

인장변형에 따른 그래핀복합 카본블랙전극의 저항변화연구

이태원 · 이흥섭 · 박형호[†]

연세대학교 신소재공학과

A Study on the Electrical Resistivity of Graphene Added Carbon Black Composite Electrode with Tensile Strain

T. W. Lee, H.-S. Lee and H.-H. Park[†]

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received March 9, 2015; Corrected March 20, 2015; Accepted March 25, 2015)

초 록: 신축성 전극소재는 웨어러블 밴드나 전자피부와 같은 플렉서블 제품으로의 적용 때문에 주목 받고 있다. 플렉서블 소자로서 사용하기 위해선 구부리거나 비틀거나 늘리는 등 물리적 변형에도 전기저항의 증가가 최소화되어야 한다. 카본블랙은 저가의 간단한 공정, 특히 인장 시 비저항의 감소라는 장점 때문에 후보소재로 고려되고 있다. 하지만 카본블랙의 전도도는 전극으로 사용되기에 상대적으로 낮다. 이에 비해 그래핀은 뛰어난 전기전도도 및 유연성 때문에 촉망받고 있는 전자소재이다. 따라서 그래핀을 첨가한 카본블랙은 신축성 전극으로 적합한 소재로 예상된다. 본 논문을 통해 인장 시 그래핀을 첨가한 카본전극의 전기적 특성을 연구하였다. 기계적인 인장은 전극 내의 균열(crack)을 형성시켜 도전경로의 파괴를 일으켰다. 하지만 인장으로 정렬된 그래핀은 카본필러 간의 연결성을 강화하고 도전구조를 유지하였다. 무엇보다도 그래핀 첨가로 인하여 인장 시 카본전극의 전자구조가 변화하여 전자를 효과적으로 전도하게 하였다. 결론적으로 그래핀 첨가를 통해 카본블랙 복합체에 신축성 전극으로의 가능성을 부여하였다.

Abstract: Stretchable electrode materials are focused to apply to flexible device such as e-skin and wearable computer. Used as a flexible electrode, increase in electrical resistance should be minimized under physical strain as bend, stretch and twist. Carbon black is one of candidates, for it has many advantages of low cost, simple processing, and especially reduction in resistivity with stretching. However electrical conductivity of carbon black is relatively low to be used for electrodes. Instead graphene is one of the promising electronic materials which have great electrical conductivity and flexibility. So it is expected that graphene added carbon black may be proper to be used for stretchable electrode. In this study, under stretching electrical property of graphene added carbon black composite electrode was investigated. Mechanical stretching induced cracks in electrode which means breakage of conductive path. However stretching induced aligned graphene enhanced connectivity of carbon fillers and maintained conductive network. Above all, electronic structure of carbon electrode was changed to conduct electrons effectively under stretching by adding graphene. In conclusion, an addition of graphene gives potential of carbon black composite as a stretchable electrode.

Keywords: Graphene, stretchable electrode, carbon black, carbon composites, electrical property

1. 서 론

빠른 속도와 소형화, 대용량에 중점을 둔 기존의 실리콘 기반의 전자소자와 달리 현재 전자기기는 사용자의 편의, 착용성, 디자인 중심의 패러다임으로 전환 중에 있다. 이에 따라 플렉서블 메모리, 웨어러블 컴퓨터, 로봇 등의 전자기기들이 활발히 연구 중에 있다.¹⁻³⁾ 이러한 제품들을 구현하기 위해선 잘 늘어날 뿐만 아니라 물리적 변형을 가했을 때 전기적 특성을 유지할 수 있는 신축성 전극(stretchable

electrode)이 필요하다.⁴⁾ 전극의 크기가 변하기 때문에 유연성 소자 중 가장 구현하기 어려운 신축성 전극은 소재와 관련해 많은 연구들이 진행 중이다.⁵⁾ 이러한 신축성 전극을 형성하는 방법에는 크게 2가지가 있다. 하나는 단단한(rigid) 실리콘 소재로 실제 걸리는 인장을 최소화하는 나노 구조를 만드는 것이고, 다른 하나는 신축성 소재의 특성을 이용하는 것이다.⁶⁾ 전자의 대표적인 예로 딱딱한 부분은 기판에 부착하고 나머지 부분을 긴 띠 형태의 다리 구조로 만드는 팝업(pop-up) 구조,⁷⁾ 버클 형태로 실리콘 리본을

[†]Corresponding author

E-mail: hypark@yonsei.ac.kr

© 2015, The Korean Microelectronics and Packaging Society

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.

형성하여 실제 가해지는 물리적 변형을 없애는 방법⁸⁾ 등을 들 수 있다. 하지만 이 경우들은 공정이 복잡하고 무엇보다 수용할 수 있는 변형이 작은 단점이 있다. 다음으로 탄성 중합체(elastomer)와 같은 변형이 용이한 고분자 기지 재료(matrix)에 메탈 나노와이어,⁹⁾ 전도성 고분자, 카본나노튜브¹⁰⁾ 등의 전도성 입자를 첨가하여 신축성 전극을 만드는 방법이 있다. 전도성 고분자는 불안정하며 메탈 및 카본 계열의 나노구조 소재는 비싼 가격이 단점으로 나타난다. 이에 비해 신축성 소재의 초기단계에 쓰이던 카본블랙은 가장 흔한 탄소계열의 소재로서 경제적인 가격, 간단한 공정, 무해성 등 많은 장점을 가지고 있다. 특히 고분자 매트릭스에 카본블랙을 첨가하여 전기적 특성을 강화하는 연구가 진행되기도 했다.¹¹⁾ 이 중 고구조(high structure)를 가진 카본블랙을 에틸렌 옥텐(ethylene octene)에 첨가한 복합소재(composite)는 인장에 따라 특성이 저하되는 일반적인 경우와 다르게 인장 시에도 전기적 특성이 유지되며 비저항은 오히려 감소한다.¹²⁾ 하지만 카본블랙이 복합소재의 도전성 필러로 사용되기 위해선 높은 전기전도도가 필수적이다. 한편 높은 전기적 특성을 효과적으로 구현하기 위해 두 가지 이상의 카본필러를 고분자 물질에 첨가하여 복합소재를 형성하는 연구가 진행되고 있다. 카본입자는 필러의 형태 및 분산도에 따라 도전경로가 형성되므로 전기적 특성향상에 서로 다른 형태의 카본필러들을 적절히 조합한다면 효과적인 도전경로를 형성하여 전기전도도를 보다 향상시킬 수 있다.¹³⁾ 예를 들어 구 형태의 카본블랙과 길이 대 직경비가 큰 카본나노튜브나 탄소섬유를 동시에 사용하여 적은 양으로 효과적인 도전구조(conductive network)를 형성할 수 있다. 특히 카본나노튜브는 길이 대 직경비가 크기 때문에 적은 입자 함량으로 도전경로 형성이 용이하고,¹⁴⁾ 소재자체가 높은 전기전도도를 가지므로 카본블랙 내 첨가를 통해 전기전도도를 향상시킬 수 있는 물질로 알려져 있다.¹⁵⁾ 한편 그래핀은 판상 구조의 카본 소재로 매우 뛰어난 전기전도 특성을 가질 뿐 아니라 flexible하므로 신축성 전극으로도 연구가 활발히 진행 중이다.¹⁶⁾ 종횡비가 크며 전도도가 높은 카본나노튜브가 구 형태의 카본블랙의 연결성을 강화하여 도전경로를 형성하듯이 2차원 판상구조의 전기적 특성이 뛰어난 그래핀 첨가 또한 카본블랙 입자 사이를 연결해 복합소재의 전기적 특성 향상을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 그래핀의 첨가를 통해 카본블랙 전극의 신축성 전극으로서의 적용가능성을 탐색하였다. 먼저 그래핀 첨가로 인해 전도성을 향상시켰을 뿐 아니라 인장 시 저항증가를 최소화하였다. 이와 관련해 복합체 내 카본필러의 분산과 전기적 특성을 확인하였으며 전자구조 분석을 통하여 인장 시 전도도의 향상 원인을 연구하였다.

2. 실험 방법

그래핀을 첨가한 카본 복합체 전극을 제조하기 위해 크

게 카본블랙 페이스트 제조 및 그래핀의 산화/환원의 두 과정을 통하여 실험을 진행하였다. 먼저 환원된 산화그래핀을 첨가하기 전에 카본블랙으로 수용성 페이스트를 제조하였다. 카본블랙을 분산시키기 위해 볼밀링과 산처리를 수행하였다. 증류수를 혼합한 아세틸렌 블랙을 지르코니아 볼과 함께 날젠병에 넣고 110 rpm에서 8시간 동안 볼밀링을 수행하였다. 오븐을 이용해 수분을 제거한 볼밀링된 카본블랙을 질산과 황산을 이용해 산처리를 진행하였다. 강산으로 인한 카본블랙의 물성과괴를 최소화하기 위해 증류수를 통해 농도를 조절하였으며 카본블랙과 황산, 질산 및 물의 비율은 1:15:16:5이다. 산처리한 혼합물을 중성화하기 위해 물에 희석시킨 후 아스피레이터로 여과하고 같은 과정을 반복하였다. 중성화된 카본블랙 혼합물의 고른 입자를 얻기 위해 건조 시 동시에 교반하였다. 건조된 카본블랙을 분산제(byk-2012), 바인더(수성기반 아크릴 에멀전), 증류수와 혼합 후 슬더 페이스트 믹서(ds-200, 동서)를 이용해 카본블랙 페이스트를 제조하였다. 다음으로 카본블랙 페이스트에 첨가할 그래핀의 특성조절을 위해 산화 및 환원과정을 수행하였다. 응집하는 경향이 강한 그래핀을 분산시키기 위해 황산과 질산, 물을 혼합한 산으로 4시간 동안 초음파를 동반해 산처리를 수행하였다. 산처리된 그래핀을 중성화하기 위해 물에 희석시킨 후 반복적으로 아스피레이터에 여과하였고 수분을 제거하기 위해 오븐을 이용하였다. 건조된 산화그래핀을 DMF를 이용해 열적환원을 시킨 후 아스피레이터를 이용해 용매를 제거하였다. 환원된 산화그래핀을 DMF와 혼합하고 초음파를 이용해 분산을 하였다. DMF 내에서 분산된 그래핀과 페이스트를 섞은 혼합물을 150도에서 용매휘발을 통해 점도 조절하여 그래핀이 분산된 카본블랙 페이스트를 제조하였다. 제조한 2종류의 페이스트를 200 메쉬의 실크 스크린을 이용해 유리기판과 고무기판 위에 카본전극을 형성하였다. 유리기판은 인장 전 전기전도도를 측정하기 위해, 고무기판은 인장 전후 전기저항을 비교하기 위해 사용하였다. 각 기판에 인쇄된 전극은 80도에 25분간 건조하여 용매를 제거하였다. 제조한 카본샘플의 표면과 단면을 보기 위해 전계 방사 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy: FeSEM)을 이용하였다. 주사 현미경(SEM)을 통한 인장 시 카본전극의 표면 분석을 위해 늘였을 때 카본전극을 고정시킬 수 있는 파라 필름 위에 카본샘플을 코팅하였다. 비저항(resistivity)은 홀효과 측정기(Hall effect Measurement System)와 주사 현미경으로 측정된 전극단면 길이를 통해 구하였다. 기판과의 접촉력 향상을 위해 자외선 처리된(UV-irradiated) 고무기판 위에 코팅된 카본전극을 0~125% 변형을 범위에서 25%씩 증가하여 인장하였다. Jig를 이용해 전극을 고정 한 후 멀티미터(3244 hitester)를 이용해 저항(Resistance)을 측정하였다. 인장 전/중 전극의 양쪽 끝부분, 같은 지점을 측정하였고 측정된 저항과 인장 시 부피 변화를 고려해 정규화된(normalized) 비저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그래핀 양을 달리하여 측정된 그래핀 첨가 카본전극의 전도도를 Fig. 1과 같이 나타내었다. 그래핀은 카본블랙에 비해 전도성이 더 뛰어나기 때문에 첨가량이 증가할수록 카본 복합소재 전극의 전기전도도가 증가할 것을 예상할 수 있다. Fig. 1과 같이 카본블랙의 전도도 1.91 S/cm에서 그래핀 첨가량이 증가할수록 전기전도도가 증가하여 최대 1 wt%의 그래핀 첨가 시 전도도가 10.99 S/cm로 5.8배 증가하였다. 전기적 특성과 밀접한 관련이 있는 복합체 내 전도성 카본필러의 분포를 관찰하기 위해 Fig. 2에 주사전자현미경으로 측정된 이미지를 제시하였다. 전기적 특성을 향상시키기 위해 고분자에 두 종류 이상의 카본필러를 첨가하는 경우 카본나노튜브는 높은 직경 대 길이비로 인해 카본블랙 입자들 간의 네트워크를 강화하여 전기적 특성을 향상시킨다고 알려져 있다.¹⁷⁾ 유사하게 Fig. 2의 노란 원 영역에서 그래핀이 카본블랙 입자 사이에 위치하는 것을 확인할 수 있으며 판상구조를 통해 서로 떨어진 카본블랙 응집체 사이를 연결해 카본입자간 연결성을 강화하여

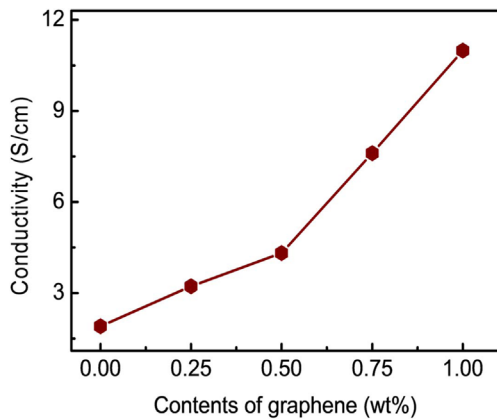


Fig. 1. Electrical conductivity of carbon electrodes with graphene according to the amount of graphene (content [wt%] means the weight percentage of graphene in the total carbon black paste).

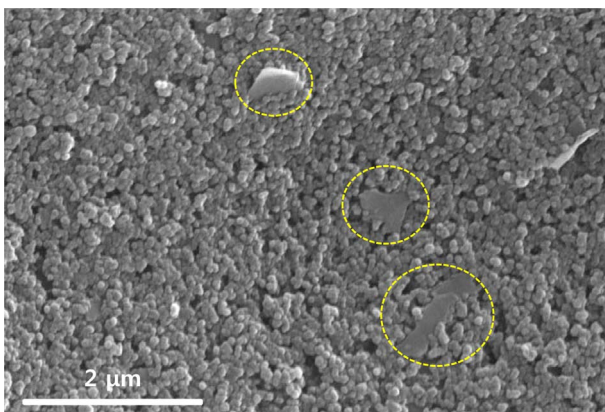


Fig. 2. SEM image of a carbon black electrode with graphene (Amount of graphene was 0.75 wt% in the carbon black pastes).

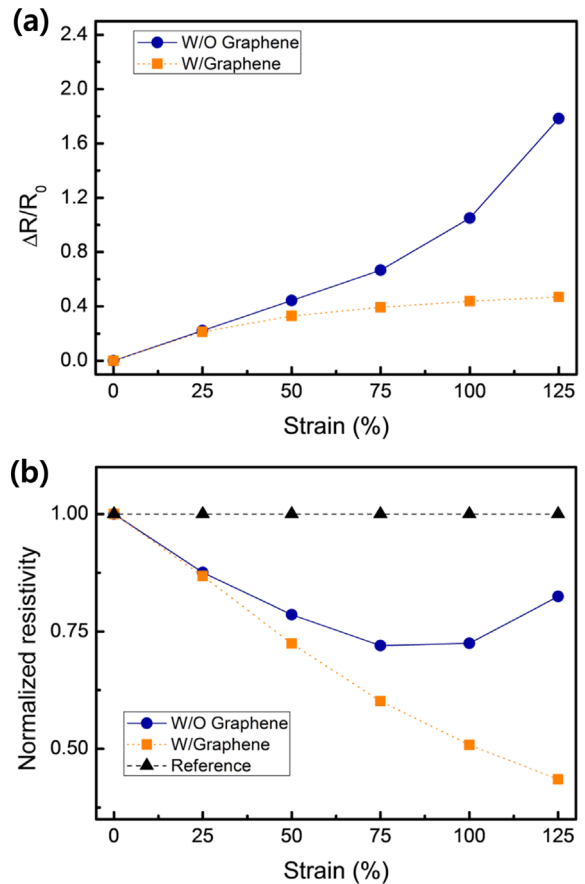


Fig. 3. (a) Increase rate of resistance and (b) normalized resistivity of carbon composite electrodes with/without graphene compared with references according to strain (Amount of graphene was 0.75 wt% in the carbon black pastes).

전극의 전기전도도가 증가한 것으로 예상할 수 있다.¹⁸⁾

물리적 변형 시 전기적 특성이 유지 되어야 하는 신축성 전극으로서 성능을 확인하기 위해 전극인장 시 저항과 비저항 변화를 Fig. 3(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 먼저 $(R-R_0)/R_0 = \Delta R/R_0$ [R: 인장 시 측정된 저항, R_0 : 인장 전 초기 저항] 식에 의해 변형률에 따른 전극의 저항증가율을 계산하여 Fig. 3(a)에 도시하였다. 인장 시 두 샘플 모두 저항이 증가하지만, 변형률이 증가할수록 저항이 급증하는 카본블랙전극에 비해 그래핀 첨가된 카본전극은 큰 변형에도 저항증가가 작은 것을 확인할 수 있다. 인장 시 두 전극의 저항증가율 차이는 변형이 커짐에 따라 점차 증가하며 구체적으로 변형률이 25%일 때는 거의 동일했던 저항증가가 75%일 때 1.7배, 125% 시 3.8배 차이를 보인다. 인장 시 전극 내부의 변화를 확인하기 위해 인장 변형률에 따른 전극의 표면을 주사전자현미경을 이용해 Fig. 4와 같이 도시하였다. 인장 시 전극 내 균열(crack)이 발생하며 변형률이 증가함에 따라 점차 균열의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. 인장 전 그림과 비교해 이러한 균열이 인장에 의한 것임을 예상할 수 있고 이는 도전경로를 이루는 카본블랙 응집체 간의 연결을 단절시키는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 즉 기계적 인장으로 인한 도전경로의 파괴로 인해 Fig. 3(a)와

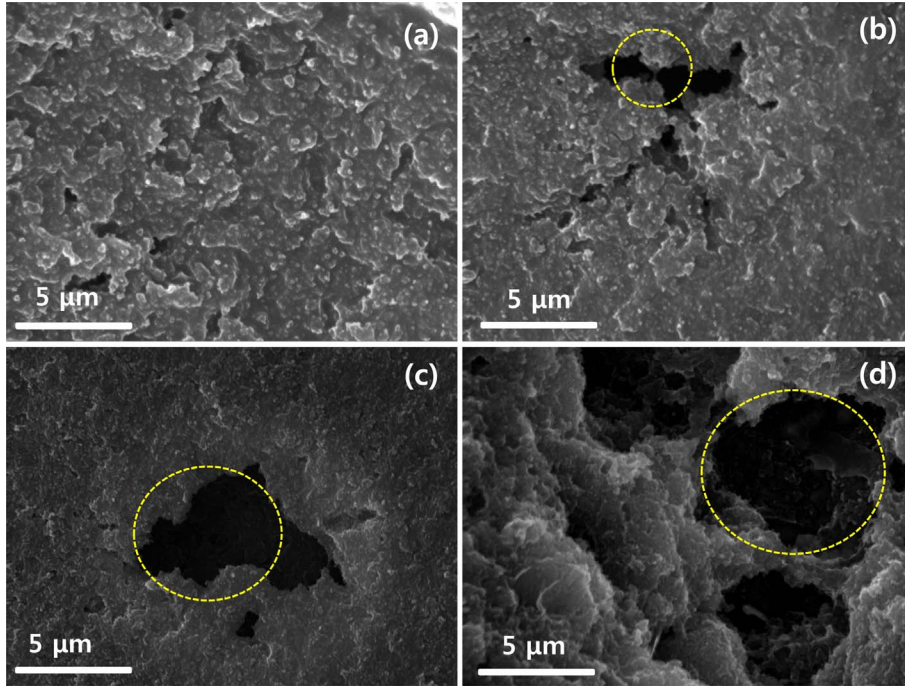


Fig. 4. SEM image of carbon black electrode without graphene during stretching according to strain of (a) 0%, (b) 25%, (c) 75%, and (d) 125%.

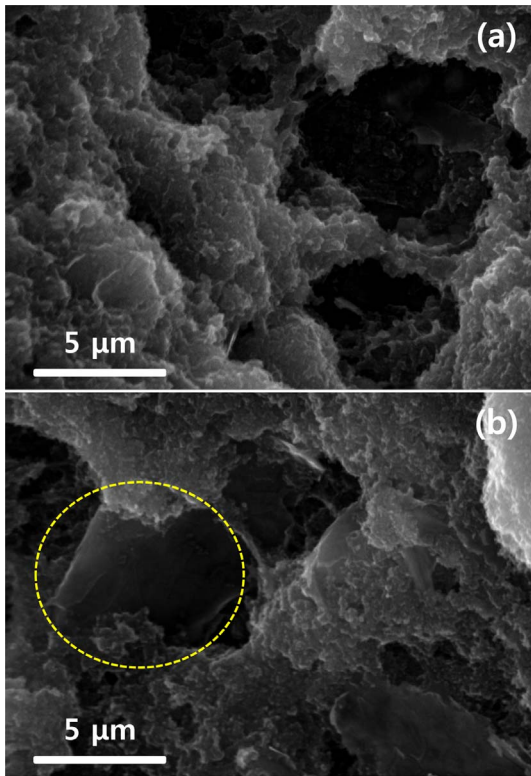


Fig. 5. SEM image of carbon black electrode (a) without and (b) with graphene during stretching according to strain of 125% (Amount of graphene was 0.75 wt% in the carbon black pastes).

같이 저항이 급증하는 것으로 보인다.²⁰⁾ 카본필러의 분포 및 형태를 비교하여 인장 시 첨가된 그래핀이 전극의 전기적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 그래핀 유무에 따

른 두 카본샘플을 측정하여 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5(b)와 같이 인장방향으로 정렬한 그래핀이 도전경로의 파괴와 밀접한 전극 내 균열을 이어주는 것을 확인할 수 있다. 즉 첨가된 그래핀은 떨어진 카본블랙 응집체들을 연결하여 인장에도 도전경로를 유지하며 Fig. 3(a)와 같이 저항증가율이 카본블랙 전극에 비해 감소하게 된다. 하지만 크기 때문에 25% 이하의 인장률에서는 카본블랙입자 연결로 인한 향상효과가 미비한 것으로 보이며 75% 이상의 높은 변형률에서 인장 시 연결효과가 큰 것으로 보인다. 다음으로 인장 시 부피인자를 제외하고 전기적 특성을 확인하기 위해 인장 시 두 카본전극의 정규화된 비저항 (normalized resistivity)을 Fig. 3(b)와 같이 도시하였다. 인장에 무관하게 비저항이 유지되는 참고(reference) 샘플을 도입하여 비교하였고 계산 시 인장에 따른 길이 증가율 및 면적 감소율을 적용하였다. 인장 시 부피가 유지되고 면적의 두께와 폭이 균일하게 감소한다는 가정하에 저항 측정 시 관련되는 부피 인자인 길이와 두께를 고려하여 계산하였으며 과정은 다음과 같다. 비저항은 $\rho = R(A/L) = (WD/L)R$ [ρ : 비저항, R: 저항, A: 단면적, L: 길이, 폭: W, 두께: D]이다. 전극을 한 방향으로 α 배 인장 시 저항 R' , 비저항 ρ' , 길이 L' , 두께 D' 이라고 하면 $L' = \alpha L$ 이고 인장 시 두께와 폭은 동일하게 감소한다고 가정하여 $D' = D/\alpha^{1/2}$ 이다. 또한 테스트 탐침 (probe)을 이용한 멀티미터로 저항을 측정하므로 비저항 계산 시 인장에 영향을 받는 부피인자는 길이와 두께 뿐이다. 따라서 인장 시 전극의 비저항은 $\rho' = (WD'/L')R' = [W(D/\alpha^{1/2})R']/[\alpha L]$ 이고 정규화된 비저항은 (Normalized resistivity) $\rho/\rho' = (1/\alpha^{3/2})[(WD/L)R]/[(WD/L)R] = \alpha^{-3/2} (R'/R)$ 이다. 카본전극의 그래핀 첨가 유무에 따른 비저항 변화를 위와

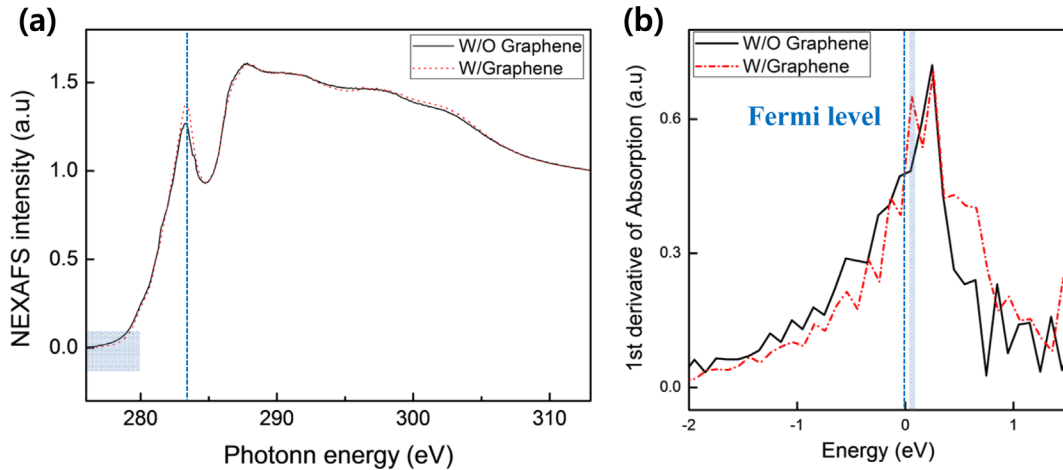


Fig. 6. (a) Carbon K-edge NEXAFS and (b) 1st derivative of absorption of carbon black electrode with or without graphene during stretching according to strain of 125% (Amount of graphene was 0.75 wt% in the carbon black pastes).

같이 계산하여 Fig. 3(b)에 도시하였다. Fig. 3(b)과 같이 인장 시 카본블랙 전극의 비저항은 변형률 75%까지 감소하였고 이는 인장에 따른 카본블랙 응집체의 거동과 관련이 있다. 카본블랙은 흑연 층으로 이루어진 작은 입자들이 뭉친 1차 응집체(aggregate)와 더 큰 단위인 2차 응집체(agglomerate)로 규정될 수 있다.²¹⁾ 1차 응집체는 물리적 힘을 가해도 분쇄되지 않는 최소단위이기 때문에 카본블랙 전극을 인장할 때는 바인더 내 형성되어 있던 2차응집체가 파괴되어 1차 응집체들로 나뉜다. 점차 인장률이 증가함에 따라 비대칭적인(asymmetric) 1차 응집체들이 인장방향으로 회전하게 된다. 이로 인해 카본블랙 입자들이 재배열되어 인장방향으로 접촉점이 증가하여 도전경로가 강화되기 때문에 인장에 따라 전도도가 증가한다.²²⁾ 하지만 인장률 75% 이상에선 비저항이 더 이상 감소하지 않으며 125% 이상 구간에서는 오히려 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 카본블랙 응집체(aggregate)의 회전으로 인한 접촉점 증가가 변형률 75% 이내에서 완료되었으며 125%부터는 회전 없이 카본입자간 거리가 증가하여 도전구조가 파괴된다는 것을 의미한다. 이와 대조적으로 그래핀을 첨가한 샘플은 카본블랙 전극보다 인장 시 비저항 감소가 더 클 뿐 아니라 계속적으로 비저항이 감소하는 경향을 보인다. 이는 무작위로(randomly) 분포된 그래핀이 전극을 늘릴 때 점차 인장방향으로 정렬되어 카본블랙입자와의 단위부피당 접촉이 증가하고 큰 변형을 가했을 때는, 회전이 완료되어 떨어진 카본블랙입자 사이를 연결하기 때문인 것으로 보인다.

인장으로 인한 카본필러들의 구조 형성과 전기적 특성을 연관시키기 위해선 전자거동을 확인하는 것이 필요하다. 따라서 인장한 두 카본샘플의 NEXAFS 스펙트럼을 그래핀 첨가유무에 따라 125% 인장된 상태에서 분석하였다. 먼저 화학구조적 특성을 확인하기 위해 Fig. 6(a)에 C k-edge NEXAFS 스펙트럼을 도시하였다. 두 전극 모두 유사한 스펙트럼을 나타내었지만 그래핀 첨가로 인해 285 eV

부근에서 peak의 강도(intensity)가 증가한 것을 알 수 있다. 일반적으로 흑연구조를 가진 카본으로 이루어진 물질은 NEXAFS 스펙트럼 내 각각 탄소이중결합으로 인한 π^* peak이 285 eV에서, 291.5 eV에서 σ^* peak이 나타난다.²³⁾ 또한 각 peak의 강도를 I_π, I_σ 라고 할 때 비율 (I_π/I_σ)의 크기 증가에 따라 흑연화(graphitization)가 커지며²³⁾ 카본블랙은 σ^* peak이 더 크고 그래핀(또는 흑연)은 1보다 큰 비율을 가진 것으로 알려져 있다.²⁴⁾ 유사하게 Fig. 6(a)와 같이 그래핀 첨가 시 π peak이 더 증가함을 알 수 있으며 이는 같은 부피 안에 π state가 더 높은 비율로 존재함을 의미한다. 카본물질의 전기적 전도는 π state를 통해 이루어지기 때문에 이 π state의 증가는 전기전도도 향상에 기여한다. 또한 전도대역 최소에너지(conduction band minimum) 영역의 관찰을 위하여, Fig. 6(a)의 NEXAFS 스펙트럼을 네모칸 영역을 중심으로 1차 미분 후 C 1s의 binding energy로 Fermi level을 정의한 도함수를 Fig. 6(b)에 제시하였다. x축의 에너지 0은 페르미 준위 (Fermi level)를 나타내며 1차미분의 y축의 최대값은 전도대역 최소에너지 edge를 의미한다. 물질 내 전류가 흐르기 위해서는 페르미 준위에 위치한 전자들이 에너지를 얻어 전도대역 최소에너지 준위로 전이해야 한다. 카본블랙은 대략적으로 0.5 eV의 밴드갭과, Fermi 준위로부터 전도대역 최소에너지까지 약 0.25 eV의 거리를 가진 것으로 알려져 있다.²⁵⁾ Fig. 6(b)에서와 같이 본 연구에서도 유사한 값이 관찰되었다. 하지만 그래핀 첨가 시 Fig. 6(b)의 음영처리한 영역과 같이 페르미 준위와 전도대역 최소에너지 사이에 새로운 state가 형성되며 이로 인해 페르미 준위에 위치한 전자들이 상대적으로 적은 에너지로 전도대역으로 전이가 가능하므로 더 쉽게 전기전도가 일어날 수 있다. 이는 밴드갭이 없는 그래핀과 카본블랙의 계면에서 생성되는 state들로 유추할 수 있다. 이로 인하여 그래핀 첨가 시 같은 온도에서 전도대에 더 많은 자유전자를 가질 수 있으며 이는 더 높은 전도도를 나타낼 수 있다. 따라서 그래핀은 카본블랙 간의 연결성을

향상시켜 도전경로를 강화할 뿐 아니라 에너지 준위의 변화로 인해 인장 시 전도도를 카본블랙에 비해 향상시키고 이는 곧 저항증가의 감소를 의미한다.

결론적으로 인장에 따른 전기적 특성 및 카본필러의 거동을 기반으로 인장에 따라 그래핀을 첨가한 전극 내부에 선 다음과 같은 현상이 일어난다. 먼저 인장 시 카본블랙의 2차 응집체가 파괴되어 생긴 1차 응집체들이 회전하여 정렬됨에 따라 새 도전경로가 형성된다.²²⁾ 동시에 카본필러 주변에 더 크게 나타나는 국부적인 변형으로 인해²⁶⁾ 카본블랙 입자 근처의 그래핀이 인장 방향으로 재배열된다. 이렇게 정렬된 그래핀이 카본블랙 입자 사이를 연결하기 때문에 추가적인 도전경로가 형성되어 큰 변형이 가해져도 카본블랙 전극과 비교해 저항증가를 줄일 수 있다. 이렇게 형성된 도전경로 내에서 접촉된 그래핀과 카본블랙 간의 계면에서 발생하는 에너지 준위의 변화로 인해 전자의 전도가 용이하게 되며 카본블랙 전극과 비교해 인장 시 저항증가가 최소화된다.

4. 결 론

본 연구를 통해 인장에 따른 그래핀이 첨가된 카본블랙 전극의 전기적 특성 변화를 확인하였다. 먼저 인장하기 전에는 첨가량이 증가함에 따라 그래핀을 첨가한 카본블랙 전극의 전도도가 증가하였다. 또한 그래핀 첨가 유무에 따른 인장 시 카본블랙 전극의 저항변화를 확인한 결과 그래핀 첨가 시 카본블랙 전극과 비교해 저항증가가 줄어들었으며 특히 변형률이 클수록 그 차이가 증가하였다. 이는 그래핀이 인장 시 멀어진 카본블랙 응집체 사이를 연결함과 동시에 인장방향에 따라 정렬되어 카본필러 간 도전경로를 형성하기 때문이다. 구체적으로 인장 시 그래핀과 카본블랙 계면간에 일어나는 준위변화와 단위 부피당 π state의 증가로 인해 전자의 전도가 더 용이하게 되어 저항증가가 최소화 된다. 결과적으로 전극을 2배 인장하였을 때 그래핀 첨가로 카본블랙 전극에 비해 22배 높은 전도도를 나타내었고 신축성 전극으로서 가능성을 제시하였다.

References

1. J. Park, S. Wang, M. Li, C. Ahn, J. K. Hyun and D. S. Kim, "Three-dimensional nanonetworks for giant stretchability in dielectrics and conductors", *Nat. Commun.*, 3, 916 (2012).
2. J. H. Kim, M. W. Chon and S. H. Choa, "Technology of Flexible Transparent Conductive Electrode for Flexible Electronic Devices", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(2), 1 (2014).
3. T. W. Lee and H. H. Park, "The Effect of Graphene on the Electrical Properties of a Stretchable Carbon Electrode", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(4), 77 (2014).
4. J. A. Rogers, T. Someya and Y. Huang, "Materials and Mechanics for Stretchable Electronics", *Science*, 327, 1603 (2010).
5. S. Rosset and H. R. Shea, "Flexible and stretchable electrodes for dielectric elastomer actuators", *Appl. Phys. A*, 110, 281 (2013).
6. A. Chortos and Z. Bao, "Skin-inspired electronic devices", *Mater Today*, 17, 321 (2014).
7. J. Lee, J. Wu, M. Shi, J. Yoon, S. I. Park, M. Li, Z. Liu, Y. Huang and J. A. Rogers, "Stretchable GaAs Photovoltaics with Designs That Enable High Areal Coverage", *Adv. Mater.*, 23, 986 (2011).
8. D. H. Kim, J. Song, W. M. Choi, H. S. Kim, R. H. Kim, Z. Liu, Y. Y. Huang, K. C. Hwang, Y. Zhang and J. A. Rogers, "Materials and noncoplanar mesh designs for integrated circuits with linear elastic responses to extreme mechanical deformations", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105(48), 18675 (2008).
9. P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee and S. H. Ko, "Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network", *Adv. Mater.*, 24(25), 3326 (2012).
10. T. A. Kim, H. S. Kim, S. S. Lee and M. Park, "Single-walled carbon nanotube/silicone rubber composites for compliant electrodes", *Carbon*, 50, 444 (2012).
11. N. C. Das, T. K. Chaki and D. Khastgir, "Effect of axial stretching on electrical resistivity of short carbon fibre and carbon black filled conductive rubber composites", *Polym. Int.*, 51(2), 156 (2002).
12. L. Flandin, A. Hiltner and E. Baer, "Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer", *Polymer*, 42(2), 827 (2001).
13. Y. Sun, H. D. Bao, Z. X. Guo and J. Yu, "Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites", *Macromolecules*, 42(1), 459 (2009).
14. T. W. Lee, Ch. S. Park and H. H. Park, "The effect of ball-milling on the dispersion of carbon nanotubes: the electrical conductivity of carbon nanotubes-incorporated ZnO", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 122(8), 1 (2014).
15. M. Wen, X. Sun, L. Su, J. Shen, J. Li and S. Guo, "The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared through multistage stretching extrusion", *Polymer*, 53(7), 1602 (2012).
16. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim and K. S. Kim, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457(7230), 706 (2009).
17. L. Bokobza, M. Rahmani, C. Belin, J. L. Bruneel and N. E. Bounia, "Blends of carbon blacks and multiwall carbon nanotubes as reinforcing fillers for hydrocarbon rubbers", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(18), 1939 (2008).
18. A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", 6, 183 (2007).
19. P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong and K. H. Nam, "Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network", *Adv. Mater.*, 24(25), 3326 (2012).
20. L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner and E. Baer, "Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 76(6), 894 (2000).
21. S. P. Rwei, F. H. Ku and K. C. Cheng, "Dispersion of carbon black in a continuous phase: Electrical, rheological, and morphological studies", *Colloid and Polymer Science*, 280(12), 1110 (2002).

22. K. Yamaguchi, J. J. C. Busfield and A. G. Thomas, "Electrical and mechanical behavior of filled elastomers. I. The effect of strain", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(17), 2079 (2003).
23. S. Stasio and A. Braun, "Comparative NEXAFS Study on Soot Obtained from an Ethylene/Air Flame, a Diesel Engine, and Graphite", *Energy & Fuels*, 20(1), 187 (2006).
24. D. Pacilé, M. Papagno, A. Fraile Rodríguez, M. Grioni, L. Papagno, Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, G. E. Begtrup and A. Zettl, "Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene", *PRL.*, 101, 066806 (2008).
25. N. E. Nickles, "The role of bandgap in the secondary electron emission of small bandgap semiconductors: Studies of graphitic carbon", Utah State University, UMI Dissertations Publishing (2002).
26. Y. Fukahori and W. Seki, "Stress analysis of elastomeric materials at large extensions using the finite element method", *J. Mater. Sci.*, 29(10), 2767 (1994).