

산화그래핀 층수에 따른 폴리스타이렌 표면 코팅 특성

이지훈¹ · 박재범¹ · 박단비² · 허중수¹ · 임정옥^{2,3†}

¹경북대학교 융복합시스템공학과, ²경북대학교 국제재생의학연구소

³경북대학교 의학과, 경북대학교 병원 생명의학연구소

Coating Properties of Single and Multi-Layer Graphene Oxide on a Polystyrene Surface

Jihoon Lee¹, Jaebum Park¹, Danbi Park², Jeung Soo Huh¹, and Jeong Ok Lim^{2,3†}

¹School of Convergence & Fusion System Engineering, Kyungpook National University, Sangju-si 37224, Republic of Korea

²Joint Institute for Regenerative Medicine, Kyungpook National University, Daegu 41940, Republic of Korea

³Biomedical Research Institute, Kyungpook National University Hospital, School of Medicine, Kyungpook National University, Daegu 41940, Republic of Korea

(Received April 12, 2021 : Revised June 30, 2021 : Accepted July 2, 2021)

Abstract Graphene, a new material with various advantageous properties, has been actively used in various fields in recent years. Applications of graphene oxide are increasing in combination with other materials due to the different properties of graphene oxide, depending on the number of single and multiple layers of graphene. In this study, single-layer graphene oxide and multi-layer graphene oxide are spray coated on polystyrene, and the physicochemical properties of the coated surfaces are characterized using SEM, Raman spectroscopy, AFM, UV-Vis spectrophotometry, and contact angle measurements. In single-layer graphene oxide, particles of 20 μm are observed, whereas a 2D peak is less often observed, and the difference in surface height increases according to the amount of graphene oxide. Adhesion increases with an increase in graphene oxide up to 0.375 mg, but decreases at 0.75 mg. In multi-layer graphene oxide, particles of 5 μm are observed, as well as a 2D peak. According to the amount of graphene oxide, the height difference of the surface increases and the adhesive strength decreases. Both materials are hydrophilic, but single-layer graphene oxide has a hydrophilicity higher than that of multi-layer graphene oxide. We believe that multi-layer graphene oxide and single-layer graphene oxide can be implemented based on the characteristics that make them suitable for application.

Key words graphene oxide, single layer graphene, multilayer graphene, spray coating.

1. 서 론

그래핀(graphene)은 탄소 원자들이 한 평면 내에 육각형의 격자 형태로 결합된 2차원 평면 소재로서 높은 전기전도도, 열전도도, 기계적 강도 및 전자 이동도 특성을 가지고 있어서 다양한 전자 소자에 활용 가능한 차세대 신소재이다.¹⁻³⁾ 초기 그래핀은 흑연으로부터 스킨

테이프를 이용하여 분리하였고, 그래핀 수득을 위한 다양한 연구가 진행되어 현재는 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition) 등을 이용하여 그래핀 필름을 대면적으로 획득하고 있다.^{4,5)} 최근에는 그래핀을 이용한 응용이 많아지고 대량의 그래핀 확보가 필요해짐에 따라 초음파분쇄방법으로 산화그래핀(GO)을 만든 후, 이를 환원시켜 그래핀을 만들어내는 방식 또한 대두되었다.²⁾ 산화

[†]Corresponding author

E-Mail : jolim@knu.ac.kr (Jeong Ok Lim, KNU)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

그래핀이 가진 우수한 물리화학적 특성으로 그래핀을 응용한 연구는 메모리소자, 이차전극전지, 플렉시블 디스플레이, 웨어러블 장치 등 다양한 분야에서 이루어지고 있다.⁶⁻⁸⁾ 산화그래핀은 수용액 상태에서 안정하며, 카르복실기(carboxyl group), 에폭시기(epoxy group) 하이드록실기(hydroxyl group) 등 친수성 기능기를 가지므로 산화그래핀 자체로 많은 관심을 받고 있고,⁹⁻¹¹⁾ 이러한 특성을 활용하여 산화그래핀을 금속 표면에 코팅하고 평가하는 연구 또한 많이 이루어지고 있다. 그러나 비금속 표면에 산화그래핀을 코팅하여 응용하고, 코팅성을 평가하는 연구는 아직까지 미비하다.

따라서 본 연구에서는 비금속 중, 합성 방법 및 재료에 따라 다양한 성질을 갖는 플라스틱 표면에 산화그래핀을 코팅하여 표면의 물리화학적 특성을 분석하고, 코팅성을 확인해보고자 하였다. 산화그래핀은 층수에 따라 물성차이가 나타나므로 단층산화그래핀(이하 S-GO)과 다층산화그래핀(이하 M-GO)을 이용하여 산화그래핀의 층수에 따라 플라스틱 표면 코팅 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 최소량의 산화그래핀으로 최적의 코팅 효율성을 갖는 적정량을 탐색하기 위해 각각 산화그래핀의 양을 조절하여 비교하였다. 플라스틱 소재로는 가격이 저렴하고 공업 및 바이오 분야에서 범용적으로 사용되고 있는 폴리스타이렌 소재를 이용하였다.¹²⁾ 코팅된 표면은 SEM, Raman, AFM, 가시광선 투과도, 물접촉각 측정 등을 활용해 물리화학적 특성을 비교 분석하였다. 산화그래핀의 층과 분사량의 차이에 따른 플라스틱 표면에 코팅된 산화그래핀의 파티클 형태, 구조, 높낮이 차이, 접착력, 투과도 및 친수성을 확인하고, 산화그래핀이 코팅된 폴리스타이렌의 특성을 평가함으로써 산화그래핀을 더 많은 분야에 응용할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 코팅

S-GO는 ultra-highly concentrated single-layer GO solution (Graphene Supermarket, USA)을 사용하였고, M-GO는 high concentrated GO solution (Graphene Supermarket, USA)를 사용하였다. 플라스틱은 폴리스타이렌 소재의 세포배양용기(SPL, Republic of Korea, 이하 플라스틱 디쉬)를 사용하였고, 스프레이 건은 033G 피스건(RICHPEN, Japan)을 사용하였다.

본 연구팀에서 최적의 농도를 찾기 위해 0.1 mg/mL ~ 2 mg/mL 사이의 농도로 폴리스타이렌 표면을 코팅하고 특성을 평가한 예비실험 결과, 0.5 mg/mL이 코팅에 가장 적정 농도임을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 M-GO, S-GO 두 종류의 산화그래핀 수용액을 에탄올로 희

석하여 각각 0.5 mg/mL 농도의 분산액을 만들어 사용하였다.

스프레이 코팅을 진행할 때, 스프레이 건의 사출부와 핫플레이트의 거리가 15 cm가 되도록 고정하고, 110 °C로 온도를 설정한 핫플레이트 위에 플라스틱 디쉬를 올려 3분간 예열하였다(Fig. 1). 스프레이 건에 산화그래핀 수용액(농도 0.5 mg/mL)을 0.125 mL, 0.25 mL, 0.5 mL를 투입하여 각각 3회 분사하여 코팅한 뒤, 증류수와 에탄올을 이용하여 각각 3회 세척 후 상온에서 건조하였다. 분사 횟수는 동일한 양의 용액을 나누어 분사했을 때, 가장 적은 횟수로 최소한의 액적이 남는 횟수를 선택하였다.

2.2 분석

2.2.1 산화그래핀이 코팅된 폴리스타이렌 표면 관찰 및 구조분석

산화그래핀이 코팅된 폴리스타이렌 표면의 형태 및 분포를 관찰하기 위해 SEM (ThermoFisher Scientific, Phenom ProX Desktop, USA)을 사용하였다. 그리고 라만 분광기(Renishawa, inVia reflex, England)로 강도값(I_D/I_G)을 측정하여 산화그래핀의 특성 및 코팅 유무를 확인하였다.

2.2.2 산화그래핀이 코팅된 표면의 높낮이 차이 및 접착력 측정

코팅된 산화그래핀의 3차원 구조를 관찰하고, 플라스틱 표면에서의 단층과 다층에 따른 산화그래핀 높낮이 차이 및 표면 접착력을 확인하기 위하여 AFM (Oxford

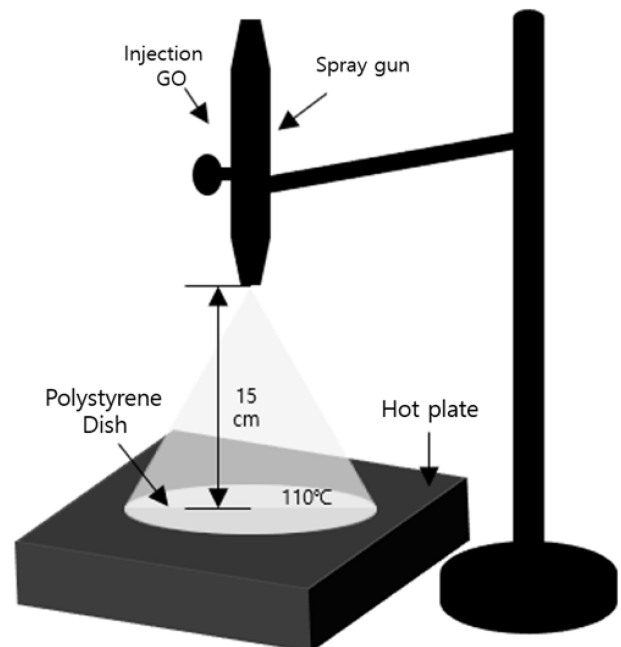


Fig. 1. Schematic diagram of spray coating.

Instruments, MFP-3D-BIO, England)을 사용하였다. 높낮이 차이의 경우, 측정값의 평균을 0으로 설정 후 평균보다 높은 경우를 양수, 낮은 경우를 음수로 표현하였다.

2.2.3 투과도 분석

산화그래핀 양에 따른 코팅 표면의 투과도를 분석하기 위해 UV/VIS 분광광도계(Shimadzu, UV-160A, JAPAN)을 이용하여 가시광선 내에 500 ~ 700 nm 파장에서의 투과도를 측정하였다.

2.2.4 접촉각 분석

친수성 기능기를 가진 산화그래핀을 코팅함으로써 유발되는 친수성의 변화를 확인하기 위해 접촉각 측정기(KRUSS, DSA100, Germany)를 이용해 적하량 4 μL 로 5회 측정하여 평균 접촉각을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화그래핀이 코팅된 폴리스타이렌 표면 관찰 및 구조분석

산화그래핀이 코팅된 각 샘플의 표면은 SEM으로 분석하여 Fig. 2와 Fig. 3에 나타났다. M-GO가 코팅된 플라스틱 표면과 S-GO가 코팅된 플라스틱 표면을 비교하였을 때 M-GO가 코팅된 표면은 각 파티클 직경이 약 5 μm 로 관찰되었고(Fig. 2), S-GO가 코팅된 표면은 각 파티클 직경이 약 20 μm 로 관찰되었다(Fig. 3). M-GO보다 S-GO에서 산화그래핀이 더 뭉쳐지는 형태로 코팅이 된 것을 확인하였고, 5 μm 사이의 파티클의 수 또한 S-GO가 더 적게 관찰되었다. M-GO와 S-GO용액을 에탄올에 희석하는 과정에서 S-GO는 산화그래핀이 뭉쳐지는 현상이 관찰되었다. 이를 SEM 관찰 결과와 연관하여 분석한 결과, 단층 산화그래핀은 다층 산화그래핀에

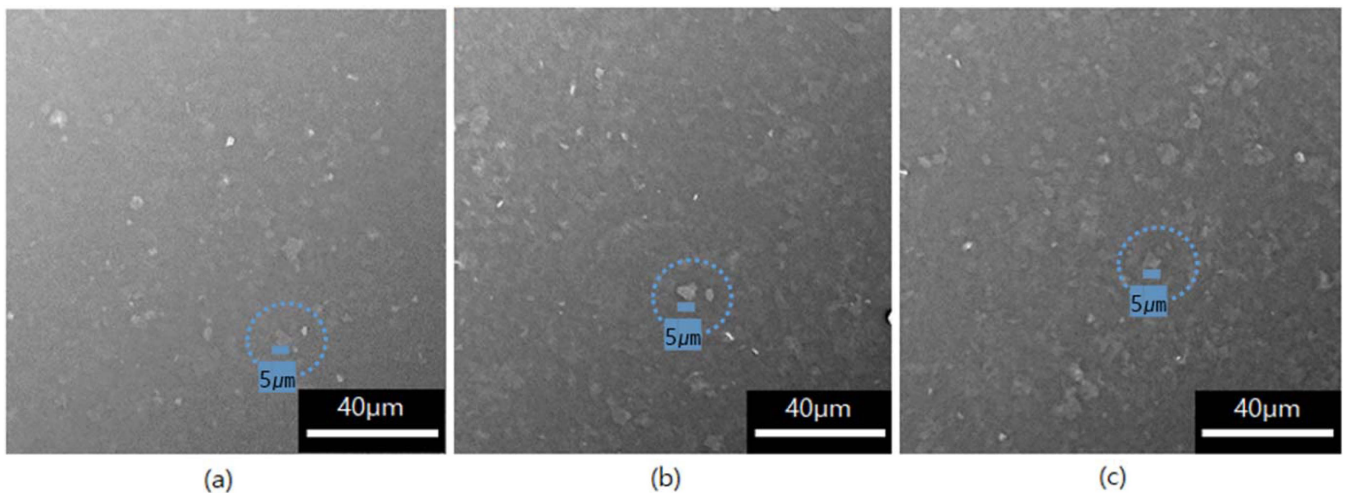


Fig. 2. SEM image of M-GO coated surface (multi layer). (a) 0.1875 mg, (b) 0.375 mg, (c) 0.75 mg.

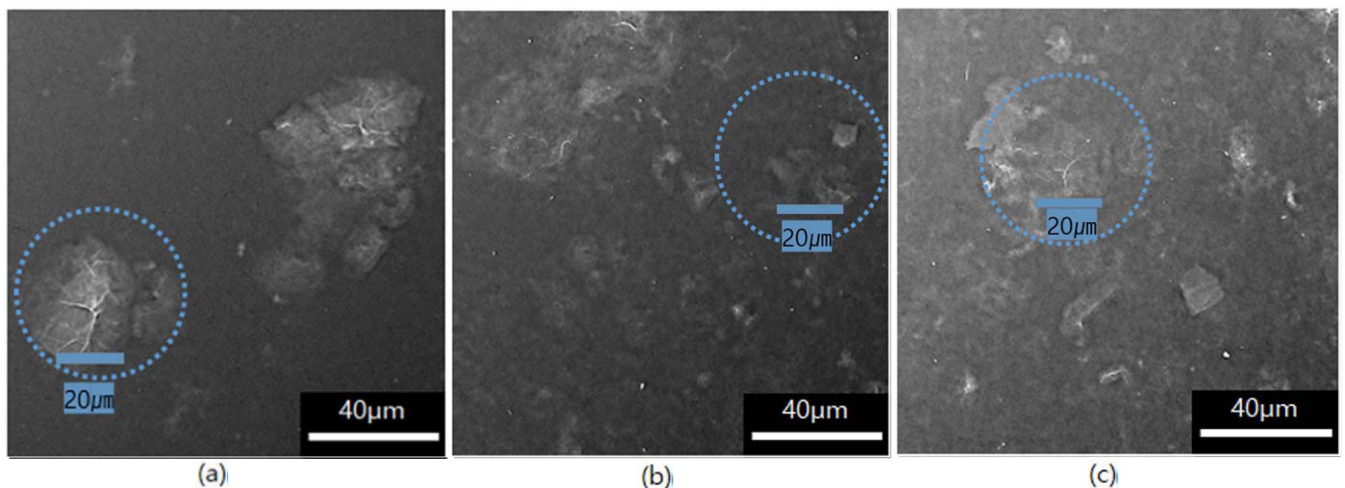


Fig. 3. SEM image of S-GO coated surface (single layer). (a) 0.1875 mg, (b) 0.375 mg, (c) 0.75 mg.

비해 뭉쳐지는 성질이 커서 더 큰 파티클을 형성하며 코팅되는 것으로 사료된다.

산화그래핀을 Raman으로 분석했을 때, $1,350\text{ cm}^{-1}$ 부근의 D 피크, $1,580\sim 1,585\text{ cm}^{-1}$ 부근의 G 피크, 그리고 D 포논 에너지 2배인 $2,700\text{ cm}^{-1}$ 부근의 2D 피크가 나타났다. G 피크는 흑연계 공통의 피크이며, D 피크는 그래핀 구조의 결함에 의한 피크이고 다층 구조의 그래핀일수록 에너지 밴드 수가 증가하기 때문에 2D 피크의 증가로 이어지게 된다. D 피크와 G 피크의 값을 비교하는 I_D/I_G 의 값은 상대적 강도 값으로 구성의 결합 정도를 확인할 수 있다.¹³⁾

M-GO 코팅된 플라스틱 표면의 Raman 측정값을 Fig. 4에 나타냈다. M-GO의 I_D/I_G 의 값은 농도에 따라 0.80, 0.97, 0.94로 측정되었다. S-GO 코팅된 플라스틱 표면의

Raman 측정값은 Fig. 5에 나타냈다. S-GO의 I_D/I_G 의 값은 농도에 따라 0.91, 0.98, 0.97로 측정되었다. M-GO, S-GO 모두 저농도에서 I_D/I_G 값이 작게 측정되었고 M-GO 보다는 S-GO에서 I_D/I_G 값이 전반적으로 크게 측정되었다. M-GO는 S-GO보다 2D 피크가 크게 관찰되었다. 이는 S-GO보다 M-GO가 결함이 많이 존재하기 때문이다.

3.2 산화그래핀이 코팅된 표면의 높낮이 차이 및 접착력 측정

산화그래핀이 코팅된 폴리스타이렌의 높낮이 차는 AFM의 Rmax 측정값으로 확인하였다. M-GO의 Rmax 측정값은 Fig. 6에 나타냈다. M-GO양이 증가함에 따라 높낮이 차이가 57.70 nm에서 64.41 nm로 높아졌다가 0.75 mg일 때 61.05 nm로 낮아진 것을 확인할 수 있다. 그

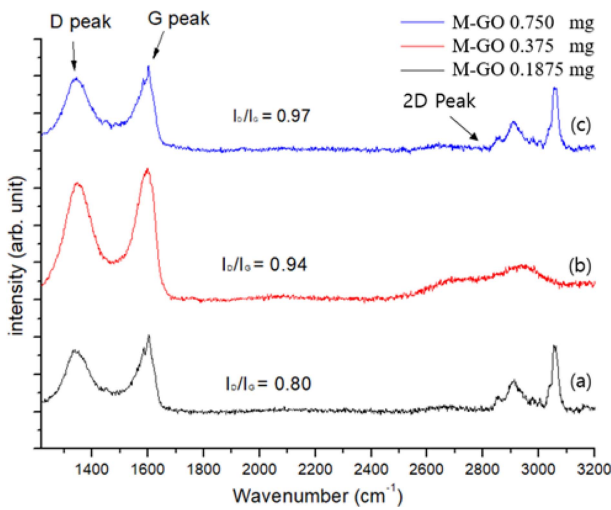


Fig. 4. Raman spectrum of M-GO coated surface (multi layer).

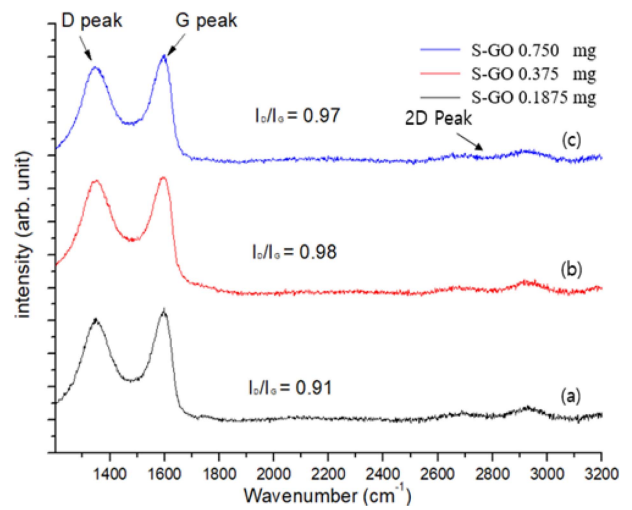


Fig. 5. Raman spectrum of S-GO coated surface (single layer).

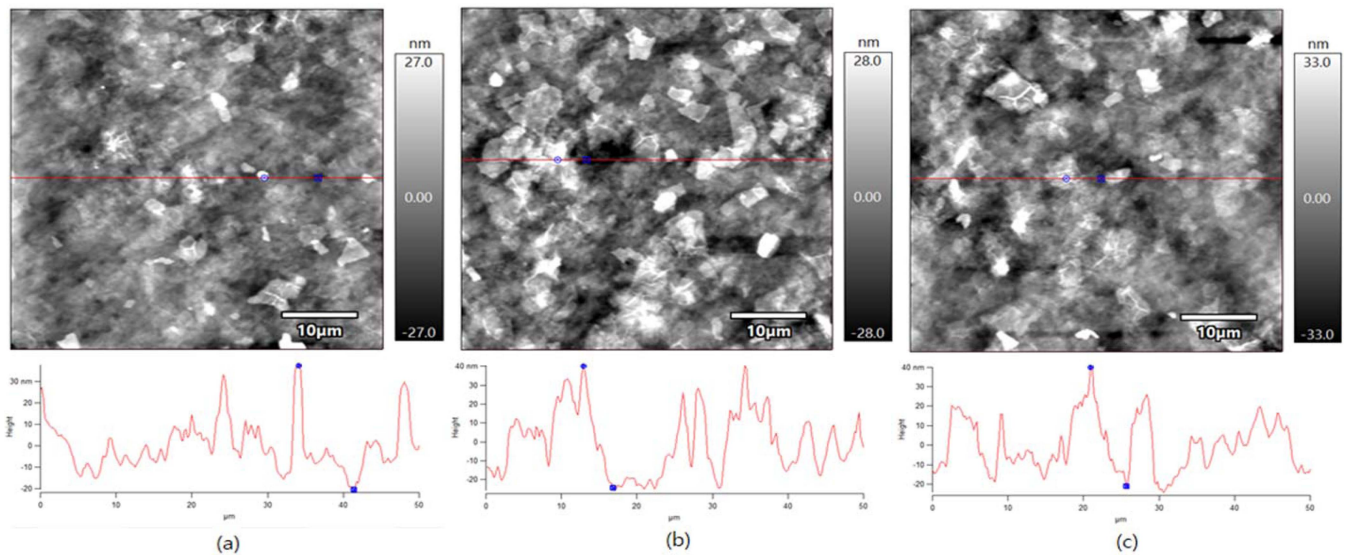


Fig. 6. AFM image of M-GO coated surface (multi layer). (a) 0.1875 mg, (b) 0.375 mg, (c) 0.75 mg.

리고 S-GO의 Rmax 측정값은 Fig. 7에 나타냈다. S-GO의 양이 증가함에 따라 높낮이 차이가 35.94 nm, 41.59 nm, 58.37 nm로 커지는 것을 확인할 수 있다. AFM 분석 결과로 S-GO의 높낮이 차는 M-GO보다 낮은 것을 확인할 수 있었다(Table 3). 또한 AFM을 통해 측정된 표면 접착력은 Table 1에 나타냈다. M-GO는 0.1875 mg에서 56.98 GPa, 0.375 mg에서 36.33 GPa, 0.75 mg에서 23.47 GPa로 측정되었고, S-GO는 0.1875 mg에서 25.87 GPa, 0.375 mg에서 31.19 GPa, 0.75 mg에서 16.43 GPa로 측정되었다. 전체적으로 M-GO가 S-GO보다 접착력이 높게 측정되었다. AFM으로 측정된 모듈러스는 탐침과 산화그래핀 간의 힘을 나타내는데, M-GO의 경우 0.1875 mg일 때 가장 높고 양이 증가함에 따라 접착력이 감소하였고, S-GO의 경우, 산화그래핀의 양이 증가

할수록 접착력이 증가하여 0.375 mg에서 가장 높고 이후에 감소하였다. 산화그래핀의 양이 증가할수록 접착력은 증가하나, 일정 범위 이상의 산화그래핀을 코팅하였을 때 접착력이 감소하는 것으로 나타나 접착력이 최대화되는 최소의 산화그래핀을 코팅하여 코팅 효율을 더 높일 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 투과도 분석

산화그래핀이 코팅된 플라스틱의 투과도를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. M-GO 코팅된 플라스틱 표면에서는 M-GO와 S-GO코팅된 플라스틱 표면에서는 GO양이 증가함에 따라 투과도가 낮아지는 것을 확인하였다(Fig. 8, 9). 전체적으로 S-GO보다 M-GO의 투과도가 낮게 나타났다.

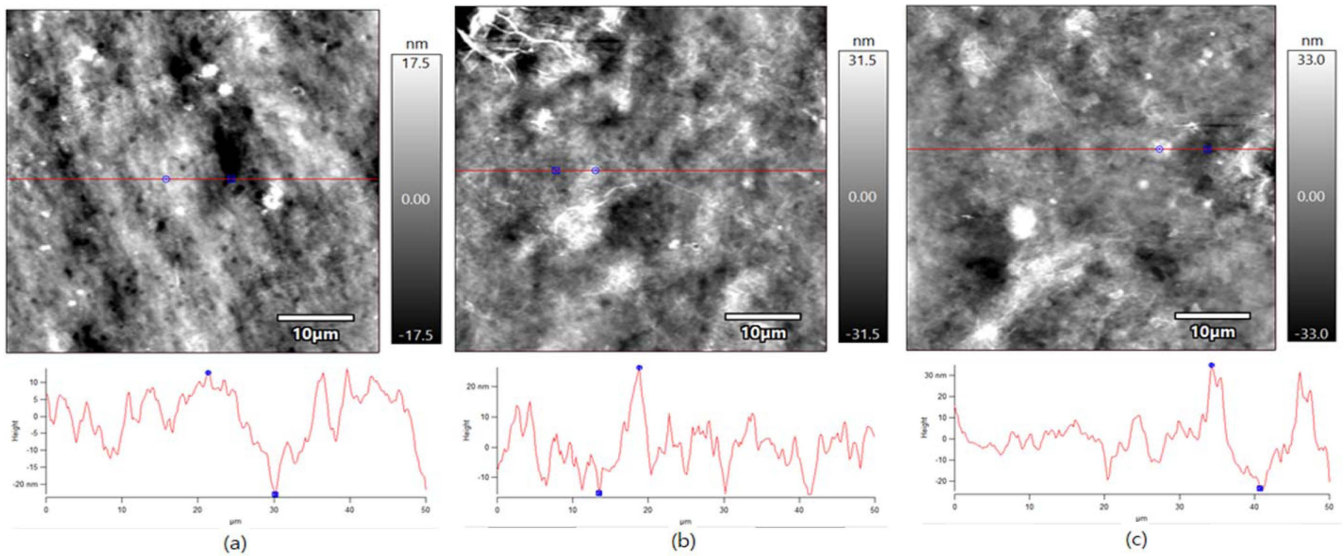


Fig. 7. AFM image of S-GO coated surface (single layer). (a) 0.1875 mg, (b) 0.375 mg, (c) 0.75 mg.

Table 1. Modulus of coated surface by AFM analysis.

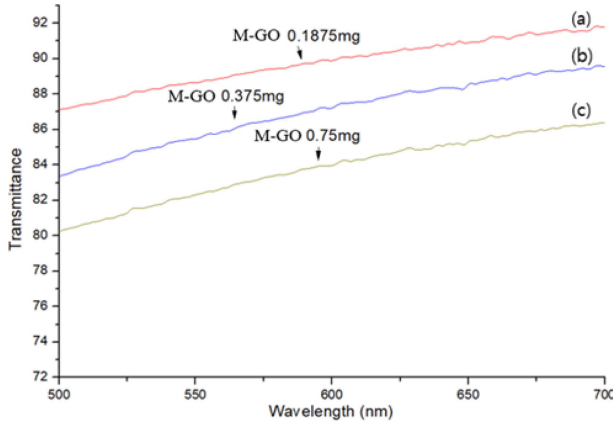
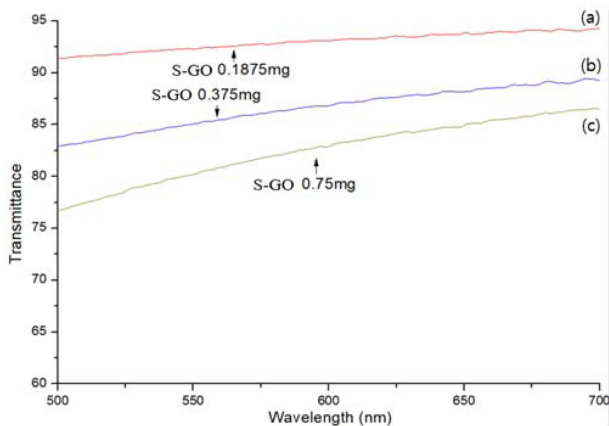
GO type	M-GO (multi-layer GO)			S-GO(single-layer GO)		
Injection volume (mg)	0.1875	0.375	0.75	0.1875	0.375	0.75
Adhesion force (GPa)	56.98	36.33	23.47	25.87	31.19	16.43

Table 2. Contact angle of coated surface.

GO type	M-GO (multi-layer GO)			S-GO(single-layer GO)			
Injection volume (mg)	0.1875	0.375	0.75	0.1875	0.375	0.75	
Contact angle (°)	1	45.9	46.8	47.2	45.8	43.9	43.7
	2	46.9	47.8	45.3	44.4	45.3	45.5
	3	48.5	46.6	46.9	43.6	45.4	44.2
	4	48.8	48.7	46.8	44.2	43.2	45.2
	5	47.0	48.6	46.0	45.0	44.2	44.0
	Average	47.42	47.7	46.44	44.6	44.4	44.5
Standard deviation	1.21	0.98	0.78	0.84	0.94	0.79	

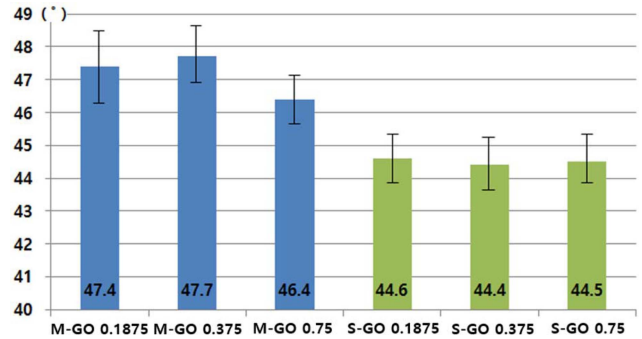
Table 3. Height difference by the type and amount of GO by AFM.

GO type	M-GO (multi-layer GO)			S-GO(single-layer GO)		
Injection volume (mg)	0.1875	0.375	0.75	0.1875	0.375	0.75
Rmax (nm)	57.70	64.41	61.05	35.94	41.59	58.37

**Fig. 8.** Transmittance of M-GO coated surface (multi layer).**Fig. 9.** Transmittance of the S-GO coated surface (single layer).

3.4 접촉각 분석

산화그래핀이 코팅된 표면의 접촉각 측정 결과를 Table 2와 Fig. 10에 나타내었다. 접촉각 5회 측정 평균값은 M-GO 0.1875 mg 47.4°, 0.375 mg 47.7°, 0.75 mg 46.4°로 측정되었고, S-GO 0.1875 mg 44.6°, 0.375 mg 44.4°, 0.75 mg 44.5°로 측정되었다. 산화그래핀의 종류에 따라 비교했을 때, S-GO의 접촉각이 M-GO에 비해 비교적 낮게 측정되었고, M-GO와 S-GO 모두 분사량에 따른 접촉각의 차이는 크지 않은 것으로 분석된다. 그래핀의 경우 약 91°의 접촉각을 나타내는데, 산화그래핀이 코팅된 폴리스타이렌 표면의 접촉각을 분석한 결과, M-GO와 S-GO 모두 50° 이하의 값이 나타나 산화그래핀에 있는 친수성 기능기로 인한 친수성을 가지고 있는 것으로 분석되었다.¹⁴⁾ 따라서 소수성을 가지는 폴리스타이렌에 산화

**Fig. 10.** Contact angle of GO coated surface (mean±SD).

그래핀을 코팅함으로 친수성을 띄게 할 수 있다.

4. 결 론

산화그래핀 층수에 따른 폴리스타이렌 표면 코팅 특성을 평가한 결과 다층산화그래핀인 M-GO는 코팅 시 파티클의 사이즈는 작지만, AFM으로 측정된 높이 차를 보았을 때 표면의 높이 차이는 큰 반면, 단층산화그래핀인 S-GO의 경우 표면의 파티클의 크기는 크지만, 높이 차가 낮은 것으로 보아 얇고 넓게 퍼져서 코팅된 것으로 보여진다. 그리고 AFM으로 측정된 각각의 모듈러스 값은 M-GO에서는 0.1875 mg에서 56.98 GPa로 가장 높고, S-GO에서는 0.375 mg에서 31.19 GPa로 가장 높아 M-GO가 S-GO보다 높은 접착력을 가진다. 또한 S-GO와 M-GO 모두 친수성을 가지지만, M-GO와 S-GO 두 가지를 비교했을 때, S-GO가 M-GO보다 비교적 더 높은 친수성을 나타낸다. 따라서 폴리스타이렌에서 M-GO는 높은 접착력이 필요한 경우, S-GO는 투과도 및 친수성이 필요한 경우에 사용될 수 있다. 이러한 특성들을 기초로 하여 이후 다른 다양한 분야에 응용될 수 있을 것이라 기대된다.

Acknowledgements

This work was supported by Corestem Co.,Ltd, We are grateful for this support.

References

1. K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert,

- M. G. Schwab and K. Kim, *Nature*, **490**, 192 (2012).
2. Y. A. Cheon, J. S. Nam, K. S. Son, Y. T. Im, W. K. Ahn and B. G. Chung, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, **39**, 463 (2015).
 3. Y. R. Han, B. J. Park, J. H. Eom and S. G. Yoon, *Korean J. Mater. Res.*, **30**, 142 (2020).
 4. A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanniand, M. Pumera, *Chem. Rev.*, **114**, 7150 (2014).
 5. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
 6. Y. H. Yeon, H. J. Lee and Y. J. Yun, *Polymer (Korea)*, **43**, 952 (2019).
 7. C. G. Lee, *Journal of the KSME*, **53**, 31 (2013).
 8. P. Oh, G. Kim and Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **43**, 575 (2019).
 9. H. Y. Yeom, H. Y. Na and S. J. Lee, *Polymer (Korea)*, **38**, 502 (2014).
 10. A. N. Kapitonov, G. N. Alexandrov, F. D. Vasileva, S. A. Smagulova, V. B. Timofeev, N. R. Maksimova and A. A. Kuznetsov, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 1 (2016).
 11. H. W. Yu, J. H. Song, C. M. Kim, E. Yang and I. S. Kim, *Membr. J.*, **28**, 75 (2018).
 12. H. J. Kim and K. H. Chung, *Tribol. Lubr.*, **36**, 55 (2020).
 13. L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.*, **473**, 51 (2009).
 14. J. Son, *Ceramist*, **23**, 166 (2020).

<저자소개>

이지훈
경북대학교 학생

박재범
경북대학교 학생

박단비
경북대학교 국제재생의학연구소 연구원

허증수
경북대학교 교수

임정욱
경북대학교 교수