

# 고분자/그래핀 복합재료의 센서 응용 및 그래핀 함량이 센서 거동에 미치는 영향

배준원<sup>†</sup>

동덕여자대학교 응용화학과  
(2019년 12월 5일 접수, 2019년 12월 20일 심사, 2019년 12월 21일 채택)

## Chemical Sensors Using Polymer/Graphene Composite and The Effect of Graphene Content on Sensor Behavior

Joonwon Bae<sup>†</sup>

Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seongbuk-gu, Seoul 02748, Republic of Korea  
(Received December 5, 2019; Revised December 20, 2019; Accepted December 21, 2019)

### 초 록

본 연구에서는 롤 공정으로 제작된 고분자(polydimethylsiloxane, PDMS)/그래핀(graphene) 복합재료를 기판으로 하여 간단한 표면처리 공정을 통해 센서를 구현하였고, 이 센서의 성능과 거동에 대한 고찰을 실시하였다. 고분자와 그래핀 파우더를 혼합한 전구체를 3-롤 공정으로 제조하였고, 이를 2-롤 공정에 도입하여 고분자/그래핀 기판 소재를 제조하였다. 나아가, 간단한 표면처리 공정을 통하여 센서의 요체가 되는 환형 다당류(cyclodextrin, CD)를 도입하였다. 표면 처리의 유효성의 적외선 분광기를 통해서 확인하였고, 전기 신호 전달의 가능성을 옴의 법칙을 통하여 분석하였다. 간단한 형태의 센서를 구현하여, 분석 물질(methyl paraben, MePRB)을 도입하였을 때, 아주 낮은 농도 수준(10 nM)까지 감지 신호를 얻을 수 있었다. 특히, 그래핀의 함량이 낮을 경우 센서 측정이 어려움을 확인할 수 있었다. 이는, 높은 그래핀 함량에서 보여주는 그래핀 입자의 배향이 다소 억제되어 발생하였을 것으로 사료된다. 이는 첨가제의 물리적인 배향이 센서의 성능에 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다. 이 정보는 향후 유사한 시스템의 센서를 구현하는 연구에 도움이 될 것으로 기대된다.

### Abstract

In this study, a polymer/graphene hybrid composite was prepared by a simple roll-method and a simple sensor was produced by a convenient surface engineering procedure. The sensor performance was examined and the effect of graphene content on the sensing behavior was monitored. A polymer (polydimethylsiloxane, PDMS) paste containing graphene powder was prepared by a three-roll apparatus and polymer/graphene hybrid composite was produced by a two-roll technique. The sensing medium, cyclodextrin (CD) was introduced by a convenient bio-conjugation method. The efficacy of surface modification was confirmed by FT-IR spectroscopy and the ohmic relation was observed on composite surfaces. An analyte (e.g., methyl paraben, MePRB) at a 10 nM concentration could be detected. When the graphene loading was low, the sensor performance was relatively poor. This was attributed to the absence of graphene alignments, which were observed for the composites having a high graphene loading. This indicates that the sensor performance was influenced by physical alignments of the filler. This article can provide important information for future research on developing sensing devices.

**Keywords:** Sensor, Graphene, PDMS, Cyclodextrin, Alignment

## 1. 서 론

고분자 재료를 바탕으로 하는 센서는 다양한 물질을 분석할 수 있고 활용도가 넓기 때문에 매우 흥미를 끌고 있다. 매트릭스(matrix)로

선택할 수 있는 고분자들도 매우 다양할 뿐만 아니라, 고분자에 다양한 첨가물질을 도입할 수 있는 가능성이 부여되기 때문에 역시 매력적이다[1]. 고분자 물질을 다양한 장점을 지니기 때문에 센서에 많이 응용되고 있다. 이 중에서, 유연기판을 제공할 수 있다는 점이 매우 크게 다가오고 있으므로, 활용폭도 매우 넓어지기 마련이다. 이 중에서 고분자/탄소 복합재료는 매우 큰 관심을 끌어왔는데, 이 중에서 최근에는 그래핀(graphene)이 각광을 받고 있다[2]. 그래핀은 우수한 전기 및 열전도성, 촉진된 전하 전달, 즉각적인 신호전달, 감도 등으로 인해서 복합소재에 도입하는 점에서 큰 인기를 끌고 있다[3].

과학의 발전에 따라, 센서의 수요 및 활용처도 매우 넓어지고 있는

<sup>†</sup> Corresponding Author: Dongduk Women's University,  
Department of Applied Chemistry, Seongbuk-gu, Seoul 02748, Republic of Korea  
Tel: +82-2-940-4506 e-mail: joonwonbae@gmail.com, redsox7@dongduk.ac.kr

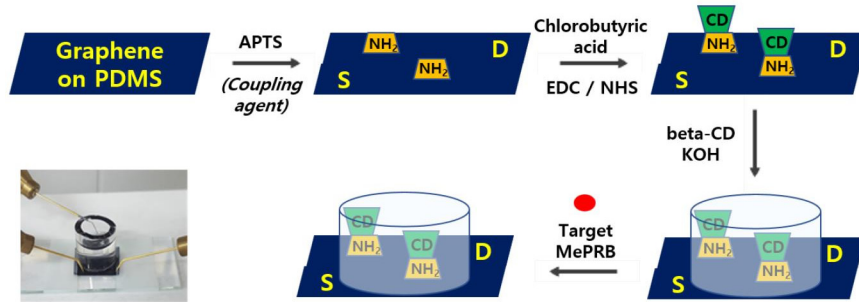


Figure 1. A scheme for preparation of chemical sensor and electrical measurement.

데, 그래핀의 발전으로 인해서 매우 다양해지고 있다. 이전 연구에서, 그래핀을 기반으로 하고 다양한 고분자 물질을 도입하여 중금속 이온, 바이러스, 신경전달 물질 등을 고감도로 선택할 수 있는 센서들이 보고되었다[3-6]. 그래핀 위에 aptamer(aptamer)를 센서 매체로 도입하여 수은 중금속을 검출하는 보고가 이루어졌다[2]. 또한, 그래핀 위에 미세유체장치(microfluidic device)를 도입하여 액체 상태에 존재하는 바이러스를 검출하는 연구가 수행되었다[2]. 나아가, 인공적인 후각센서를 구현할 수 있는 방법론이 그래핀을 기반으로 하여 보고되었다[7]. 이러한 연구에서 보듯이 그래핀의 활용 가능성은 매우 크다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 기술에서는 그래핀의 제조 및 처리가 매우 까다로운 측면이 있으므로, 이를 극복하는 것이 필요할 것으로 판단된다. 따라서 그래핀의 장점을 살리면서 제조 및 처리를 용이하게 하는 작업이 절실하다.

이전 연구에서, 고분자/탄소나노섬유 복합체의 센서 활용 및 성능에 대하여 연구를 수행하였다[8]. 이어서, 본 연구에서는 고분자와 그래핀의 장점을 살린 센서를 구현하기 위해 PDMS와 그래핀 파우더를 균일하게 혼합하여 센서 기판을 제작하고, 그 기판의 표면에 간단한 표면처리 공법을 통하여 센서 매체인 환형 다당류를 도입하고자 시도하였다. 본 연구에서, 그래핀 파우더를 균일하게 고분자 매트릭스에 혼합하는 것이 결정적으로 중요하므로, 물 공정을 조합하여 혼합 전구체를 제조하였다. 이를 패치 형태로 제조하여 센서의 가관을 얻었다. 나아가, 기판의 표면에 간단한 비파괴적 방법을 통하여 사이클로덱스트린(cyclodextrin) 분자를 도입하였다[9]. 표면 처리 과정의 유효성은 적외선 분광법으로 확인하였고, 나아가 센서 신호 전달 가능성을 확인하는 기본적인 요소인 임의의 연관성을 전기측정으로 고찰하였다. 센서 신호 전달을 촉진하고, 노이즈의 형성을 억제할 수 있는 구조로 센서를 구현하여 센서 성능을 측정하여, 특정한 분석 물질(methyl paraben)에 대하여 감도를 확인하였다. 추가로, 그래핀의 함량에 따른 센서 성능 및 거동 변화에 대하여 고찰하였다. 첨가제의 물리적인 배향이 가져다주는 효과에 대하여 흥미로운 결과가 얻어진 것으로 판단된다.

## 2. 실험

### 2.1. 재 료

그래핀 파우더(graphene flake powder)는 앙스트론 머티리얼스(Angstrom Materials, Dayton, OH, USA)에서 구매하여 그대로 사용하였다. PDMS 전구체, 실가드184(sylgard 184)는 다우코닝(Dow Corning, Midland, MI, USA)에서 구입하여 사용하였다. (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTS), ethyl(dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC),

N-hydroxysuccinimide (NHS), 4-chlorobutyric acid, beta-cyclodextrin (CD), methyl paraben (MePRB)은 알드리치(Aldrich, Milwaukee, WI, USA)에서 구매하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 은 용매인 에탄올(ethanol)은 삼진화학(서울, 대한민국)에서 구매하여 사용하였다. 전기측정을 수월하게 수행하기 위해 필요에 따라 유리관을 사용하였다.

### 2.2. 센서 기판 제조

고분자 전구체(sylgard 184)와 경화제를 10 : 1 비율로 섞고, 그래핀 파우더 일정량을 이 혼합물에 추가한다. 이 전체 혼합물을 3-롤 장치를 이용해 약 30 min간 혼합한다. 얻어진 페이스트를 2-롤 공정으로 옮겨서 폴리이미드(polyimide) 필름 위에서 복합체 패치를 제조한다. 얻어진 패치형 복합체를 섭씨 60 °C에서 30 min간 경화한다. 필요시 추가 경화를 실시한다[8].

### 2.3. 센서 매체 도입 및 센서 제작

Figure 1은 센서의 제작과정을 요약적으로 보여주고 있다. 위에서 얻어진 복합체 패치 표면을 1 mM APTS 용액에 12 h 담가 표면의 특성을 조절한다. 충분히 건조한 후, 패치는 30 mM chlorobutyric acid, 0.1M NHS, 0.4 EDC 혼합용액에 2 h 동안 담가둔다. 마지막으로, 베타-CD와 4M KOH 용액 20 mL를 섞은 혼합용액에 패치를 담근 뒤에, 섭씨 약 60 °C에서 24 h동안 둔다[10]. 필요에 따라서, 유리관을 패치 위에 도입하여 진공그리드로 부착한 후 센서 측정에 사용한다. 특히, 첨부된 디지털 카메라 사진은 센서 신호 측정 전에 ohmic relation을 확인하기 위한 실험을 위해 고안된 센서 구조를 나타내는 사진이다.

### 2.4. 분석 및 측정

적외선 분광 스펙트럼은 Perkin Elmer Spectrum One 분광기를 이용하여 얻었다. 전기적 측정은 Keithley 2612B 소스미터와 probe station (MS Tech, Model 4000)을 활용하여 실시하였다. 이때, 전기적 전류 신호의 변화를 초기 전류 값과 비교하여 제시하였다. 용액에 대한 전기 측정을 가능하게 하기 위하여, 필요에 따라 용액용 유리관을 이용하였다. 전자현미경 사진은 JEOL 6700 주사전자현미경으로 가속 전압 10 kV에서 촬영하였다.

## 3. 결과 및 고찰

이전 연구 사례에서, PDMS와 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 복합체료를 이용한 센서 연구에 대한 보고가 존재한다[8,10]. 그 논문에서는, PDMS/CNT를 이용한 센서 활용을 도모하기 위하여 복합체

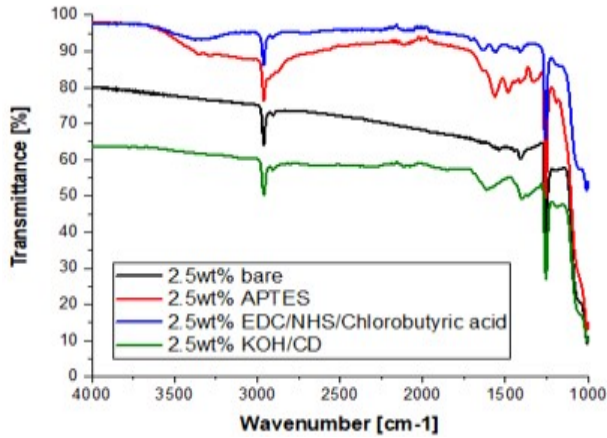


Figure 2. FT-IR spectra obtained after each step of the surface modification on the hybrid composites.

료의 다양한 기계적 물성, 표면 특성, 유연도에 대한 정보를 제공하고 있다. 본 연구에서는 CNT를 graphene으로 대체하여 사용하고 있으므로, 거시적인 특성은 거의 동일하리라고 판단된다. 그러나 이후에 그래핀 복합재료의 경우 그래핀 파우더의 물리적인 형상이 센서 거동에 다소 영향을 미칠 수 있다는 점을 가정하고 분석 및 측정을 진행하였다.

복합체의 형성에 있어서, 필러(filler)의 균일한 도입은 무엇보다 중요하다. 유리상태 그래핀 파우더보다 실효적인 사이즈가 더욱 큰 것으로 보여지는 CNT도 고분자 매트릭스에서 균일한 분산이 가능한 3-롤 공정을 사용하였으므로, 얻어진 복합체 내에서 그래핀 파우더는 균일하게 도입되었을 것으로 판단된다[8]. 이어서, 얻어진 복합재료가 센서로 이용되기 위해 충분한 정도의 전기전도도를 지니고 있는지 살펴보았다. 전기전도도는 그래핀의 함량이 1.2 wt%일 때 약  $10^3$  S/m의 값을 나타내고, 함량이 8 wt%에 다다르면 10 S/m에 이르렀다. 이러한 값의 범위는 센서 활용 측면에서는 납득할만한 수준으로 보인다. 그러나 향후 센서 성능 측정에서 그래핀의 함량이 1.2 wt%인 복합체에 대한 센서 성능 측정이 원활하지 않았음을 발견할 수 있었다. 이에 대하여는 후반부에 자세하게 기술하기로 한다.

한편으로, 센서의 요체가 되는 센서 매체(sensing medium)를 도입하기 위한 단계를 진행하였다. 이 과정은 두루 활용되는 실란 커플링제(silane coupling agent)를 도입하여, 표면의 전체적인 특성을 균일화하고, 이어서 간단한 bio-conjugation 기법을 활용하여 센서 매체인 베타-사이클로덱스트린(베타-CD)을 도입하였다. 각 단계마다 표면 특성의 변화를 접촉각 측정을 통해서 고찰해 보았을 때, 복합체(그래핀 2.5 wt%)의 접촉각이 약 110 °C, 최종 사이클로덱스트린이 도입된 후 측정하였을 때, 약 120 °C를 나타내었다. 이는 향후 실험과 측정을 진행하기에 무리가 없는 범위에 해당하며, 약한 소수성으로 구분할 수 있다. 그래핀의 함량이 늘어난 경우에도, 비슷한 추세가 고찰되었다.

표면 처리의 유효성은 적외선 분광기를 통해서 분석하였다(Figure 2). 미처리된 복합체의 표면 특성은 1,250파수 인근의 강한 Si-O-Si bending peak에 의해서 확인할 수 있다. 실란커플링제 처리의 결과는 3,300파수와 1,500파수 인근의 amine 그룹 peak에 의해서 확인할 수 있다. Bio-conjugation의 결과는 1,600~1,700파수 인근의 카보닐(C=O, carbonyl) 그룹의 출현으로 확인할 수 있다. 위의 결과 분석을 통해서, 표면 처리의 적절성의 확인할 수 있다. 동일한 경향이 그래핀의 함량이 늘어난 복합체에 대해서도 나타났다.

다음 스텝은 전기적 측정 단계이다. 이전 단락에서, 얻어진 복합체

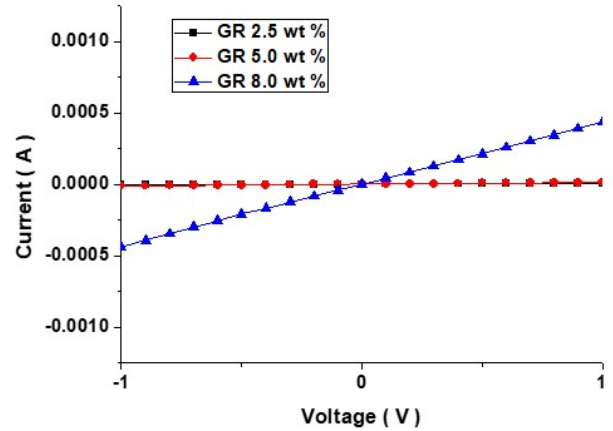


Figure 3. I-V relation measured on the composite surface showing the ohmic relation.

의 기본적인 전기전도도가 우수하므로, 표면의 전기적 특성에 대한 정보를 옴의 법칙을 통하여 개략적으로 살펴보았다. Figure 3에서 인가된 전압이 선형으로 증가할 경우, 형성된 전류가 선형으로 나타남을 볼 수 있다. 전류의 값도 nA에서  $\mu$ A 수준으로 센서 성능 측정이 가능한 범위로 나타났다. 그래핀의 함량이 1.2 wt%일 경우, 선형 관계가 확보되는 전압 영역이 매우 좁았는데, 따라서 센서 성능 측정에서는 제외하였다.

본 연구에서 활용하는 센서 시스템에는 네 가지 특징적인 상호작용이 존재한다. 복합체 표면과 용매, 복합체 표면과 분석 물질, 사이클로덱스트린과 용매, 사이클로덱스트린과 분석 물질이다. 이 중에서, 복합체 표면 및 사이클로덱스트린과 용매와의 상호작용은 센서 측정에서 분석 물질이 존재하지 않는 용매를 도입하여 봄으로써 확인할 수 있다. 즉, 용매가 도입되었을 때, 신호의 발현이 없이 noise가 빈발함을 확인할 수 있었다[10]. 복합체 표면 및 사이클로덱스트린과 분석 물질의 상호 작용이 신호 형성에 매우 중요하다. 이 중에서, 복합체 표면과 분석 물질의 상호작용은 전체적인 전류의 baseline을 형성하는데 중요하며, 센서 신호의 핵심으로 보이는 사이클로덱스트린과 물질의 상호 작용은 신호 peak의 형성에 주된 역할을 한다. 이는, 접촉면적인 복합체가 훨씬 크기 때문이다. 복합체를 이용하여 센서 신호를 측정해 보았을 때, Figure 4에 보여주는 신호의 profile을 얻을 수 있었다. 분석 물질(10 nM)이 센서 시스템에 도입이 되었을 때, 전류의 baseline이 증가하면서 peak가 발생하는 현상이 공통적으로 나타나고 있다. 이 센서의 신호전달 현상이 사이클로덱스트린과 분석 물질 사이의 복합 물질 형성에 의한 약한 전기적 상호작용을 기반으로 하고 있으므로, noise가 다소 발생하는 것을 볼 수 있다.

낮은 그래핀 함량을 지니는 복합체를 이용하여 전기 특성 분석 및 센서 측정을 하였을 때, noise가 많고 신호의 감도가 떨어지는 현상을 고찰할 수 있었다. 이러한 현상의 원인을 살펴보고자, 복합체의 파단면을 고찰해 보았을 때, 그래핀 파우더의 물리적인 양상이 다르다는 점을 고찰할 수 있었다. Figure 5에서는 2.5 wt%의 그래핀을 포함함 복합체의 파단면을 보여주고 있다. 특징적인 점은, 필러(filler)로 도입된 그래핀 입자가 roll의 적용 방향으로 다소간 배향되어 있음을 고찰할 수 있었다. 이러한 현상이 낮은 그래핀 함량(1.2 wt%)을 가진 복합체에서는 발견되지 않았다. 물리적인 배향 현상이 존재할 경우, percolation 현상이 촉진되어 전기신호의 전달 경로의 수가 증가하는 효과를 거둘 수 있다. 이 부분에 대한 상세한 고찰은 다양한 분석 방법을

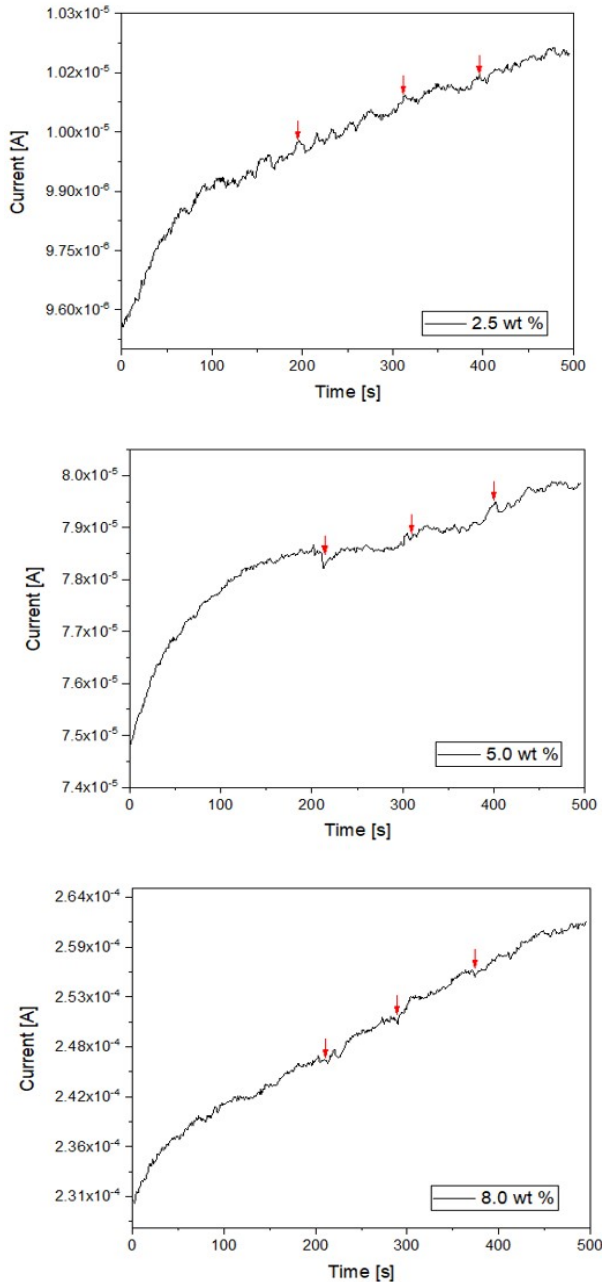


Figure 4. Sensing profiles of the chemical sensors based on the hybrid composites as a function of graphene content.

필요로 하므로 향후 다른 논문에서 자세하게 다룰 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고분자/그래핀 복합체를 기반으로 사이클로텍스트린을 센서 매체로 하는 화학센서를 제작하였고, 다양한 성질 및 성능에 대하여 고찰하였다. 얻어진 센서는 매우 쉽고 간편한 방법론의 제작이 가능하였고, 독성이 낮은 센서 매체를 사용하여 유용하다고 볼 수 있다. 얻어진 센서는 약 10 nM 정도의 우수한 감도를 나타내었으며, 충분히 넓은 범위에서 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 필러의 물리적 배향이 전기적 특성과 센서 거동에 영향을 줄 수 있다는

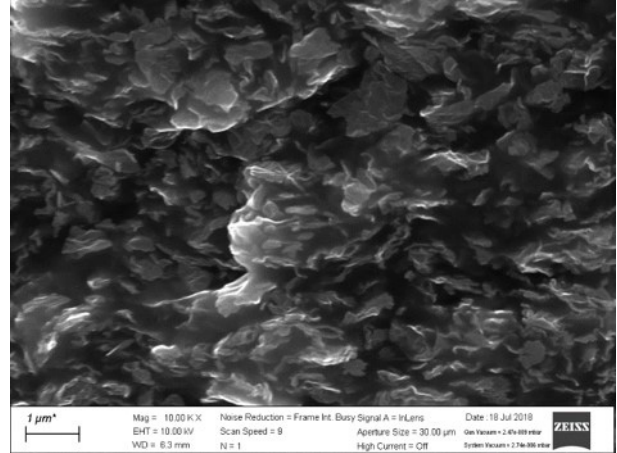


Figure 5. Cross-sectional SEM image of the fracture surface of the hybrid composite (2.5 wt% graphene) showing the partial alignment of graphene flakes.

점을 고찰할 수 있었는데 이는 향후 좋은 연구 주제가 될 것이다. 본 연구에서 얻어진 정보는 향후 유사한 센서를 연구함에 있어 중요한 정보를 제공할 것이다.

#### 감 사

이 연구는 동덕여자대학교의 연구 지원(2019)으로 수행되었습니다.

#### References

1. Y. Hwang, J. Y. Park, O. S. Kwon, S. Joo, C.-S. Lee, and J. Bae, Incorporation of hydrogel as a sensing medium for recycle of sensing material in chemical sensors, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 258-263 (2018).
2. O. S. Kwon, S. H. Lee, S. J. Park, J. H. An, H. S. Song, T. Kim, J. H. Oh, J. Bae, H. Yoon, T. H. Park, and J. Jang, Large-scale graphene micropattern nano-biohybrids: High-performance transducers for FET-type flexible fluidic HIV immunoassays, *Adv. Mater.*, **25**, 4177-4185 (2013).
3. J. H. An, S. J. Park, O. S. Kwon, J. Bae, and J. Jang, High-performance flexible graphene aptasensor for mercury detection in mussels, *ACS Nano*, **7**, 10563-10571 (2013).
4. H. Sohn, S. Kim, W. Shin, J. M. Lee, H. Lee, D.-J. Yun, K.-S. Moon, I. T. Han, C. Kwak, and S.-J. Hwang, Novel flexible transparent conductive films with enhanced chemical and electromechanical sustainability: TiO<sub>2</sub> nanosheet-Ag nanowire hybrid, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 2688-2700 (2018).
5. E. H. Cho, M. J. Kim, H. Sohn, W. H. Shin, J. Y. Won, Y. Kim, C. Kwak, C. S. Lee, and Y. S. Woo, A graphene mesh as a hybrid electrode for foldable devices, *Nanoscale*, **10**, 628-638 (2018).
6. H. Sohn, Y. S. Woo, W. Shin, D.-J. Yun, T. Lee, F. S. Kim, and J. Hwang, Novel transparent conductor with enhanced conductivity: Hybrid of silver nanowires and dual-doped graphene, *Appl. Surf. Sci.*, **419**, 63-69 (2017).
7. O. S. Kwon, H. S. Song, S. J. Park, S. H. Lee, J. H. An, J. W. Park, H. Yang, H. Yoon, J. Bae, T. H. Park, and J. Jang, An ultra-sensitive, selective, multiplexed superbioelectronic nose that mim-

- ics the human sense of smell, *Nano Lett.*, **15**, 6559-6567 (2015).
8. Y. Hwang, J. Y Park, C.-S. Lee, O. S. Kwon, S. H. Park, and J. Bae, Surface engineered poly(dimethylsiloxane)/carbon nanotube nanocomposite pad as a flexible platform for chemical sensors, *Compos. Part A*, **107**, 55-60 (2018).
  9. M. Fatiha, L. Leila, N. Leila, and K. D. Eddine, Computational study on the encapsulation of ethylparaben into  $\beta$ -cyclodextrin, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **76**, 379-384 (2013).
  10. J. Bae, Y. Hwang, S. J. Park, J. H. Ha, H. J. Kim, A. Jang, J. An, C.-S. Lee, and S.-H. Park, Study on the sensing signal profiles for determination of process window of flexible sensors based on surface treated PDMS/CNT composite patches, *Polymers*, **10**, 951-960 (2018).