

천연흑연 박리를 통한 그래핀 잉크 생산 및 프린팅

김규리, 곽영원, 전호영, 최창호*

경상국립대학교 화학공학과
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

(2022년 10월 30일 접수; 2022년 12월 1일 수정본 접수; 2022년 12월 6일 채택)

Fabrication of Printed Graphene Pattern Via Exfoliation and Ink Formulation of Natural Graphite

Gyuri Kim, Yeongwon Kwak, Ho Young Jun, and Chang-Ho Choi*

Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University
501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52828 Korea

(Received for review October 30, 2022; Revision received December 1, 2022; Accepted December 6, 2022)

요 약

그래핀의 우수한 기계적, 전기적, 열적 성질은 최근 몇 년 동안 여러 연구 분야에서 지대한 관심을 불러일으켰다. 그래핀을 생산하는 대표적인 방법인 습식공정 중 액상박리(liquid-phase exfoliation, LPE)는 초음파 및 높은 전단응력을 이용하여 벌크흑연을 그래핀으로 박리하는 기술이다. 액상박리에 의해 생산된 그래핀 분산액은 그래핀 잉크로 전환되어 그 활용폭을 더 넓힐 수 있는 장점이 있지만 고품질의 그래핀을 생산하고 가격경쟁력을 확보해야 한다. 위 조건을 만족하기 위해서 그래핀을 효율적으로 박리할 수 있는 공정 확보와 더불어 상대적으로 가격이 저렴한 천연흑연 기반의 그래핀 분산액 및 잉크를 생산해야 한다. 본 연구에서는 합성흑연 보다 약 3배 정도 저렴하고 그 크기는 7배 이상 큰 천연흑연을 흐름반응기 액상박리 공정을 이용하여 박리를 시도하고 공정의 최적화와 박리된 그래핀의 구조적, 전기적 특성을 분석하였다. 천연흑연 기반 그래핀의 전기적 특성을 분석하기 위해 잉크 정제화 공정을 거쳐 그래핀 잉크를 생산하고 인쇄 장비를 사용하여 그래핀 패턴을 제작하였다. 본 연구를 통해 보다 경제적인 그래핀 분산액 및 잉크를 생산하고 그래핀 인쇄 소자를 개발할 수 있는 방법을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 천연흑연, 액상박리, 그래핀 잉크, 그래핀 인쇄전자

Abstract : The remarkable mechanical, electrical, and thermal properties of graphene have recently sparked tremendous interest in various research fields. One of the most promising methods to produce large quantities of graphene dispersion is liquid-phase exfoliation (LPE) which utilizes ultrasonic waves or shear stresses to exfoliate bulk graphite into graphene flakes that are a few layers thick. Graphene dispersion produced via LPE can be transformed into graphene ink to further boost graphene's applications, but producing high-quality graphene more economically remains a challenge. To overcome this shortcoming, an advanced LPE process should be developed that uses relatively cheap natural graphite as a graphene source. In this study, a flow-LPE process was used to exfoliate natural graphite to produce graphene that was three times cheaper and seven times larger than synthetic graphite. The optimal exfoliation conditions in the flow-LPE process were determined in order to produce high-quality graphene flakes. In addition, the structural and electrical properties of the flakes were characterized. The electrical properties of the exfoliated graphene were investigated by carrying out an ink formulation process to prepare graphene ink suitable for inkjet printing, and fabricating a printed graphene pattern. By utilizing natural graphite, this study offers a potential protocol for graphene production, ink formulation, and printed graphene devices in a more industrial-comparable manner.

Keywords : Natural graphite, Liquid-phase exfoliation, Graphene ink, Printed electronics

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ch_choi@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1781; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2022.28.4.293 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서 론

그래핀은 벌집 구조의 탄소 원자 단일 층으로 이루어진 형태의 2차원 탄소 나노 물질로 흑연에서 박리를 통해 단일층으로 분리할 수 있다[1]. 그래핀은 높은 비표면적, 우수한 열 및 전기 전도성, 뛰어난 기계적 강도, 화학적 안정성 등 독특한 물리 화학적 특성을 가지고 있으며, 이러한 우수한 특성을 바탕으로 전기/전자, 광학, 에너지, 바이오 등 다양한 분야에서 활용되고 있다[2-9]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 그래핀의 산업적인 활용은 저조한 상황이다. 그 이유로는 고품질의 그래핀을 대량생산 할 수 있는 공정 기술이 미비하고 생산된 그래핀을 효율적으로 잉크화 할 수 있는 공정 개발 및 이에 따른 그래핀 잉크의 낮은 가격 경쟁력 때문으로 사료된다. 그래핀을 생산하기 위한 다양한 시도가 있었지만, 상대적으로 대용량의 그래핀 분산액을 생산하는데 용이한 액상박리(Liquid-phase exfoliation, LPE) 공정이 주로 사용되어왔다[10-15]. 액상박리 공정은 초음파 및 전단 응력을 에너지원으로 사용하여 흑연을 그래핀으로 박리하는 방법을 기반으로 하고 있으며, 건식 박리와 비교 시 대용량의 그래핀을 생산할 수 있는 장점이 있으나, 일반적으로 24 h 이상의 박리 시간과 그래핀 수득률이 낮은 단점이 있다 [15,16]. 이와 같은 공정상의 단점과 낮은 수득률은 그래핀의 가격 경쟁력을 낮추는 주요 원인으로 작용하고 있어, 보다 효율적으로 고품질의 그래핀을 생산할 수 있는 공정 기술 개발이 절실한 상황이다. 그래핀의 원료가 되는 흑연의 가격 또한 최종 생산된 그래핀의 가격을 결정하는 주요한 요인으로 작용한다. 대개 합성용 흑연보다 천연흑연의 가격이 더 저렴하여 그래핀의 가격 경쟁력을 높이는 데 용이하지만, 합성용 흑연보다 원재료 크기가 커서 그래핀 생산 수율이 낮은 단점이 있다. 하지만 천연흑연을 활용해 그래핀 생산 수율이 확보된다면 생성된 그래핀 시트가 더 커서 그래핀 연결이 쉬워지고 높은 전기 전도성과 가격경쟁력 확보가 가능하다.

본 연구에서는 합성용 흑연보다 3배 저렴한 천연흑연을 원료로 사용하여 액상박리를 통해 그래핀을 생산하고 용액교환법 기반 잉크 제형을 통해 그래핀 잉크를 개발 후 잉크젯 프린팅을 사용하여 그래핀 패턴을 제작 후 패턴의 구조적, 전기적 특성을 분석하였다. 앞서 언급된 기존 회분식 액상박리의 단점을 보완하기 위해 흐름반응기를 도입하여 액상박리를 시도하였다. 흐름반응기 액상박리법은 본 연구실에서 개발된 흑연 박리 공정으로서 합성흑연을 원료로 사용 시 회분식 반응기 대비 보다 높은 수득율 및 생산효율로 그래핀을 생산할 수 있음이 이미 증명되었다[17]. 본 연구는 20 μm 내외 크기의 합성흑연보다 최소 7배 이상 크기가 큰 150 μm 천연흑연을 원료로 사용하여 합성흑연 박리에서 사용된 흐름반응기 액상박리법을 동일하게 사용하여 그래핀 수득률 및 생산율을 분석하였다. 흐름반응기 액상박리 공정의 중요한 실험 인자인 박리 시간, 박리 속도 및 초기 농도를 조절하여 천연흑연에 최적화된 박리 조건을 도출하였으며, 생산된 그래핀을 인쇄하기 위해 잉크젯프린터에 최적화된 그래핀 잉크 제형을 수행하였다. 천연흑연 기반 그래핀 잉크를 통해 고품질 그래핀 전극을

인쇄할 수 있었으며, 인쇄된 그래핀 전극의 전기적 특성을 평가하였다. 본 연구에서 제시한 천연흑연 박리 방법은 상대적으로 저렴한 흑연 원료를 사용하여 그래핀의 가격 경쟁력을 높일 뿐만 아니라 고품질의 그래핀 잉크를 대량 생산함으로써 그래핀 산업의 접근성을 높이고 다양한 분야에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험방법

2.1. 재료

Sigma-Aldrich사의 공업용 흑연(입자 크기 < 20 μm)과 천연흑연(입자 크기 +100 mesh ($\geq 75\%$ min)), 용매로는 2-Methoxyethanol (2-ME, $\geq 99.3\%$)와 첨가제 Ethyl cellulose (EC, viscosity 4 cP, 5% in toluene/ethanol 80 : 20)을 사용하였다. 박리 시 사용된 N-Methylpyrrolidone (NMP, 99.5%)은 SAMCHUN사의 제품을 사용하였다.

2.2. 흐름반응기 액상박리 공정을 통한 그래핀 생산

40 mg mL⁻¹ 농도의 흑연을 NMP 용매에 분산하기 위해 흑연 용액을 초음파 세척기에 5 min 정도 처리해주었다. 흑연 분산액을 초음파 세척기에 담겨진 흐름반응기에 투입 후 다양한 유속 및 박리시간을 적용하여 박리를 시도하였다. 박리 시간은 초음파가 작동된 시간이 기준이며, 초음파에 의한 온도상승을 방지하기 위해 냉각기를 사용하였다. 박리 공정 동안 정량펌프를 사용하여 흑연 분산액을 지속해서 순환하였다. 박리 종료 후 흑연 분산액을 1,000 rpm에서 60 min 동안 원심분리 하여 박리된 그래핀과 흑연을 분리하였다. 천연흑연의 최적의 박리 조건을 도출하기 위해 분산액의 농도를 10 ~ 50 mg mL⁻¹, 박리 유속을 30 ~ 96 mL min⁻¹, 박리 시간을 1~7 h 다양하게 조절 하였다. 최적의 조건에서 생산된 그래핀을 사용하여 잉크 제형 및 프린팅 공정을 시도하였다. 그래핀 입자의 라만 산란 스펙트럼의 D/G 강도 비율과 G-밴드의 너비(r_G)를 측정해 그래핀 나노시트의 평균 길이(L)를 추정하였다. 또한 평균 나노시트 두께에 따른 2D/G 밴드 강도비(M_1)를 측정하여 평균 나노시트 두께(N)를 추정하였다[18].

$$\langle L \rangle = 50 \times e^{-0.21 \times r_G} \quad (1)$$

$$\langle N \rangle = 1.04 M_1^{-2.32} \quad (2)$$

2.3. 그래핀 잉크 제형 및 인쇄

NMP 용매를 사용한 액상박리 공정 기반 그래핀을 인쇄하기 위해서는 인쇄 공정에 용이한 용매에 그래핀을 재 분산하는 과정이 필요하다[19-21]. 흐름반응기 액상박리 공정에서 생산된 천연흑연 기반 그래핀 분산액을 원심분리기를 사용하여 10,000 rpm 조건에서 30 min 동안 원심분리 하여 침전 시켰다. 그래핀 침전물을 2-ME에 재분산하여 남아있는 NMP 박리 용매를 세척해 주는 과정을 3번 반복하였다. 세척이 끝난 그래핀 입자는 잉크의 안정화를 위해 EC를 0.05 wt%로 첨가한 다음 2-ME 용매에 다시 재 분산하였다. 안정화를 거친 그래핀 잉크는 DMC-11610 카트리지를 장착한 잉크젯 프린터(Dimatix (DMP-2850))를 사용하여 인쇄하였다.

2.4. 분석 방법

라만분광기(Raman Spectrometer, Nanophoton (RAMANtouch))를 통해 박리된 그래핀의 결합과 입자의 두께와 크기를 확인하였다. 라만 스펙트럼은 532 μm 파장 입사 레이저를 사용하여 촬영하였다. 전계 방출 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy (TEM), (FEI Titan G2))을 사용하여 박리된 그래핀 입자의 형태학적 특성을 관찰하였다. 광학현미경(Optical microscopy (OM), (Olympus U-MSSP4))과 전계방출형 주사현미경(Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM), (JEOL JSM-7610F))으로 인쇄된 그래핀 전극 패턴의 형태학적 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연흑연 박리

본 연구는 흐름반응기 액상박리 공정을 이용해 상대적으로 가격이 저렴한 천연흑연 박리의 최적 조건을 도출하고 생산된 그래핀의 특성 및 결합을 분석하는 데에 일차적인 목표가 있다. 흐름반응기 액상박리는 흑연 분산액에 지속적으로 유동성을 갖게 하여 초음파 처리 중 크기가 큰 흑연의 침전을 방지하고, 반응기내 유동성에 의한 압력강하가 발생하여 박리의 에너지원이 되는 공동현상(cavitation)을 증가시키는 특징이 있다[17]. 기존 연구에서 흐름반응기 액상박리법을 사용하여 합성흑연 그래핀을 생산하는 공정 최적화가 이루어 졌지만, 크기가 7배 이상 큰 천연흑연의 박리 거동은 합성흑연과는 다를 것으로 예상된다. 따라서 흐름반응기 액상박리법의 핵심 공정 인자인 흑연 분산액의 유속, 박리시간, 흑연의 초기농도를 변수로 설정 후 다양한 조건에서 천연흑연을 박리하였다. 천연흑연의 경우 입자의 크기가 크고 무겁기 때문

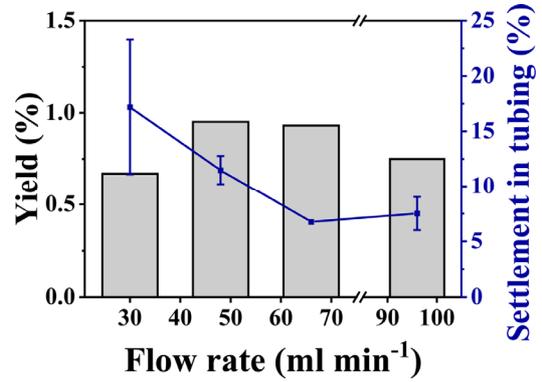


Figure 1. Flow rate effect on the production yield of graphene and settlement of natural graphite during exfoliation for 1 h at 40 mg mL⁻¹ concentration.

에 흐름반응기 내 유속이 느릴 경우 흑연 입자가 분산액 상태로 흐르지 못하고 반응기내에 침전되어 박리 효율을 떨어뜨리게 된다. 따라서 반응기 내 침전되는 입자를 최소화 하기위해 반응기에 흐르는 속도의 범위를 30~96 mL min⁻¹으로 지정하여 그래핀 생산수율을 측정하였다(Figure 1(a)). 박리 시 용액의 유속이 증가함에 따라 반응기 내 침전되는 흑연 입자의 양은 30 mL min⁻¹일 때 17.19%에서 66 mL min⁻¹일 때 최소 6.75%까지 감소하는 것을 확인하였다. 이는 박리 중 유속의 세기가 박리 효율에 큰 영향을 미치는 것을 입증하는 것으로, 유속이 충분히 빠르지 않은 30 mL min⁻¹의 경우 그래핀 평균수율이 0.67%로 가장 낮았다. 유속이 48 mL min⁻¹일 때 그래핀 평균수율이 0.95%로 가장 높았지만 그 이상의 유속에선 평균수율이 0.75%까지 감소하였다. 유속이 66 mL min⁻¹ 이상일 경우 반응기 내 침전물의 양을 줄 일 순 있으나 너무 높은 유속으로 인해 흑연 입자에 전달되는 초음파의

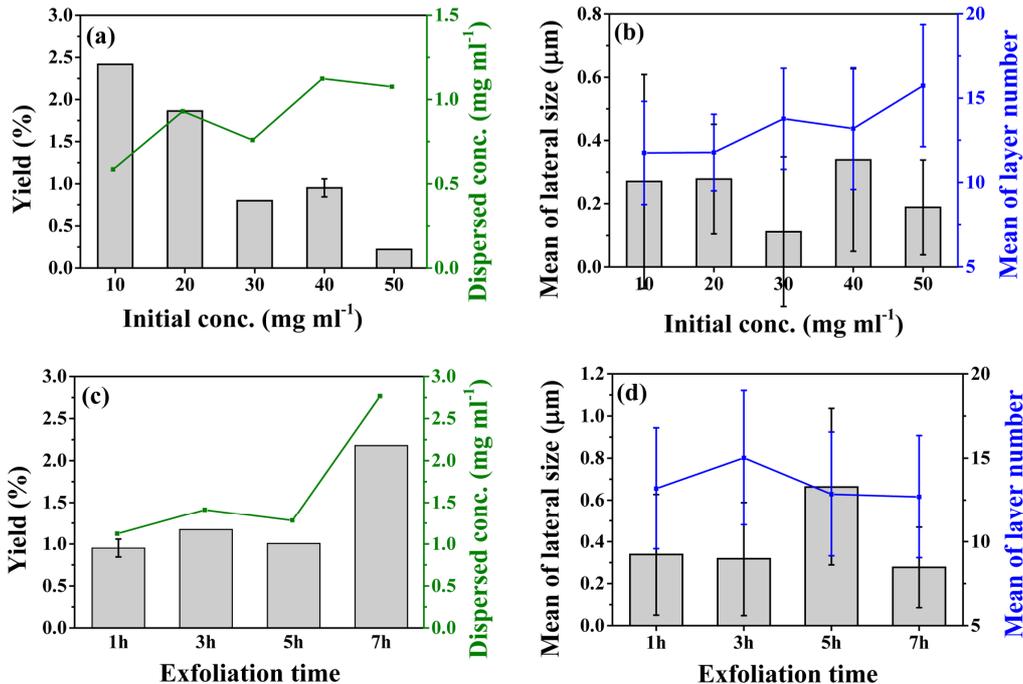


Figure 2. Graphite's initial concentration effect on (a) graphene yield and concentration and (b) graphene dimension. Exfoliation time effect on (c) graphene yield and concentration and (d) graphene dimension at a flow rate of 48 mL min⁻¹ and 40 mg mL⁻¹ concentration.

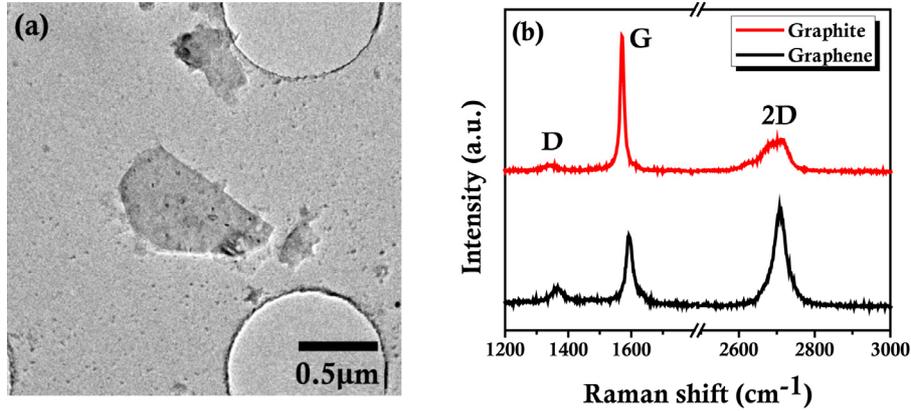


Figure 3. Characterization of graphene: (a) TEM image of graphene flake produced at 40 mg mL⁻¹ concentration of natural graphite, 1h exfoliation time, and 48 mL min⁻¹ and (b) Raman spectra of natural graphite and exfoliated graphene.

Table 1. Comparison of reported LPE graphene with Flow-LPE graphene

Graphite	Initial conc. (mg mL ⁻¹)	Method	Solvent	Time (h)	Yield (%)	Dispersed conc. per time (mg mL ⁻¹ h)	Ref.
Natural	40	Flow-LPE	NMP	1	0.95	0.55	This work
Natural	0.1	Bath sonication	NMP	0.5	1	0.02	[11]
Natural	3.3	Bath sonication	NMP	460	4	0.0026	[27]
Natural	6	Chaotic flow sonication	NMP	8	0.07	0.05	[28]
Natural	5	Bath sonication	Water/SC	430	1	0.0007	[29]
Natural	3.3	Bath sonication	Low boiling point solvents	48	0.15	0.01	[30]

영향이 상대적으로 낮아지기 때문에 박리 효율이 감소 되는 것으로 사료된다[22,23], 따라서 침전물을 최소화하고 평균수율을 증가시킬 수 있는 최적의 유속 조건으로 48 mL min⁻¹을 지정하고 초기 흑연 농도 및 박리시간에 따른 박리 효율을 평가하였다.

천연흑연의 초기 농도가 그래핀 생산에 미치는 영향을 알아보기 위해 흑연의 농도를 10~50 mg mL⁻¹까지 다양하게 변화하여 수율 및 생산된 그래핀의 농도를 비교하였다(Figure 2(a)). 흑연의 분산 농도가 10에서 50 mg mL⁻¹까지 증가했을 때 그래핀 평균수율은 2.42%에서 0.69%까지 감소하였으나, 생성되는 그래핀 분산액의 농도는 초기 흑연 농도가 높을수록 더 많은 그래핀 입자가 생성되어 상승하는 추세를 보인다. 또한 라만 분석을 통해 추정되는 그래핀 입자의 평균 크기 및 두께는 초기 흑연 농도가 10~20 mg mL⁻¹에서 12층(layer)의 두께와 0.3 μm의 입자 크기, 40 mg mL⁻¹에서 13층 및 0.3 μm, 50 mg mL⁻¹에서 16층 및 0.2 μm으로 평균 두께가 증가하였다(Figure 2(b)). 박리되는 그래핀 분산액의 수율 및 입자 크기로 볼 때 초기 농도 10 mg mL⁻¹에서 박리를 하는 것이 가장 효율적이지만, 초기 농도가 매우 낮기 때문에 생성되는 그래핀 분산액의 농도도 매우 낮아 그래핀 잉크로 활용하기에는 부적절하다. 따라서 생성되는 그래핀 잉크의 양과 입자 크기 특성을 고려할 때 천연흑연 초기 농도를 40 mg mL⁻¹으로 지정하였다. 박리 시간에 따른 천연흑연의 박리 성능을 확인하기 위해 1~7 h동안 박리 시간을 조절하며 생성된 그래핀 특성을 평가하였다(Figure 2(c)-(d)). 1 h동안 박리했을 때 분산액

의 수율이 0.95%인 것에 비해 7 h 동안 박리된 분산액의 수율은 2.76%까지 증가했다. 또한 생성된 그래핀의 농도는 1 h에서 1.12 mg mL⁻¹인 데 반해 7 h에서 2.77 mg mL⁻¹로 약 40%가량 증가한다. 이는 박리 시간이 늘어남에 따라 천연흑연 입자들이 초음파에 노출되는 시간이 길어 지기 때문이다. 또한 1 h동안 박리된 그래핀 입자는 평균 13층, 0.34 μm의 크기, 7 h 공정은 평균 12.7층, 0.28 μm의 크기로 추정되어 박리 시간이 증가함에도 그래핀 입자의 크기에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 박리 효율 및 그래핀 입자 특성을 고려할 때 7 h의 박리시간이 가장 효율적인 것으로 보이나 소요되는 공정 시간을 고려하면 1 h 박리 시간이 더 효율적이다. 1 h 공정을 7회 반복했을 때 생산할 수 있는 그래핀의 농도는 7.867 mg mL⁻¹로 단일 7 h 공정에 비해 약 3배 넘는 그래핀을 생산할 수 있다. 따라서 단위 시간당 그래핀 생산량을 극대화할 수 있도록 1 h의 박리 공정을 반복 수행하는 것이 최적의 박리 조건으로 사료된다.

위 실험을 통해 도출된 흐름반응기 액상박리 공정의 최적 조건은 40 mg mL⁻¹의 천연흑연의 초기농도, 48 mL min⁻¹의 유속, 1 h의 박리시간이다. 위 조건에서 생산된 그래핀 입자의 구조적 특성을 TEM과 라만 분광기를 사용하여 분석하였다. TEM 분석을 통해 약 1 μm 크기를 갖는 매우 얇은 시트 형상의 그래핀이 생산된 것을 확인하였다(Figure 3(a)). 또한 천연흑연과 박리된 그래핀의 라만 산란 분석을 비교한 결과 그래핀에서 2D 피크가 G 피크보다 강하게 나타나는 것을 확인했으며 이는 흐름반응기 액상박리 공

정을 통해 단일층의 그래핀이 생성됐음을 의미한다(Figure 3(b)). 결함을 나타내는 그래핀의 D 피크가 천연흑연의 그것과 거의 유사한 강도를 갖는 것으로 관찰됐으며 이로 미루어 볼 때 흐름반응기 액상박리 공정을 통해 결함이 없는 고품질의 그래핀을 생산할 수 있음을 보여준다.

Table 1은 기존에 보고된 천연흑연을 이용한 그래핀 박리 연구와 흐름반응기 액상박리를 사용한 본 연구의 공정 조건 및 수율, 생산성을 비교한 표이다. 기존 액상박리는 천연흑연을 박리하기 위해 주로 수십 시간에서 많게는 수백 시간에 이르기까지 매우 긴 공정 시간을 요구하거나 매우 낮은 초기 농도의 천연흑연을 사용하기에 생산성이 낮다는 단점이 있다. 반면에 본 연구에서 제시한 흐름반응기 액상박리의 최적화된 공정을 적용할 경우 생산된 그래핀 분산액의 농도는 기존 공정보다 시간당 약 10 ~ 80배 많은 그래핀을 생산할 수 있다.

3.2. 그래핀 잉크 인쇄 및 전기적 특성 평가

흐름반응기 액상박리 공정으로 생산된 그래핀의 성능을 평가하기 위해 잉크젯 프린터를 사용하여 전극 패턴을 인쇄하였다. 기존 박리에 사용되는 NMP는 인쇄 시 패턴의 응집과 커피링을 유발하기 때문에 용매교환 공정을 통해 잉크 토출에 적합한 2-ME 용매에 재분산 하였다[19-21]. Ohnesorge 수($1/\text{oh}$)의 역수인 Z넘버는 잉크젯 인쇄에서 토출된 액적의 거동을 예측할 수 있는 무차원수로써 식은 아래와 같다[24].

$$Z = \sqrt{\rho\gamma D/\eta} \quad (3)$$

여기서 η , γ , ρ , D 는 각각 잉크 점도(mPa s), 표면 장력(mN m⁻¹), 밀도(g cm⁻³) 그리고 노즐 내경 길이(μm)을 의미한다. 본 연구에서 제조한 그래핀 잉크는 $\eta = 2 \text{ mPa S}$, $\gamma = 29.6 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho = 0.953 \text{ g cm}^{-3}$, $D = 21 \text{ }\mu\text{m}$ 로 측정되어 12.2의 Z 값을 얻어 인쇄 가능한 Z값 영역인 $1 < Z < 14$ 범위내에 있음을 확인하였다. 그래핀 잉크를 프린팅 노즐에서 토출한 결과 Z 값에서 예상된 바와 같이 위성 액적 형성 없이 안정적으로 그래핀 잉크가 토출되었다(Figure 4).

Figure 5는 인쇄된 그래핀 전극의 프린팅 횟수에 따른 면저항의 변화를 그래프로 나타낸 것이며 삽입된 사진은 그래핀 잉크로 인쇄된 패턴을 광학현미경으로 관찰한 이미지이다. 인쇄 횟수가 증가함에 따라 패턴 내부의 공간이 채워지고 인쇄를 10

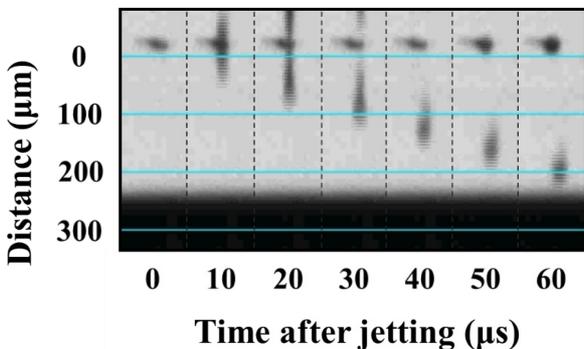


Figure 4. Sequence of stable graphene ink droplet formation.

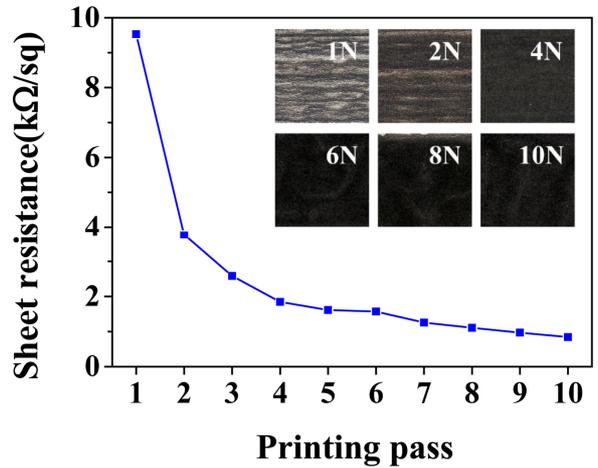


Figure 5. Sheet resistance of graphene pattern upon printing pass (inset: OM images of graphene pattern printed at 1 N, 2 N, 4 N, 6 N, 8 N and 10 N).

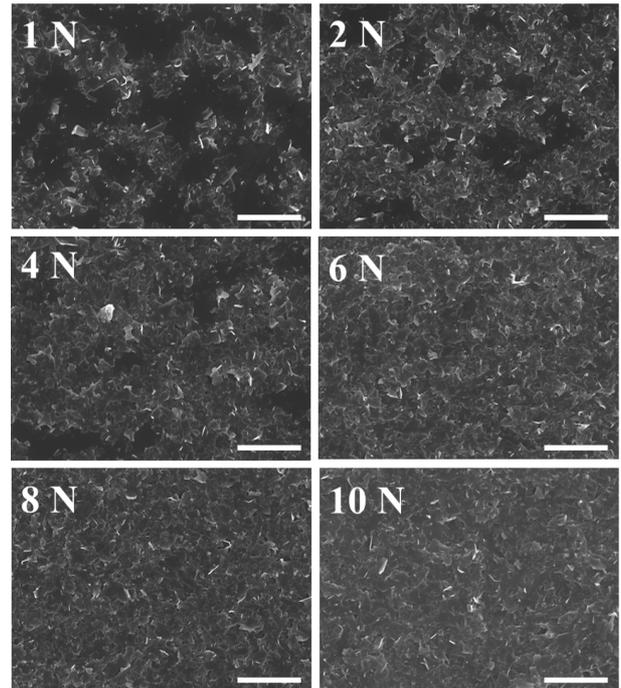


Figure 6. SEM images of graphene pattern printed at 1 N, 2 N, 4 N, 6 N, 8 N and 10 N (Scale bar = 5 μm).

번 반복했을 때 대면적 면저항이 9.53 kΩ sq⁻¹에서 0.84 kΩ sq⁻¹까지 감소하는 것을 확인하였다. 이는 퍼콜레이션(percolation) 이론에 부합하는 결과로, 프린팅 횟수가 증가할수록 그래핀 입자 간의 연결이 견고해지고 그래핀 클러스터가 형성되며 결국에는 퍼콜레이션 네트워크가 형성 되었기 때문이다[23,25,26]. SEM 분석을 통해 인쇄된 그래핀 패턴의 표면 특성을 관찰하였다(Figure 6). 인쇄 횟수가 1~2회인 경우, 그래핀 입자가 기판에 충분히 증착 되지 못해 패턴 내부에 완전한 전도 클러스터가 형성되지 못 하였지만, 인쇄 횟수가 증가할수록 그래핀 입자들의 연결이 구축되어 인쇄 횟수가 6회가 되는 순간부터 대부분의 퍼콜레이션 네트워크가 형성된 것으로 확인된다. 이

Table 2. Previous studies of conductive inks with inkjet printing techniques.

Material	Substrate	Annealing conditions	Sheet resistance ($k\Omega \text{ sq}^{-1}$)	Printing pass	Ref.
Graphene	Si/SiO ₂	100 °C for 1 h	10 ~ 0.8	1 ~ 10	This work
Graphene	Si/SiO ₂	170 °C for 5 min	500 ~ 34	5 ~ 50	[2]
Graphene	Polyethylene terephthalate (PET)	80 °C for 15 min	31 ~ 2	1 ~ 10	[31]
Graphene	Metal	80 °C for 15 min	10 ~ 0.2	1 ~ 5	[32]
Graphene	Glass	100 °C for 1 h	12 ~ 2.7	5 ~ 50	[33]
Graphene	Si/SiO ₂	375 ~ 400 °C for 30 ~ 60 min	200	10 ~ 30	[34]
Graphene oxide	Paper	-	10,000 ~ 0.8	5 ~ 30	[35]
PEDOT:PSS	Thermoplastic polyurethane (TPU)	100 °C for 10 min	0.49 ~ 0.045	1 ~ 5	[36]
PEDOT:PSS	Paper	-	15	1 ~ 20	[37]
CNT	Paper	-	45	5 ~ 20	[37]
CNT	Glass	60 °C for 1.6 s	191 ~ 5.7	1 ~ 8	[38]
CNT	Paper	-	43 ~ 1	5 ~ 33	[39]

리한 표면 특성은 앞서 측정된 면저항 측정 결과와 일치한다 (Figure 5). Table 2는 본 연구와 기존 보고된 그래핀, PEDOT:PSS, CNT와 같은 인쇄 전극 물질들을 비교한 표이다. 대부분의 연구에서 30~50회의 많은 인쇄 횟수에도 불구하고 면저항이 더 높거나 비슷한 수준을 보였으며, 인쇄 횟수 10회 미만에서 $1 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ 이하의 면저항을 가지는 전극 잉크는 소수에 불과하다. 이는 본 연구에서 생산된 그래핀의 전도특성과 입자 연결성이 우수함을 입증한다.

4. 결 론

흐름반응기 액상박리 공정을 기반으로 천연흑연을 박리 후 고품질의 그래핀을 생산하여 그래핀 잉크 제조 방법 및 인쇄 적합성을 연구하였다. 흐름반응기의 유속, 초기 천연흑연 농도, 박리 시간과 같은 공정 변수를 조정하여 단위 시간당 0.55 mg ml^{-1} 의 매우 높은 그래핀 분산액을 수득 할 수 있었다. 또한 기존에 보고된 천연흑연 박리 공정과 비교 시 흐름반응기 액상박리 공정을 이용해 천연흑연을 박리할 경우 단위 시간당 매우 높은 그래핀 생산이 가능함을 입증하였다. 그래핀 잉크 제형을 통해 안정적으로 그래핀 잉크 액적을 형성 하여 그래핀 패턴을 인쇄했으며, 인쇄한 그래핀 패턴의 전기전도성은 $0.8 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ 측정되어 전극 패턴으로써 응용 가능성을 보였다. 상대적으로 저렴한 천연흑연을 이용해 그래핀 전극을 효율적으로 생산함으로써 그래핀 관련 분야의 상용화를 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 과제(결과물)는 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단

의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다.(2021RIS-003) This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (No. NRF-2022R1F1A1068280)

References

- Garcia de Abajo, F. J., "Graphene plasmonics: challenges and opportunities," *ACS Photonics*, **1**(3), 135-152 (2014).
- Torrisi, F., Hasan, T., Wu, W., Sun, Z., Lombardo, A., Kulmala, T. S., and Ferrari, A. C., "Inkjet-printed graphene electronics," *ACS Nano*, **6**(4), 2992-3006 (2012).
- Coleman, J. N., "Liquid exfoliation of defect-free graphene," *Acc. Chem. Res.*, **46**(1), 14-22 (2013).
- Cohen-Tanugi, D., and Grossman, J. C., "Mechanical strength of nanoporous graphene as a desalination membrane," *Nano Lett.*, **14**(11), 6171-6178 (2014).
- Jo, G., Choe, M., Lee, S., Park, W., Kahng, Y. H., and Lee, T., "The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices," *Nanotechnology*, **23**(11), 112001 (2012).
- Bahadır, E. B., and Sezgentürk, M. K., "Applications of graphene in electrochemical sensing and biosensing," *Trends Anal. Chem.*, **76**, 1-14 (2016).
- Falkovsky, L. A., "Optical properties of graphene," *J. Phys. Conf. Ser.*, **129**(1), 012004 (2008).
- Li, X., and Zhi, L., "Graphene hybridization for energy storage applications," *Chem. Soc. Rev.*, **47**(9), 3189-3216 (2018).
- Peña-Bahamonde, J., Nguyen, H. N., Fanourakis, S. K., and Rodrigues, D. F., "Recent advances in graphene-based

- biosensor technology with applications in life sciences,” *J. nanobiotechnology*, **16**(1), 1-17 (2018).
10. Obraztsov, Alexander N., “Making graphene on a large scale,” *Nat. Nanotechnol.*, **4**(4), 212-213 (2009).
 11. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., and Coleman, J. N. “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite,” *Nat. Nanotechnol.*, **3**(9), 563-568 (2008).
 12. Shi, P. C., Guo, J. P., Liang, X., Cheng, S., Zheng, H., Wang, Y., and Xiang, H. F., “Large-scale production of high-quality graphene sheets by a non-electrified electrochemical exfoliation method,” *Carbon*, **3**(9), 507-513 (2018).
 13. Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O’Neill, A., and Coleman, J. N., “Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids,” *Nat. Mater.*, **13**(6), 624-630 (2014).
 14. Coleman, J. N., “Liquid exfoliation of defect-free graphene,” *Acc. Chem. Res.*, **46**(1), 14-22 (2013).
 15. Coleman, J. N., “Liquid phase exfoliation of nanotubes and graphene,” *Adv. Funct. Mater.*, **19**(23), 3680-3695 (2009).
 16. Phiri, J., Gane, P., and Maloney, T. C. “High-concentration shear-exfoliated colloidal dispersion of surfactant-polymer-stabilized few-layer graphene sheets,” *J. Mater. Sci.*, **52**(13), 8321-8337 (2017).
 17. Jun, H. Y., Kwak, Y., Wu, K., Ahn, H.-J., Hwang, W. R., Ryu, G. H., Ryu, S. O., Kim, K.-W., Kim, G., Ni, A., Brigljević, B., Lim, H., Kim, S. H., and Choi, C.-H., “Integrated graphene study with advanced liquid-phase exfoliation, general ink formulation for diverse printing processes, and high-performing printed energy storage device revealing rheological impact on printed graphene device”, submitted.
 18. Backes, C., Paton, K. R., Hanlon, D., Yuan, S., Katsnelson, M. I., Houston, J., and Coleman, J. N., “Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets,” *Nanoscale*, **8**(7), 4311-4323 (2016).
 19. Hu, G., Yang, L., Yang, Z., Wang, Y., Jin, X., Dai, J., and Hasan, T., “A general ink formulation of 2D crystals for wafer-scale inkjet printing,” *Sci. Adv.*, eaba5029 (2020).
 20. Jun, H. Y., Kim, S. J., and Choi, C. H., “Ink formulation and printing parameters for inkjet printing of two dimensional materials: a mini review,” *Nanomaterials*, **11**(12), 3441 (2021).
 21. Jun, H. Y., Ryu, S. O., Kim, S. H., Kim, J. Y., Chang, C. H., Ryu, S. O., and Choi, C. H. “Inkjet Printing of Few Layer Enriched Black Phosphorus Nanosheets for Electronic Devices,” *Adv. Electron. Mater.*, **7**(10), 2100577 (2021).
 22. Choi, C. H., Ko, D. H., Park, B., Choi, Y., Choi, W., and Kim, D. P., “Air-water interfacial fluidic sonolysis in superhydrophobic silicon-nanowire-embedded system for fast water treatment,” *Chem. Eng. J.*, **358**, 1594-1600 (2019).
 23. Choi, C. H., Ko, D. H., Jun, H. Y., Ryu, S. O., and Kim, D. P., “Rapid exfoliation for few-layer enriched black phosphorus dispersion via a superhydrophobic silicon-nanowire-embedded microfluidic process,” *Green Chem.*, **22**(3), 699-706 (2020).
 24. Jang, D., Kim, D., & Moon, J., “Influence of fluid physical properties on ink-jet printability,” *Langmuir*, **25**(5), 2629-2635 (2009).
 25. Choi, C. H., Allan-Cole, E., and Chang, C. H., “Visible to infrared plasmonic absorption from silver nanostructures enabled by microreactor-assisted solution deposition,” *CrystEngComm*, **19**(9), 1265-1272 (2017).
 26. Li, J., Naiini, M. M., Vaziri, S., Lemme, M. C., and Östling, M., “Inkjet printing of MoS₂,” *Adv. Funct. Mater.*, **24**(41), 6524-6531 (2014).
 27. Khan, U., O’Neill, A., Lotya, M., De, S., and Coleman, J. N., “High concentration solvent exfoliation of graphene,” *Small*, **6**(7), 864-871 (2010).
 28. Liu, W., Tanna, V. A., Yavitt, B. M., Dimitrakopoulos, C., and Winter, H. H., “Fast production of high-quality graphene via sequential liquid exfoliation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(49), 27027-27030 (2015).
 29. Lotya, M., King, P. J., Khan, U., De, S., and Coleman, J. N., “High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions,” *ACS nano*, **4**(6), 3155-3162 (2010).
 30. O’Neill, A., Khan, U., Nirmalraj, P. N., Boland, J., and Coleman, J. N., “Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents,” *J. Phys. Chem. C*, **115**(13), 5422-5428 (2011).
 31. Htwe, Y. Z. N., and Mariatti, M., “Surfactant-assisted water-based graphene conductive inks for flexible electronic application,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **125**, 402-412 (2021).
 32. Htwe, Y. Z. N., Abdullah, M. K., and Mariatti, M., “Optimization of graphene conductive ink using solvent exchange techniques for flexible electronics applications,” *Synth. Met.*, **274**, 116719 (2021).
 33. Parvez, K., Worsley, R., Alieva, A., Felten, A., and Casiraghi, C., “Water-based and inkjet printable inks made by electrochemically exfoliated graphene,” *Carbon*, **149**, 213-221 (2019).
 34. Li, J., Sollami Delekta, S., Zhang, P., Yang, S., Lohe, M. R., Zhuang, X., and Ostling, M., “Scalable fabrication and integration of graphene microsupercapacitors through full inkjet printing,” *ACS nano*, **11**(8), 8249-8256 (2017).
 35. Pei, L., and Li, Y. F., “Rapid and efficient intense pulsed light reduction of graphene oxide inks for flexible printed electronics,” *RSC Adv.*, **7**(81), 51711-51720 (2017).
 36. Basak, I., Nowicki, G., Ruttens, B., Desta, D., Prooth, J., Jose, M., and Deferme, W., “Inkjet printing of PEDOT: PSS based conductive patterns for 3D forming applications,” *Polymers*, **12**(12), 2915 (2020).
 37. Chae, H., Jung, M., Cheong, H., Soum, V., Jo, S., Kim, H., and Shin, K., “Thermoelectric temperature sensors by printing

- with a simple office inkjet printer,” *TechConnect Briefs*, **4**, 151-155 (2016).
38. Song, J. W., Kim, J., Yoon, Y. H., Choi, B. S., Kim, J. H., and Han, C. S., “Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern,” *Nanotechnology*, **19**(9), 095702 (2008).
39. Da Costa, T. H., Song, E., Tortorich, R. P., and Choi, J. W., “A paper-based electrochemical sensor using inkjet-printed carbon nanotube electrodes,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **4**(10), S3044 (2015).