

## 액상 펄스 레이저 어블레이션에 의한 친수성 그래파이트 나노입자의 제조 및 센서 응용

최문열 · 김용태\*

부산대학교 기계공학부 에너지시스템전공

(2012년 11월 13일 접수 : 2012년 11월 21일 채택)

### Hydrophilic Graphite Nanoparticles Synthesized by Liquid Phase Pulsed Laser Ablation and Their Carbon-composite Sensor Application

Moonyoul Choi and Yong-Tae Kim\*

Energy System Division, School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 13, 2012 : Accepted November 21, 2012)

#### 초 록

일반적으로 그래파이트는 높은 결정성으로 인해 나노입자상으로 제조하기 어려우며 특히 표면에 친수성을 부여하기가 쉽지 않은 재료로 알려져 왔다. 본 연구에서는 박막 증착에 널리 활용되어 오던 펄스 레이저 어블레이션 기법을 액상에 적용하여 친수성이 부여된 그래파이트 나노입자를 합성하였다. 타겟으로는 그래파이트 로드를 사용하였으며 레이저 출력을 조절하며 액상에서 어블레이션을 실시한 결과 매우 높은 분산 안정성을 갖는 친수성 그래파이트 나노입자를 합성할 수 있었다. FT-IR 분석결과 합성된 친수성 그래파이트 나노입자는 카르복시기 및 카르보닐기 등이 나노입자의 형성과 동시에 표면에 도입된 것이 밝혀졌으며 이는 제타 포텐셜로도 확인할 수 있었다. 최종적으로 Polyethyleneglycol(PEG)과 컴포지트하여 아세톤 센서에 적용한 결과 기존의 카본 블랙 대비 우수한 감도를 나타내었다.

**Abstract :** It is widely recognized that it is hard to prepare hydrophilic graphite nanoparticles because of their high crystallinity and inert characteristics. In this study, we successfully synthesized the hydrophilic graphite nanoparticles by using liquid phase pulsed laser ablation method which has been actively employed for the thin film deposition up to now. The obtained hydrophilic graphite showed an ultra-high dispersion stability in water, because the hydrophilic functional groups like carboxyl and carbonyl group was simultaneously introduced onto the graphite surface with the nanoparticle formation, as confirmed by FT-IR and zeta potential measurements. Finally, a markedly enhanced gas sensing ability for acetone was shown in comparison with the conventional carbon black for the carbon polymer composite sensor with polyethyleneglycol (PEG).

**Keywords :** Liquid phase pulsed laser ablation, Hydrophilic graphite nanoparticles, PEG, Carbon-polymer composite, Electronic nose

\*E-mail: yongtae@pusan.ac.kr

## 1. 서 론

최근 대기 오염 측정, 화학 공정 제어, 의료 기기 등에 가스 분자를 모니터링 할 수 있는 전자코(electronic nose) 센서 시스템이 활발하게 연구되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이 중 카본 폴리머 컴포지트 센서 시스템은 다양한 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOCs)에 적용할 수 있기 때문에 가장 유력한 방식으로 인식되고 있다.<sup>3)</sup> 특히 부피 변환 방식(volume transducing mechanism)으로 알려져 있는 카본 폴리머 컴포지트 센서의 작동 메커니즘은 가스 흡수에 따른 폴리머 매트릭스의 부피 변화 및 카본 입자와 가스 분자간의 흡착비에 따라 전기적 저항이 바뀌는 원리를 이용한 것으로 카본 입자의 사이즈, 형상 및 표면 특성 등이 센서 감도에 큰 영향을 미치게 된다.<sup>4)</sup> 현재까지 대부분의 연구는 카본 블랙을 이용하여 진행되어 왔으며 최근들어 카본 나노튜브나 그래핀 등을 이용하려는 시도가 보고되고 있다.<sup>5-8)</sup> 특히 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 카본 나노튜브의 형상은 카본 폴리머 컴포지트 센서 시스템에 적합할 것으로 여겨져 많은 시도가 이루어져 왔는데 여러가지 장점에도 불구하고 특유의 불활성(inert) 표면 특성은 친수성 증가를 위한 별도의 공정을 필요로 하였다.<sup>9,10)</sup> 일반적으로 카본 폴리머 컴포지트 센서는 카본 입자와 폴리머 분산액을 혼합한 후 이를 전극 어레이에 캐스팅하여 제작하기 때문에 친수성이 떨어지게 되면 균일한 코팅을 곤란하게 한다. 친수성 공정은 매우 강한 산화 분위기에서 실시되는 것이 보통으로 표면 구조 붕괴와 이에 따른 전도도 저하가 필연적으로 수반된다.<sup>11)</sup> 이는 전기 저항에 의해 가스 분자를 감지하는 카본 폴리머 컴포지트 센서 시스템에는 치명적인 단점으로 작용하여 센서 감도를 크게 저하시킨다. 따라서 가장 이상적인 카본 입자의 형상은 높은 결정성을 갖는 그래파이트 구조를 유지하면서 가능한한 표면적이 커야 하며 표면 친수성을 가져야 한다.

본 연구에서는 이러한 목적을 달성하기 위해 기존에 박막 증착을 위해 주로 사용되어 오던 펄스 레이저 어블레이션 방법을 이용하여 카본 폴리머 컴포지트 센서 시스템에 적합한 카본 나노입자를 얻고자 하였다. 특히 기존의 카본 물질 합성 공정과 친수성 도입 공정을 별도로 진행하던 다단계(multi-step) 공정에서 탈피하여 나노입자의 형성과 동시에 친수성을 부여하는 단일단계(1-step) 합성 공정을 통해 엔지니어링 측면에서도 유리한 공정을 개발하고자 하였다. 실험 시작에 앞서 레이저 어블레이션을 액상에서 그래파이트 타겟을 이용하여 실시할 경우 그래파이트 입자 형성과 동시에 dangling bond와 같이 높은 표면에너지

를 갖는 부분을 중심으로 물과 반응하여 친수성 작용기가 도입될 것으로 기대하였는데 예상한대로 친수성을 띄는 그래파이트 입자를 단일단계 공정으로 손쉽게 얻을 수 있었다. 특히 6개월간 안정성 테스트를 실시한 결과 아무런 침전도 발견되지 않았으며 매우 높은 분산 안정성을 나타내었다. 그래파이트 나노입자의 구조 및 표면 작용기 등은 TEM(Transmission Electron Microscopy), HRPD(High Resolution Powder Diffraction), FT-IR(Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy), Zeta potential 등으로 확인하였으며 최종적으로 PEG와 컴포지트를 통해 센서를 제작하여 전기저항변화법(electrical resistance change method)으로 센서 감도를 평가하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 펄스 레이저 어블레이션을 이용한 그래파이트 나노입자의 제조 및 평가

본 실험에 사용된 개략적인 장치 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 레이저 소스로는 Q-switched first harmonic Nd:YAG laser(LOIN0902, Laseroptek)를 사용하였으며 8-10 ns의 펄스 길이와 750 mJ의 에너지를 갖는 펄스 레이저 광을 타겟에 조사하였다. 타겟은 다결정의 그래파이트 플레이트(Osaka gas, 99.99%)를 사용하였다. 그래파이트 타겟을 초순수에 담근후 상기의 에너지로 펄스 레이저 광을 조사하여 어블레이션을 진행하였으며 광 조사 시간을 24시간으로 설정하였다. 얻어진 그래파이트 나노입자의 모폴로지는 투과전자현미경(TEM, JEM2011, Jeol)을 이용하여 관찰하였으며 가속 전압은 200 keV로 설정하였다. 표면 작용기는 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, Nicolet 6700, Thermo)로 확인하였으며 표면 대전 정도 및 분산 안정성은 제타 포텐쇼미터(ELS-8000, Otsuka)를 사용하여 측정하였다. 얻어진 그래파이트 나노입자의 결정구조를 높은 정밀도로 측정하기 위하여 포항 방사광 가속기(Pohang Light Source, PLS) 8C2 빔라인에서 고해상도 엑스선 분말 결정 회절 패턴(HRPD)을 얻어 분석하였다.

### 2.2. 카본 폴리머 컴포지트 센서의 제작 및 평가

카본 폴리머 컴포지트 센서를 제작하기 위해 우선 펄스 레이저 어블레이션법으로 제작된 그래파이트 나노입자와 Polyethyleneglycol(PEG, 40% in water, MW = 8000, Aldrich)을 초순수에 1시간 초음파 분산시켜 잉크를 제조하였다. 센서의 기관으로 Micro Electro Mechanical Systems(MEMS) 기술을 이용하여 제작된 금 어레이를 사용하였으며 잉크를 캐스팅

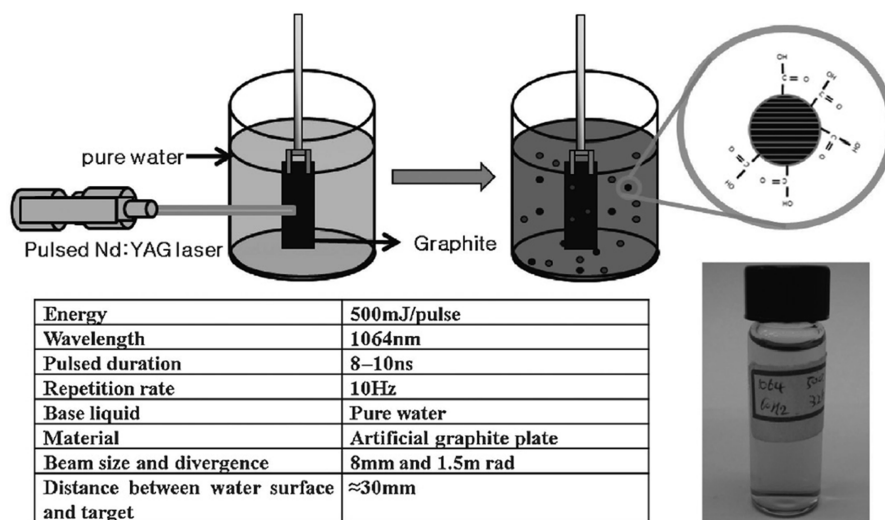


Fig. 1. Schematic of experimental setup.

한 후 섭씨 80도 아르곤 분위기에서 12시간 동안 건조하여 센서를 제작하였다. 센서 감도 평가를 위해 자작 가스 챔버를 사용하였으며 센서를 챔버내에 위치한 후 MFC를 통해 아세톤 농도를 조절하였다. 센서 감도는 디지털 멀티미터를 사용하여 저항 변화 측정을 통해 확인되었다. 최종적으로 감도 비교를 위해 상용의 카본 블랙(Super-P, Timcal)을 이용하여 같은 조건에서 제작된 센서를 비교 테스트 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

우선 그래파이트 나노입자의 결정성을 확인하기 위해 포항 방사광 가속기를 이용한 고해상도 분말 회절(HRPD) 실험을 실시하였다. Fig. 2에 나타나듯이 액상 펄스 레이저 어블레이션으로 제작된 그래파이트 나노입자는 타겟으로 사용한 그래파이트 플레이트와 정확하게 일치하는 회절 패턴을 보였다. 각각의 피크들은 111, 010, 110, 222, 112, 110, 120으로 인덱싱할 수 있으며 격자상수  $a = 3.635$ 를 갖는 rhombo centered hexagonal graphite structure임이 확인되었다. 따라서 액상 펄스 레이저 어블레이션을 통해 얻어진 나노입자는 높은 결정성을 갖는 그래파이트 구조를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 2의 inset에 보이듯이 그래파이트 나노입자는 둥근 구형을 취하고 있으며 대략적인 사이즈는 30-100 nm 정도로 비교적 넓은 사이즈 분포를 취하고 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 우선 액상 레이저 어블레이션의 가능성을 고찰하기 위해 레이저 펄스의 에너지를 하나로 고정하여 실험하였으나 사이즈 분포의 제어를 위해서는 제

작 조건에 대한 더욱 상세한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

펄스 레이저 어블레이션을 진행할수록 그래파이트 타겟을 담고 있는 초순수의 색이 점점 짙은 황갈색으로 변해가는 것을 확인할 수 있었는데 이는 나노입자가 친수성을 띄어 물에 분산된 것으로 예측하였다. 일부 큰 입자 사이즈를 갖는 생성물들이 비이커 바닥에 떨어져 있는 것을 확인할 수 있었지만 초기의 극히 짧은 시간을 제외하고는 침전된 큰 입자가 더 이상 발견되지 않았다. 표면에 친수성 작용기가 도입되었음을 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR) 실험

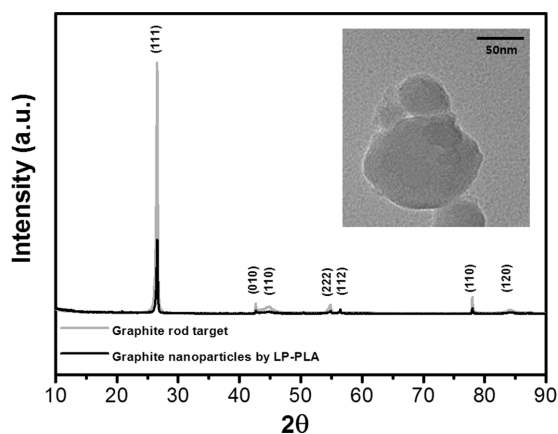


Fig. 2. HRPD patterns of graphite nanoparticles (indexed by JCPDS card no. 75-2078). Inset shows TEM image of graphite nanoparticles prepared by liquid phase pulse laser ablation.

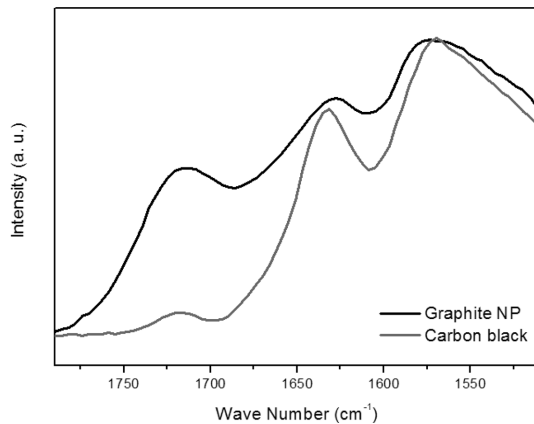


Fig. 3. FT-IR spectrum for graphite nanoparticles prepared by liquid phase pulse laser ablation and commercial carbon black.

험을 실시하였다. Fig. 3에서  $1720$ ,  $1630$ ,  $1570\text{ cm}^{-1}$ 에서 세가지 피크가 나타남을 명확히 확인할 수 있는데 우선  $1720\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 카르복시기의  $\text{C}=\text{O}$  stretching에 해당하는 피크로 그래파이트 나노입자의 표면에 상당량의 카르복시기가 도입되었음을 나타낸다.<sup>12)</sup> 본 연구에서는 친수성 작용기 도입 공정을 별도로 실시하지 않았기 때문에 이러한 카르복시기는 어블레이션 도중 나노입자의 생성과 동시에 도입된 것으로 생각된다. 이는 레이저 충격파에 의해 나노입자가 타겟으로부터 떨어져 나올때 입자 표면에 높은 표면에너지에 갖는 dangling bond들이 생성되며 이러한 부분이 물과 반응하여 친수성 작용기를 형성한 것으로 판단된다. 비교대상으로 평가한 카본 블랙에서는 카르복시기의  $\text{C}=\text{O}$  stretching에 해당하는 피크가 매우 미미하게 나타나는데 이는 카본 블랙의 친수성 정도가 그래파이트 나노입자에 비해서 작으며 폴리머와의 컴포지트 잉크 제조시 불리한 특성으로 작용할 수 있음을 시사한다.  $1630$  및  $1570\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크들은 각각 카르보닐기의  $\text{C}=\text{O}$  stratching과 그래파이트 구조상의  $\text{C}=\text{C}$  stretching 피크이다.<sup>13)</sup> 이는 액상 레이저 어블레이션에 의해 친수성 작용기가 도입될 때 카르복시기 뿐만 아니라 카르보닐기도 같이 도입됨을 보여준다. 결국 액상 레이저 어블레이션 공정은 나노입자의 생성과 동시에 친수성 작용기를 도입할 수 있는 단일단계 과정으로 대량 생산시 생산 비용 측면에서도 매우 유리할 것으로 기대된다.

이러한 친수성 작용기들은 극성을 띄기 때문에 마찬가지로 극성 분자인 물속에서 안정하다. 따라서 표면 전하와 분산 안정성은 밀접한 관계를 갖는데 이를 정량적으로 평가하기 위해 제타 포텐셜을 측정하였다.

대략  $0.02\text{ vol\%}$ 의 그래파이트 나노입자를 초순수에 분산시킨 후 제타포텐셜을 측정한 결과  $-16.07\sim -28.93\text{ mV}$ 의 값을 나타냈으며 표면이 음으로 대전되어 물과의 강한 수소 결합을 통해 분산 안정성을 확보하고 있음을 알 수 있다. 이러한 친수성 작용기에 의한 분산 안정성은 매우 높게 나타났는데 샘플을 제작한 후 6개월을 방치한 후에도 침전물이 전혀 발견되지 않았다. 따라서 액상 레이저 어블레이션에 의해 제작된 그래파이트 나노입자의 경우 충분한 작용기 도입에 의한 높은 수계 분산 안정성으로 카본 블랙에 비해 우수한 잉크 특성과 코팅 균일성을 보일것으로 기대되며 카본 폴리머 컴포지트에 필요한 대부분의 물성을 만족시킬 수 있다고 생각된다.

최종적인 센서 특성을 평가하기 위해 PEG와 컴포지트하여 잉크를 제작하고 MEMS 기법으로 제작된 금 어레이에 캐스팅하여 최종 평가용 센서를 제작하였다. 우선 센서 평가에 앞서 소자의 작동 확인과 더불어 센서 자체의 저항을 측정하기 위해 I-V 특성을 평가하였다. Fig. 4에 보이듯이 그래파이트 나노입자와 카본 블랙으로 제작된 두 센서 모두 리니어한 I-V 특성을 나타내었는데 이를 통해 센서 어레이와 카본 폴리머 컴포지트 레이어 간에 오믹(ohmic) 컨택이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다. 특히 그래파이트 나노입자의 경우 카본 블랙에 비해 훨씬 작은 저항치를 나타냈는데 이는 액상 펄스 레이저 어블레이션을 통해 친수성 작용기가 표면에 도입되었음에도 불구하고 그래파이트 구조를 그대로 유지하여 카본 블랙에 비해 상대적으로 높은 결정성에 기인한 것으로 판단된다. 최근들어 많이 연구되고 있는 카본 나노튜브의 경우 친수성 도입을 위해 산처리를 실시할 경우 표면 그래파이트 구조의 붕괴에 의해 저항치의 증가를 피

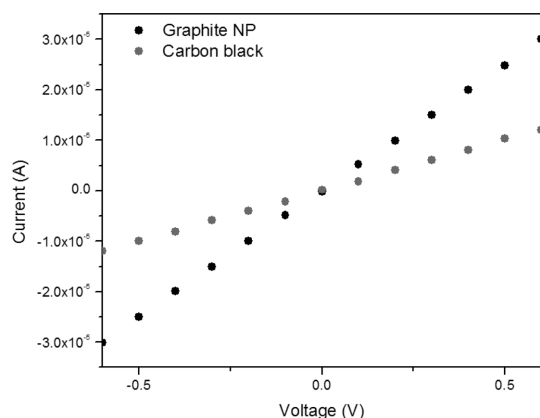


Fig. 4. Current-Voltage characteristics of fabricated sensors.

할 수 없는데 본 연구에 적용한 액상 펄스 레이저 어블레이션의 경우에는 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법으로 생각된다.

최종적으로 센서 감도 평가를 실시하였다. 우선 감도 평가 대상 가스로는 높은 쌍극자 모멘트로 큰 부피 변화를 초래하는 것으로 알려진 아세톤을 선정하였다.<sup>14)</sup> 아세톤에 대한 센서 감도는 농도에 따른 아래와 같은 전류 세기 변화(current intensity change, CIC)를 이용하여 그림 5에 나타내었다.

$$CIC = (I - I_0)/I_0$$

$I_0$ : 대상 가스가 없는 상태에서의 베이스 전류

$I$ : 대상 가스가 존재하는 상태에서의 센서 전류

두 센서 모두 아세톤에 매우 민감한 반응을 나타내었으며 앞에서 예상했듯이 액상 펄스 레이저 어블레이션으로 제작된 그래파이트 나노입자 센서가 기존의 카본 블랙에 비해 월등히 우수한 전류 응답을 보여주었다. 특히 아세톤의 농도가 높아질수록 두 센서간의 감도차이는 더욱더 커짐을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 물성 측면과 공정 측면 두가지 부분에서 이해될 수 있다. 우선 물성 측면에서는 Fig. 4의 I-V 특성에서도 확인되듯이 그래파이트 나노입자가 카본 블랙에 비해 높은 결정성으로 인해 전기 전도도 측면에서 유리하다는 점이다. 일반적으로 카본 블랙은 원료가 되는 프리커서를 탄화하여 제조하게 되는데 이때 프리커서에 따라 결정도가 좌우되긴 하지만 그래파이트 수준의 높은 결정성을 얻는 것은 불가능하다. 그러나 그래파이트 나노입자의 경우 타겟으로 사용된 다결정 그래파이트를 레이저로 어블레이션하여 입자

를 생성하였기 때문에 타겟의 결정구조를 그대로 유지할 수 있어 매우 우수한 결정성으로 인해 높은 전기전도도를 나타내는 것으로 생각된다. 또 한가지의 장점은 높은 친수성으로 공정 측면에서 유리하다는 점이다. Fig. 3의 FT-IR 결과에서도 확인되듯이 그래파이트 나노입자가 카본 블랙에 비해 친수성 작용기를 더 많이 도입하고 있음을 알 수 있다. 이는 폴리머와 컴포지트 제조시 더욱 균일한 잉크를 제조할 수 있음을 의미하며 가스 흡수에 의한 폴리머 부피 변화에 좀 더 민감하게 작용하여 반응 전류 밀도가 커지기 때문에 센서 감도를 더욱 향상시킬 수 있다. 결국 액상 레이저 어블레이션 기법으로 제조된 그래파이트 나노입자는 높은 결정성과 표면 친수성으로 인해 카본 폴리머 컴포지트 센서 전극 재료로 매우 적합함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

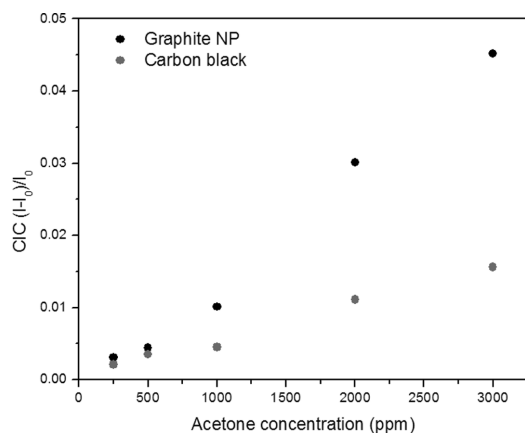
본 연구에서는 종래 박막 증착에 활용되어 오던 레이저 어블레이션 기법을 액상에 적용하여 친수성 그래파이트 나노입자를 단일단계 공정으로 제조하였다. 그래파이트 타겟을 레이저로 어블레이션 할 때 생성되는 그래파이트 입자는 높은 표면 에너지로 인하여 생성과 동시에 물과 반응해 친수성 작용기를 도입하였으며 타겟의 그래파이트 구조를 그대로 유지함이 확인되었다. 이러한 그래파이트 나노입자는 높은 결정성에 기인한 전기 전도도 향상과 높은 친수성에 기인한 컴포지트 균일성 향상으로 기존의 카본 블랙 대비 월등한 센서 감도를 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. N. S. Lewis, 'Comparisons between Mammalian and Artificial Olfaction Based on Arrays of Carbon Black Polymer Composite Vapor Detectors', *Acc. Chem. Res.*, **37**, 663 (2004).
2. M. A. Ryan, A. V. Shevade, H. Zhou, and M. L. Homer, 'Polymer-Carbon Black Composite Sensors in an Electronic Nose for Air-Quality Monitoring', *MRS Bull.*, **29**, 714 (2004).
3. B. J. Doleman, E. J. Severin, and N. S. Lewis, 'Trends in odor intensity for human and electronic noses: Relative roles of odorant vapor pressure vs. molecularly specific odorant binding', *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **95**, 5442



**Fig. 5.** Sensor electric response as a function of acetone concentrations.

- (1998).
4. X. M. Dong, R. W. Fu, M. Q. Zhang, B. Zhang, and M. Z. Rong, 'Electrical resistance response of carbon black filled amorphous polymer composite sensors to organic vapors at low vapor concentrations', *Carbon*, **42**, 2551 (2004).
  5. J. Lee, E. J. Park, J. Choi, J. Hong, and S. E. Shim, 'Polyurethane/PEG-modified MWCNT composite film for the chemical vapor sensor application', *Synth. Met.*, **160**, 566 (2010).
  6. M. L. Y. Sin, G. C. T. Chow, G. M. K. Wong, and W. J. Li, 'Ultralow-Power Alcohol Vapor Sensors Using Chemically Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes', *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **6**, 571 (2007).
  7. L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, 'The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes', *Adv. Colloid Interface Sci.*, **37**, 128 (2006).
  8. L. Niu, Y. Luo, and Z. Li, 'A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol)', *Sens. Actuators B*, **126**, 361 (2007).
  9. Y.-T. Kim, K. Ohshima, K. Higashimine, T. Uruga, M. Takata, H. Suematsu, and T. Mitani, 'Fine Size Control of Platinum on Carbon Nanotubes: From Single Atoms to Clusters', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 407 (2006).
  10. Y.-T. Kim and T. Mitani, 'Competitive effect of carbon nanotubes oxidation on aqueous EDLC performance: Balancing hydrophilicity and conductivity', *J. Power sources*, **158**, 1517 (2006).
  11. Y.-T. Kim, K. Ohshima, and T. Mitani, 'Formation of Single Pt Atoms on Thiolated Carbon Nanotubes Using a Moderate and Large-Scale Chemical Approach', *Adv. Mater.*, **18**, 2634 (2006).
  12. J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, and Z. Du, 'Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes', *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3712 (2003).
  13. Y.-T. Kim and T. Mitani, 'Oxidation treatment of carbon nanotubes: An essential process in nanocomposite with RuO<sub>2</sub> for supercapacitor electrode materials', *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 033107 (2006).
  14. S. Shang, L. Li, X. Yang, and Y. Wei, 'Polymethylmethacrylate-carbon nanotubes composites prepared by microemulsion polymerization for gas sensor', *Comp. Sci. Technol.*, **69**, 1156 (2009).