

## Graphene의 플라즈마 표면 개질과 박테리아 셀룰로오스와의 결합성 검토

임은채 · 김성준\*<sup>†</sup> · 오일권\*\* · 기창두\*\*

전남대학교 바이오에너지 및 바이오소재 협동과정

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

\*전남대학교 환경공학과

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

\*\*한국과학기술원 해양시스템공학과

305-701 대전광역시 유성구 대학로 291

\*\*\*전남대학교 기계공학과

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

(2012년 12월 27일 접수, 2013년 4월 9일 채택)

## Plasma Surface Modification of Graphene and Combination with Bacteria Cellulose

Eun-Chae Yim, Seong-Jun Kim\*<sup>†</sup>, Il-Kwon Oh\*\* and Chang-Doo Kee\*\*\*

*Interdisciplinary program of graduate school for bioenergy and biomaterials, Chonnam National University,*

*300 Young bong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

*\*Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, 300 Young bong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

*\*\*Division of Ocean Systems Engineering, School of Mechanical, Aerospace and Systems Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea*

*\*\*\*School of Mechanical Systems Engineering, Chonnam National University, 300 Young bong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

(Received 27 December 2012; accepted 9 April 2013)

### 요 약

본 연구에서는 물리적 강도가 강한 천연 고분자인 박테리아 셀룰로오스(BC)를 기반으로 전기적 성질이 매우 뛰어난 그래핀을 결합시켜 터치 스크린과 같은 투명 전도성 필름을 제조할 수 있는 가능성을 확인하고자 한다. 그래핀을 BC와 결합하기 위해서 라디오파의 인가강도와 처리시간을 달리하여 상온에서 산소 플라즈마 처리를 통해 표면을 개질시켰다. 개질된 그래핀의 물에 대한 접촉각이 130°에서 12°로 매우 작아진 것으로 친수성이 향상되었다. 또한, XPS 분석에서는 graphene 처리 전 산소함유량 2.99%에서 10.98%로 크게 증가하였다. 그래핀의 손상은 Raman 분석에서  $I_D/I_G$  비로 정도를 알 수 있다. 처리 전  $I_D/I_G$  비가 0.11로 손상 정도가 가장 낮았고, 처리 후 0.36~0.43으로 처리 전에 비해 그래핀의 구조적 결함이 증가하였다. 용해시킨 BC에 그래핀을 0~0.04 wt% 첨가하여 제조한 막의 XRD 분석에 의하면 BC막과 plasma 처리된 graphene이 함유된 결합막이 동일한 2θ로서 화학적으로 잘 결합되었음을 확인하였다. 이는 SEM 이미지에서 BC와 그래핀의 결합 상태를 확인한 것과 일치하였다. FT-IR 분석에서 플라즈마 처리한 그래핀이 함유된 결합막의 1,000~1,300  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)에서의 피크가 커진 것으로 보아 plasma 처리된 graphene에서 산소기가 생성되었음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 BC의 물리적인 강점을 기반으로 하여 그래핀을 결합시킨다면 신구의 투명 전도성 소재를 개발할 수 있으리라 사료된다.

**Abstract** – The study was focused to evaluate the possibility for combination membrane of bacterial cellulose (BC) and graphene with high electrical properties. BC with natural polymer matrix was known to have strong physical strength. For the combination of graphene with BC, the surface of graphene was modified with oxygen plasma by changing strength and time of radio waves in room temperature. Water contact angle of modified graphene grew smaller from 130° to 12°. XPS analysis showed that oxygen content after treatment increased from 2.99 to 10.98%. Damage degree of graphene was examined from  $I_D/I_G$  ratio of Raman analysis.  $I_D/I_G$  ratio of non-treated graphene (NTG) was 0.11, and 0.36 to 0.43 in plasma treated graphene (PTG), increasing structural defects of PTG. XRD analysis of PTG membrane with BC was 2θ same to BC only, indicating chemically combined membrane. In FT-IR analysis, 1,000 to 1,300  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) peak indicating oxygen radicals in PTG membrane had formed was larger than NTG membrane. The results suggest that BC as an alternation of plastic material for graphene combination has a possibility in some degree on the part like transparent conductive films.

**Key words:** Graphene, Bacterial Cellulose, Plasma, Combination, Modification

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: seongjun@chonnam.ac.kr

## 1. 서 론

그래핀은 탄소가 2차원 평면상으로  $sp^2$  결합을 이루며 빼곡한 벌집모양으로 배치되어 있고 두께가 0.35 nm로 매우 얇은 탄소 동소체로서 가볍고 투명하며 강도 1,100 GPa, 상온에서 최대 전자 이동도는 200,000  $cm^2/Vs$ 이며 화학적, 열적 안정성을 지녀 매우 높은 투명도와 기계적 특성도 우수하다[1]. 이러한 뛰어난 특성 때문에 화학, 전자공학, 재료과학 등 다양한 분야에 많은 응용 연구가 수행되고 있다[2]. 그러나 이러한 우수한 성질에도 불구하고 그래핀은 표면의 반데르발스 결합에 의한 소수성으로 고분자 나노복합 재료 등의 다른 물질과의 결합 응용에 큰 제약이 따르고 있다. 최근 이러한 제약을 해결하기 위하여 화학적, 물리적 방법 등이 다양하게 모색되고 있다. Haddon 등이 처음으로 탄소나노튜브 말단에 있는 카르복실산(carboxylic acid)과 알킬아민기(alkylamines)와의 아마이드화(amidation) 반응을 시도한 이래로[3], 여러 가지 유기분자와 고분자들을 탄소나노튜브(CNT) 표면에 기능기화 하는 연구들이 계속적으로 발표되었다. 이후 이와 유사한 방식으로 화학적 기능기화 기술을 그래핀에도 적용하는 연구가 진행되었다[4,5]. 그러나 화학적 방법은 처리 공정이 복잡하고 다양한 유기용매와 강산, 강알칼리, 환원제 등과 같은 약품의 사용으로 환경오염물질을 생성시키는 등의 단점이 있으나, 물리적 방법은 그러한 문제점들이 없어 최근 들어 많이 이용되고 있다. 물리적 표면 개질의 대표적인 방법으로 플라즈마 처리[5-7], 이온 주입[8], 코로나 처리[9,10], UV 처리[11] 등의 기술을 이용한 연구가 진행되고 있다.

이 가운데 플라즈마 처리는 플라즈마 내부에 많은 이온과 전자, 라디칼 등의 활성종들이 생성되며 이때 시료 표면에 발생하는 공간 전하층 영역에서 가속된 이온들이 시료 표면과 충돌함으로써 시료 표면에서 화학 결합들의 절단과 동시에 새로운 작용기들과 라디칼 등이 발생되어 표면이 개질된다[12]. 방전 가스로 산소를 이용하면 표면에 산소기를 생성시켜 친수성을 증가시킬 수 있다. 최근 CVD 법으로 그래핀을 형성하는 과정에서 여러 층의 그래핀을 산소 플라즈마 처리를 통해 투명 전도성 전극에 응용할 수 있는 방법이 보고되기도 하였다[13].

한편 BC는 1886년 Brown[14]에 의해 식초 발효과정에서 초산균에 의해 생성되는 것이 처음으로 밝혀졌으며 *Acetobacter xylinum*에 의해서 생산되는 BC는  $\beta$ -1,4 결합의 순수한 셀룰로오스 상태로 생산되며[15,16], 20~50 nm의 미세섬유가 수소결합에 의해 3차원적 망상구조를 이루고 있다. 또한, BC는 6.6 GPa의 높은 인장 탄성율과 122 MPa의 높은 인장강도를 가지고 있으므로 스피커의 진동판, 의료용 매트, 고 기능성 시트의 제조 등의 이용과 관련된 실용화 및 개발에 이용되고 있다[17-19]. 고분자 BC를 기반으로 하여 소량의 그래핀을 첨가하여 두 소재를 화학적으로 강하게 결합시킬 수 있다면 유연 하면서도 물리적 강도가 뛰어나며 전도성을 가진 결합막을 제조할 수 있을 것으로 사료된다. 그리고 이 결합막은 가볍지만 강하고 투명하여 휘어지는 우수한 기계적 전기적 물성과 투과율이 뛰어난 광학적 성질을 가지게 되어 이를 필요로 하는 전자소자의 소재로 이용할 수 있을 것으로 생각된다. 지금까지 그래핀을 고분자와 결합시키는 연구는 많이 이뤄지고 있지만 물리적으로 다양한 장점을 지닌 BC와 그래핀을 결합시켜 막을 제조하는 연구는 본 연구팀에서 조사한 바에 의하면 거의 진행되고 있지 않다. 본 연구에서는 그래핀과 BC를 화학적으로 결합시키는 것을 목적으로 그래핀 표면에 산

소 작용기를 생성시킬 수 있는 상온 산소 플라즈마 처리로 물리적 표면 개질을 실시하였고, 이를 친환경적이며 재활용이 가능한 천연 고분자BC와 화학적으로 결합시키는 방법과 결합막의 물성에 대해서 살펴보고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2-1. Graphene의 분산 및 플라즈마 처리

본 연구에서 이용한 그래핀은 일본 Incubation alliance Inc.에서 3-7겹으로 된 플라워 상태의 그래핀을 구입하여 사용하였다. 뭉쳐진 그래핀을 ethyl acetate에 넣어 100 W에서 10분간 초음파처리(Sonics의 US/VC-70)를 하여 분산시킨 후 건조시켜서 분말상태의 그래핀을 준비하였다. 그래핀의 표면에 산소기를 생성시켜 친수성을 증가시키고자 상온 산소 플라즈마처리를 실시하였다(Fig. 1). 플라즈마 처리기기는 자체 주문 제작(Home made)한 파우더 처리용 로테이션 방식이다. 먼저 그래핀을 Ar 플라즈마를 사용하여 100 W에서 10분간 전처리 하였다. 그 후 산소 플라즈마 처리를 하기 위해서 산소가스를 200 mtorr/10 s (17.39 SCCM) 주입하면서 반응기 챔버를 20 rpm으로 서서히 회전시키면서 50 W에서 10, 20, 40 min, 100 W에서 20 min을 각각 처리하였다. 라디오 주파수 R.F. (13.56 MHz)를 이용하였고, power supply (Semi Technology, Plasma ST350)를 사용하였다.

### 2-2. 표면개질 Graphene의 기기분석

#### 2-2-1. X-ray photoelectron spectroscopy

플라즈마 표면 개질 처리에 의한 Graphene 표면의 산소기 생성 여부를 알아보기 위해서 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하였으며 기기는 MultiLab 2000(Thermo electron corporation, England)을 이용하였다. 분석 시의 압력은  $1 \times 10^{-9}$  mbar, X-ray source: Al K $\alpha$ , X-ray power (anode voltage 14.9 keV, filament current 4.6A, emission current 20 mA, X-ray power 298W), Pass Energy: 50 eV (Survey), 20 eV (Core level spectra), Dwell time : 100 (ms), step size 0.5 eV (Survey), 0.05 eV (Core level spectra), C1s 285 eV 기준으로 분석하였다.

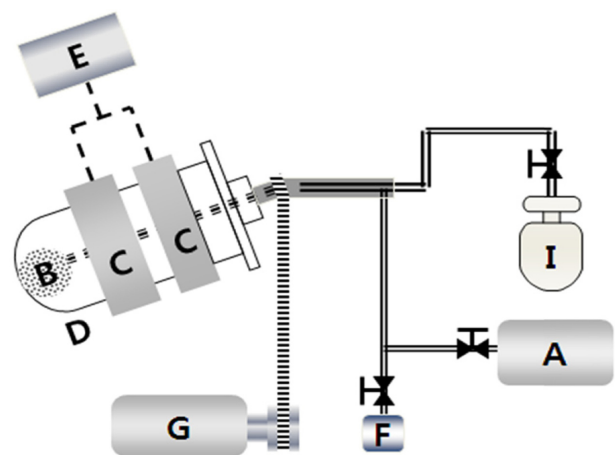


Fig. 1. The structure of plasma reactor.

- |                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| A: Vacuum Pump       | E: RF powersupply |
| B: Support           | F: Pressure gauge |
| C: Copper electrodes | G: Motor          |
| D: Reaction chamber  | I: Oxygen gas     |

### 2-2-2. Raman analysis

플라즈마로 표면 개질된 그래핀과 처리하지 않은 그래핀의 구조적 특성 및 결합상태를 비 파괴적 분석 방법으로 확인하기 위해서 자외선 Raman 분광기로 분석을 실시하였다. 실험에 이용한 기기는 Horiba, Jobin Yvon 2이며 파장은 1,000~3,000 nm까지 50초 단위로 100  $\mu$ m, 514 nm에서 3번씩 분석을 하였다.

### 2-2-3. BC 생산

Son 등[20]이 분리한 *Acetobacter xylinum* KJ1을 BC 생산균주로 사용하고, 생산배지는 Gluc-Fruc 배지[21]를 사용하였다. 배지의 주 성분은 0.5% (w/v) glucose, 1.5% (w/v) fructose, 0.5% (w/v) yeast extract, 0.5% (w/v) peptone, 0.27% sodium phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), 0.12% (w/v) citric acid로 구성되었고, 1 M HCl 용액으로 pH 5.25로 조정하였다. *Acetobacter xylinum* KJ1을 Gluc-Fruc 고체배지에서 배양한 colony 한 개를 취하여 Gluc-Fruc 배지 100 ml에 접종한 후 30 °C에서 36시간 전 배양하고 이를 homogenizer (Nissei, A-7) 10,000 rpm에서 1 min 동안 분쇄한 후 본 배양액의 4%로 접종하여 30, pH 5.25, 10일 동안 정지배양 하였다. 생산된 BC pellicle은 0.1 M NaOH용액에 넣어 80 °C에서 20분간 끓여 균체를 용해시킨 후, 증류수로 수회 수세하고 4 °C에서 침지시켜 보관하며 24시간 단위로 7일간 증류수를 교체해 가면서 pellicle이 흰색이 될 때까지 계속 반복 수세한 후 증류수를 포함한 상태로 4 °C에서 실험 이용까지 침지시켜 보관하였다.

### BC의 질산화 및 결합막 제조

BC는 Alexandra와 Mitchell[22]이 제안한 질산화 방법으로 처리하여 ethyl acetate (Junsei 의 GR등급) 용매에 녹여 용액으로 만들었다. 혼합용액을 얼음 수조에 넣고 404 g의  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Junsei의 EP등급)를 1,000 g  $\text{HNO}_3$  (백연질산 93%; Matsuno chemicals Ltd. GR등급)에 천천히 넣고 교반하여 질산염 혼합액을 제조한다. 5.0 g의 BC를 200 mL의 질산염 혼합 용액에 침지시킨 후, 20 °C에서 5분 간격으로 저어주면서 20 min 반응시킨 다음 증류수로 5회 세척한다. 5%의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (OCI company Ltd. EP 등급) 용액으로 중화시켜 증류수로 5회 추가 세척한다. 100 °C에서 20 min간 중탕시키고 물을 제거한 후 증류수로 3회 세척한다. Methanol에 10분간 담근 후 methanol을 제거시킨 후 50 °C 오븐에서 4시간 건조시킨다. 완전히 건조된 BC 5 g을 1 L의 ethyl acetate에 투명한 gel 상태가 될 때까지 용해시킨다. BC 용액을 100 g (wt)씩 담고 플라즈마 처리된 graphene과 처리하지 않은 graphene을 각 0, 1, 10, 20, 40 mg을 BC 용액과 잘 섞은 후 실온의 hood 내에서 72시간 동안 서서히 건조시켜 막을 생성하였다.

### 2-3. 막의 기기분석

#### 2-3-1. Scanning electron microscope

Graphene과 생성된 필름의 표면은 전계방출 주사전자현미경 Cold Field Emission Scanning Electron Microscope (제조사: Hitachi, Japan), Model: S-4700을 이용하여 관찰하였다. 용이한 관찰을 위해서 시료를 알루미늄 원판 위에 carbon tape를 이용하여 고정시켰으며 필름의 세로 단면은 필름을 액체질소 하에서 절단하여 분석대 carbon tape로 고정하여 관찰하였다.

#### 2-3-2. X-ray diffractometer

필름의 구조 변화를 확인하기 위해서 XRD 분석을 실시하였으며

High resolution X-ray diffractometer (제조사; Rigaku, Japan) Model: D/MAX Ultima 기기로 분석하였다.

#### 2-3-3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

필름의 분자구조를 확인하기 위해서 적외선흡수분광기(Infrared Spectroscopy, IRPrestige-21, Shimadzu, Japan) 분석을 실시하였다. IR spectrum은 400~4,000/cm의 파장을 50/cm 단위로 분석하고 Fourier transform을 이용하여 빠르게 투과율을 나타내는 그래프로 변환시켰다.

#### 2-3-4. Tensile modulus and tensile strength test

막의 물리적 강도인 인장 탄성을 및 인장강도 측정을 위해서 인장 시험 장비는 Dong-il Shimadzu, Universal Testing Machine, AGS-X+250 universal testing instrument (AGS-1kNX, Shimadzu, Japan)로 상온 25 °C, 습도 약 50% RH, crosshead speed: 10 mm/min로 측정하였으며 이때 측정 막은 5×20 mm의 시편 5개씩을 제작하여 인장 탄성을 및 인장강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 플라즈마 처리 Graphene의 분산성

Graphene을 고분자 소재인 BC와 결합시키기 위해서 비교적 쉽고 간편한 상온 산소 플라즈마 처리로 그래핀의 표면을 개질하였다. 표면 개질의 여부를 간단하게 측정할 수 있는 방법으로 untreated graphene (G)과 plasma 처리된 graphene (PG)의 물과의 친화성, 접착각, 분산 상태를 관찰하였다. 그 결과, 접촉각 비교(Fig. 2)에서 G는 130°로 접촉각이 매우 컸으나 PG는 12°로 크게 낮아졌음을 확인하였다. 이는 플라즈마 처리된 그래핀이 물과의 반발력이 감소되어 친수성이 증가하였음을 짐작할 수 있다. 삽입된 그림은 G와 PG를 물에 넣고 분산시켰을 때의 모습을 나타낸다. G의 경우 거의 대부분이 혼합 후 얼마 되지 않아 침전되었으나 PG는 장시간 분산된 상태로 유지되었다. 이로써 플라즈마 표면 개질로 인해 소수성이 강한 graphene이 표면 개질을 통해 친수성 즉, 극성도가 강화되었음을 알 수 있었다.

### 3-2. Graphene의 XPS 분석

플라즈마 처리에 따른 그래핀의 탄소와 산소함량의 변화를 알아보기 위해서 XPS로 분석한 결과 Table 1에서와 같이 플라즈마 처리를

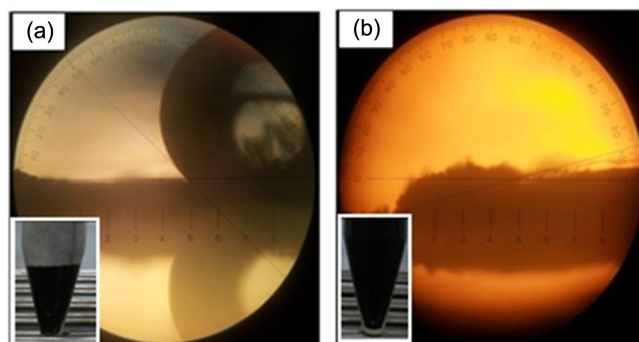


Fig. 2. The contact angle of G (a) and PG (b), insert pictures are water dispersion types.

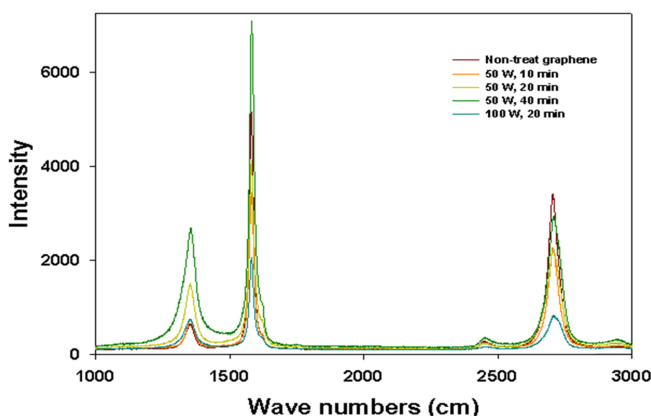
**Table 1. Carbon and oxygen content after plasma treatment in various conditions**

Conditions of plasma treatment	Name	Peak BE	FWHMeV	At. %
Non treated graphene	C1s	285.21	2.11	97.01
	O1s	533.2	3.62	2.99
50 W, 10 min	C1s	284.84	2.21	96.61
	O1s	532.34	3.58	3.39
50 W, 20 min	C1s	285.21	2.14	96.27
	O1s	532.68	3.47	3.73
50 W, 40 min	C1s	285.23	2.25	89.37
	O1s	533.13	3.05	10.63
100 W, 20 min	C1s	284.86	2.43	89.02
	O1s	532.7	3.37	10.98

하지 않은 graphene은 탄소 함량이 97.01%이고 산소함량은 2.99%이었다. 이때 존재하는 산소의 함량은 제조 및 분산 과정에서 혼입된 산소일 가능성이 높다. 그래핀을 개질하기 위한 최적 조건을 찾고자 인가하는 라디오파의 강도와 처리 시간을 달리하여 실험하였다. 이에 graphene을 50 W에서 10분간 플라즈마 처리한 경우에는 탄소 함량 96.61%, 산소함량이 3.39%였다. 처리하지 않은 graphene 보다 산소함량이 약간 증가하는데 그쳤다. 나아가 50 W에서 20분 플라즈마 처리한 경우에는 산소함량이 3.73%였으나, 50 W에서 40분 처리한 경우에는 10.63%로 급격히 높아졌다. 100 W에서 20분 처리한 graphene의 경우 산소함량이 10.98%로 50 W, 40분 처리한 graphene과 큰 차이가 없었다. 이 실험을 통해 플라즈마 처리를 통해 소수성이 강한 graphene 표면에 산소기가 생성되어 친수성이 높아졌을 것으로 사료되며, 이는 그래핀의 표면이 플라즈마처리로 개질되었음을 시사한다.

### 3-3. Graphene의 raman 분석

실험에 이용한 그래핀의 순도를 파악하고 플라즈마 처리에 의한 그래핀의 변성 여부를 알아보기 위해서 라만 분석을 실시하였다. Fig. 3은 그래핀의 라만 스펙트럼을 보여주고 있으며, 2D peak의 위치 및 FWHM (Full Width-Half Maximum), 2D peak와 G peak 사이의 강도 비율 등으로 보아 다층 층의 그래핀으로 나타나고 있다. 다시 말해서 D peak의 경우 많은 입자의 경계 및 가장자리 등을 의



**Fig. 3. Raman analysis (1; G, 2; 50W, 10 min, 3; 50 W, 20 min, 4; 50 W, 40 min, 5; 100 W, 20 min, PG).**

미하므로 마이크로미터 크기 이하의 조각들이 결합된 다층층의 그래핀 박막으로 해석할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 이용한 다층구조의 그래핀이기는 하나 모두 순수한 그래핀으로 확인되었다. 2D 밴드를 통해서 그래핀의 겹침 정도를 파악할 수 있는데 밴드가 날카롭고 좁으며 감도가 낮을수록 겹침 정도가 적다[23]. 100 W에서 20분간 플라즈마 처리한 그래핀의 경우 강한 처리 강도로 인해 2D 밴드가 낮은 것으로 보아 그래핀의 층 수가 다른 그래핀에 비해 줄어들었을 가능성이 있다. 또한, D피크와 G피크를 이용한  $I_D/I_G$  비를 통해 그래핀의 입자의 손상 정도를 알 수 있다. 이때 플라즈마 처리하지 않았을 때  $I_D/I_G$  비가 0.11로 가장 낮았고, 나아가 50 W에서 10분 플라즈마 처리한 경우에는 0.43으로 가장 높았다. 50 W에서 20분 처리한 경우에는 0.36이었으며, 50 W에서 40분 처리한 graphene의 경우 0.38, 100 W, 20분 처리한 그래핀은 0.37이었다. 플라즈마 처리를 실시하는 것으로 그래핀이 손상되는 것을 알 수 있지만, 플라즈마 처리 시간과 강도에 따른 큰 차이는 없는 것으로 확인되었다. 이로써 그래핀의 전기적, 물리적 특성을 최대한 살리기 위해서는 그래핀을 손상시키지 않고 얇은 단층으로 잘 분산시키기 위한 연구가 더욱 수행되어야 할 것이다.

### 3-4. Bacterial cellulose 제조 및 grapheme 결합막 제조

#### 3-4-1. 결합막의 SEM 분석

플라즈마 개질된 그래핀과 BC와의 결합막의 결합 상태를 파악하기 위해서 SEM 분석을 실시하였다. 다음 Fig. 4는 막의 종단면을 촬영한 모습이다. Fig. 4(b)는 PG를 첨가한 BC 결합막으로 PG와 BC가 서로 잘 결합되어 연결되어 있는 모습을 볼 수 있었다. 반면에 플라즈마 처리하지 않은 그래핀을 첨가한 경우 Fig. 4(a)와 같이 G와 BC가 결합되지 못하고 떨어져 있는 것으로 확인되었다. 이 결과로부터 PG의 경우에는 플라즈마의 표면 개질 처리에 의해 graphene 표면에 산소 작용기가 생성되어 BC와의 화학적 결합이 생성되었을 가능성을 나타낸다.

#### 3-4-2. 결합막의 XRD 분석

결합막의 구조 변화를 확인하기 위해서 X-ray Diffraction을 이용하여 분석하였다. 아무것도 첨가하지 않은 Fig. 5(a)의 대조구 BC막은  $2\theta=12^\circ, 20^\circ$ 에서 peak를 나타내는 패턴으로 plasma treated graphene을 첨가한 막인 Fig. 5(c)와 같은 양상을 보였다. 반면에 플라즈마 처리하지 않은 graphene을 첨가한 막인 Fig. 5(b)에서는  $2\theta=10^\circ, 12^\circ, 20^\circ$ 로 세 개의 peak가 나타났다. 이 결과로부터 플라즈마 처리한 graphene의 경우 BC와 잘 결합되어 대조구와 같은 구조를 나타냄을 확인할 수 있었다.

#### 3-4-3. 결합막의 FT-IR 분석

BC와 graphene 결합막의 분자구조 상태를 FT-IR 분석으로 파악하였다. Fig. 6에 나타난 것과 같이 BC만으로 생성한 막의 경우 wave number 1635.64, 1271.09, 1064.71, 808.17, 667.37  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수 밴드가 생성되었다. 1635.64  $\text{cm}^{-1}$ 은 C=C 결합을 나타내며 1271.09  $\text{cm}^{-1}$ 은 C=O 결합, 1064.71  $\text{cm}^{-1}$ 은 C-O 결합, 808.17  $\text{cm}^{-1}$ 과, 667.37  $\text{cm}^{-1}$ 은 C에 결합한 다른 이온들의 피크이다. 플라즈마 처리하지 않은 graphene과의 결합막에서는 1629.85, 1271.09, 798.53, 748.38, 671.23, 565.14  $\text{cm}^{-1}$ 로써 BC 단일 막과 비교하였을 때 748.38, 565.14  $\text{cm}^{-1}$  밴드가 새로이 생겼지만 이 피크부분은 산소와 관련된 밴드가 아닌



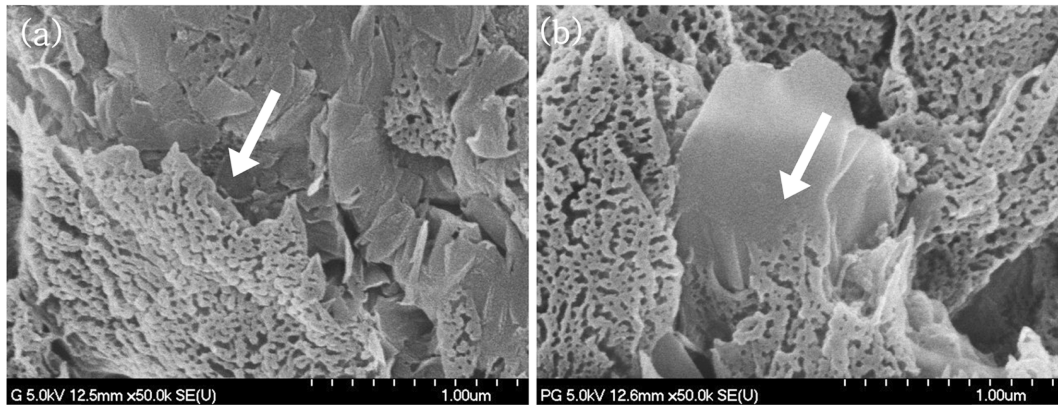


Fig. 4. The SEM images (section) of BC+G (a), BC+PG (b) membranes.

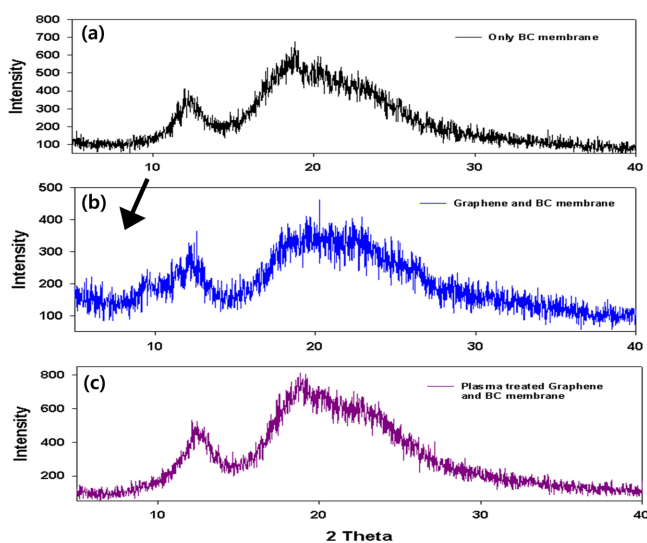


Fig. 5. X-ray diffraction of BC (a), BC+G (b), BC+PG (c) membranes.

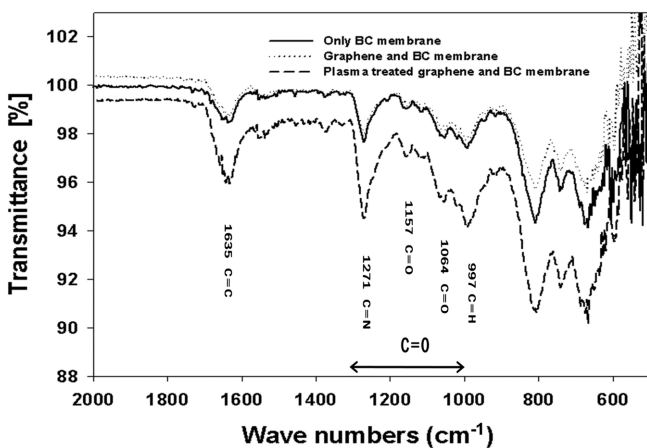


Fig. 6. FT-IR spectra of BC, BC+G and BC+PG membranes.

다른 원소와 결합한 탄소 밴드이다. 반면에 플라즈마 처리한 그래핀을 첨가한 결합막에서는 1635.64, 1271.09, 1064.71, 808.17, 667.37  $\text{cm}^{-1}$  이 외에도 1157.29, 991.41, 977.91  $\text{cm}^{-1}$  밴드가 새로이 생성되어 C=O 결합이 많이 생성되어 있음을 보여주었다. 이 결과로 플라즈마 처리를 한 그래핀의 산소기와 BC의 OH가 서로 화학적 결합을 통해 결합되었음을 시사하고 있다.

#### 3-4-4. 결합막의 전기전도도 및 개선점

전기 전도도 측정 실험을 실시한 결과 생성된 막의 유의한 차이를 확인하지 못하였다(Data not shown). 이는 플라즈마 처리로 표면 개질된 그래핀에 존재하는 산소기 때문에 전도도 개선에 도움을 주지 못한 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 Feng[13]등이 투명 전도성 전극에 적용하기 위해서 그래핀의 두께 조절과 산화된 그래핀의 환원처리가 필요하다 한 것과 같다. 이에 BC와의 결합막을 제조한 후에 전기적 성질을 향상시키기 위해서 추가적으로 여분의 산소기를 환원시킬 필요가 있을 것으로 사료된다. 나아가 고분자 용합 소재의 기반으로 이용하기 위해서는 BC의 우수한 인장 강도를 유지시킬 필요가 있다. 본 연구에서 분석한 결과를 Table 2에 나타낸 바와 같이 질산화 처리로 가공한 시킨 BC(35 MPa)는 정치 배양한 BC(122 MPa)에 비해서 인장강도가 약 28% 정도까지 떨어졌다. 이는 강산에 의해서 BC 본래의 물리적 강도가 약화된 것으로 판단된다. 그러나 플라즈마 처리된 그래핀을 첨가하여 생성한 막은 처리하지 않은 그래핀을 첨가한 막에 비해서 인장강도가 PTG 0.04% 첨가로 39.5 MPa로 약 11% 증가된 것으로 확인되었다. 이는 PTG와 BC가 화학적 결합을 형성하였기에 인장강도에 영향을 끼친 것으로 사료된다. 그러나 PET(평균 65 MPa)를 대신하기 위해서는 BC의 물리적 강도를 훼손시키지 않는 용해 방법의 강구가 필요하다. 이에 BC를 용해시키는 방법으로 질산화 처리 외에도 알칼리성 처리 방법으로 저온에서 7% NaOH/12% Urea의 혼합수용액으로 DP~700의 셀룰로오스를 안정적으로 용해시키는 NaOH/urea 처리[24,25]방법이 있으며, TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxylradical) 촉매를 이용하

Table 2. Various contents graphene and BC combination membranes of tensile modulus and tensile strength

Membrane	Tensile modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)
Static culture Bacterial cellulose	6612.25	122.01
PET	2800~3100	55~75
Only Dissolved BC	1459.4±52.1	35.4±4.6
NTG 0.001%	1277.3±48.5	24.8±4.5
NTG 0.01%	1317.3±41.6	29.4±3.8
NTG 0.022%	1392.1±69.3	30.8±3.4
NTG 0.04%	1457.1±46.1	33.5±2.8
PTG 0.001%	1491.1±75.3	37.9±3.5
PTG 0.01%	1585.6±44.7	36.1±3.6
PTG 0.02%	1602.8±94.8	38.2±2.1
PTG 0.04%	1671.9±91.7	39.5±4.6

여 셀룰로오스의 6번 탄소의  $\text{CH}_2\text{OH}$ 를  $-\text{COOH}$ 로 치환하여 셀룰로오스를 용해하는 방법[26] 등을 검토할 필요가 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 상온 산소 플라즈마 처리를 통해 그래핀의 표면을 개질하였으며 그 결과, 친수성이 개선된 그래핀을 생산할 수 있었다. 그리고 BC와 결합 가능성을 살펴보았다. 연구 결과 XPS 분석에서 graphene의 표면에 산소양이 증가된 것을 확인하였으며, FT-IR 분석으로 graphene에 산소기가 생성되었음을 확인하였다. 또한 Raman 분석으로 그래핀의 변화를 관찰하였다. SEM 이미지 분석으로 플라즈마 처리된 graphene이 BC와 잘 결합되어 있는 것을 확인 하였다. 본 연구를 결과를 통해서 플라스틱 소재를 대신할 수 있는 BC와 그래핀을 결합시켜 투명 전도성 필름제작을 위한 가능성을 확인할 수 있었다. 앞으로 후속 연구로서 기계적 물성을 손상시키지 않는 BC 용해 방법에 대한 연구와 graphene 분산기술을 개선시킨다면 고강도의 전도성 박막을 개발할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감 사

본 연구는 2012년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 중견연구자 지원사업·도약연구의 지원(No.2012-0383)과 2012년도 지역대학 우수과학자 지원사업의 지원(No.2012R1A1A401014339)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

- Di, C. A., Wei, D. C., Yu, G., Liu, Y. Q., Guo, Y. L. and Zhu, D. B., "Patterned Graphene As Source/drain Electrodes for Bottom-contact Organic Field-effect Transistors," *Adv. Mater.*, **20**, 3289-3293(2008).
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, **306**, 666-669(2004).
- Astumian, R. D. and Schelly, Z. A., "Geometric Effects of Reduction of Dimensionality in Interfacial Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 304-308(1984).
- Dwight, D. W. and Riggs, W. M., "fluoropolymer Surface Studies," *J. Colloid Interf. Sci.*, **47**, 650-660(1974).
- Hegemann, D., Brunner, H. and Oehr, C., "Plasma Treatment of Polymers for Surface and Adhesion Improvement," *Nucl. Instrum. Methods B* **208**, 281-286(2003).
- Chen, J. R., Wang, X. Y. and Tomiji, W., "Wettability of Poly(ethylene terephthalate) Film Treated with Low-temperature Plasma and Their Surface Analysis by ESCA," *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1327-1333(1999).
- Inagaki, N., Narushim, K., Tuchida, N. and Miyazaki, K., "Surface Characterization of Plasma-modified Poly(ethylene terephthalate) Film Surfaces," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3727-3740(2004).
- Okuji, S., Sekiya, M., Nakabayashi, M., Endo, H., Sakudo, N. and Nagai, K., "Surface Modification of Polymeric Substrates by Plasma-based Ion Implantation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **242**, 353-356(2006).
- Novák, I., Pollák, V. and Chodák, I., "Study of Surface Properties of Polyolefins Modified by Corona Discharge Plasma," *Plasma Process Polym.*, **3**, 355-364(2006).
- Süzer, S., Argun, A., Vatansever, O. and Aral, O., "XPS and Water Contact Angle Measurements on Aged and Corona-treated PP," *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1846-1850(1999).
- Mathieson, I. and Bradley, R. H., "Improved Adhesion to Polymers by UV/ozone Surface Oxidation," *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, 29-31(1996).
- Kim, H. C., Jeon, S. N., Kim, H. I., Choi, H. S., Hong, M. H. and Choi, K. S., "Effects of Oxygen Plasma-treated Graphene Oxide on Mechanical Properties of PMMA/Aluminum Hydroxide Composites," *Polymer(Korea)*, **35**, 565-573(2011).
- Feng, T., Xie, D., Tian, H., Peng, P., Zhang, D., Fu, D., Ren, T., Li, X., Zhu, H. and Jing, Y., "Multi-layer Graphene Treated by  $\text{O}_2$  Plasma for Transparent Conductive Electrode Applications," *Mater. Lett.*, **73**, 187-189(2012).
- Brown, A. J., "An Acetic Acid Ferment Which Forms Cellulose," *J. Chem. Soc.*, **49**, 432-439(1886).
- Rainer, J. and Luiz, F. F., "Production and Application of Microbial Cellulose," *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 101-106(1998).
- Yamanake, S. and Watanabe, K., Applications of Bacterial Cellulose in Cellulosic Polymers, in a Gillbert (ed), Cellulosic Polymers, Blends and Composites, *Hanser Inc., Cincinnati, OH, U S A.*(1995).
- Shibazaki, H., Kuga, S. and Onabe, F., "Mechanical Properties of Papersheet Containing Bacterial Cellulose," *Japan Tappi* **48**, 1621-1630(1994).
- Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S. and Kong, J., "Large Area, Few Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition," *Nano Lett.*, **9**, 30-35(2009).
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y. and Hong, B. H., "Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes," *Nature*, **457**, 706-710(2009).
- Son, Y. J., Sul, O. J., Chung, D. K., Han, I. S., Choi, Y. J. and Jeong, C. S., "Isolation and Characterization of *Trichoderma* sp. C-4 Producing Cellulases," *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **25**, 346-353(1997).
- Son, C. J., Chung, S. Y., Lee, J. E. and Kim, S. J., "Isolation and Cultivation Characteristics of *Acetobacter xylinum* KJ1 Producing Bacterial Cellulose in Shaking and Agitated Culture," *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **12**, 722-728(2002).
- Alexander, W. J. and Mitchell, R. L., "Rapid Measurement of Cellulose Viscosity by Nitration Methods," *Anal. Chem.*, **21**, 1497-1500(1949).
- Andrea, C. F., "Raman Spectroscopy of Grapheme and Graphite: Disorder, Electron-phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects," *Solid State Commun.*, **143**, 47-57(2007).
- Qi, H. S., Chang, C. Y. and Zhang, L. N., "Effects of Temperature and Molecular Weight on Dissolution of Cellulose in NaOH/urea Aqueous Solution," *Cellulose*, **15**, 779-787(2008).
- Egal, M., Budtova, T. and Navard, P. R., "The Dissolution of Microcrystalline Cellulose in Sodiumhydroxide-urea Aqueous Solutions," *Cellulose*, **15**, 361-370(2008).
- Isogai, A. R., Saito, T. Y. and Fukuzumi, H. K., "TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers," *Nanoscale*, **3**, 71-85(2011).