법이다. 즉, TGA 에 Mass Spectrometer(MS)나 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR)을 coupling 하여 시료로부터 방출되는 가스를 정성분석하는 것이다. 아울러 TGA 에 DTA 를 겸하고 있는 경우 weight change 는 물론 흡열(endothermic)반응과 발열(exothermic)반응을 측정할 수 있다.

열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매등), 고분자, 카본블랙(carbonblack), carbon fiber, 회분(ash), filler(충진제) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성분석(compositional analysis)법이며, 고분자가 연소되는 온도영역에서는 분해속도(decomposition kinetics)가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가치 있는 고분자의 정량적 분석이 가능하다.

Collection @ pknu

3. 재료 및 실험방법

3.1 재료

본 연구에서 사용한 흑연(graphite)은 입자 크기가 5μm 이며 현대코마산업에서 구입한 것이다. (Fig. 7)

95% 황산[Sulfuric acid (H_2SO_4) - Reagents DUKSAN]과 과망간산칼륨[Potassium Permanganate ($KMnO_4$) - Reagents DUKSAN], 30% 과산화수소수[Hydrogen Peroxide (H_2O_2) - Reagents DUKSAN]을 사용하였다.

에폭시 수지는 주재가 Fig. 8과 같은 Diglycidyl ether of Bisphenol-A (DGEBA)[YD-128, 국도화학(주)]를 사용하였고, 경화제는 상온 경화제인 Jeffamine [D-230, 국도화학(주)]을 분산제로는 BYK-9076을 사용하였다.

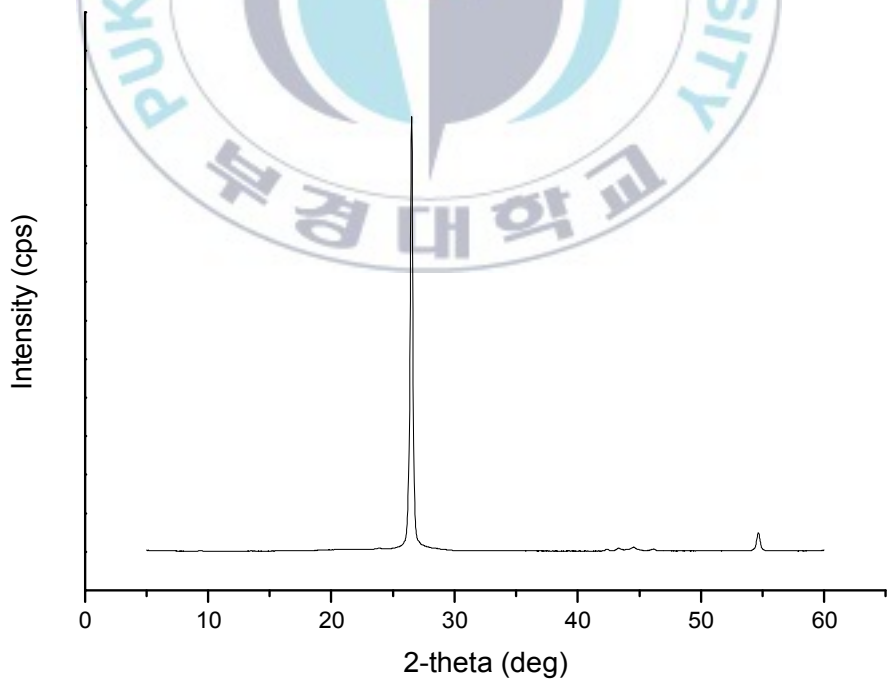


Fig. 6. XRD pattern of graphite

Collection @ pknu

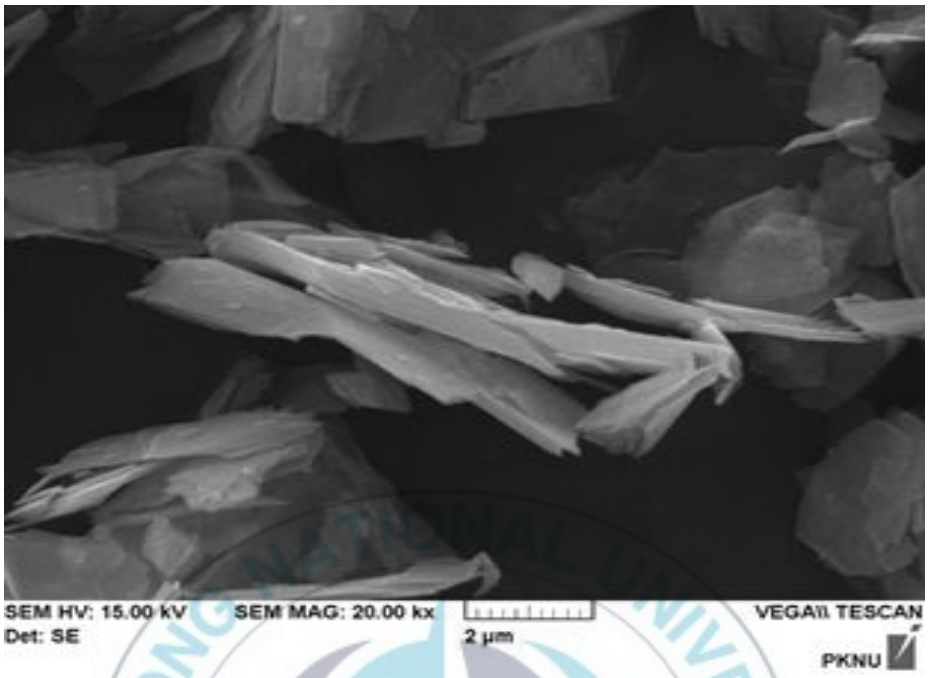


Fig. 7. SEM image of graphite , 5µm

dCollection @ pknu

Resin

BPA(bisphenol-A) + ECH(Epichlorohydrine)

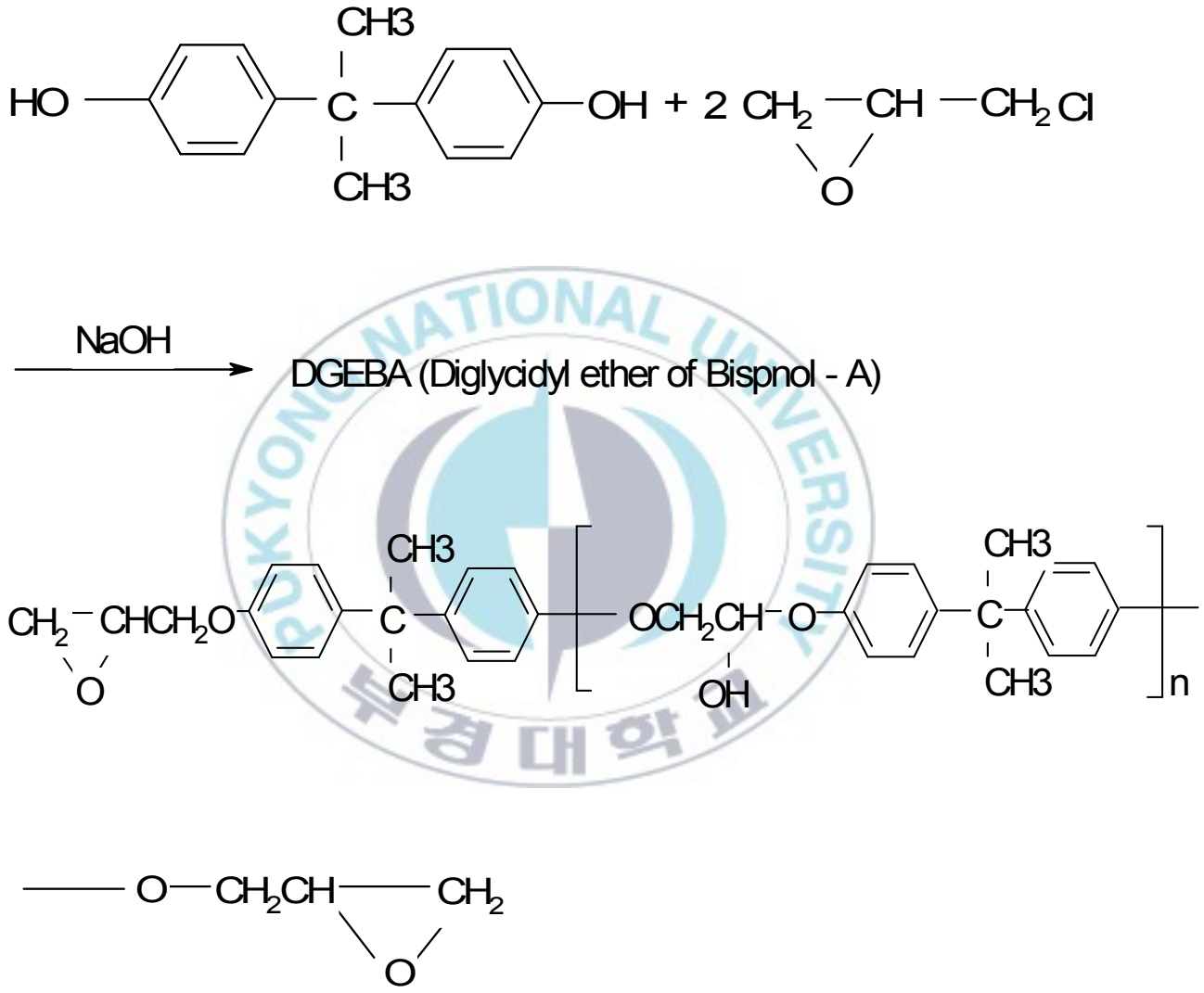


Fig. 8. Chemical formula of epoxy resin

Collection @ pknu

3.2 Graphene 제조 방법

이 논문에서는 Top-down 방식인 Modified Hummer's method 가 쓰였다.

주어진 입자 크기(5μm)의 흑연 1g을 95% 황산(H_2SO_4) 50g에 넣어준 다음 30분동안 교반하여 반응시킨다. 이 경우 서큘레이터 사용하여 온도를 10℃로 유지시킨다.

그 후 혼합액에 과망간산칼륨($KMnO_4$)을 3g 첨가한 후 교반하여 반응을 시킨다. 이 때 과망간산칼륨을 아주 조금씩 넣어준다. 이 단계에서는 온도를 30℃로 유지시키며 2시간 30분동안 반응시킨다.

이 후 혼합액에 증류수 25g을 한 방울씩 첨가하면서 가열하여 35℃로 1시간 동안 유지시킨다. 그리고 증류수 25g을 한번 더 넣은 후 같은 온도에서 30분간 유지시킨다.

혼합액의 색이 짙은 녹색에서 밝은 갈색으로 변하면 30% 과산화수소(H_2O_2) 45ml를 한 방울씩 넣어주면서 35℃에서 10분간 반응시킨다.

하루정도 상온에서 보관한 다음 상청액을 제거하고 남은 산성인 혼합액을 원심분리기 통해 과산화수소와 증류수로 세척하여 중화시킨다.

증류수와 메탄올(8:2)의 혼합용액에 중화시킨 산화흑연 슬러리를 넣고 진공건조를 시킨 후 분쇄하여 powder로 만든다. 그 후 질소 분위기 하에서 1100℃에서 열처리를 하여 박리 시킨다.

Collection @ pknu

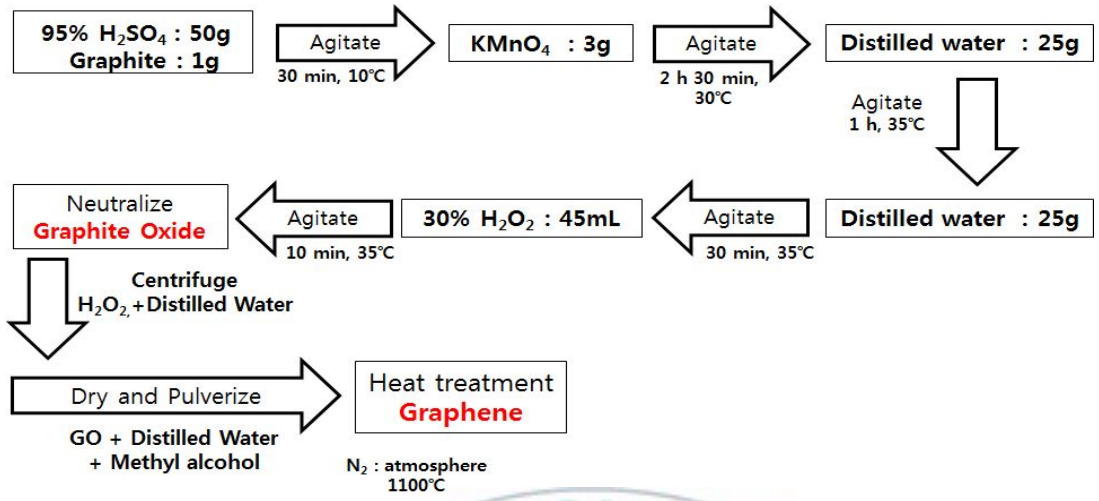


Fig. 9. Schematic diagram of synthesis method of graphene.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Collection @ pknu

3.3 시험편 제작

제조된 그래핀과 에폭시 수지를 합성하여 Graphene/Epoxy 나노복합재료(0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1wt%)시험편을 만들기 위해 그래핀은 주재인 YD-128에 상온 경화제인 Jeffamine D-230을 혼합하기 전에 분산시켰다. 먼저 용매로 아세톤을 첨가하여 그래핀과 분산제(BYK 9076)을 10:1 비율로 넣은 후 혼(horn) 형 초음파 분쇄기를 이용하여 2시간동안 분산 교반을 시킨다. 이 후 주재인 YD-128을 표 2와 같이 무게 분율로 넣은 후 혼(horn) 형 초음파 분쇄기를 이용하여 1시간동안 한번 더 분산 교반을 시킨다. 그리고 나서 상온 경화제인 Jeffamine D-230을 첨가하여 750rpm으로 30분동안 물리 교반을 시킨다. 그 후 기포를 제거하기 위하여 50℃ 분위기의 진공 탈포기에 30분간 탈포를 하고 그 후에 독본형과 필름형태로 시험편을 제작한다. 제작된 시험편은 상온에서 12시간 경화한 후에 80℃에서 2시간 125℃에서 2시간 경화를 시킨다.

Table. 2 Compositions of Graphene/Epoxy resin nanocomposites

	0wt%	0.1wt%	0.2wt%	0.3wt%	0.5wt%	1wt%
YD-128	50g	50g	50g	50g	50g	50g
D-230	16g	16g	16g	16g	16g	16g
Graphene	0g	0.0661g	0.1323g	0.1987g	0.3318g	0.6673g
BYK-9076	0g	0.0066g	0.0132g	0.0199g	0.0332g	0.0667g

Collection @ pknu

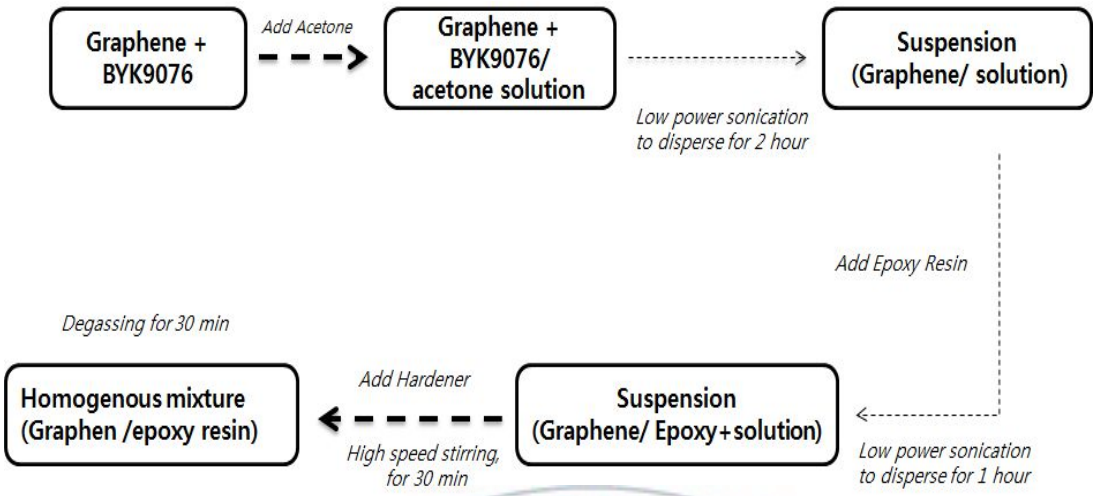


Fig. 10. Diagram of making process of nanoparticle reinforced composites

dCollection @ pknu

3.4 Graphene 특징분석

제작된 그래핀의 합성 정도와 크기를 측정하기 위해 입도분석기(Laser Diffraction Particle Size Analyzer)와 XRD(X-Ray Diffraction)가 사용되었고, 그래핀의 형상을 확인하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 그리고 그래핀의 순도를 측정하기 위해 EA(Elemental Analyzer) 분석을 실행하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Collection @ pknu

3.5 기계적 성질 및 전기적 성질

3.5.1 인장강도

기계적 성질을 평가하기 위해서 인장 시험은 1,000kg의 용량을 가진 Testometric의 인장 시험기 M350-10CT에서 실시하였으며, 이 때 cross head speed는 2mm/min로 하였다.

이 때 시험편의 형상은 Fig. 12와 같이 독본(dog-bone)형태로 제작하였다.

Fig. 11. Photograph of tensile tester

Collection @ pknu

Fig. 12. Dog-bone shaped samples of Graphene/Epoxy nanocomposites

dCollection @ pknu

3.5.2 현미경 관찰

분산 여부를 확인하기 위하여 광학 현미경을 사용 하였다.

광학 현미경의 배율은 200배 이고 빛을 투과 시켰기에 현미경에서 검게 보이는 부분을 그래핀의 응집 부분이라 예상 할 수 있다.

3.5.3 표면 저항

전기적 성질을 평가하기 위해서 포터블 타입의 표면 저항 측정기(Simco worksurface tester ST-4)를 사용하였으며, 피 측정 물의 위에 놓는 것만으로 표면 저항을 측정 하였다.

Collection @ pknu

3.6 열분석 시험

3.6.1 DSC

시험편의 경화도를 측정하기 위해 DSC[DSC-60, SHIMADZU. Co]를 사용하였으며, 질소 분위기 하에서 분당 10℃로 승온하며 50℃~300℃까지 측정하였다. 또한 모든 시험편은 실험의 오차를 줄이기 위하여 약 0.5~1.5mg 정도로 거의 일정하게 하였다.

3.6.2 TGA

TGA(열중량분석기)는 시료의 증발(vaporization)이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응(chemical reaction)에 의해 발생하는 질량변화를 온도프로그램을 통해 분당 10℃씩 승온하여 50℃-600℃까지 시간이나 온도의 함수로써 측정한다.

Collection @ pknu

4. 실험결과 및 고찰

4.1 산화흑연 (graphite oxide)의 분석

다음 XRD 패턴은 천연 흑연 조각에서 만들어진 산화흑연을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 2-theta(deg) 값이 26° 인 흑연과는 달리 이 실험에서 만들어진 산화흑연의 2-theta(deg)는 약 9.213° 정도이다.

Bragg's law에 따라 2-theta(deg) 값이 26°이면 흑연의 층간 간격이 0.345nm 정도 되고, 이 실험에서 만들어진 산화흑연의 2-theta(deg) 값이 9.213°이므로 산화 흑연의 층간 간격은 약 0.962nm가 된다. 이 결과로 인해 흑연이 잘 산화되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 14는 산화흑연의 SEM 사진이다. 이 사진에도 흑연이 잘 산화되어 층간 간격이 벌어져 있음을 확인할 수 있다.

Collection @ pknu

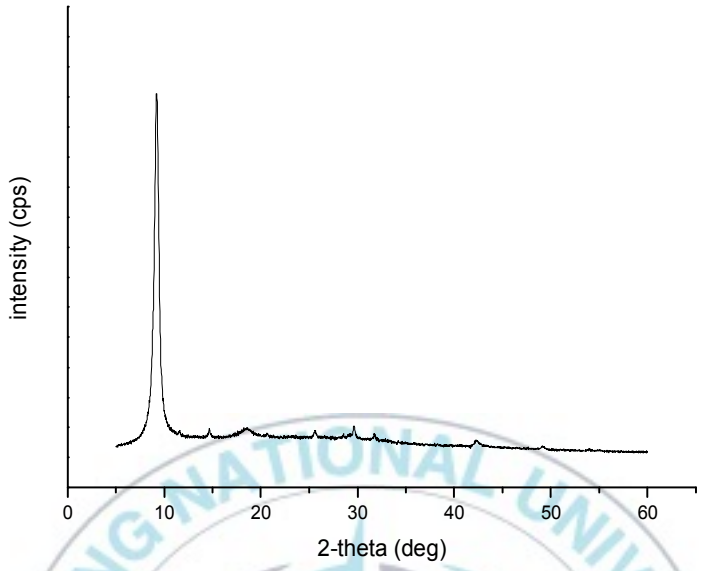
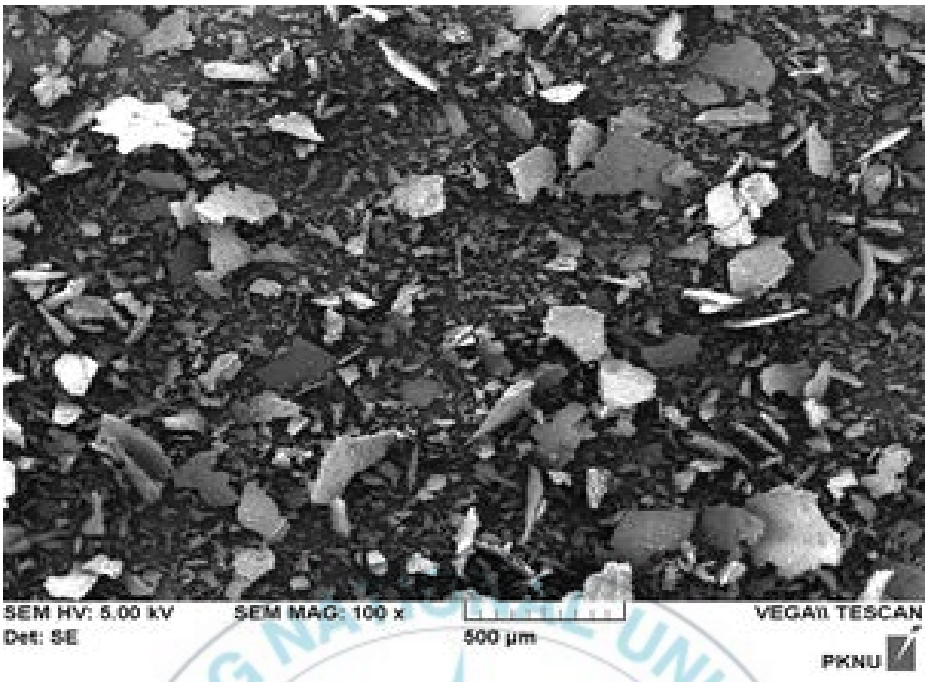
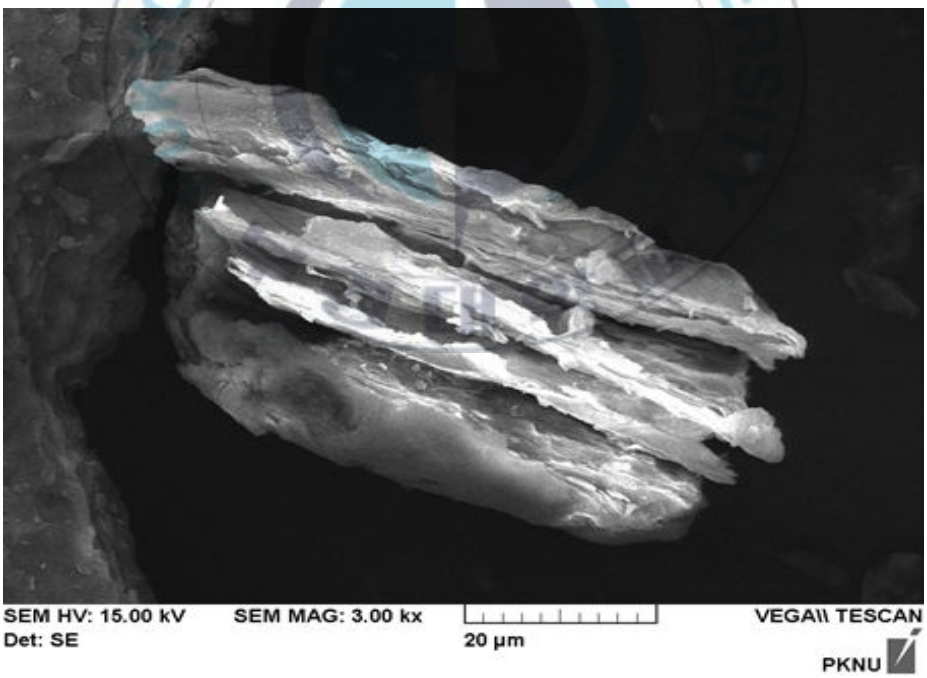


Fig. 13. XRD pattern of graphite oxide

dCollection @ pknu



(a)



(b)

Fig. 14. SEM images of graphite oxide (a) low magnification (b) high magnification.

Collection @ pknu

4.2 그래핀 (graphene)의 분석

Fig. 15는 그래핀의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 열 박리를 시킨 후에 흑연의 26° 피크나 산화흑연의 9.213° 피크가 나타나지 않는다. 이것은 산화 흑연의 층과 층 사이의 규칙적인 구조가 사라졌음을 의미하고 그래핀이 잘 형성되었음을 나타낸다.

Fig. 16은 합성된 그래핀의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 박리된 그래핀 시트의 크기는 수 마이크로 미터였다. 섬세한 그래핀은 깨지지 않고 주름지며 반복적으로 접힘 부분은 극소층 그래핀시트의 특징이다. 그리고 천과 같은 그래핀층을 샘플에서 풍부하게 관찰 할 수 있었다.

Fig. 17은 열 박리 후 그래핀의 입도를 나타낸 것이다. 초기 흑연의 크기와 비슷한 크기의 그래핀이 만들어 진 것을 확인할 수 있다.

Table. 3은 합성된 그래핀의 순도를 나타낸 것이다. 대부분의 실험에서 탄소의 함량이 87% 이상인 것을 확인할 수 있었으며, 장비의 오차를 고려한다면 초기 흑연의 탄소함량과 비교해 보았을 때 이 실험에서 제작된 그래핀은 높은 순도를 가지고 있음을 확인 할 수 있다.

Collection @ pknu

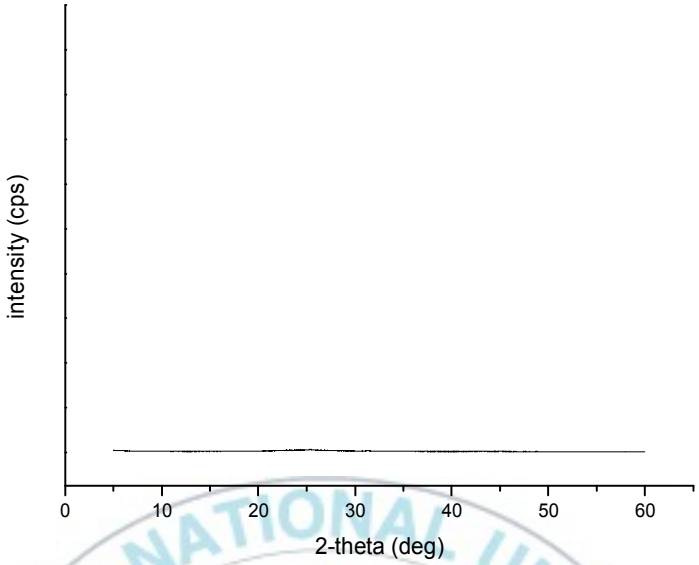


Fig. 15. XRD pattern of graphene

dCollection @ pknu

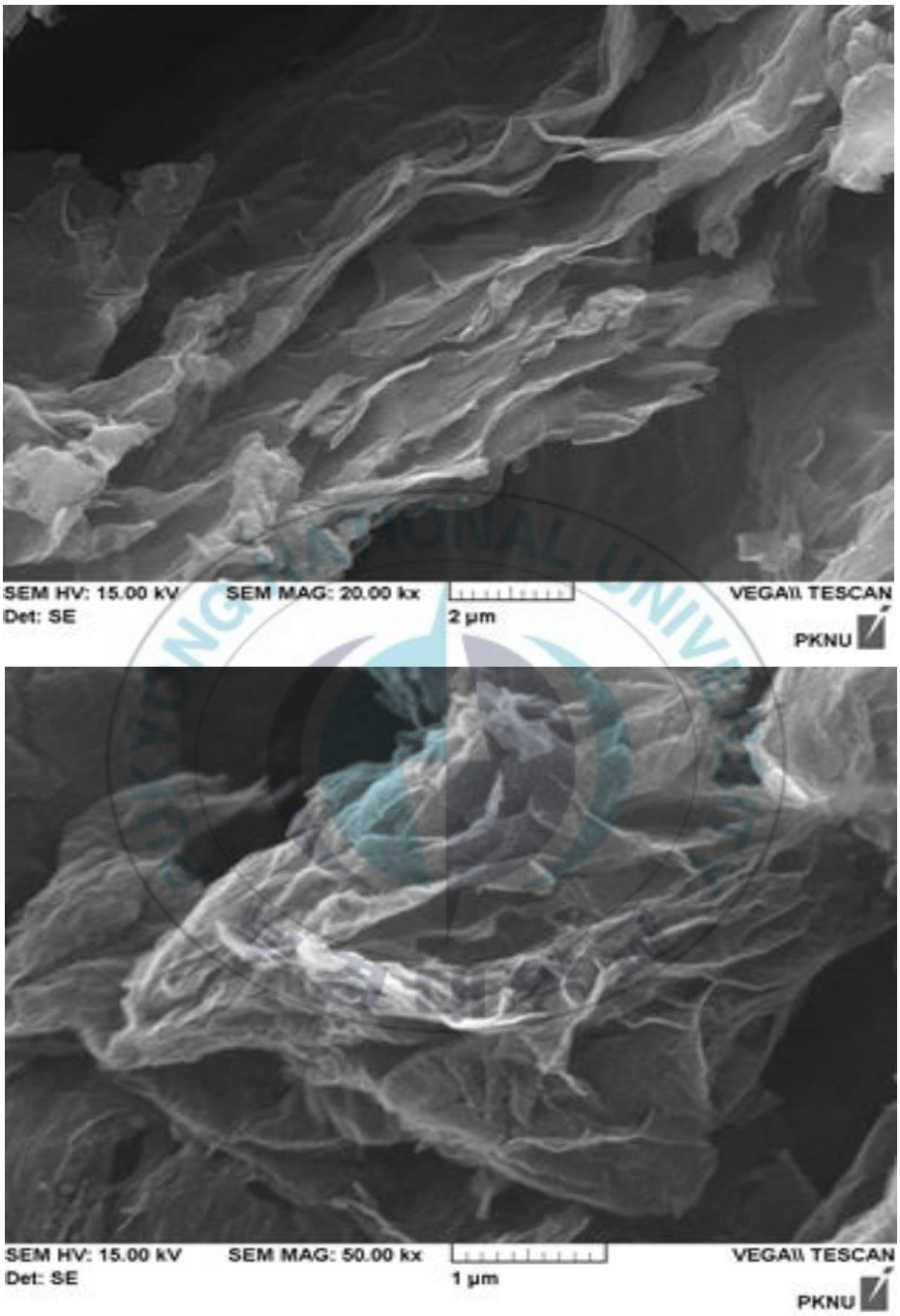
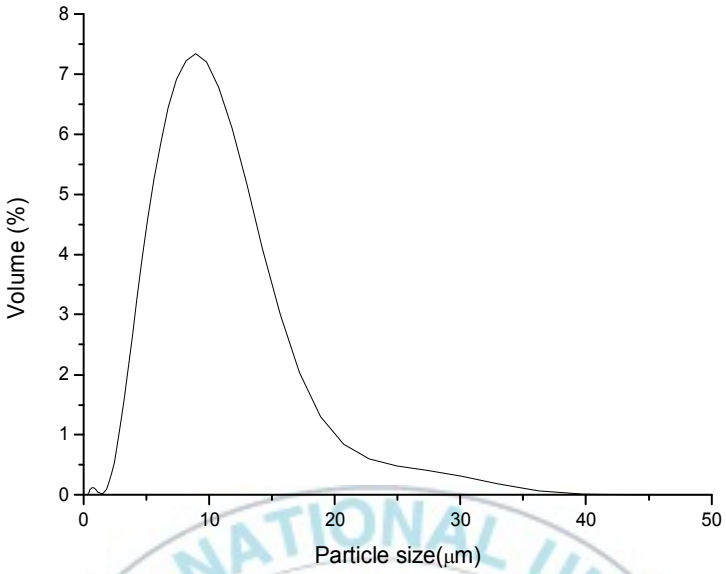
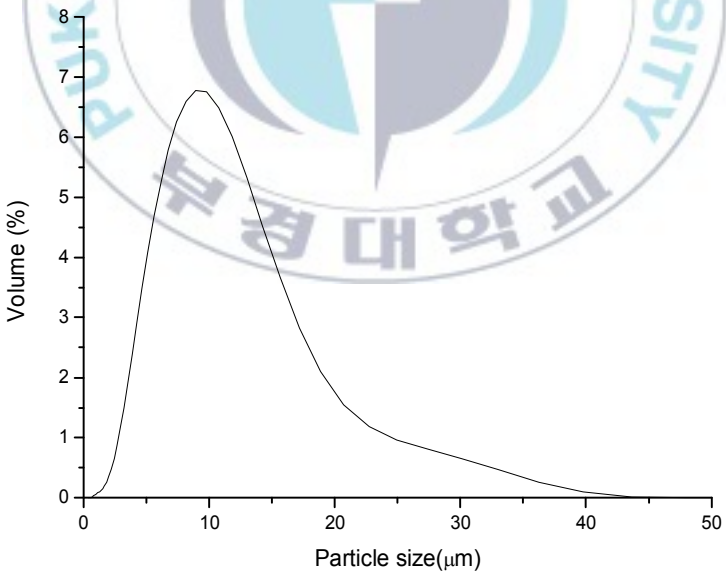


Fig. 16. SEM images of graphene

Collection @ pknu



(a) Graphite 5μm



(b) Graphene 5μm

Fig. 17. Graphs of volume vs particle size

dCollection @ pknu

Table. 3 Results of elemental analysis of graphene(1-3) and graphite

No.	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	Error + Impurity (%)
1	0.17	87.36	0.488	1.679	10.303
2	0.19	87.89	0.146	2.653	9.121
3	0.01	87.50	0.415	2.647	9.428
graphite	0.02	90.23	0.414	0.260	9.076

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Collection @ pknu

4.3 기계적 성질 및 전기적 성질

4.3.1 Graphene/Epoxy nanocomposites의 인장강도

다음은 Graphene/Epoxy nanocomposites의 독본형 시험편의 인장강도를 Fig. 18에 나타냈다. 순수한 에폭시 시험편과 비교하여 그래핀의 양이 첨가된 시험편 모두에서 최대 인장강도가 증가하고 그래핀 농도가 0.1wt%일때 인장강도가 가장 높게 나왔다. 그리고 그래핀 농도가 증가 할수록 전체적으로 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 0.1wt%일때는 그래핀 나노입자가 matrix내에서 분산 강화 효과를 나타낸 것으로 판단되며, 그래핀 농도가 증가 할수록 복합재료 내에서 많은 입자로 인해 응집 현상이 일어나 불순물의 역할을 함으로써 인장강도가 저하한 것으로 생각된다.

Collection @ pknu

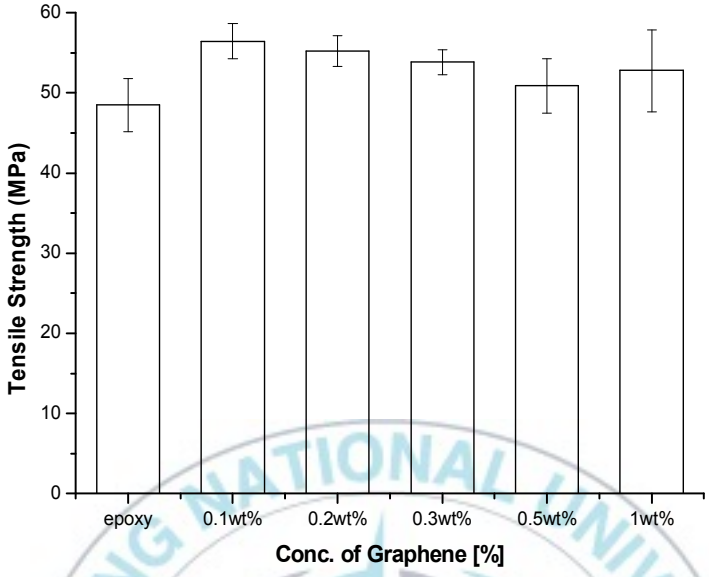


Fig. 18. Tensile strengths of Graphene/Epoxy nanocomposites

Collection @ pknu

4.3.2 Graphene/Epoxy nanocomposites의 현미경 관찰

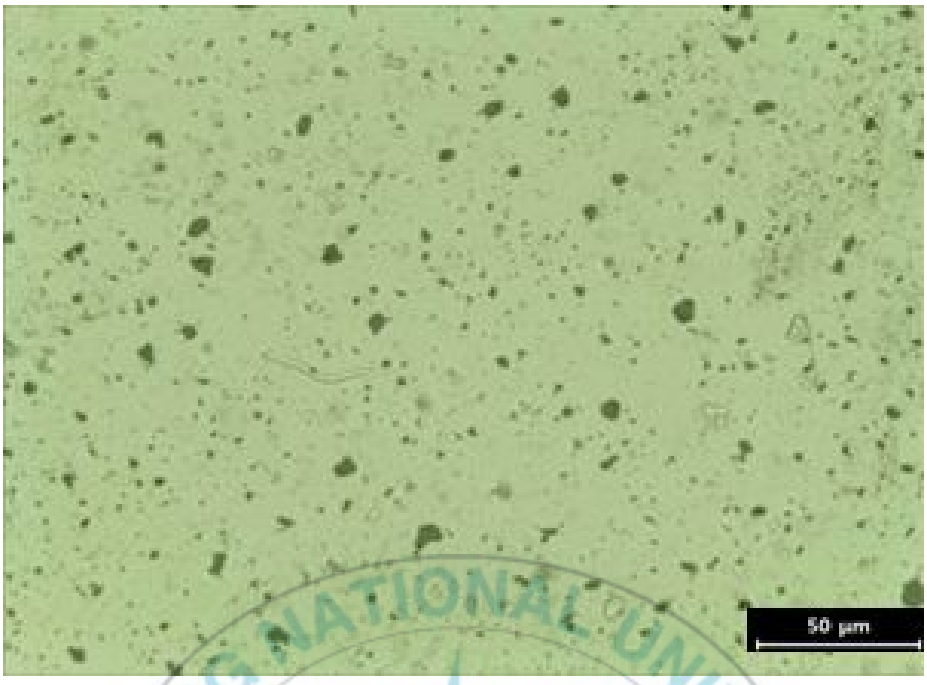
현미경 관찰에는 광학 현미경[BX51M, OLYMPUS]를 사용하였고, 필름형태의 시편을 빛을 투과시켜 촬영하였다.

이 현미경은 투과, 편광관찰을 할 수 있고 그 상황에 따라서 선택하여 촬영을 하는데 이번 실험에서는 투과를 선택하여 필름 내부의 그래핀 입자를 관찰하였다.

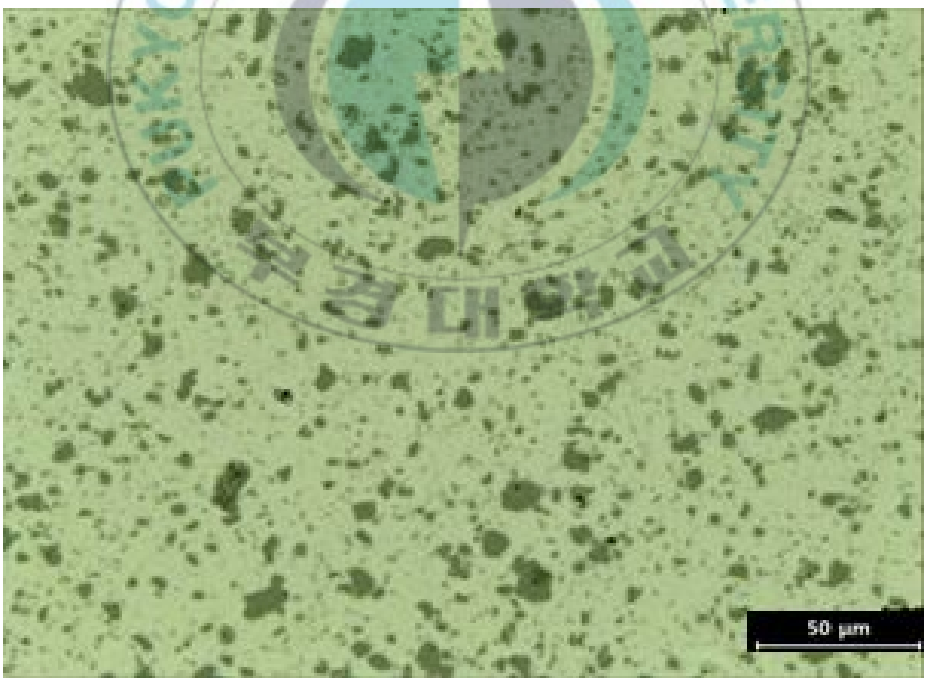
Fig. 19에서는 각각의 함유량에 따른 분산도를 거시적으로 관찰한 것이다.

필름을 촬영했을 때, 검게 나오는 부분은 빛이 투과하지 못한 것이므로 이 부분을 그래핀 입자라고 할 수 있다. 일반적으로 둥글고 검게 된 곳이 분산이 안 되어 뭉쳐있는 곳으로 생각 할 수 있지만, 이는 필름의 두께를 고려했을 때, 정확하다고는 할 수 없다. 따라서 정확한 분석을 위해서는 FE-SEM촬영이 필수적이지만, 실험초기에 분산도에 대해 알기 위해서는 손쉽게 분산정도를 관찰 할 수 있다는 장점이 있다. 저배율의 현미경 관찰에서도 알 수 있듯이 0.1wt%에서 1wt%로 갈수록 검게 보이는 입자들이 상당히 증가함을 관찰 할수 있는데 앞선 독본형 시험편의 인장강도의 결과와 비교하여 0.1wt%에서는 거시적 관점에서 볼 때 응집이 최소하 하였고 그래핀 농도가 증가 할수록 복합재료 내에서 응집 사이트의 증가에 기인한다고 판단되어진다.

Collection @ pknu

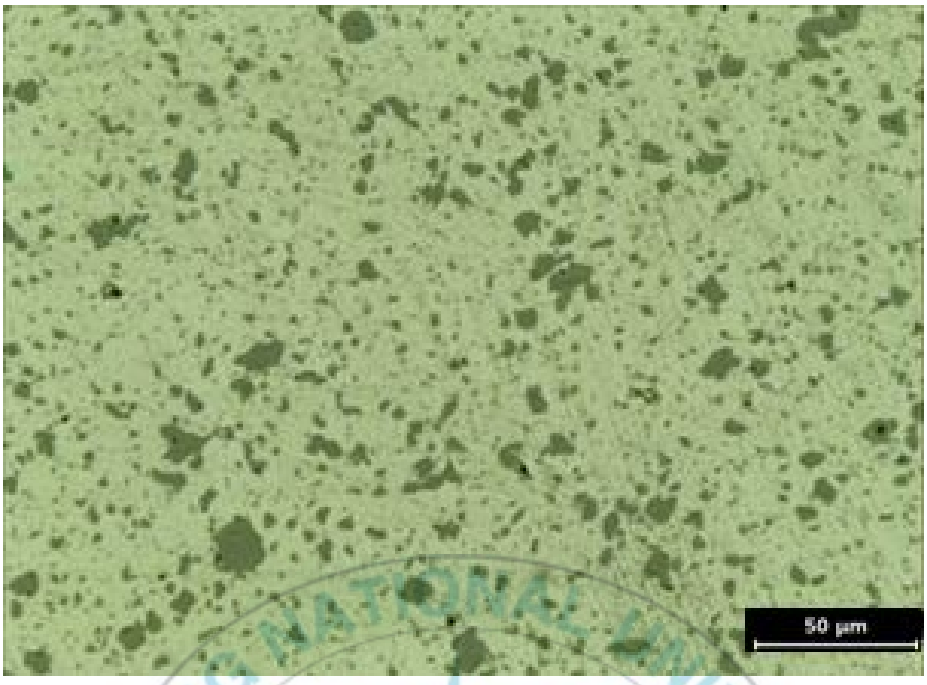


0.1wt%

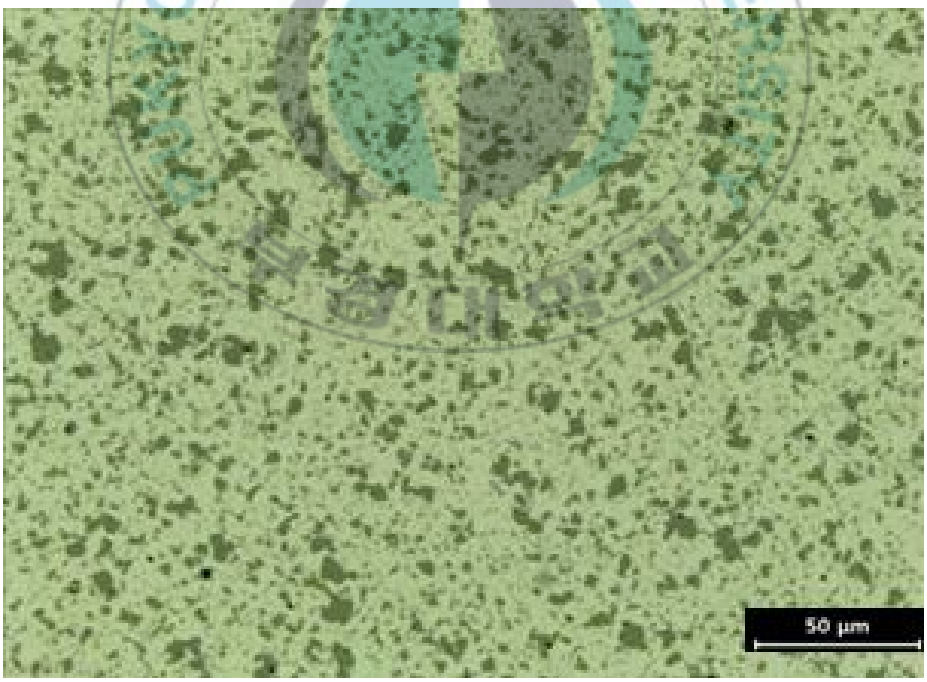


0.2wt%

Collection @ pknu

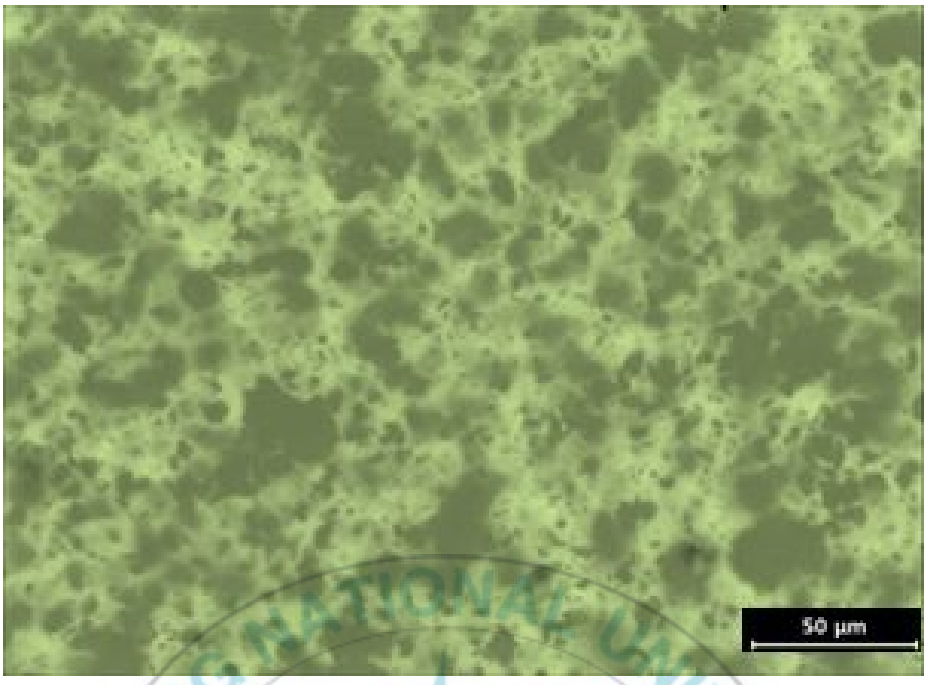


0.3wt%



0.5wt%

Collection @ pknu



1wt%

Fig. 19. Optical Microscope images of Graphene/Epoxy nanocomposites

dCollection @ pknu

4.3.3 Graphene/Epoxy nanocomposites의 표면저항

다음은 Graphene/Epoxy nanocomposites의 필름형 시험편의 표면저항 값들을 측정하여 Fig. 20에 나타내었다. Fig. 20을 보면, Graphene/Epoxy nanocomposites의 표면저항 값은 그래핀 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히 그래핀의 농도가 1wt%일 때 Graphene/Epoxy nanocomposites의 표면저항 값은 $10^{6.4}\Omega$으로, 순수한 에폭시 수지에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다. 일반적인 플라스틱 제품의 표면저항에 따른 분류법[37]에 의하면, 표면저항이 $10^{9}\Omega$ 이하이면 대전이 되지 않은 아주 좋은 상태를 나타내고 $10^{12}\Omega$ 이상은 대전방지 효과가 전혀 없는 상태를 나타낸다.

Collection @ pknu

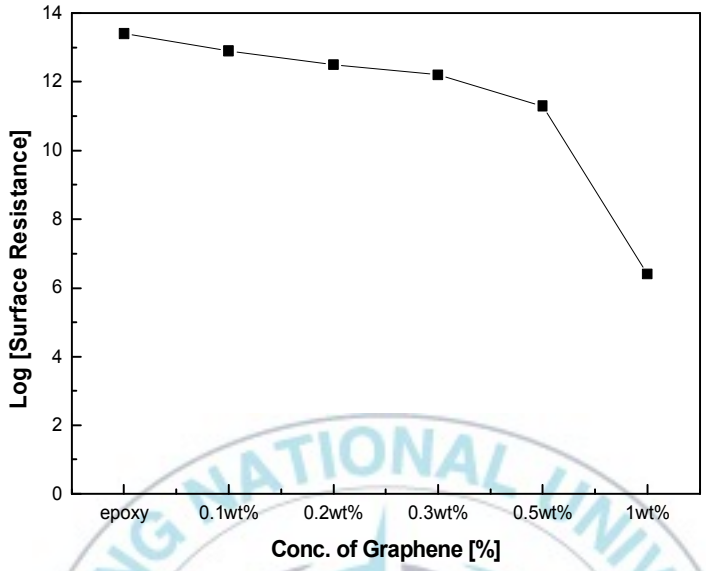


Fig. 20. Effect of concentration of graphene on the surface resistance of Graphene/Epoxy nanocomposites

dCollection @ pknu

4.4 열분석 시험

4.4.1 Graphene/Epoxy nanocomposites의 DSC 측정

다음은 Graphene/Epoxy nanocomposites의 필름형 시험편의 경화도를 측정하여 Fig. 21에 나타내었다. 시험편이 완전히 경화가 이루어지지 않으면 나노입자인 그래핀이 에폭시 수지의 cross-link를 방해하여 경화도가 떨어져 유리전이 온도가 내려가고 발열 반응이 발생 하는데 DSC 분석 결과 순수한 에폭시 시험편과 비교하여 그래핀의 농도에 상관없이 비슷한 거동을 나타내었다. 이는 나노복합재료의 시험편이 완전히 경화되었음을 의미한다.

Collection @ pknu

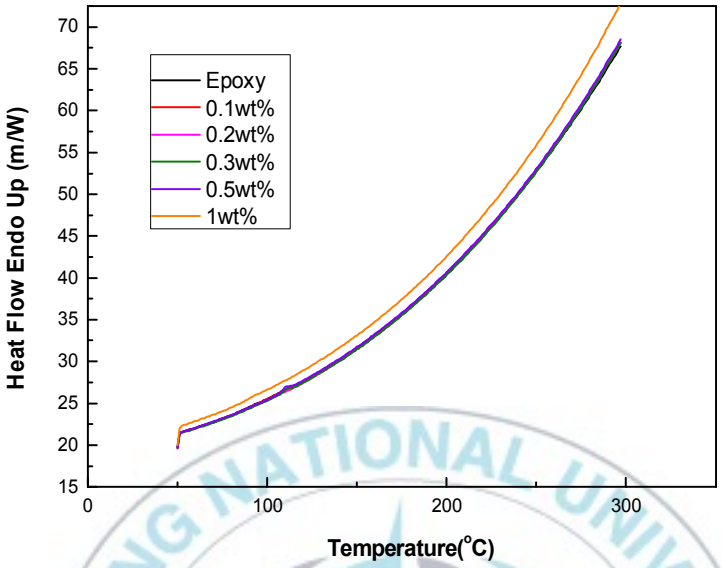


Fig. 21. DSC result of Graphene/Epoxy nanocomposites

dCollection @ pknu

4.4.2 Graphene/Epoxy nanocomposites의 TGA 측정

Fig. 22는 질소 분위기에서 흑연, 산화흑연, 그래핀의 TGA curve를 나타낸 것이다. 흑연은 소수의 기능기 그룹을 가지고 있지만 가장 안정적이어서 600°C 에서 약 2% 미만의 무게 감소를 보여준다. 흑연과 비교하여 산화흑연은 약해진 반데를발스 힘 때문에 훨씬 낮은 열 안정성을 보여준다. 150°C 근처에서 초기 4-5% 무게 손실은 물리적으로 흡수된 물 분자의 제거에 기인하고, 주요 질량 손실은 200°C 주위에서 일어난다. 200°C에서 급격한 질량 손실은 CO_2 및 H_2O의 형태의 수산기, 에폭시기, 카르복실기 등과 같은 공유결합 기능기 그룹의 손실 때문에 발생한다. 그래핀의 TGA curve는 환원 과정에서 산소를 포함하는 그룹의 제거로 인해 열적 안정성을 향상 시켜 410°C ~ 520°C 에서 질량 손실이 발생하였다.

Fig. 23은 Graphene/Epoxy nanocomposites의 TGA curve를 나타낸 것이다. 순수한 에폭시수지는 약 275°C 주위에서 질량 손실이 일어나기 시작하고 그래핀이 첨가된 시험편은 농도에 상관없이 순수한 에폭시 보다는 향상된 열적 안정성으로 약 325°C 주위에서 질량 손실이 발생하였다. 이는 나노입자인 그래핀과 에폭시 수지 사이의 상호 작용과 관련이 있을 것으로 판단되어진다.

Collection @ pknu

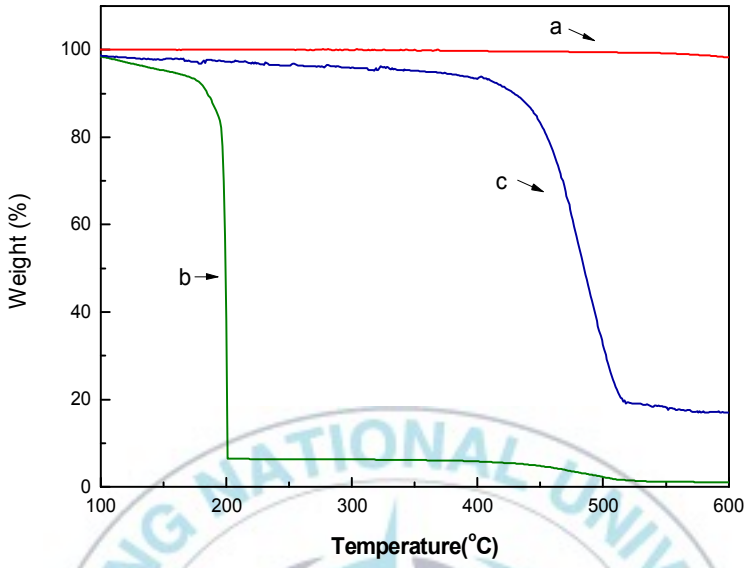


Fig. 22. TGA curves of graphite (a), graphite oxide (b), graphene (c) at heating rate of 10 °C min^{-1} in N_2

dCollection @ pknu

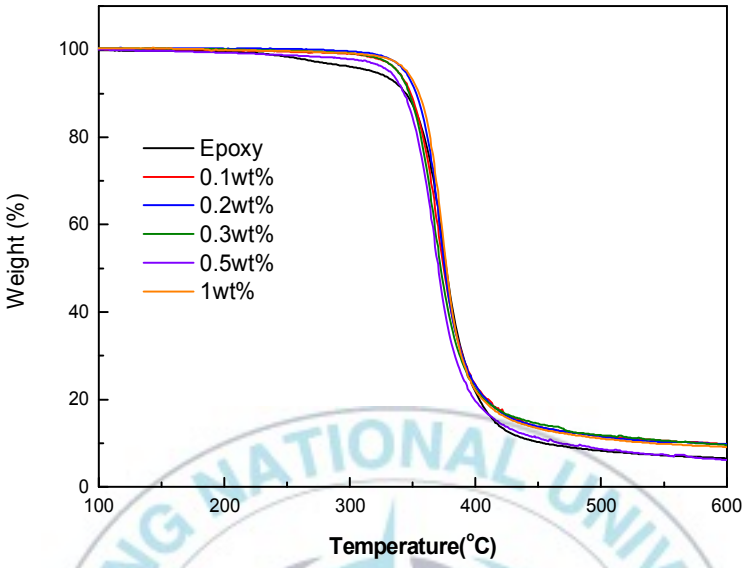


Fig. 23. TGA curves of Graphene/Epoxy nanocomposites at heating rate of 10 °C min^{-1} in N_2

dCollection @ pknu

5. 결 론

본 연구에서는 화학적 박리법을 이용한 그래핀의 제조 과정과 그래핀/에폭시 복합재료의 기초 연구로서, 시험편의 형태를 Dog Bone과 Film으로 제작하여 그래핀 함량에 따른 기계적 및 전기적 성질을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 산화 흑연은 흑연으로부터 잘 형성되었고 그래핀 또한 산화 흑연으로부터 제조되었다.

(2) 그래핀 첨가량이 0.1wt%일 때 기계적 성질이 우수하고 그 이상일 때 응집 현상이 발생하여 기계적 강도가 저하된다.

(3) 그래핀 첨가량이 증가할수록 Graphene/Epoxy nanocomposites의 표면저항은 감소하는 것으로 나타났다.

(4) Graphene/Epoxy nanocomposites에서 그래핀 나노입자는 에폭시 수지와 복합화 할 경우에 에폭시 수지의 경화에는 거의 영향을 미치지 않았다.

(5) Graphene/Epoxy nanocomposites에서 순수한 에폭시수지와 비교하여 그래핀이 첨가될수록 열적 안정성이 증가 하였다.

Collection @ pknu

참 고 문 헌

[1] Cakmak, M., University of Akron, "Manufacturing of Multifunctional Electrically Coductive/Transparent/Flexible Films", WO 2011/008993, pp.1~55

[2] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, Nature 446 (2007) 60 - 63.

[3] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, Nature 457 (2009) 706 - 710.

[4] S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, H.B. Dommett, G. Evmenenko, S. Wu, S.F. Chen, C.P. Liu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Nano Lett. 7 (2007) 1888 - 1892.

[5] X.L. Li, X.R. Wang, L. Zhang, S. Lee, H.J. Dai, Science 319 (2008) 1229 - 1232.

[6] O. Niitsoo, A. Couzis, J. Colloid Interface Sci. 354 (2011) 887.

[7] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner, Nano Lett. 7 (2007) 3394 - 3398.

[8] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Nature 438 (2005) 197 - 200.

Collection @ pknu

[9] Y.B. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Nature 438 (2005) 201 - 204.

[10] A. Altland, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 236 - 802.

[11] J. Lee, H.M. Pathan, K.D. Jung, O. Joo, J. Power Sources 159 (2006) 1527 - 1531.

[12] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E. Hill, W.P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Nat. Mater. 6 (2007) 652 - 655.

[13] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. Mcallister, H. Sai, M. Herrera, D.H. Adamson, R. Prud, K.R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8535 - 8539.

[14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science, 306, 666 (2004).

[15]Polymer Science and Technology Vol. 22, No. 2, April 2011

[16] A. K. Geim & K. S. Novoselov. The rise of graphene. Nature Materials Vol. 6, 183-191 (2007)

[17]고분자과학과 기술 제 22 권 2 호 2011년 4월

Collection @ pknu

[18] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Nature, 442, 282 (2006).

[19] A. A. Green and M. C. Hersam, Nano Lett., 9, 4359 (2009).

[20] B. C. Bridie, Ann. Chim. Phys., 59, 466 (1860).

[21] L. Staudenmaier, Ber. Deut. Chem. Ges., 31, 1481 (1898).

[22] H. Hamdi, Fortschrittsberichte uber Kolloide und Polymere, 54, 554 (1943).

[23] J. William, S. Hummers, and R. E. Offeman, J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958).

[24] Dan Li et al., "Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets," Nature Nanotech., Mar. 2008, pp.101-105.

[25] Héctor A. Becerril, Jie Mao, Zunfeng Liu, Randall M. Stoltenberg, Zhenan Bao, and Yongsheng Chen, "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors," ACS NANO, Feb. 2008, pp.463 - 470.

Collection @ pknu

[26] In Kyu Moon, Junghyun Lee, Rodney S. Ruoff, and Hyoyoung Lee, “Reduced Graphene Oxide by Chemical Graphitization,” Nature Communications, Sep. 2010, pp.1-6.

[27] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, et al. Nature 2005;438(7065):197 - 200.

[28] Novoselov KS, Jiang Z, Zhang Y, Morozov SV, Stormer HL, Zeitler U, et al. Science 2007;315(5817):1379.

[29] Heersche HB, Jarillo-Herrero P, Oostinga JB, Vandersypen LMK, Morpurgo AF. Nature 2007;446(7131):56 - 9.

[30] Zhang YB, Tan YW, Stormer HL, Kim P. Nature 2005;438(7065):201 - 4.

[31] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, et al. Nature 2006;442(7100):282 - 6.

[32] Zhang YB, Small JP, Amori MES, Kim P. Phys Rev Lett 005;94(17): 176803.

[33] Berger C, Song ZM, Li TB, Li XB, Ogbazghi AY, Feng R, et al. J Phys Chem B 2004;108(52):19912 - 6.

Collection @ pknu

[34] Balandin AA, Ghosh S, Bao WZ, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Nano Lett 2008;8(3):902 - 7.

[35] Lee C, Wei XD, Kysar JW, Hone J. Science 2008;321(5887):385 - 8.

[36] Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, et al. Nat Nanotechnol 2008;3(6):327 - 31.

[37] Gachter R, Muller, H. Plastics Additives 3rd Ed p.752, Hanser Publisher, Munich(1990)

dCollection @ pknu