

## 그래핀 산화물-구형 고분자 입자 사이의 흡착 거동

김신우\*\*\* · 이상수\*\* · 이종휘\*†

\*중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부, \*\*한국과학기술연구원 광전하이브리드연구센터  
(2012년 10월 6일 접수, 2012년 10월 23일 수정, 2012년 10월 23일 채택)

### Adhesion Behavior of Graphene Oxide on Spherical Polymer Particles

Sinwoo Kim\*\*\*, Sang-Soo Lee\*\*, and Jonghwi Lee\*†

\*Department of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University, Seoul, 156-756, Korea

\*\*Photo-Electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received October 6, 2012; Revised October 23, 2012; Accepted October 23, 2012)

**초록:** 고분자 입자에 그래핀이 코팅된 복합체를 제조하고 구조 및 형태변화를 통한 그래핀의 새로운 응용 가능성이 제기되고 있다. 그래핀이 표면에 흡착된 폴리스티렌 복합입자의 물성제어를 위해서, 물 분산매 하에 혼합방법과 혼합순서를 달리하여 흡착반응 시간과 혼합물 내의 순간적인 상대농도 차이를 조사하였다. 유화중합으로 중합된 폴리스티렌 입자에 폴리에틸렌이민을 흡착시켜 표면에 양전하를 갖게 만든 고분자 입자와, 흑연의 화학적 박리법으로 표면에 음전하를 갖도록 제조된 그래핀 산화물과의 서로 반대되는 전하를 갖는 두 입자의 흡착을 유도한 결과 흡착반응 시간이 길수록, 순간 상대 농도차가 클수록 균질하게 표면 코팅이 만들어지고, 응집이 적은 복합 입자를 제조할 수 있었다.

**Abstract:** Graphene-coated polymer particles have attracted research interests due to their emerging applications derived from their controlled structure and morphology. To control the properties of graphene oxide (GO)-polystyrene (PS) composite particles, the adsorption time and instantaneous adsorption conditions were investigated by varying their mixing method. Polystyrene particles prepared by emulsion polymerization were modified to have positive surface charge by adsorption of polyethylene imine (PEI) on the surface of PS particles. GO prepared by the chemical exfoliation method had negative surface charge from the oxygenated groups. The adsorption of the negatively charged GOs onto the positively charged PS particles was successfully completed, and it was found that a longer adsorption time and a greater difference in the instantaneous relative concentration led PS-GO particles to have more homogeneously coated surfaces without aggregation.

**Keywords:** composite particle, graphene oxide, adhesion behavior, mixing method.

## 서 론

고분자-전도체 복합 입자는 그 복합 구조에 의한 특이한 물성으로 인해 최근 학계의 많은 관심을 받고 있다. 이 복합 입자는 수십 나노미터에서 마이크로미터 사이의 직경을 갖고 코어-셸 구조로서 폴리머 입자 외부에 전도성 물질이 감싸져 있는 것을 특징으로 한다. 그 작은 크기로 인해 특정 매트릭스 내에 분산이 용이하여 전도성 접속 소재나 패키징, 전자파 차폐 코팅, ESD(electrostatic discharge)코팅 등에 사용되고 있다.<sup>1,4</sup>

반도체, LCD 및 모바일 기기산업의 급속한 성장 전망으로

인해 접속 소재의 수요 및 중요도는 증대될 것으로 예상되고 있다. 특히 휴대형 전자기기 시장이 날이 갈수록 커지고 있어, 핵심 접속 재료인 이방성 도전필름(anisotropic conductive film)으로서 전도성 입자가 매트릭스에 분산되어있는 복합재료(conductive particle-embedded composite material)가 주목받고 있다.<sup>5-12</sup> 상온 공정이 가능하고 값싸며, 회로 소자 집적도를 높일 수 있다는 장점이 있어 기술적 가치가 높다고 할 수 있겠다.

이방성 도전필름에서 핵심적인 역할을 하는 전기 전도성 복합 입자로 가장 상용화되어 있는 사례는 금속 코팅된 고분자 입자를 들 수 있다. 하지만, 금속 물질이 고분자와 친화도가 좋지 않아 코팅이 안정적이지 못하여 입자의 내구성과 물성을 저하시키는 주된 원인이 되고 있다. 또한 금속을 고분자 표면에 코팅하는 과정에서 유독성 화학 물질의 사용이 불

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: leexx303@gmail.com

가피하여 환경적 측면에서도 심각한 문제가 되고 있다.

이차원 평면구조를 가지는 그래핀(graphene)은 그 고유의 우수한 전기적, 열적, 기계적 특성으로 인해 첨단 소재로서 많은 연구가 진행되고 있다. 최근 고분자 입자에 다중벽 탄소나노튜브 및 그래핀을 코팅하여 복합체를 제조할 수 있다는 것이 학계에 보고된 바 있으며,<sup>13-15</sup> 이로부터 구조 및 형태의 변화를 기반으로 물성제어 및 그래핀 응용면에서의 새로운 가능성이 제시되었다. 이러한 경우 그래핀이 표면에 흡착된 고분자 기반 복합입자에서 그래핀 혹은 그래핀 산화물(graphene oxide; GO)의 흡착 형태 제어가 복합입자의 물성 제어에 중요한 변수가 될 것이라 예상하였고, 그래핀과 고분자 입자를 혼합하는 과정에서 얻어지는 표면 상태의 제어를 위한 두 성분간의 흡착 거동 고찰이 필수적일 것이라 생각되었다.

이에 본 연구에서는 유화중합을 통해 제조한 폴리스티렌(PS) 구형입자 표면에 양전하를 부여하고, GO에는 카보닐기, 히드록시기, 에폭시기 등의 작용기들에 의해 표면에 음전하를 갖도록 한 후, 서로 반대되는 전하를 가진 두 성분들의 혼합 조건을 다양하게 변화시켜 얻어지는 고분자 입자와 GO 복합 입자의 표면 및 결합 상태를 관찰하고, 얻어진 결과에 대한 영향 인자를 추적 조사하였다.

## 실 험

**시약.** 본 실험에 사용한 스티렌(>99%, Aldrich), 과황산칼륨(KPS, >99%, Aldrich), 수산화나트륨(NaOH, 3 mm flake, 97%, Aldrich), 폴리에틸렌아민(PEI, branched, >99%, Aldrich), 황산( $H_2SO_4$ , >95%, Junsei), 과산화수소( $H_2O_2$ , 35%, Junsei), 염산(HCl, 35%, Junsei), 과망간산칼륨( $KMnO_4$ , >99%, Yakuri), 스테아르산 아연(아연 10~11%, Yakuri)은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 흑연은 박편 형태의 Asbury 3772 grade를 사용하였으며, 실험에 적용된 모든 물은 탈이온수를 사용하였다.

**PS 입자 제조.** 1 N NaOH 수용액 200 mL를 500 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 담고 질소가스 주입을 통해 1시간 동안 산소성분을 제거한 후 70 °C로 가열하며 400 rpm으로 교반하였다. 충분히 온도가 안정화되면 스테아르산 아연(0.25 mM)과 스티렌(0.96 M) 혼합물을 주입하고 에멀전이 형성될 수 있도록 충분히 교반시킨 후, 10 mL 탈이온수에 KPS(0.73 mM)를 녹인 수용액을 주입하여 중합을 개시하였다. 6시간의 중합반응 이후 빠르게 냉각시킨 반응물을 튜브형 셀룰로오스 멤브레인으로 7일간 투석하여 정제하였다.

**표면전하 부가.** PEI 1 wt% 수용액과 앞서 제조된 PS 입자 10 mg/mL 수분산액을 5:1 부피비로 혼합하고 300 rpm으로 24시간 교반하였다. 그 후 15분간 25000 rpm의 초고속 원심분리를 통해 양전하를 갖는 PS 입자를 얻었다.

**Graphene Oxide(GO) 제조.** GO는 modified Hummers

method로 제조하였다. 먼저 ball milling을 통해 곱게 갈은 흑연 박편 0.85 g을  $H_2SO_4$  23 mL와 함께 8시간 이상 교반해 준 후 20 °C 미만의 온도를 유지하면서  $KMnO_4$  3 g을 서서히 가하였다. 다음으로 혼합물을 40 °C에서 30분, 70 °C에서 45분 교반한 후 탈이온수 46 mL를 넣어 희석시켜 주며 100 °C에서 30분 동안 교반하였다. 그 뒤 상온으로 서서히 냉각시키며 탈이온수 140 mL를 가해주고,  $H_2O_2$  10 mL를 가해 반응을 종결시켰다. 5% HCl 수용액과 탈이온수로 수차례 정제과정을 거치고, 튜브형 셀룰로오스 멤브레인으로 7일간 투석 정제하였다. 이후 혼합물의 최종 부피가 1500 mL가 될 때까지 탈이온수를 첨가하여 희석시킨 뒤, 얼음을 이용하여 40 °C가 넘지 않게 하면서 150 W, 30분간 초음파처리를 통해 GO 0.05 wt% 수분산액을 얻었다.

**GO-PS 복합입자 조립.** 혼합 방법이 서로 다른 세 가지의 공정을 각각 거쳐서 자가조립을 유도하였다. 고체함량 약 0.2 wt%인, 양전하를 지닌 PS 입자의 수분산액과 고체함량 0.02 wt%인, GO 수분산액을 1:2.5의 부피비로, i) 동시에 넣고 vortex shaker(Maxi Mix II, Fisher)에 24시간 흔들어주거나, 혹은 ii) PS 분산액을 용기에 담아놓고 교반해주며 GO 분산액을 서서히 가해주거나, 혹은, iii) GO 분산액을 용기에 담아놓고 교반해주며 PS 분산액을 서서히 가해주었다.

**분석.** 합성된 PS 입자와 GO의 크기와 제타전위는 dynamic light scattering(DLS, ELS-Z2, Otuska Electronics)으로 측정하였다. DLS 분석에 사용된 입자 분산액의 농도는 1 mg/mL로 조절하였고 제타전위는 25 °C에서 5회 측정된 평균값을 사용하였다. 또한 PS 입자와 GO-PS 복합입자의 표면상태는 FE-SEM(JSM-6701F, JEOL)으로 관찰하였다. FE-SEM 분석에 사용된 샘플은  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ 의 7:3 부피비 혼합용액에 30분간 담가두었다가 탈이온수로 세척한 1 cm × 1 cm 크기의 실리컨 웨이퍼에 복합입자 분산액을 한 두 방울 떨어뜨려 70 °C 건조오븐에서 2시간 이상 건조하여 제조하였다. 제조된 GO의 형상과 두께는 atomic force microscopy(AFM, Nanoscope III, Asylum)를 통해 비접촉 모드로 분석하였다. AFM 분석에 사용된 샘플은 1 cm × 1 cm 크기의 깨끗한 표면의 운모판(Pucotech, V1 grade)에 한 두 방울의 GO 수분산액을 떨어뜨린 후 상온 건조하여 제조하였다.

## 결과 및 토론

유화중합으로 제조된 PS 입자의 평균크기 및 분포는 DLS 분석을 통해 확인하였다. Figure 1(a)에서 볼 수 있듯이 평균크기 182 nm, 표준편차 39.6 nm를 가지는 단분산 PS를 물 분산매 하에 성공적으로 중합하였다. Figure 1(b)를 보면 SEM으로 관찰된 PS 중합체가 대체로 120 nm 정도의 직경을 보이는데, DLS의 결과와는 약 60 nm 정도의 크기 차이를 보였다. DLS의 강도평균값은 입자 직경의 여섯제곱에 비례하기

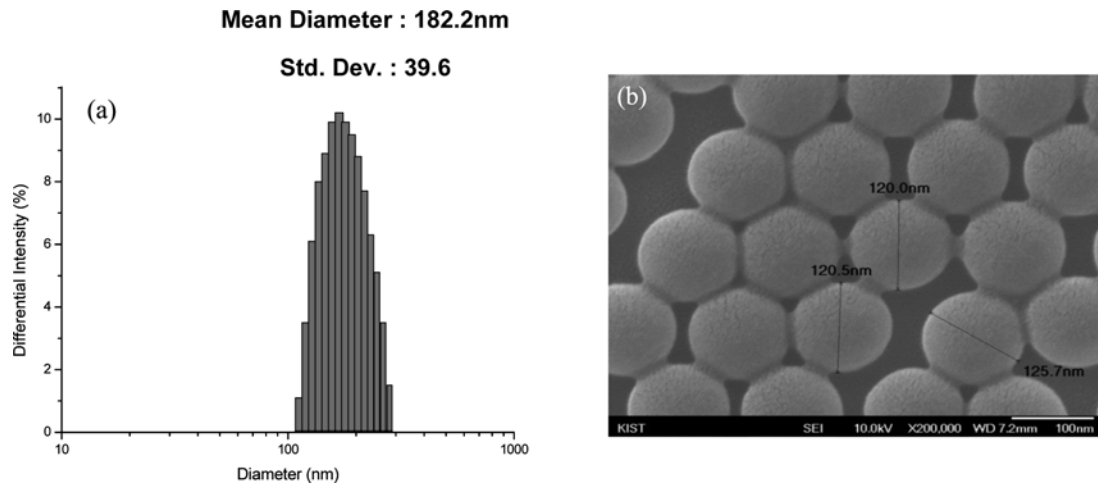


Figure 1. (a) DLS spectrum; (b) SEM microphotograph of PS particles.

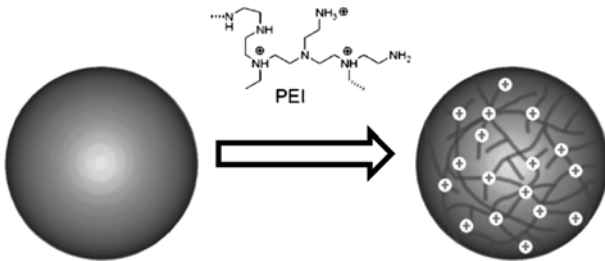


Figure 2. Schematic illustration of surface charge conversion of PS particles.

때문에 크기가 클수록 평균값에 미치는 영향이 크다. 일종의 가중평균이기 때문에 눈으로 보았을 때 가장 많이 보이는 입자의 크기와의 차이를 보였으며, 실제로 DLS 결과에서 계산된 수평균 직경값과 SEM상에서 보이는 입자크기는 일치하는 경향을 보였다. PS 입자의 표면에 양이온을 부여하기 위하여, 삼차 아민기를 다량 포함하는 PEI를 입자 표면에 흡착시켰다. PEI는 염기성을 띠는 삼차아민기를 다량 포함하여 수소이온을 받아 양전하를 띠게 된다.<sup>16</sup> PS 입자의 표면을 PEI로 흡착시켜 표면 전하를 전환하는 과정은 Figure 2에 나타내었다. 탈이온수에 재분산된 PS-PEI 입자의 제타전위를 측정해 본 결과, 약 +33 mV의 값으로 양전하를 지니고 있음을 확인하였다. 또한 DLS로 제조된 PS-PEI 입자의 평균크기를 측정해 본 결과 PEI 표면처리 이후에 약 30 nm 정도 증가된 것으로 관찰되었다. 이러한 입자 크기의 증가 또한 PEI의 안정적인 흡착을 뒷받침하는 결과라고 판단할 수 있다. 그래핀의 산화 반응을 통해 제조된 GO를 AFM으로 분석한 이미지와 단차 정보를 Figure 3(a)에 나타내었다. 일반적으로 그래핀은 0.3 nm 부근의 두께를 가지며, GO의 경우 두께가 0.4~1.6 nm 정도까지 증가하는 것으로 밝혀졌다.<sup>17-20</sup> 이러한 두께의 증가는 산소 성분을 포함하는 다량의 작용기와 산화에 의한 탄소의  $sp^2$ 격자의 변형에 의한 것으로 알려져 있으

며, 제조된 GO를 평가하는데 있어서 하나의 지표가 된다. 본 연구에서 제조된 GO를 AFM으로 분석해본 결과 두께가 약 1.2~1.3 nm 정도로, 기존에 알려진 단일층 GO에 근접하게 제조되었음을 확인할 수 있었다. DLS로 측정된 GO 입자 크기분포를 Figure 3(b)에 나타내었다. 259 nm의 평균크기와 61.3 nm의 표준 편차를 보였고, 제타전위를 측정해 본 결과 약 -39 mV가 확인되었다.

PS-GO간의 흡착이 일어날 때, PS 입자와 GO 사이에 접촉이 일어나는 순간의 양적 차이에 의한 효과를 찾아보기 위하여 투입 순서를 달리하는 세 가지 방법으로 두 입자 사이의 이온성 흡착을 유도하였다. 혼합물 내에 발생한 복합체를 하루동안 침전시킨 뒤의 상태를 Figure 4(a)에 나타내었다. 이를 보면 두 성분이 혼합되는 방법에 따라 각 샘플의 복합체와 상층액의 조성 사이에 많은 차이가 있음을 유추해 볼 수 있다.

방법 i)의 경우에는 상층액의 색이 거의 투명하여 분산매중에 남아있는 입자가 많지 않음을 알 수 있다. 즉, 액상에 존재하는 거의 모든 입자들이 엉겨붙어 침전되었다고 예상해 볼 수 있다. 반면, 방법 ii)의 경우에는 상층액이 흰색을 띠는데, 이는 PS 입자가 과량으로 남아있기 때문이다. 따라서 상대적으로 침전된 복합체에는 PS 함량이 줄어들었을 것이라고 생각해 볼 수 있다. 마찬가지로 방법 iii)의 경우에는 GO 입자가 과량으로 남아있기 때문에 상층액이 갈색을 띤다. 따라서 침전된 복합체에는 상대적으로 GO의 함량이 줄어들었을 것이다.

방법 i), ii), iii)으로 만들어진 복합체를 SEM으로 관찰한 결과를 각각 Figure 4의 (b), (c), (d)에 나타내었다. 우선 방법 i)로 만들어진 복합체는 PS 입자 고유의 구형 표면이 잘 보이지 않을 정도로 응집이 심하게 발달한 상태인 것을 볼 수 있다. PS-GO간 흡착이 이루어지는 과정에 걸리는 시간이 매우 짧고(shaking 시작 후 수초 내), 두 입자들 모두 혼합물

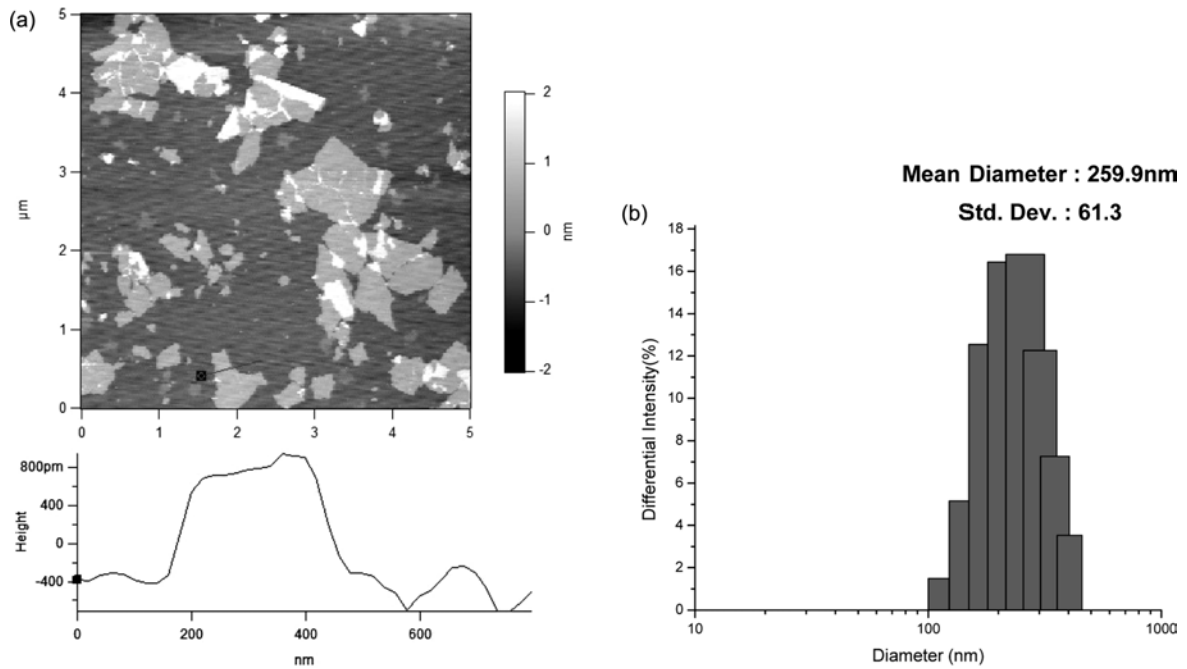


Figure 3. (a) AFM image; (b) DLS data of graphene oxide size analysis.

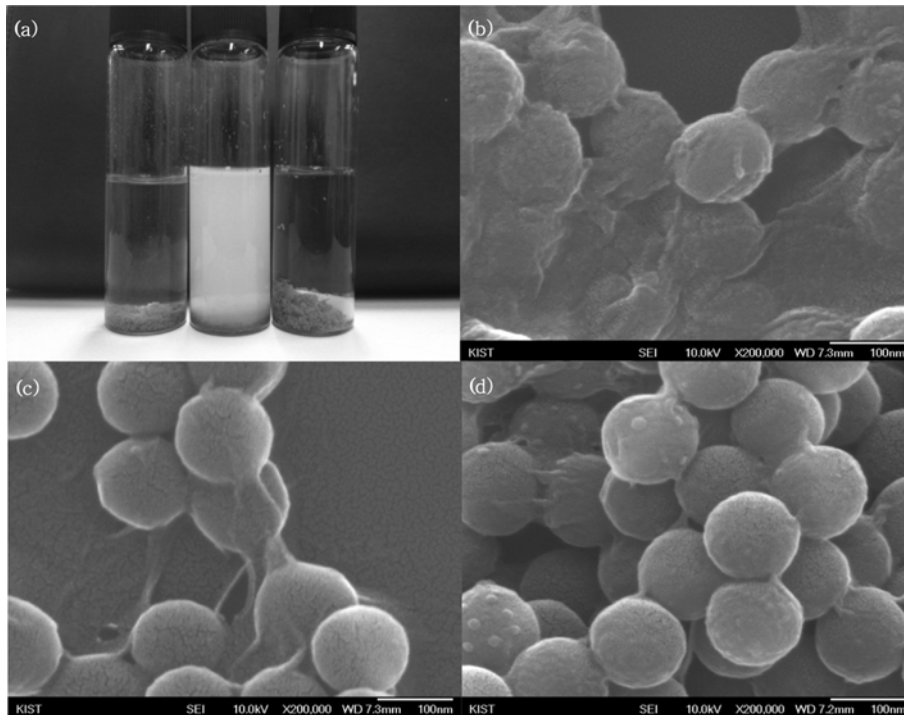


Figure 4. (a) Digital camera image of prepared samples by simultaneous shaking (left), dropwise addition of PS dispersion into GO dispersion (middle), dropwise addition of GO dispersion into PS dispersion (right), and SEM images of GO-PS hybrid particles prepared by (b) simultaneous shaking; (c) dropwise addition of PS dispersion into GO dispersion; (d) dropwise addition of GO dispersion into PS dispersion.

내에서 농도가 높은 상태이기 때문에 GO 입자가 close packing될 수 있는 여유가 없을 것이고 따라서 엉성하고 불균일한 표면상태를 갖게 된다. 또한 PS-GO 복합체를 형성할

때, PS의 입자크기가 작으면 GO 입자가 한 개 이상의 PS 입자에 동시에 흡착되어 bridge 구조를 형성한다고 알려져 있다.<sup>14</sup> 방법 i)에 의해 만들어진 복합체는 bridge 구조가 두껍

게 형성되어 PS 입자가 packing 되었을 때 보이는 hole이 GO로 채워진 것으로 판단된다. 방법 ii), iii)에 의해 만들어진 복합체는 상호간의 흡착이 형성되어 가는 과정에 걸리는 시간이 충분하고(3분 이상), 혼합물 내에서 나중에 천천히 가해주는 입자의 농도가 상대적으로 낮기 때문에 GO 입자가 PS 표면에 치밀하게 흡착되어 평탄한 표면상태를 보인다. 하지만, 방법 ii)의 경우에는 흡착이 일어나는 순간 GO의 상대농도가 월등히 높아 복합체 형성에 참여할 수 있는 GO 입자가 과량으로 존재한다. 따라서 복합체 내에 GO의 함량이 증가하여 bridge 구조가 많이 형성된 것을 볼 수 있고, 방법 iii)의 경우에는 흡착이 일어나는 순간 PS의 상대농도가 월등히 높아 복합체 형성에 참여할 수 있는 GO 입자가 절대적으로 부족한 조건이다. 따라서 복합체 내에 상대적으로 GO의 함량이 적기 때문에 bridge 구조가 덜 형성되는 경향을 보였다. 따라서 이러한 결과들로부터 양질의 PS-GO 복합체를 얻기 위해서는 상호간의 흡착이 균일하게 형성될 수 있는 충분한 시간과 혼합되는 순간의 상대적인 농도차가 중요하다고 할 수 있겠다. 또한 복합체 형성에 사용되는 GO의 양을 줄이는 것이 경제적으로 유리할 것이다. 방법 iii)에 의해 상층액에 남은 GO 입자들은 분산 상태를 유지하고 있으므로 다시 회수하여 사용할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 흡착의 복잡한 측면은 다양한 연구를 통해 확인되고 있다.<sup>21-23</sup>

## 결 론

유화중합을 통해 PS 나노입자를 중합하였고 가지 달린 폴리에틸렌이민 수용액과 혼합하여 표면 전하를 개질하였다. 개질 전·후의 제타전위는 각각 -44, +33 mV로 음전하에서 양전하로 안정적인 분산을 유지함과 동시에 표면전하를 전환할 수 있었다. Modified Hummers method를 통해 흑연을 산화시켜 흑연 산화물을 만든 뒤 초음파 처리를 통해서 약 -39 mV의 제타전위를 갖는 GO를 물 분산상으로 얻어냈다. 표면에 양전하를 갖는 PS 분산액과 GO 분산액을 같은 농도, 함량비로 하여 방법 i), ii), iii)에 의해 혼합하여 상호간의 이온결합을 유도하였고, 혼합액의 상태와 SEM 분석을 통해 PS-GO 간의 흡착 거동이 혼합 방법과 순서에 따라 달라짐을 확인할 수 있었다.

**감사의 글:** 이 논문은 2012년도 중앙대학교 신입생성적우수장학금의 지원에 의하여 작성되었음.

## 참 고 문 헌

1. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 243 (1998).
2. H. Zheng, I. Lee, M. F. Rubner, and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **14**, 569 (2002).
3. J. Aizenberg, P. V. Braun, and P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2997 (2000).
4. H. Zheng, M. F. Rubner, and P. T. Hammond, *Langmuir*, **18**, 4505 (2002).
5. J. Liu, *Circuit World*, **19**, 4 (1993).
6. X. E. E. Reynhout, L. Hoekstra, J. Meuldijk, and A. A. H. Drinkenburg, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2985 (2003).
7. P. H. Wang and C.Y. Pan, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 152 (2002).
8. Y. Li, K. Moon, and C. P. Wong, *Science*, **308**, 1419 (2005).
9. Y. Li and C. P. Wong, *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, **51**, 1 (2006).
10. F. Caruso, *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001).
11. G. Kaltenpoth, M. Himmelhaus, L. Slansky, F. Caruso, and M. Grunze, *Adv. Mater.*, **15**, 1113 (2003).
12. K. R. Brown and M. J. Natan, *Langmuir*, **14**, 726 (1998).
13. J. L. Vickery, A. J. Patil, and S. Mann, *Adv. Mater.*, **21**, 2180 (2009).
14. S. A. Ju, K. Kim, J. H. Kim, and S. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **3**, 2904 (2011).
15. C. Dionigi, P. Stolar, G. Ruani, S. D. Quiroga, M. Facchini, and F. Biscarini, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3681 (2007).
16. A. F. Thünemann, D. Schütt, L. Kaufner, U. Pison, and H. Möhwald, *Langmuir*, **22**, 2351 (2006).
17. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
18. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
19. K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla, *Nano Lett.*, **9**, 1058 (2009).
20. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
21. H. Choi, H. Lee, M. K. Lee, and J. Lee, *J. Pharm. Sci.*, **101**, 2941 (2012).
22. M. K. Lee, J. Bang, K. Shin, and J. Lee, *Crystal Growth & Design*, **10**, 5187 (2010).
23. S. Jeon and H. Noh, *Polymer(Korea)*, **36**, 338 (2012).