creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264681

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2015년 2월

석사학위 논문

발광성 Bragg 반사형 다공성 실리콘 간섭계를 이용한 유기 증기와 유사 신경작용제 증기의 검출에 대한 연구와 Microwave로 박리된 Graphite Oxide의 합성과 비표면적 특성

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

안 지 훈

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

발광성 Bragg 반사형 다공성 실리콘 간섭계를 이용한 유기 증기와 유사 신경작용제 증기의 검출에 대한 연구와 Microwave로 박리된 Graphite Oxide의 합성과 비표면적 특성

Detection of Organic Vapors and Nerve Agent Simulant Vapors Based on Photoluminescent Bragg-Reflective Porous Silicon Interferometer and Synthesis and Specific Surface Characterization of Microwave - Exfoliated Graphite Oxide

2015년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

안 지 훈

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

발광성 Bragg 반사형 다공성 실리콘 간섭계를 이용한 유기 증기와 유사 신경작용제 증기 검출에 대한 연구와 Microwave로 박리된 Graphite Oxide의 합성과 비표면적 특성

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

안 지 훈

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

안지훈의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 임 종 국 (인)

2014년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF TABLES iv
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS v
LIST OF SCHEMES vi
LIST OF FIGURES vii
Abstract x

Detection of Organic Vapors and Nerve Agent Simulant Vapors Based on Photoluminescent Bragg-Reflective Porous Silicon Interferometer and Synthesis and Specific Surface Characterization of Microwave - Exfoliated Graphite Oxide

Chapter 1.

Detection of Organic Vapors and Nerve Agent Simulant Vapors Based on Photoluminescent Bragg-Reflective Porous Silicon Interferometer

1. Introduction..... 2

2. Experimental..... 5

2-1. Materials..... 5

2-2. Preparation of PBR PS Samples..... 6

2-3. Optical Characterization of Prepared PBR PS..... 8

2-4. Detection of Organic Vapors by PBR PS..... 9

2.4.1. Experimental Setup for Organic Vapors under White Light Sensing 9

2.4.2. Experimental Setup for Organic Vapors PL Quenching by PBR PS... 10

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.4.3. Experimental Setup Detection Limit of PBR PS of Organic Vapors 11

2-5. Detection of Nerve Agent Simulant Vapors by PBR PS..... 11

2.5.1. Experimental Setup for Nerve Agent Simulant Vapors under White Light Sensing..... 11

2.5.2. Experimental Setup for Nerve Agent Simulant Vapors PL Quenching by PBR PS..... 12

2.5.3. Experimental Setup Decrease of Reflectivity Intensity for PBR PS of Nerve Agent Simulant Vapors under LD..... 13

2-6. Infrared Spectroscopic Measurement of Functionalized Surface. 14

3. Results and Discussion..... 15

3-1. Preparation Result of the PBR PS..... 15

3-2. Detection Result of Organic Vapors by PBR PS..... 19

3.2.1. Organic Vapors Sensing using PBR PS..... 19

3.2.2. Summary of Organic Vapors Sensing..... 21

3-3. Detection Result of Nerve Agent Simulant Vapors by PBR PS.... 22

3.3.1. Nerve Agent Simulant Vapors Sensing using PBR PS..... 22

3.3.2. Infrared Spectroscopic measurement of Cu(II)-coated surface..... 24

3.3.3. Nerve Agent Simulant Vapors Sensing by Cu(II)-TMEDA Catalyst coated PBR PS..... 26

4. Conclusion..... 28

5. References..... 30

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter 2.

Synthesis and Specific Surface Characterization of Microwave - Exfoliated Graphite Oxide

1. Introduction..... 33

2. Experiment..... 34

2-1. Materials..... 34

2-2. Synthesis of Microwave-Exfoliated Graphite Oxide..... 34

3. Results and Discussion..... 36

3-1. Synthesis Result of the MEGO..... 36

3-2. Result of the MEGO..... 37

4. Conclusion..... 42

5. References..... 43

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Table 1 BET data of Graphite, Milling Graphite and Microwave - Exfoliated Grapene Oxide

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

PS	Porous Silicon
PPS	Photoluminesent Porous Silicon
PBR PS	Photoluminesent Bragg-Reflective Porous Silicon
HF	Hydrofluoric Acid
μm	Micrometer
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
HR-TEM	High-resolution Transmission Electron Microscopy
CCD	Charge-Coupled Detector
a.u.	Arbitrary Units
PL	Photoluminescence
LED	Light Emitting Diode
LD	Laser Diode
n	Refractive Index
L	Thickness
nm	Nanometer
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
mmol	Millimole
μg	Microgram
λ_{em}	Emission Wavelength
GO	Graphite Oxide
MEGO	Microwave - Exfoliated Gaphite Oxide
BET	Brunauer-Emmett-Teller

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 PS formation mechanism

Scheme 2 Synthesis of Cu(II)-TMEDA catalyst

Scheme 3 Complex of Analyte with Cu(II)-TMEDA catalyst

Scheme 4 Synthesis of Microwave - Exfoliated Graphite Oxide

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 1 Fabrication of PBR PS

Figure 2 Bench setup for optical characterization of PBR PS

Figure 3 Bench setup for Organic vapors under white light sensig of PBR PS

Figure 4 Bench setup for Organic vapors under UV light sensig of PBR PS

Figure 5 Bench setup for Detection Limit of PBR PS

Figure 6 Bench setup for Nerve Agent Simulants under LD sensig of PBR PS

Figure 7 Measurement principle of PL spectrum

Figure 8 Reflectivity and PL Spectra of PBR PS for Organic Vapors Sensing

Figure 9 Reflectivity and PL spectra of PBR PS for Nerve Agent Simulant Vapors sensing

Figure 10 Surface (A, C) and cross-sectional (B, D) FE-SEM images of PBR PS

Figure 11 Shift of Wavelength (left) and quenching PL spectra (right) under the exposure of Organic vapors

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 12 Relationship between Vapor Pressure and Wavelength Shift and Stern-Volmer plots for three different analytes at various vapor pressures

Figure 13 relationship between the wavelength shift of the reflection peak and quenching PL

Figure 14 Chemical structures of nerve agent simulants

Figure 15 Shift of Wavelength under White Light of Nerve Agent Simulant vapors

Figure 16 PBR PS reflectivity under Laser Source

Figure 17 Decrease of reflectivity intensity for PBR PS of Nerve Agent Simulants (Real time)

Figure 18 Change of wavelength of Cu(II)-TMEDA catalyst coated PBR PS

Figure 19 FT-IR absorption spectrum of Cu(II)-TMEDA catalyst coated PPS

Figure 20 Cu(II)-TMEDA catalyst coated PBR PS under the exposure of Nerve Agent vapors

Figure 21 Synthesis of graphite oxide

Figure 22 The process of sonication of graphite oxide

Figure 23 Exfoliation of graphite oxide process using microwave

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 24 Comparing the Volume of [A] Graphite Oxide and [B] Microwave - Exfoliated Graphene Oxide in the Same Weight

Figure 25 FE-SEM image of Microwave - Exfoliated Graphene Oxide

Figure 26 HR-TEM image of Microwave - Exfoliated Graphene Oxide

Figure 27 Graphite BET data

Figure 28 Milling graphite BET data

Figure 29 Microwave - Exfoliated graphene oxide BET data

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Detection of Organic Vapors and Nerve Agent Simulant Vapors Based on Photoluminescent Bragg-Reflective Porous Silicon Interferometer and Synthesis and Specific Surface Characterization of Microwave - Exfoliated Graphite Oxide

Ahn Ji Hoon
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Chapter 1. Novel photoluminescent distributed Bragg reflector porous silicon (DBR RS) exhibiting dual optical properties, both optical reflectivity and photoluminescence, were developed and used as chemical sensors, Photoluminescent DBR PS samples were prepared by an electrochemical etch of n-type silicon wafer under the illumination with a 300 W tungsten filament bulb for the duration of etch. The etching solution consisted of a 3:1 volume mixture of aqueous 48% hydrofluoric acid and absolute ethanol. The typical etch parameters for the generation of photoluminescent Bragg-reflective porous silicon involved a periodic square wave current with 50 repeats. The surface of photoluminescent Bragg-reflective porous silicon was characterized by a FT-IR spectroscopy. Both reflectivity and photoluminescence were simultaneously measured under the exposure of organic vapors. And another sample etching solution consisted of a 1:1 volume mixture of aqueous 48% hydrofluoric acid and absolute ethanol. Typical etch parameters for the generation of photoluminescent DBR PS involved using a

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

periodic square wave current with 80 repeats. The surface of potoluminescent DBR PS was characterized by FT-IR instrument. Both reflectivity and photoluminescence were simultaneously measured under the exposure of never agent simulants vapors, The shift of reflection band to the longer wavelength under the exposure of various nerve agent simulants vapors was obtained. The steady-state photoluminescence spectra and quenching photoluminescence under the exposure of various neve agent simulants vapors were obtained. A set of organic compounds were analyzed by both quenching photoluminescence and change of optical thickness.

Chapter 2. Graphite Oxide sheets have been used to prepare a strong paper-like material, and have recently attracted substantial interest as a possible intermediate for the manufacture of Graphene. Change electrical conductivity by other atoms attached to the surface of Graphene can be applied to a sensor that detects changes in the environment The case of the Silicon Quantum Dots, semiconductor particles, the Electronic space on the wall by the formation of discrete, and the size of the space gets smaller. The higher the energy state of the electrons have a broad band energy phenomena. Activated Microwave-Exfoliated Graphite Oxide (MEGO) was prepared and used for the composite materials were characterized by TEM and FE-SEM. A specific surface area was measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Detailed information for the composite materials will be discussed.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter 1.
Detection of Organic Vapors and Nerve Agent Simulant Vapors Based on Photoluminescent Porous Silicon Interferometer

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

현대과학에서 화학은 점진적으로 세분화되고, 전문화 되어가고 있다. 그중에서도 형광, 인광과 같은 물질의 발광을 연구하는 광 기술이나 나노 입자를 이용하는 나노 과학[1]중 특히 나노 기술은 과거 원자나 분자와 같은 미세한 입자를 다루던 화학과 마이크로미터(㎛) 단위의 바이오 물질을 다루는 생물학의 중간 단위로서, 화학과 생물을 연결시켜주는 중요한 연결고리 역할을 하고 있다. 새로운 특성과 형태를 연구하는 영역에서 나노 과학과 나노 기술은 나날이 발전을 거듭하고 있는 이유는 나노 소재의 양자효율이 최근 많이 사용 되고 있는 저분자 유기물질보다 매우 높고, 안정성 또한 우수하기 때문이다. 나노 과학 분야의 한 분야로 반도체 재료에 사용되는 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 식각을 통하여 제작된 다공성 실리콘(Porous silicon, PS)은 1950년에 Uhlir 와 Turner[2,3]에 의해서 합성되었고, 1990년대에 다공성 실리콘의 발광 특성이 L. T. Canham[4] 에 의해서 발견이 되었다. 광 발광성 다공성 실리콘(PS)이 발견되고 나서부터 이 광 발광성 다공성 실리콘은 화학, 생물학 그리고 약물전달 시스템의 센서로서 다양한 분야에서 응용이 되었다.[5-8] 특히 PS는 매우 큰 표면적을 가지고 있어서 가스 또는 액체를 감지하는 센서로 응용됨에 매우 이상적이다. 이러한 센서에서의 원활한 탐지와 신호 전달을 위한 주요 기술은 커패시턴스,[9] 저항,[10] 광 발광(PL)[11] 그리고 반사율[12]을 예로 들 수 있다. 일반적으로, p-type 실리콘 웨이퍼를 어두운 조건에서 네모파(square wave)나 사인파(sine wave)와 같이 일정한 패턴으로 다른 전류를 여러 번 반복해서 전기화학적 식각을 해주면 광학적으로 명확하게 정의된 반사 피크를 나타내는 반사율 스펙트럼을 가지는 PS을 제작할 수 있다. 이렇게 제작된 PS 는 수많은 기공이 형성되고, 광학적 반사 스펙트럼에서 한 가지 파장대 에서 특정한 빛만 반사하는 독특한 광학적 특징을 가진 다층의 다공성 실리콘을 제조할 수 있다. 이렇게 제작된 PS는 빛의 간섭과 보강이 이루어져 bragg's 식에 기인하는 Bragg-reflective 형태가 보이는데 이렇게 제작된 PS의 수많은 기공속에 유기성 증기가 채워지면 PS 기공 내부의 굴절률 변화에 따른 반사 피크의 변화를 이용하

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

여 독성 가스,[13-15] 유기성 용매,[16] DNA[6] 그리고 단백질[17,18] 분자의 검출을 할 수 있다. 발광 PS 샘플은 대게 n-type 실리콘 웨이퍼를 300W 의 할로겐램프의 강한 빛 조건에서 정전류 식 광 식각을 해주어서 얻는다. 이때 얻어진 PS는 실리콘 나노 결정의 높은 표면적 네트워크를 가지게 되는데 이 PS를 UV 영역의 빛을 조사하였을 때 가시광선 영역에서 붉은 빛을 방출하는 특성을 보여준다. PS의 붉은색의 빛 방출은 실리콘 나노크리스털의 양자구속효과와 관련이 있다. 이러한 특성은 PS의 나노미터 크기의 실리콘 결정의 구성이 양자구속효과를 나타내기에 충분히 작은 크기이며, 이때의 실리콘 band gap 은 나노 결정의 크기가 작아질수록 그 차이가 증가되고, 때문에 들뜬 상태의 전자가 바닥상태로 떨어지면서 자외선 및 가시광선 영역의 발광이 관찰된다.[19] PS의 광 효율성은 식각 조건과 실리콘 웨이퍼의 표면 특성에 따라서 결정된다.[20] PS에서 실리콘 결정체의 양자 구속 효과에 따라 PL이 quenching 이 되는 것은 유기성 증기의 양에 따라서 감지가 된다.[21,22] 하지만 기존에 p-type 실리콘 웨이퍼로 제작된 PS의 경우 발광은 근적외선(700nm) 영역에서 나타나기 때문에 선서로서 활용하기 위한 가시광선 영역의 강도가 매우 약했다.[23] 그래서 이전까지의 PS의 센서로서의 활용은 p-type 의 광 반사성과 n-type의 광 발광성, 이 두 가지 분야로 각각 나누어져서 연구가 되었다. 최근 p-type 실리콘 웨이퍼로 광학적 반사 스펙트럼에서 주름처럼 얻어지는 Favry-Perot fringe pattern이 보여지고 가시광선 영역에서 발광을 모두 나타내는 Photoluminesent PSi (PPS)을 제작하여 화학센서로서 연구가 되었다. 하지만 이렇게 제작된 PPS는 Favry-Perot fringe pattern이라는 반사 형태를 나타내기 때문에 파장이 이동한 정도를 정확히 확인하기 어렵다. 때문에 WaveMetrics (Lake Oswego, OR, USA) 의 Fourier-transform (FT)를 사용하여 optical thickness (OT)를 따로 측정해야 하는 불편함을 가지고 있었다. 본 연구에서 위의 번거로운 단점을 보완하여 n-type 실리콘 웨이퍼를 이용해 강한 PL과 Bragg 반사가 잘 구현된 Photoluminesent Bragg-reflective Porous silicon (PBR PS)을 제작 할 수 있었다. 이렇게 제작된 PBR PS는 기존 PPS 보다 표면적이 매우 넓고 기공 속에 유기성 증기가 채워지면서 파장이 이동한 정도를 정확히 확인 할 수 있다. 따라서 PBR PS 화학센서로서 공기 중의 서로 다른 유기물질의 증기를 탐지하는데 PPS 보다 좋은

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

효과를 가지고 있으며, 단층 식각인 PPS에 비해 PBR PS는 다층 식각이기 때문에 훨씬 더 분석물에 민감한(sensitive) 반응을 보이며 보다 빠르고 쉽게 탐지 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이 논문에서는 PPS 보다 더욱 발전된 PBR PS을 이용하여 기본적으로 유기성 물질을 일반적인 탐지뿐 아니라 보다 선택적으로 탐지할 수 있는 것에 중점을 두었다. 또한 PBR PS가 어디까지 탐지 할수 있는지 분석물의 탐지 한계를 측정함으로서 극미량의 분석물질의 탐지 가능 여부를 측정하고 탐지 물질들의 증기압에 따른 PBR PS의 파장이 이동하는 정도와 PL이 quenching 되는 정도를 측정 하였다. 기본적인 화학 센서로 이용하기 위해 각각 다른 증기압과 작용기가 다른 아로마틱, 알콜, 케톤의 대표 물질인 벤젠, 메탄올, 아세톤을 가지고 기본적인 유기성 증기를 탐지하는데 사용하였다. 또한 이 PBR PS을 이용하여 Nerve agent 증기를 탐지를 실시하였다. Nerve agent 는 화학 신경작용제의 통칭으로 Sarin, Soman, Tabun, DFP 등이 신경작용제, 농약 그리고 살충제의 주성분으로 사용이 된다. Nerve agent는 인체에 침입하여 단시간 내에 자율신경계통인 교감신경과 부교감 신경의 균형을 파괴하여 단시간 내에 사망하게 하는 급속 살상 작용제 이다. 이러한 위험 물질을 PBR PS을 이용하여 효과적으로 탐지가 되는지 진행하기 위해 Nerve agent의 유사물질인 diethyl ethylphosphonate (DEEP), dimethyl methylphosphonate (DMMP), triethyl phospate (TEP) 이 세가지의 유사 신경작용제를 이용해서 PBR PS로 탐지실험을 진행 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experiment

2.1. Materials

PBR PS 를 만들기 위해 사용된 실리콘 웨이퍼는 0.001~0.003Ω · cm 의 저항을 갖는 n++-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였고 (phosphors-doped, orientation <100>, Siltronix, Inc., Archamps, France), 식각용매를 만들기 위해 사용한 용매는 48% HF 수용액 (St. Louis, MO, USA, Sigma-Aldrich)와 순수한 ethanol (Sigma-Aldrich) 을 사용하였다. 전기화학적 식각을 위하여 제작된 etching cell 은 Teflon 재질로 제작되었으며 전류를 흘려주기 위하여 Keithley 2420 고정밀 정전류원 (Cleveland, OH, USA, Keithley Instruments Inc.) 을 사용하여 (+) 전극에는 백금 (Pt) wire를 연결해 주었고, (-) 전극에는 알루미늄 (Al) 판을 연결하여 사용하였다. 유기성 증기를 탐지하기 위해 작용기가 다른 acetone (Sigma-Aldrich), methanol (Sigma-Aldrich) 그리고 benzene (Sigma-Aldrich)을, nerve agent simulants 의 탐지실험을 진행하기 위하여 신경작용제의 유사물질인 dimethyl methylphosphonate (DMMP, 97%, Sigma-Aldrich), dimethyl methylphosphonate (DMMP, 97%, Sigma-Aldrich), diethyl ethylphosphonate (DEEP, 98%, Sigma-Aldrich) 그리고 triethyl phosphate (TEP, 99.8%, Sigma-Aldrich) 을 구입하여 사용하였고, 탐지의 선택성을 증가시키기 위한 Cu(II) 촉매를 합성하기 위하여 cupric sulfate (99%, Sigma-Aldrich), *N,N,N,N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA, 99%, Sigma-Aldrich) 그리고 순수한 methanol (Sigma-Aldrich) 을 사용하였다. 합성에 관련된 모든 실험은 standard Schlenk technique vacuum line 을 이용하여 Ar 가스 상태에서 진행되었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Preparation of PBR PS Samples

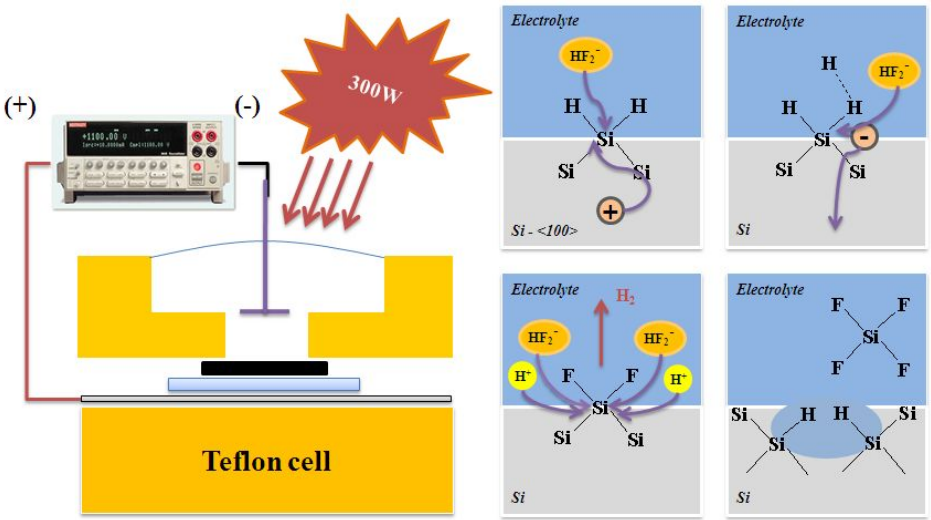


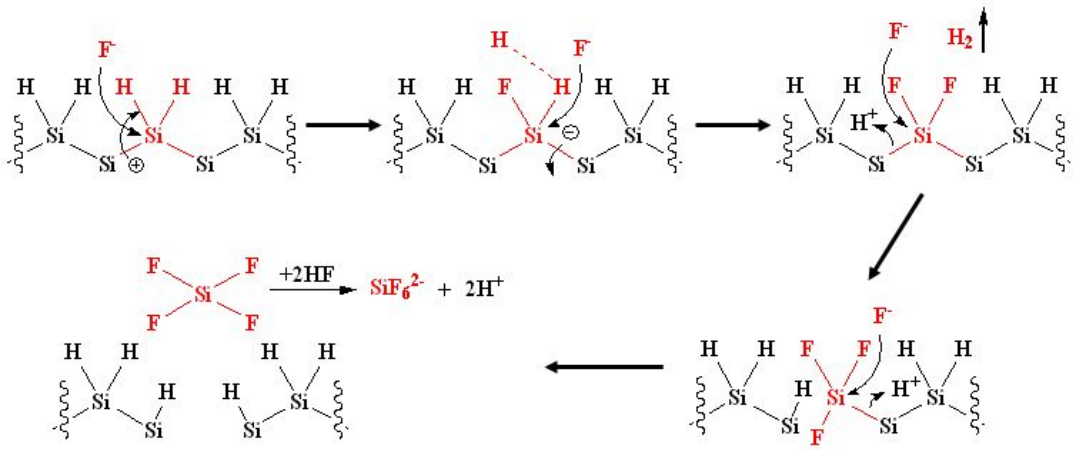
Figure 1. Fabrication of PBR PS

유기성 증기 센서로 활용하기 위한 PBR PS 를 제작하기 위하여 Phosphors 가 도핑 된 0.001~0.003 Ω · cm의 저항을 갖는 n++-type 실리콘 웨이퍼를 전기화학적으로 식각하여 제작하였다. 제작 방법은 Teflon으로 제작된 etching cell 사이에 알루미늄 판을 올리고 그 위에 실리콘웨이퍼를 1.5 cm^2 의 크기로 잘라 O-ring 으로 고정시킨 후, 48% HF 수용액과 순수한 ethanol 을 1:3 비율로 섞어서 제작한 솔루션을 웨이퍼 위에 주입하고 O-형으로 구부린 백금 (Pt) 선을 솔루션 안에 넣어 백금선 (-) 전극에, 알루미늄 판은 (+) 전극에 연결하여 Keithley 2420 고정밀 정전류원을 사용하여 전류를 흘려주었다. 식각이 진행되는 동안 추가적으로 동시에 300 W 텅스텐 할로겐 램프를 식각이 되고 있는 웨이퍼위에 설치하여 나노결정을 추가적으로 생성되게 하였다. 식각 조건은 DBR을 이용해 높은 전류 300 mA/cm^2 를 180 초 낮은 전류 80 mA/cm^2 7.4초 동안 흘려주고 이 과정을 50번 반복 해 주었다. 유사 신경 작용제 센서로 활용하기 위한 PBR PS 를 제작하기 위하여 Phosphors 가

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

도핑 된 0.001~0.003 Ω · cm의 저항을 갖는 n++-type 실리콘 웨이퍼를 전기화학적으로 식각하여 제작하였다. 제작 방법은 Teflon으로 제작된 etching cell 사이에 알루미늄 판을 올리고 그 위에 실리콘웨이퍼를 1.5 cm^2 의 크기로 잘라 O-ring 으로 고정시킨 후, 48% HF 수용액과 순수한 ethanol 을 1:1 비율로 섞어서 제작한 솔루션을 웨이퍼 위에 주입하고 O-형으로 구부린 백금 (Pt) 선을 솔루션 안에 넣어 백금선 (-) 전극에, 알루미늄 판은 (+) 전극에 연결하여 Keithley 2420 고정밀 정전류원을 사용하여 전류를 흘려주었다. 식각이 진행되는 동안 추가적으로 300 W 텅스텐 할로겐 램프를 식각이 되고 있는 웨이퍼위에 설치하여 나노결정을 추가적으로 생성되게 하였다. 식각 조건은 DBR을 이용해 높은 전류 300 mA/cm^2 를 180 초 낮은 전류 80 mA/cm^2 7.4초 동안 흘려 주고 이 과정을 80번 반복 해 주었다. 모든 샘플은 식각이후 순수한 ethanol 로 여러 번 세척 되었고 이후 Schlenk technique vacuum line 에 연결된 유리 챔버에 넣어 Ar 하에서 건조 되었다. Schlenk line 은 연결된 직접-구동 진공 펌프에 의해 <1 m Torr 로 유지된다.



Scheme 1. PS formation mechanism

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.3. Optical Characterization of Prepared PBR PS

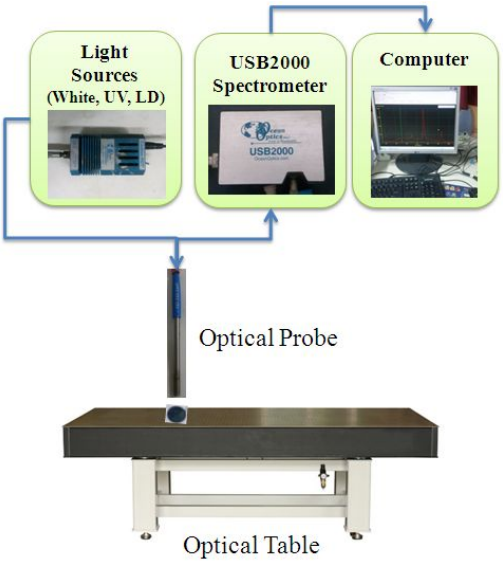


Figure 2. Bench setup for optical characterization of PBR PS

다공성 실리콘이 가지는 광 반사성과 광 발광성 스펙트럼은 fiber optic probe 를 연결한 Ocean Optics S2000 spectrometer 로 측정할 수 있었다. 광 반사 스펙트럼은 UV-LED 대신 텅스텐 광원 (white light) 을 사용하여 다공성 실리콘의 표면 중앙에 90° 각도로 입사되고 다시 90° 각도로 반사된 빛이 detector에 들어갈 수 있도록 하였다. 광 발광 스펙트럼은 분리된 fiber 를 사용하여 PBR PS 샘플에 UV-LED (l_{max} = 460 nm) 의 빛이 표면에 45° 각도로 입사되도록 위치시켰고 이때 다공성 실리콘 표면에 반사된 빛은 입사광의 90° 각도로 반사되어 발광하는 빛을 optical fiber 에 반사되게 하였다. 다공성 실리콘 표면에서 반사된 빛은 CCD 분광기에서 정량적인 신호로 바뀌게 되어 컴퓨터로 전송되서 스펙트럼을 확인할 수 있다. 각각의 측정과 분석은 재현성을 위하여 3번 이상 수행하였고, 제작 된 PBR PS 의 표면과 측면은 FE-SEM (S-4700, Hitachi) 로 확인할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.4. Detection of Organic Vapors by PBR PS

2.4.1 Experimental Setup for Organic Vapors under White Light Sensing

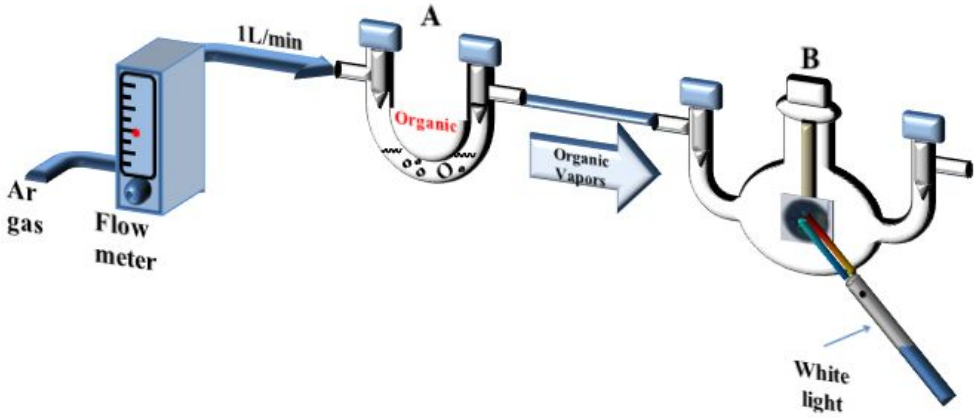


Figure 3. Bench setup for Organic vapors under white light sensig of PBR PS

서로 다른 작용기를 가진 유기성 물질의 증기 탐지를 위한 PBR PS 샘플은 300 W 텅스텐 할로겐 램프 하에서 사각파를 이용해 식각을 진행 하였다. 0.001~0.003 Ω · cm 의 저항을 갖는 n++-type 실리콘 웨이퍼에 높은 전류 300 mA/cm^2 를 180 초 낮은 전류 80 mA/cm^2 를 7.4초 동안 총 50회 반복해서 흘려주어 파장대가 760nm, 반치폭이 16nm 인 PBR PS를 제작하였다. 증기 탐지실험을 위해 Figure 3 와 같이 실험기구를 고정-설치하였다. U자형 유리관 (A) 와 유리 챔버 (B) 를 실리콘 튜브로 연결하고 A 에는 분석물 (Methanol, Acetone, Benzene) 을 넣어 준비하고 B 의 내부에는 제작된 PBR PS 샘플을 고정시키고 유입구를 마개로 막아 외부 공기의 유입을 막는다. 고정된 샘플의 파장의 변화를 측정하기 위하여 optical fiber 를 그림과 같이 고정시켜 입사된 백색 빛이 반사되어 바로 탐지원에 들어갈 수 있도록 조정하였다. A 에 Ar 가스를 불어넣어 분석물의 가스가 생성되도록 하고, A 에 연결되어 있는 B 의 마개를 열어 A 의 가스가 B 쪽으로 유입될 수 있도록 한다. 유

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

입되는 Ar 가스의 유량은 Flow meter 를 사용하여 1L/min 로 유입될 수 있도록 조절하였다. 실험은 fume hood 안에서 진행되어 탐지 후 나오는 증기를 제거 하였고 탐지에 사용되는 모든 유기성 물질은 degassing 하여 사용 하였다.

2.4.2 Experimental Setup for Organic Vapors PL Quenching by PBR PS

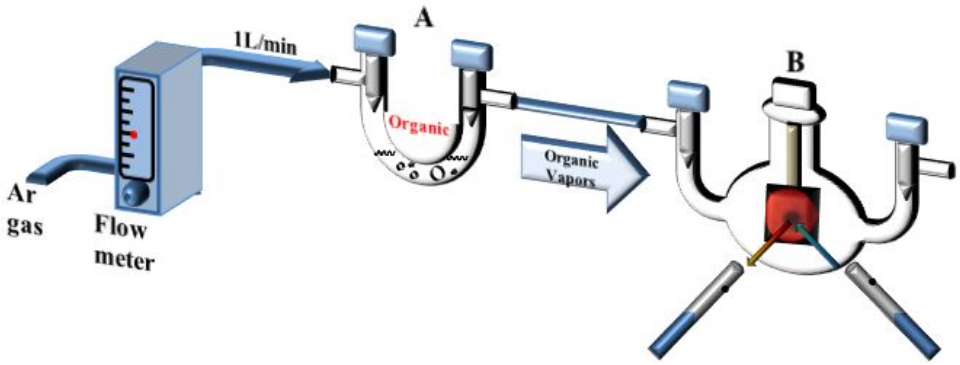


Figure 4. Bench setup for Organic vapors under UV light sensig of PBR PS

UV 램프 아래에서 PL의 Quenching을 이용한 유기성 증기 탐지실험을 위해 다른 빛이 들어오지 않는 암실에서 Figure 4 와 같이 실험기구를 고정-설치하였다. U자형 유리관 (A) 와 유리 챔버 (B) 를 실리콘 튜브로 연결하고 A 에는 분석물 (Methanol, Acetone, Benzene) 을 넣어 준비하고 B 의 내부에는 제작된 PBR PS 샘플을 고정시키고 유입구를 마개로 막아 외부 공기의 유입을 막는다. 고정된 샘플의 파장의 변화를 측정하기 위하여 optical fiber 를 그림과 같이 고정시켜 입사된 UV 빛이 90° 로 반사 되어 바로 detector에 들어갈 수 있도록 조정하였다. A 에 Ar 가스를 불어넣어 분석물의 가스가 생성되도록 하고, A와 연결된 쪽의 B 의 마개를 열어 A에서 생성된 유기물 가스가 B 쪽으로 유입될 수 있도록 한다. 유입되는 Ar 가스의 유량은 Flow meter 를 사용하여 1L/min 로 유입될 수 있도록 조절하였다. 실험은 fume hood 에서 진행되어 탐지 후 나오는 증기를 제거 하였고 탐

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

지에 사용되는 모든 유기성 물질은 degassing 하여 사용 하였다.

2.4.3 Experimental Setup Detection Limit of PBR PS of Organic Vapors

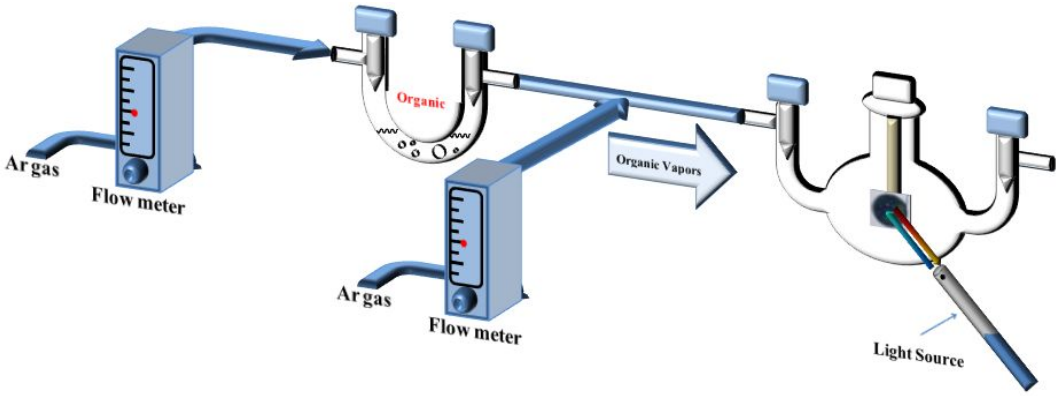


Figure 5. Bench setup for Detection Limit of PBR PS

PBR PS의 탐지 한계가 어디까지인지 알아보기위해 Figure 5 와 같이 기존에 설치해두었던 실험 장치 중간에 Flow meter을 이용하여 Ar 가스를 불어 넣어주어 유기증기를 비율에 따라서 묽혀주며 PBR PS의 탐지 한계에 대한 실험을 진행 하였다.

2.5. Detection of Nerve Agent Simulant Vapors by PBR PS

2.5.1 Experimental setup for Nerve agent Simulants Vapors under White Light Sensing

Nerve agent simulants의 증기 탐지를 위한 PBR PS 샘플은 300 W 텅스텐 할로겐 램프 하에서 사각파를 이용해 식각을 진행 하였다. n++-type 실리콘 웨이퍼에 높은 전류 300 mA/cm^2 를 180 초 낮은 전류 80 mA/cm^2 를 7.4초 동안 총 50회 반복해서 흘려주어 파장대가 654nm, 반치폭이 17nm 인 PBR PS를 제작하였다. 증기 탐지 실험을 위해 Figure 2 와 같이 실험기구를 고정-설치하였다. U자형 유리관 (A) 와

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

유리 챔버 (B) 를 실리콘 튜브로 연결하고 A 에는 분석물 (TEP, DMMP, DEEP) 을 넣어 준비하고 B 의 내부에는 제작된 PBR PS 샘플을 고정시키고 유입구를 마개로 막아 외부 공기의 유입을 막는다. 고정된 샘플의 파장의 변화를 측정하기 위하여 optical fiber 를 그림과 같이 고정시켜 입사된 백색 빛이 반사되어 바로 탐지원에 들어갈 수 있도록 조정하였다. A 에 Ar 가스를 불어넣어 분석물의 가스가 생성되도록 하고, A 에 연결되어 있는 B 의 마개를 열어 A 의 가스가 B 쪽으로 유입될 수 있도록 한다. 유입되는 Ar 가스의 유량은 Flow meter 를 사용하여 1L/min 로 유입될 수 있도록 조절하였다. 실험은 fume hood 에서 진행되어 탐지 후 나오는 증기를 제거 하였고 탐지에 사용되는 모든 유기성 물질은 degassing 하여 사용 하였다.

2.5.2 Experimental Setup for Nerve Agent Simulant Vapors PL Quenching by PBR PS

UV 램프 아래에서 PL의 Quenching을 이용한 유기성 증기 탐지실험을 위해 다른 빛이 들어오지 않는 암실에서 실험기구를 Figure 4 와 같이 고정-설치하였다. U자형 유리관과 특수 제작된 유리챔버를 실리콘 튜브로 연결하고 U자관 에는 분석물 (TEP, DMMP, DEEP) 을 넣어 준비하고 유리챔버의 내부에는 제작된 PBR PS 샘플을 고정시키고 유입구를 마개로 막아 외부 공기의 유입을 막는다. 고정된 샘플의 파장의 변화를 측정하기 위하여 optical fiber 를 위와 같이 고정시켜 입사된 UV 빛이 90° 로 반사 되어 바로 detector에 들어갈 수 있도록 조정하였다. U자관 에 Ar 가스를 불어넣어 분석물의 가스가 생성되도록 하고, U자관과 연결된 쪽의 유리챔버의 마개를 열어 생성된 유기물 가스가 유입될 수 있도록 한다. 유입되는 Ar 가스의 유량은 Flow meter 를 사용하여 1L/min 로 유입될 수 있도록 조절하였다. 실험은 fume hood 에서 진행되어 탐지 후 나오는 증기를 제거 하였고 탐지에 사용되는 모든 유사신경작용제 물질은 degassing 하여 사용 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.5.3 Experimental Setup Decrease of Reflectivity Intensity for PBR PS of Nerve Agent Simulant Vapors under LD

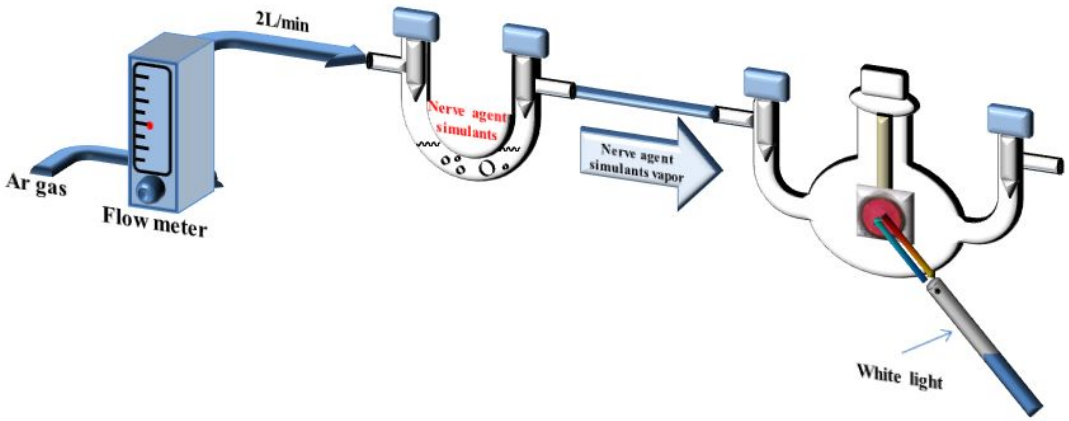


Figure 6. Bench setup for Nerve Agent Simulants under LD sensig of PBR PS

LD아래에서 654nm 대 파장의 소강현상에 따른 탐지에 대한 실험은 빛이 들어오지 않는 암실에서 Figure 6 과 같이 설치해서 위와 같은 과정으로 실험을 진행하였다. 유입되는 Ar 가스의 유량은 Flow meter 를 사용하여 1L/min 로 유입될 수 있도록 조절하였다. 실험은 fume hood 에서 진행되어 탐지 후 나오는 증기를 제거하였고 탐지에 사용되는 모든 유기성 물질은 degassing 하여 사용 하였다.

2.5.4 Synthesis and PBR PS Surface Coating of Copper(II)-TMEDA Catalyst

PBR PS의 탐지 분석물에 따른 선택성을 증가시키기 위해 PBR PS 샘플 표면에 Cu(II)-TMEDA 촉매를 코팅 하였다. PS 표면에 유도체화 시켜 선택성을 증가시키는 것에 대한 연구는 이미 보고된 바가 있다[28-33]. 250 mL 진공 플라스크에 황산구리

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.5 g (10 mmol) 을 넣고 Ar 가스로 치환시킨 후 methanol 30 mL 에 교반하여 용해하였다. 모두 녹은 것이 확인되면 TMEDA 1.2 g (10 mmol) 을 교반하며 천천히 첨가하여 주면 Cu 가 TMEDA 에 배위결합 (coordination bonding) 함으로써 합성된다. 이후 10시간 동안 추가 반응하여 주면 밝은 푸른색을 갖는 Cu(II)-TMEDA 촉매제를 얻을 수 있다. 이후 증류수에 용해하여 미리 제작된 PBR PS 샘플표면에 얇게 spin-coating 하여 PBR PS 표면에 기능화 하여 주었다.

2.6. Infrared Spectroscopic Measurement of Functionalized Surface

PBR PS 표면의 촉매 및 물질을 분석하기 위하여 FT-IR Spectroscopy (Nicolet 5700) 를 사용하였다. FT-IR 의 분석은 absorption mode 를 사용하였고, spectral resolution 은 4 cm^{-1} , 감지 범위는 500-4000 cm^{-1} 이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. Preparation Result of the PBR PS

우리는 0.001~0.003 Ω · cm의 저항을 갖는 n++-type 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 식각을 통해 광 반사성 과 광 발광성을 동시에 갖는 다공성 실리콘을 제작하였다. 샘플의 광학적인 특성을 확인하기 위하여 Ocean Optics S2000 spectrometer 를 사용하여 스펙트럼을 확인 하였다.

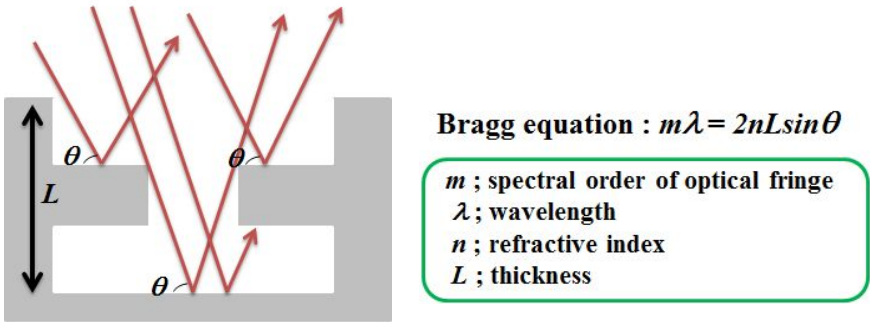


Figure 7. Measurement principle of reflectivity spectrum

광 반사파는 Bragg 식에 따라 파장이 나타나는데 PBR PS 표면에 백색광원 (360-2000 nm) 빛을 입사하면, 일부는 PBR PS 의 표면에서 반사가 되고 다른 빛의 일부는 다공성 실리콘 층을 통과한 후 반사되어 나온다. 반사되어 나오는 다른 두 파장이 다공성 실리콘 층의 두께 (L) 에 따라 하나의 파장은 보강간섭을 하고 다른 하나의 파장은 상쇄간섭을 하는데 이때 보강 및 상쇄간섭현상은 Figure 7 와 같이 Bragg 식에 따른다. 이 식에서 $\sin q$ 가 90 ℃ 일 때 2 nL 이 되므로 파장은 PBR PS 의 굴절률과 기공의 깊이에 의해 결정된다. 이와 같은 결과로 반사파는 한 가지 파장대에서 증폭 현상이 일어나는 형태를 보이는데 이를 DBR 그래프 라고 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

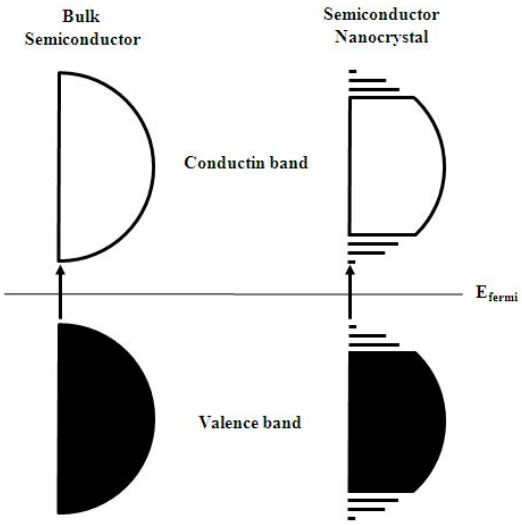


Figure 8. Measurement principle of PL spectrum

광 발광의 경우 bulk 크기의 실리콘이 나노 사이즈의 결정으로 입자가 작아질 때 band gap 의 변화에 의해 나타나게 된다. bulk 크기의 실리콘 반도체는 Fermi level 이 원자가 띠와 전도도 띠 사이에 있고 band gap을 갖는다. 순수반도체인 실리콘은 고체 상태에서 원자가 띠와 전도도 띠의 에너지가 1.11 eV 밖에 되지 않아 band gap 에너지가 IR 정도의 영역이어서 작은 열만 주면 전자가 전이할 수 있는 작은 값이다. 그러나 그 크기가 나노 크기로 작아지면 원자가 띠와 전도도 띠 각각의 양 끝에서 에너지 준위가 불연속적이 되는데, 이때의 band gap 은 나노 결정의 크기가 작을수록 넓어진다. 그러면 전자를 전이하려면 적어도 자외선 및 가시광선 영역의 빛이 필요하게 되고, 이는 반도체 나노 결정의 band gap 에너지가 자외선이나 가시광선 영역이며 전자가 들뜬상태에서 바닥상태로 떨어지면서 방출하는 빛의 파장은 자외선이나 가시광선 영역이 된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

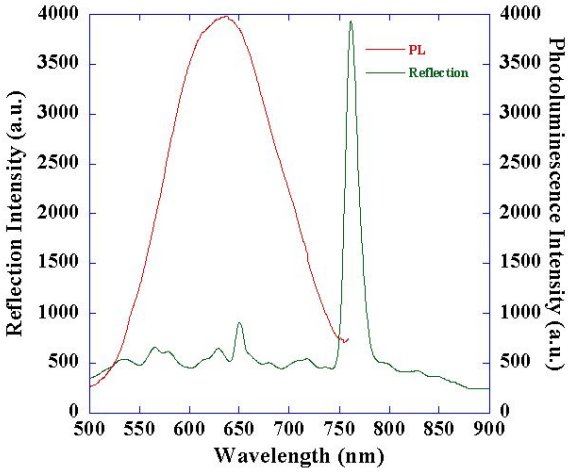


Figure 8. Reflectivity and PL Spectra of PBR PS for Organic Vapors Sensing

Figure 8 은 Organic Vapors Sensing에 이용한 PBR PS는 반사 스펙트럼 (Green line)이 761 nm 파장 영역에서 증폭된 것 으로 확인할 수 있었고 발광 스펙트럼 (Red line)은 460 nm 파장의 빛을 주었을 때 500-700 nm 사이에서 강한 오렌지색으로 발광 한 다는 것을 알 수 있다.

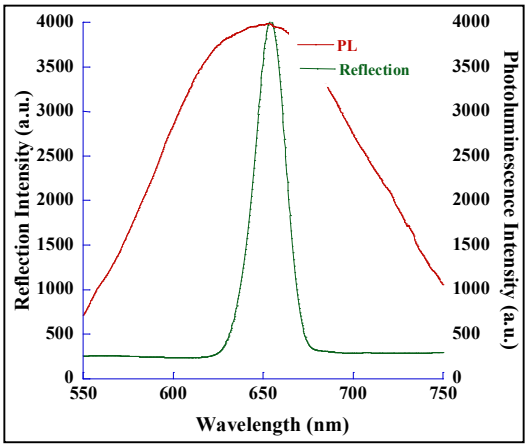


Figure 9. Reflectivity and PL spectra of PBR PS for Nerve Agent Simulant Vapors sensing

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 9를 보면 Nerve Agent Simulant Vapors Sensing에 이용한 PBR PS는 반사 스펙트럼 (Green line)이 654 nm 파장 영역에서 증폭된 것 으로 확인할 수 있었고 발광 스펙트럼 (Red line)은 460 nm 파장의 빛을 주었을 때 550-750 nm 사이에서 강한 오렌지색으로 발광 하였다.

제작된 다공성 실리콘을 센서에 응용하기 위해 기공의 유무와 크기, 그리고 깊이를 FE-SEM 이미지를 통해 확인할 수 있었다.

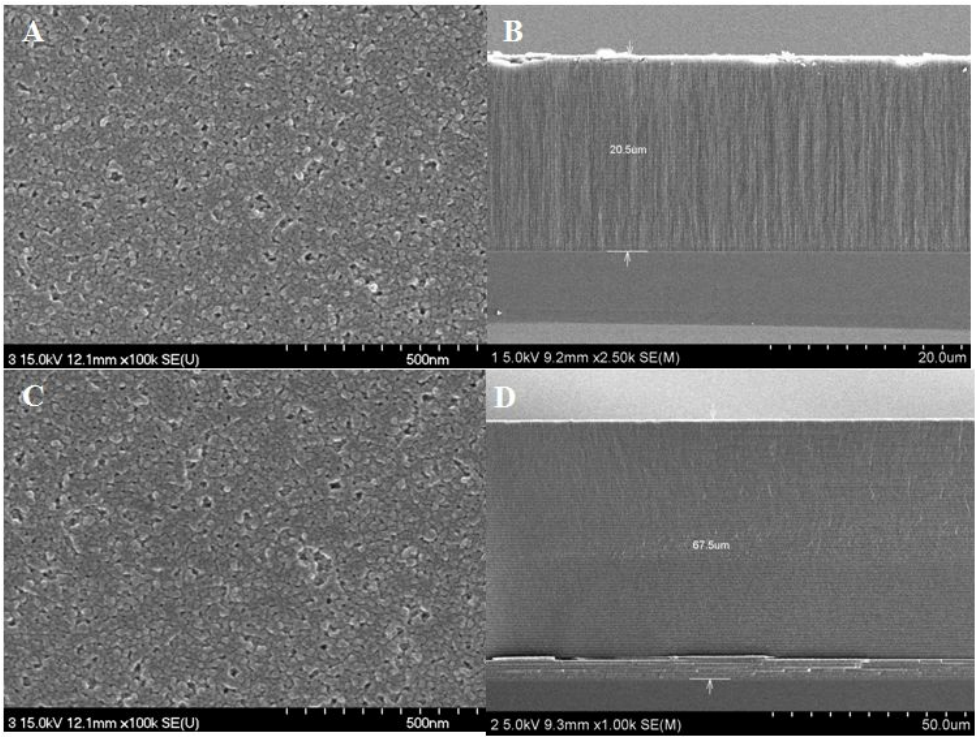


Figure 10. Surface (A, C) and cross-sectional (B, D) FE-SEM images of PBR PS

A 와 B는 Organic Vapors Sensing을 진행한 PBR PS 의 표면과 단면을 을, C 와 D는 Nerve Agent Simulant Vapors Sensing을 진행한 PBR PS 의 표면과 단면을 nm 사이즈로 확대하여 촬영한 FE-SEM 이미지이다. FE-SEM (Figure 10) 의 표면을 보면 제작된 PBR PS 가 매우 안정적이고 평평한 표면 (A) 을 갖는 것을 볼 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

또한 수 나노미터 사이즈의 기공의 크기 (C) 와 수 마이크론의 깊이 (B) 를 갖는 원통형 메조 기공이라는 것을 알 수 있었다. FE-SEM 이미지를 통해 제작된 PBR PS 가 기공과 나노 결정에 유무를 확인 하였고, Organic Vapors Sensing을 진행한 PBR PS도 훌륭한 센서 이지만 (D) Nerve Agnet Simulant Vapors Sensing을 진행한 PBR PS의 깊이가 더 깊은 것으로 보아 더 훌륭한 센서로 생각되고 두 샘플 모두 화학 센서로서 적합하다고 판단하였다.

3.2 Detection Result of Organic Vapors by PBR PS

3.2.1 Organic Vapors Sensing using PBR PS

우리는 Acetone, Methanol, Benzene 이 세 가지 분석물을 20 mL 씩 취하여 Vapor 센싱을 위해 준비한 U자형 유리관에 채우고 다른 유리 챔버에는 제작된 PBR PS 샘플을 고정 후 Vapor Sensing 을 진행 하였다.

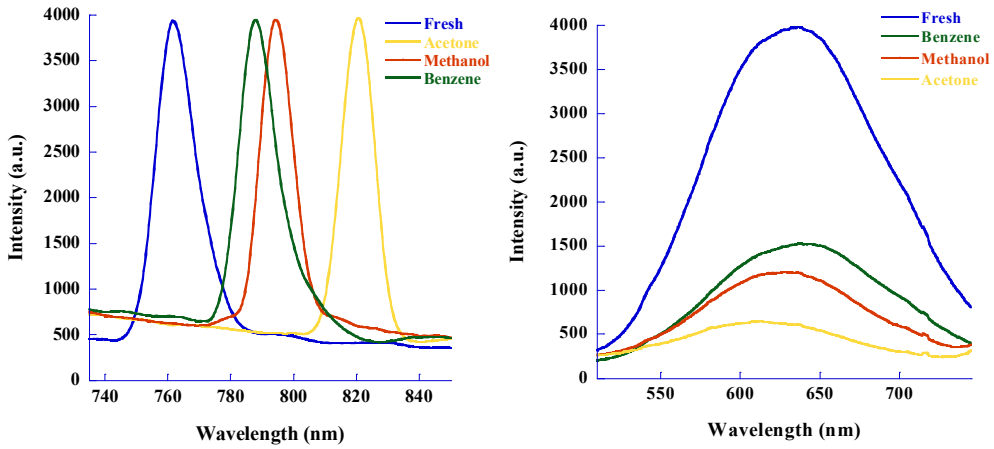


Figure 11. Shift of Wavelength (left) and quenching PL spectra (right) under the exposure of Organic vapors

Figure 11 에서는 Organic Vapors을 불어주었을 때 PBR PS 의 반사 스펙트럼의

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

이동 (left)과 발광 스펙트럼의 소광 현상 (right)을 보여주고 있다. A 그래프에서 볼 수 있듯이 Organic Vapors을 불어주었을 때 초기의 DBR 반사 피크가 장파장으로 이동 되는 가역적인 변화를 관찰할 수 있었다. 이것은 다공성 실리콘의 기공 안에 분석물의 증기가 차 들어감에 따라 기공 속의 밀도를 증가시키고 굴절률의 변화를 야기하여 Bragg 식에 따라 반사 스펙트럼이 장파장으로 이동된 것이다. B의 그래프를 보았을 때 Organic Vapors를 불어 넣었을 때 샘플의 초기의 발광 이유기성 증기의 탐지에 따라 소광 됨을 관찰 할 수 있었다.

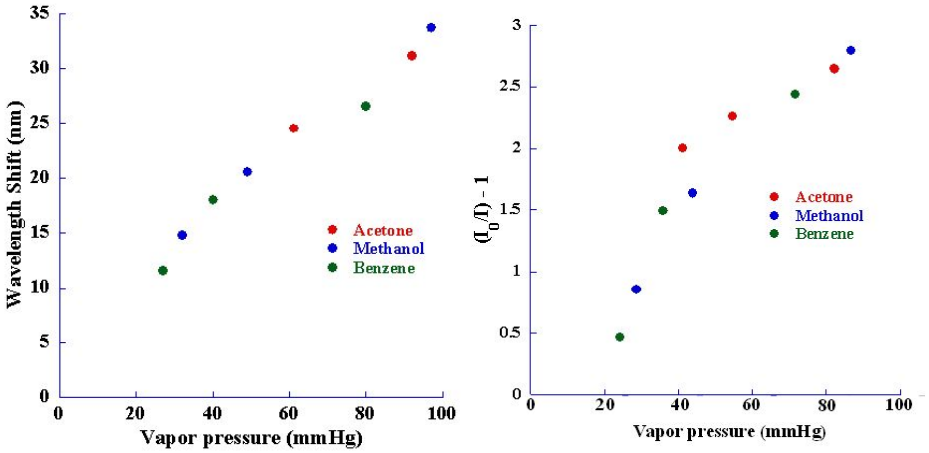


Figure 12. Relationship between Vapor Pressure and Wavelength Shift and Stern-Volmer plots for three different analytes at various vapor pressures

Figure 12는 증기압에 따른 파장의 변화 정도와 소광의 정도를 나타내는 그래프이다. 위의 그래프에서 보면 증기압에 따라 파장의 이동폭과 소광하는 정도가 변한다고 보여진다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2.2 Summary of Organic Vapors Sensing

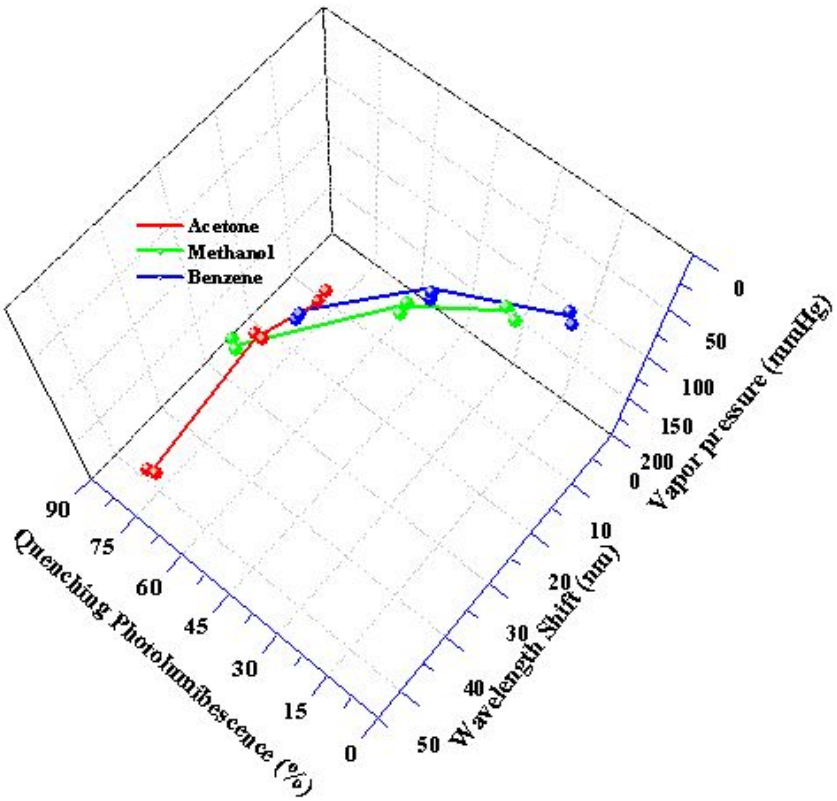


Figure 13. relationship between the wavelength shift of the reflection peak and quenching PL

하지만 Figure 13 와 같은 Wavelength shift와 Quenching Photoluminescence 그리고 Vapor pressure에 따른 상관관계를 나타내는 삼차원의 그래프를 보면 반사파장의 이동 정도는 증기압에 따라 변한다는 것을 알 수 있었지만 발광의 소광은 각각의 다른 작용기를 가지고있는 물질 마다 약간씩 다른 기울기를 보여지는 것을 확인 할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3 Detection Result of Nerve Agent Simulant Vapors by PBR PS

3.3.1 Nerve Agent Simulant Vapors Sensing using PBR PS

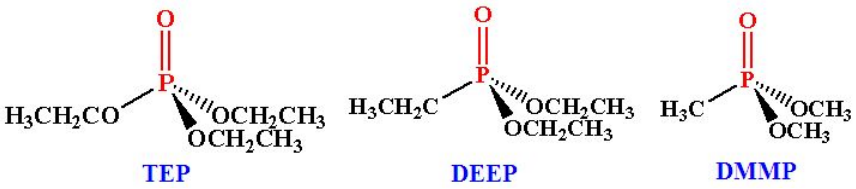


Figure 14. Chemical structures of nerve agent simulants

우리는 위에서 얻어진 결과를 응용하여 더 발전된 PBR PS를 제작하고 이를 이용하여 TEP, DEEP, DMMP을 탐지하는 실험을 진행하였다. 이 세 가지 분석물을 20 mL씩 취하여 Vapor 센싱을 위해 준비한 U자형 유리관에 채우고 다른 유리 챔버에는 제작된 PBR PS 샘플을 고정 후 Vapor Sensing 을 진행 하였다.

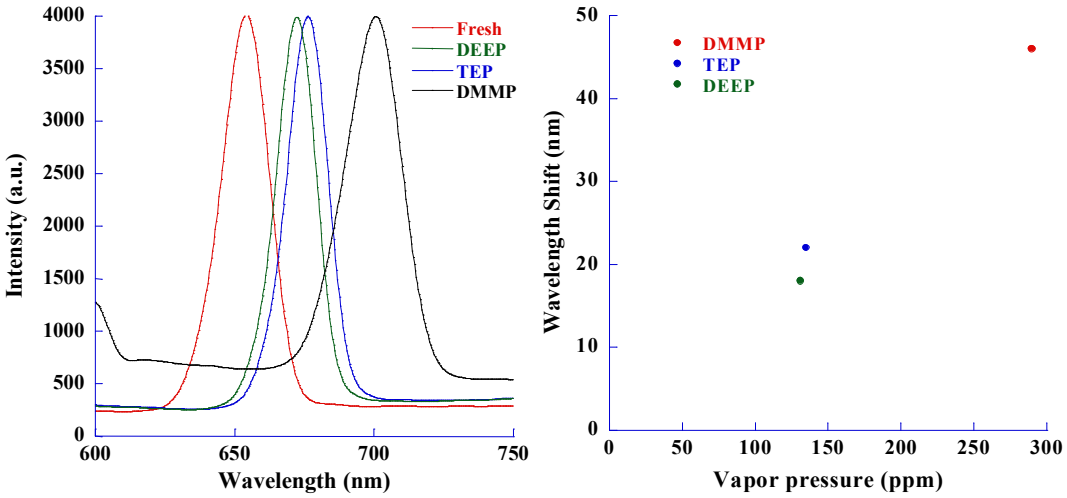


Figure 15. Shift of Wavelength under White Light of Nerve Agent Simulant vapors

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

우리는 PBR PS를 이용하여 Nerve Agent Simulant를 탐지 하는 실험을 하였다. Figure 15을 보면 Nerve Agent Simulant 또한 백색광 아래에서 증기압에 따라 파장이 이동하는 정도가 다르다는 것을 알 수 있었다.

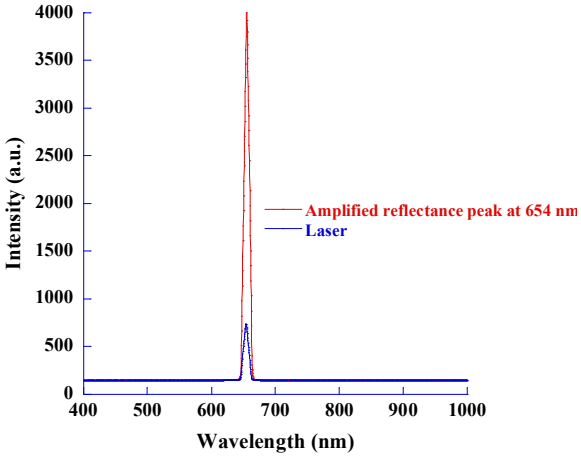


Figure 16. PBR PS reflectivity under Laser Source

우리는 이렇게 제작된 PBR PS를 이용하여 붉은 색 레이저 광 아래서도 탐지가 가능한지에 대한 실험을 하기위해 제작된 붉은색의 PBR PS에 레이저를 조사해 주었더니 Figure 16 과 같이 붉은색으로 식각된 PBR PS에서는 일반 웨이퍼에 레이저를 조사해 준 것보다 약 5배 정도 더 파장의 세가기 증폭이 되는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 우리는 이 PBR PS 가 유사신경작용제를 탐지를 하면 상대적으로 붉은파장이 소강 하는 것을 이용하여 레이저 아래에서 탐지 실험을 진행 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

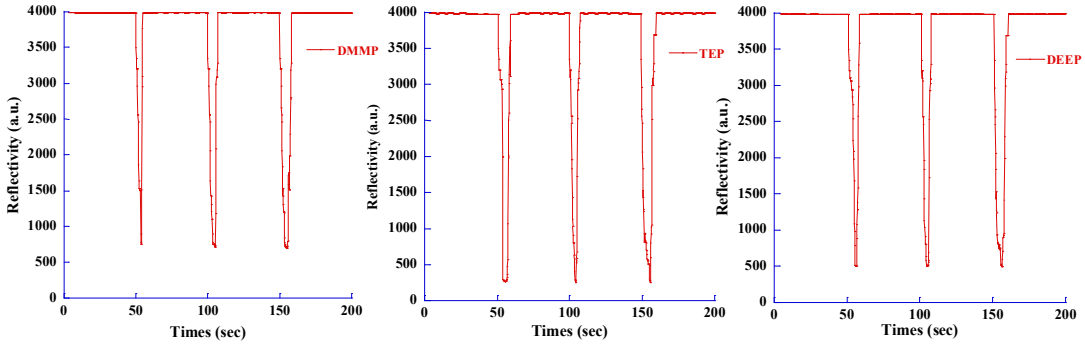
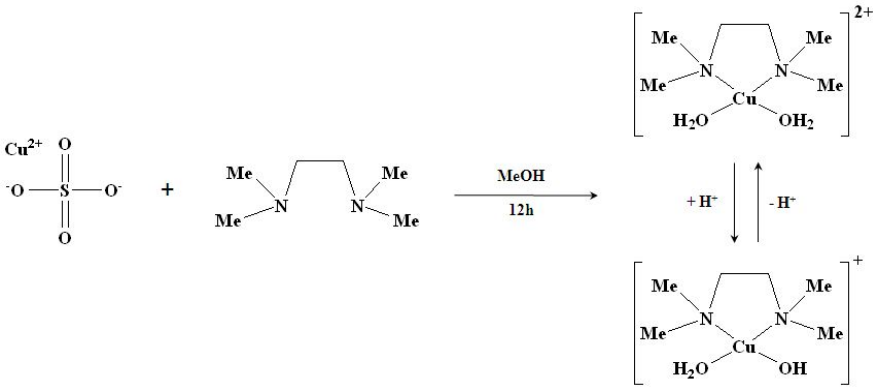


Figure 17. Decrease of reflectivity intensity for PBR PS of Nerve Agent Simulants (Real time)

Figure 17는 레이저 아래에서 PBR PS가 센서로서 탐지 기능을 할 때 파장의 변화에 따른 붉은색 파장대의 변화에 따른 소광 현상을 본 것이다. 증기를 불어 넣어줬을 때부터 바로 소광하기 시작하고 증기를 넣어 주는 것을 중지 했을 때부터 바로 광이 돌아 오는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과로 얻어진 결과를 보면 레이저 아래에서도 PBR PS는 훌륭한 탐지성을 갖는 다는 것을 알 수 있었다.

3.3.2 Infrared Spectroscopic measurement of Cu(II)-coated surface



Scheme 2. Synthesis of Cu(II)-TMEDA catalyst

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

우리는 PBR PS 와 nerve agent simulant 증기 탐지의 선택성을 증가하기 위하여 Scheme 2 과 같이 Cu(II) 촉매를 합성하여 PBR PS 표면에 spin-coating 하였다. PBR PS 의 표면에 촉매가 코팅이 되면 기공 안의 굴절률이 높아지게 되고 Bragg 식에 따라 파장은 변화하게 된다.

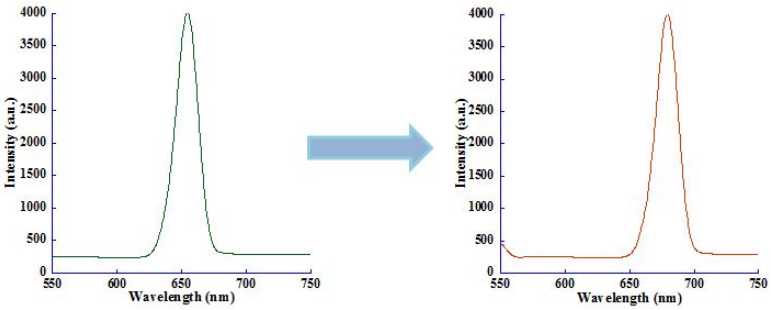


Figure 18. Change of wavelength of Cu(II)-TMEDA catalyst coated PBR PS

PBR PS 표면에 촉매의 코딩은 굴절률의 변화를 야기하였고 파장 또한 변하게 되었다. 이것은 Cu(II) 촉매가 소수성이기 때문인 것으로 예상된다. 이렇게 코팅된 PBR PS 표면의 분석은 FT-IR 의 absorption mode 를 사용하여 분석하였다. Figure 19 에서 확인 할 수 있듯이 1592 cm^{-1} 에서 δ(N-H), 2880 cm^{-1} 에서 ν(C-H) 를 확인하여 Cu(II) 촉매의 유무를 확인 할 수 있었다.

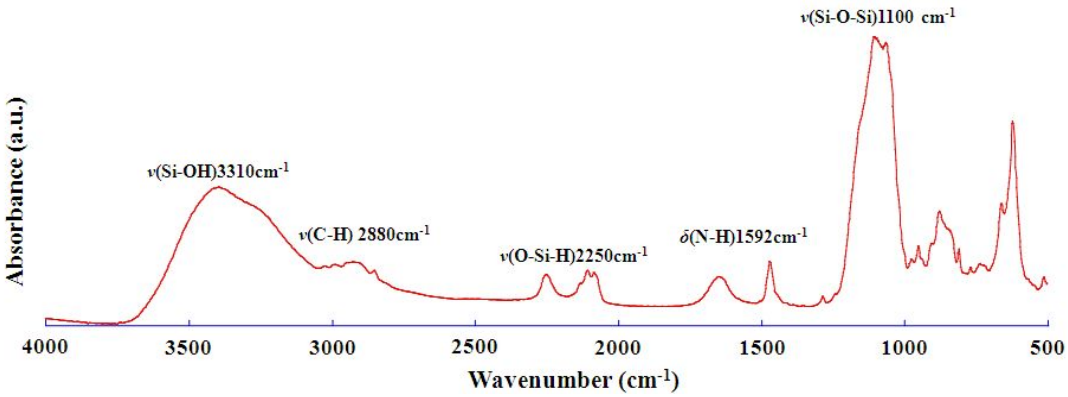


Figure 19. FT-IR absorption spectrum of Cu(II)-TMEDA catalyst coated PPS

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3.3 Nerve Agent Simulant Vapors Sensing by Cu(II)-TMEDA Catalyst coated PBR PS

우리는 nerve agent simulants 증기 탐지의 선택성을 높이기 위해서 샘플의 표면에 Cu(II) 촉매로 유도체화 하였다. 이 샘플을 가지고 이전 과 마찬가지로 nerve agent simulant 증기 를 불어 넣어 주었을 때 LD 아래에서 어떻게 변화 하는지에 대해 알아 보았다.

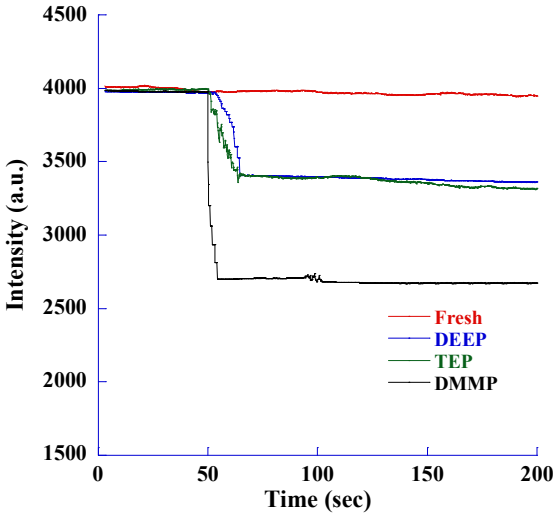
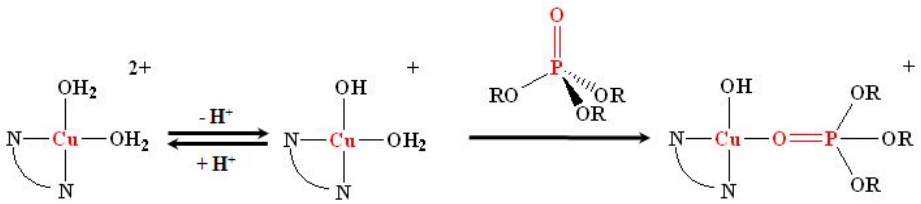


Figure 20. Cu(II)-TMEDA catalyst coated PBR PS under the exposure of Nerve Agent vapors



Scheme 3. Complex of Analyte with Cu(II)-TMEDA catalyst

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Cu(II) 촉매가 코팅된 PBR PS 의 경우 nerve agent simulants 의 증기가 촉매와 결합함에 따라 비가역적인 이동을 보였다. Figure 20을 보면 기존에 해봤던 LD 아래에서의 센싱을 한것과는 다른 모습을 보였다. 기존에 LD 아래에서 탐지를 진행했던 실험을 보면 PBR PS가 재탐지 가능 한 것을 보여 주었는데 Cu(II) 촉매가 코팅된 PBR PS 의 경우 증기를 더 이상 불어 넣어주지 않았을 때도 원래의 파장 세기가 돌아오지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 다른 유기물이 아닌 오직 분석물질인 유사신경작용제 증기를 선택적으로 탐지하였다는 것을 예상 할 수 있다. 표면에 코팅된 Cu(II) 촉매는 Scheme 3 와 같이 nerve agent simulant 증기가 가지고 있는 PO이중결합과 축합반응에 의해 결합하게 되어 증기 탐지의 선택성을 증가시키게 된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

300 W 텅스텐 할로겐 램프 하에서 전기화학적 식각을 통해 PBR PS 를 성공적으로 제작 되었으며, 460 nm 의 빛을 조사 하였을 때 가시광선 영역에서 강한 오렌지색 발광과 광학 반사 스펙트럼에서 DBR로 제작 된 것 을 확인할 수 있었다. 기존에 광 반사성과 광 발광성을 동시에 가지는 PS인 PPS 가 제작 된적이 있었다. 하지만 기존의 PPS는 반사파장의 경우 Fabry-Pérot fringe pattern 이기 때문에 파장의 이동여부는 확인되나 수치적으로 명확한 값을 확인하기 어려워 WaveMetrics 의 Fourier-transform 으로 OT 로 변환하여 확인을 해야하는 번거로움을 가지고 있고 또한 파장의 이동을 명확하게 구분하는 것이 힘들었지만 PBR PS는 빛의 반사파장이 DBR 피크 형태로 나타나기 때문에 파장의 이동을 훨씬 더 정확하게 알 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이렇게 제작된 PBR PS 는 화학 센서로 활용하기 위하여 각각 Organic Vapor 와 Nerve Agent Simulant Vapor를 감지하는 센서로 발전시킬 수 있었고, 이러한 분석물의 탐지는 PBR PS 표면에 간섭물질을 기능화 함으로써 좀 더 분명하게 탐지가 가능하였다.

Organic Vapor를 탐지하기 위해 서로 다른 작용기와 다른 증기압을 가지고 있는 Acetone, Methanol, Benzene을 선택 하였고 이로 인해 PBR PS를 이용하여 백색광 아래에서의 탐지 결과는 증기압에 따라 기존에 PBR PS 가지고 있던 파장이 capillary condensation에 의해 변화가 일어나고 각각 이동 정도가 다르다는 것을 알 수 있었고 PL 소광 현상은 탐지가 되는 물질의 작용기에 따라 소광 정도가 다르다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 우리는 더 좋은 센서를 만들기 위해 기존에 PBR PS가 가지고 있는 파장대를 붉은색 파장대로 옮겨서 nerve agent simulants를 탐지 하는 실험을 진행 하였다. 이렇게 실험을 진행 하였더니 nerve agent simulants 또한 백색광 아래에서 탐지를 진행 하였을 때 파장의 이동이 증기압에 따라 변화하는 정도가 다르다는 것을 알 수 있었고 붉은색 레이저 아래에서도 빛의 파장의 소광현상을 이용하여 탐지가 가능하다는 것을 확인 할 수 있었다.

nerve agent simulants 를 선택적으로 감지하기 위한 Cu(II)-TMEDA 촉매를 합성

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

하여 PBR PS 표면에 코팅하였고, 표면의 기능화 여부는 FT-IR 을 통해 확인할 수 있었다. 이러한 결과로서 반사파장의 이동과 발광의 소광현상을 관찰 할 수 있었고, 비가역적인 파장의 변화는 탐지물질을 선택적으로 탐지하였다는 증거가 되었다. 이번 연구로 PBR PS 의 센서로서의 활용은 한 웨이퍼에 DBR 반사파장과 발광, 이 두 가지 모두를 갖기 때문에 기존에 제작되었던 PPS보다 여러 화학물질을 탐지하는 것에 매우 이상적임을 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] H. sohn. R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. west. *J. AM. Chem. Soc.* 121, 2935-2936 (1999).

[2] A. Uhlir. *J. Tech. Bell stst.* 35, 333 (1956).

[3] D. R. Turner. *J. Electochem. Soc.* 105, 402 (1958).

[4] L. T. Canham. *Appl. Phys. Lett.* 57(10), 1046 (1990).

[5] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5399 (2000).

[6] V. S. Lin, K. Motesharei, K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *Science* 278, 840 (1997).

[7] Y. Koh, S. Jang, J. Kim, S. Kim, Y. C. Ko, S. Cho, and H. Sohn, *Colloid. Surface A* 313--314, 328 (2008).

[8] C. Park, J. Kim, S. Jang, H.-G. Woo, Y. C. Ko, and H. Sohn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 3375 (2010).

[9] R. C. Anderson, R. S. Muller, and C. W. Tobias, *Sensor Actuat. A-Phys.* A21--A23, 835 (1990).

[10] M. Ben-Chorin, A. Kux, and I. Schechter, *Appl. Phys. Lett.* 64, 481 (1994).

[11] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, *Science* 261, 1567 (1993).

[12] C. L. Curtis, V. V. Doan, G. M. Credo, and M. J. Sailor, *J. Electrochem.*
Soc. 140, 3492 (1993).

[13] S. Kim, B. Cho, and H. Sohn, *Nanoscale Res. Lett.* 7, 527 (2012).

[14] S. Jang, J. Kim, Y. Koh, Y. C. Ko, H.-G. Woo, and H. Sohn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 4049 (2007).

[15] S. Jang, Y. Koh, J. Kim, J. Park, C. Park, S. J. Kim, S. Cho, Y. C. Ko, and H. Sohn, *Mater. Lett.* 62, 552 (2008).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

[16] S. G. Kim, S. Kim, Y. C. Ko, S. Cho, and H. Sohn, *Colloid. Surface A* 313--314, 398 (2008).

[17] K.-P. S. Dancil, D. P. Greiner, and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7925 (1999).

[18] Y. Koh, J. Park, J. Kim, S. Jang, H.-G. Woo, and H. Sohn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 3590 (2010).

[19] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* 82, 909 (1997).

[20] B. Cho, S. Jin, B.-Y. Lee, M. Hwang, H.-C. Kim, and H. Sohn, *Microelectron. Eng.* 89, 92 (2012).

[21] J. H. Song and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7381(1997).

[22] S. G. Lee, Y. Koh, S. Jang, J. Kim, H.-G. Woo, S. Kim, and H. Sohn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 3266 (2010).

[23] D. A. Kim, J. H. Shim, N. H. Cho. *Appl. Surf. Sci.* 234, 256 (2004).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter 2.

Synthesis and Specific Surface Characterization of Microwave - Exfoliated Graphite Oxide

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 연필은 저렴한 흑연으로 만들어져 있다. 흑연은 벤젠고리가 벌집모양으로 이루어진 층이 여러 겹 쌓여진 층 구조를 이루고 있으며 층 사이는 van der Waals 힘에 의해 약 3.34 Å 거리로 결합 되어 있다.[1] 약한 van der Waals 힘으로 이뤄진 층은 외부의 물리적인 충격이나 층의 화학적 변화에 의한 방법으로 층을 서로 떼어 낼 수 있으며 이렇게 떼어진 흑연의 한 층을 그래핀 이라고 부른다. 최근에는 흑연을 화학적으로 변화 시키는 방법 중의 하나인 산처리를 이용한 그래핀 옥사이드에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.[2-9]
그래핀은 육방 격자형태의 벌집 모양으로 원자적으로 얇고, 이차원 시트 특징으로 인해 독특한 성질을 가지고 있어서 최근 크게 주목 받고 있다. 그래핀은 매우 우수한 열전도율을 가지고 있기 때문에 전자기술, 센서, 태양 전지, 메모리 소자, 수소 저장 및 폴리머 복합체 다양한 과학 기술에서 유용하게 사용된다.[10,11]
그래핀은 많은 연구에 대상이 되는 만큼 우수하고 특이한 성질을 가지고 있다. 그래핀은 무수히 많은 벤젠고리의 집합체로 전자의 이동성이 매우 높은 전기 이동성을 가지고 있다.[12-14] 그러나 그래핀의 독특한 특성의 대부분은 몇 층의 두께, 심지어 개별 시트에 연결되기 때문에 폴리머 복합 재료의 이러한 유리한 특성의 응용은 그래핀이 균일하게 폴리머 매트릭스에 분산되어 있어야 가능한데 이는 나노 기술 분야에서 매우 중요하다.[15,16]
우리는 본 실험에서 ball-mill 기계를 이용하여 기존 흑연 보다 더 가는 흑연을 만들어서 Hummer's 방법으로 화학적 합성을 해서 만들어진 Grapene Oxide (GO)를 이용하여 Super Capacitor를 만들기 위해 Microwave를 이용하여 GO를 확실히 박리를 시켜서 기존 GO 보다 표면적이 늘어난 Microwave-Exfoliated Graphite Oxide(MEGO)을 만드는 실험을 진행 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experiment

2.1. Materials

MEGO를 합성하기 위하여 Grphite (99.9%, Sigma-Aldrich) 와 $NaNO_3$ (Sigma-Aldrich) 를 을 사용하였고, 용매로는 증류수 (OCl), H_2SO_4 (Sigma-Aldrich), H_2O_2 (Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 촉매로는 $KMnO_4$ (Sigma-Aldrich) 을 구입하여 사용하였다. 합성에 관련된 모든 실험은 standard Schlenk technique vacuum line 을 이용하여 Ar 가스 하에서 진행되었다.

2.2. Synthesis of Microwave-Exfoliated Graphite Oxide

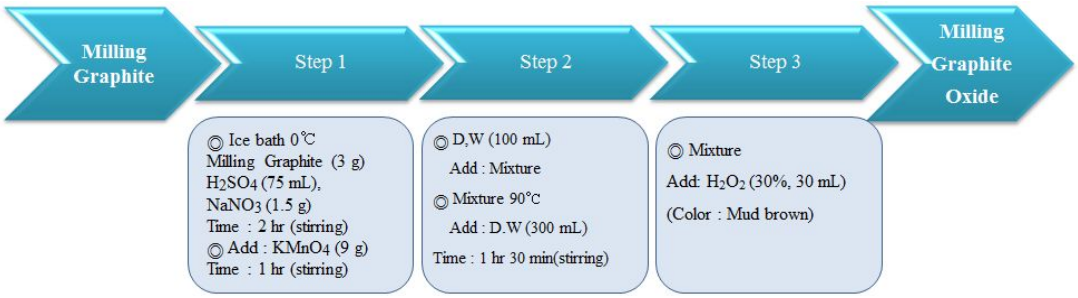


Figure 21. Synthesis of graphite oxide

표면적이 넓은 Micfrowave - Exfoliated Graphite Oxide (MEGO)를 합성하기 위해서 Figure 11과 같이 Modified Hummer's 방법을 이용하여 실험을 진행 하였다. 200 mL 둥근 플라스크에 Ball Miller를 이용해서 12시간 동안 500rpm 으로 Milling 된 Graphite를 3.0 g 넣고 $NaNO_3$ 1.5 g 과 H_2SO_4 75 mL 를 부피 플라스크로 측정하여 넣어준 후 Ice Bath에서 위의 혼합물을 0℃ 로 낮추고 Stirring bar를 이용하여 2시간가량 교반 시켜준다. 2시간 동안 잘 교반 시켜준 후에 $KMnO_4$ 9.0

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

g을 둥근 플라스크 안에 천천히 넣어주고 Cooling bath를 이용하여 5℃ 이하로 유지 시켜주며 1시간가량 더 교반 시켜준다. 이때 30분가량은 Cooling bath를 이용하여 계속 교반시켜주고 나머지 30분은 Cooling bath를 제거하고 교반시켜준다. 1시간 후에 잘 교반된 혼합물을 1000 mL 둥근 플라스크에 담긴 증류수 100 mL에 천천히 교반된 혼합물을 넣는다. 이때 발열반응으로 인해 기체가 발생한다. 계속 혼합물을 교반 시켜주면서 슬라이닥스를 이용하여 온도를 90℃로 올려주고 90℃에 도달하면 그 후에 300 mL의 증류수를 다시 첨가하고 90분가량 더 교반한다. 이때 교반하는 동안 혼합물의 색이 Black에서 Mud Brown 색으로 변하게 된다. Mud Brown 색이 된 혼합물에 H_2O_2 (30%)를 실린지로 30 mL를 취하여 천천히 혼합물에 넣어준다. 이때 반응이 폭발적으로 일어나며 색이 Mud Brown에서 Light Brown으로 바뀌게 된다. 색이 바뀌면 Graphite가 산화가 돼서 Graphite Oxide가 되었다는 뜻으로 간주하고 강한 산인 이 혼합물을 증류수로 세척하여 중성으로 만들어 준다. 세척 방법은 증류수를 섞어주고 원심 분리기를 이용하여 Graphite Oxide와 증류수를 분리하여 계속 세척하여 준다. 이때 중성인지는 pH종이를 이용하여 측정 하였다. 증류수로 세척 과정을 거친 Graphite Oxide를 Hexane과 Methanol을 이용하여 한 번 더 세척을 해주고 Methanol안에 풀려있는 Graphite Oxide를 바이알 병에 넣고 Sonicate에 6시간동안 Sonication을 시켜준다.

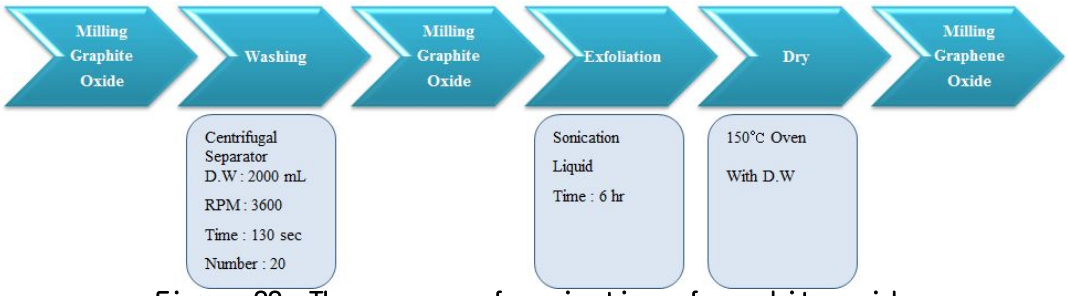


Figure 22. The process of sonication of graphite oxide

Figure 11과 같은 방법으로 6시간 동안 Sonication을 마친 후에 가지달린 플라스크로 옮겨서 Vacuum Pump를 이용하여 24시간동안 건조를 시켜주면 갈색 파우더 형

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

태의 Graphite Oxide를 얻을 수 있다.

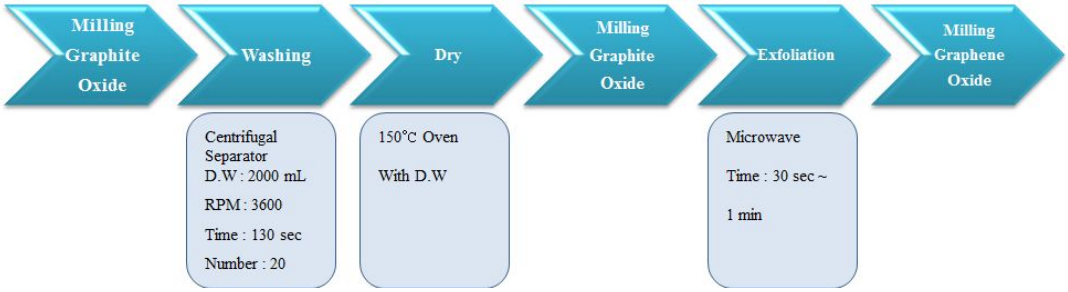
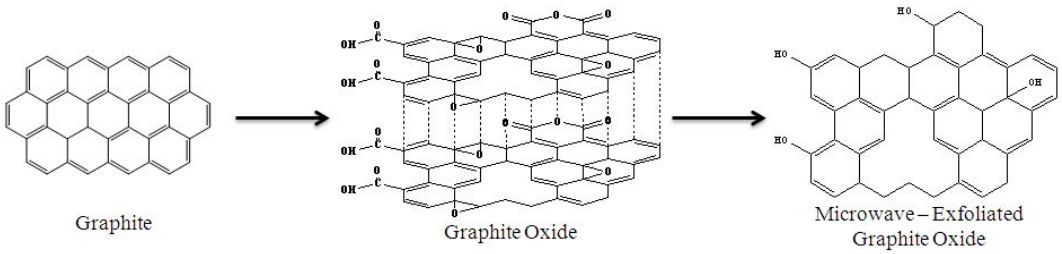


Figure 23. Exfoliation of graphite oxide process using microwave

이렇게 얻어진 파우더를 Figure 11에 따라 전자레인지 용기에 넣고 전자레인지에 30초에서 1분 동안 돌려주면 폭발음과 함께 박리가 된 MEGO를 얻을 수 있다. Schlenk line 은 연결된 직접-구동 진공 펌프에 의해 <1 m Torr 로 유지된다.

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis Result of the MEGO



Scheme 4. Synthesis of Microwave – Exfoliated Graphite Oxide

우리는 표면적이 넓은 GO를 만들기 위해서 Scheme 2 와 같은 과정으로 Modified Hummer's 방법을 이용하여 GO를 합성 하였고 이렇게 만들어진 GO를 Microwave를 이용하여 박리를 시킨 MEGO를 합성 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2. Result of the MEGO

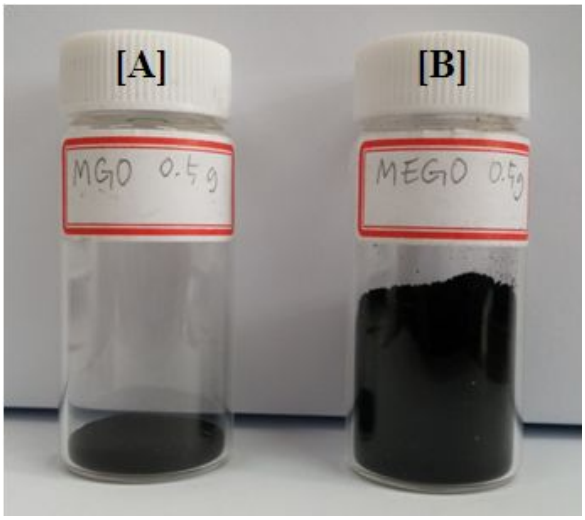


Figure 24. Comparing the Volume of [A] Graphite Oxide and [B] Microwave – Exfoliated Graphene Oxide in the Same Weight

Figure 24 을 봤을 때 Ball Mill 된 Graphite를 사용하여 만든 GO 와 MEGO를 같은 무게로 부피를 비교 하였을 때 GO 보다 MEGO가 훨씬 부피가 늘어난 것을 눈으로 확인 할 수 있었다.

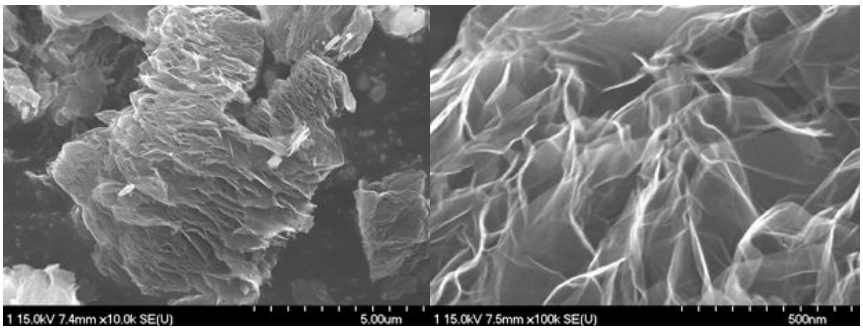


Figure 25. FE-SEM image of Microwave – Exfoliated Graphene Oxide

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 25 의 FE-SEM 사진을 보면 Microwave로 박리된 그래핀 옥사이드 사이의 층간이 벌어져 박리층을 확인 할 수 있었다.

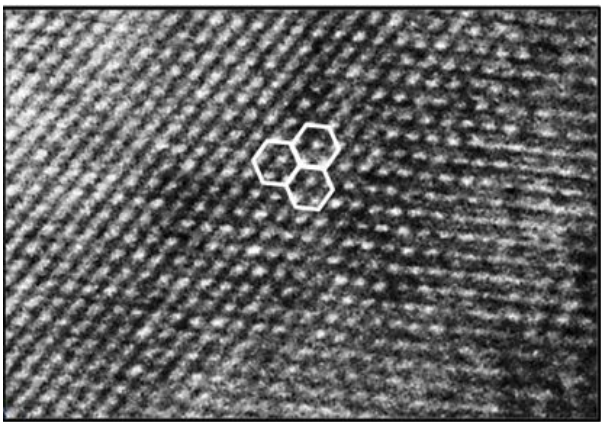


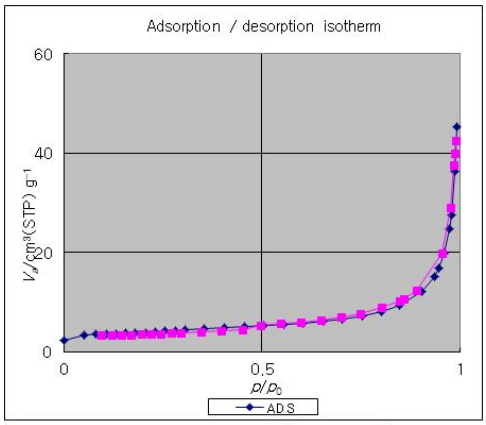
Figure 26. HR-TEM image of Microwave - Exfoliated Graphene Oxide

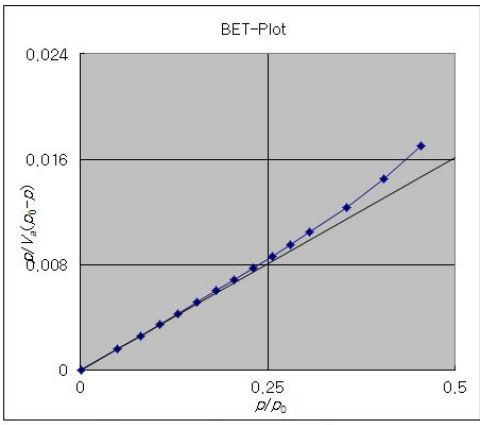
Figure 26 의 HR-TEM 사진을 보면 Microwave로 박리된 그래핀 옥사이드는 6각형의 핵사고날 모양의 결정성을 갖는 다는 것을 확인 하였습니다.

그래서 이 결과 Graphite Oxide를 Microwave를 이용하여 박리를 해주면 효과적으로 박리가 된다는 것을 알아 낼 수 있었습니다. 하지만 단지 이런 이미지만으로 비표면적이 증가했다는 것을 확인하기 어렵기 때문에 수치적으로 나타내기 위하여 비표면측정장비인 BET를 이용하여 그 결과 값을 수치적으로 나타냈다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

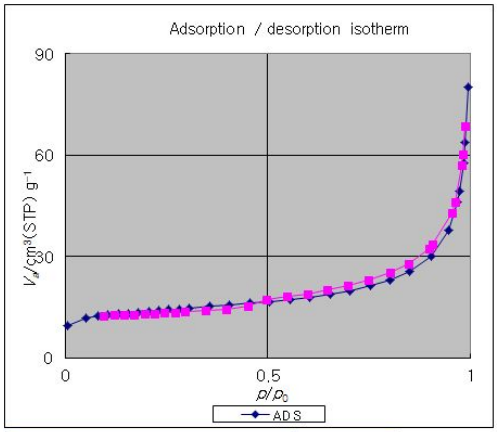


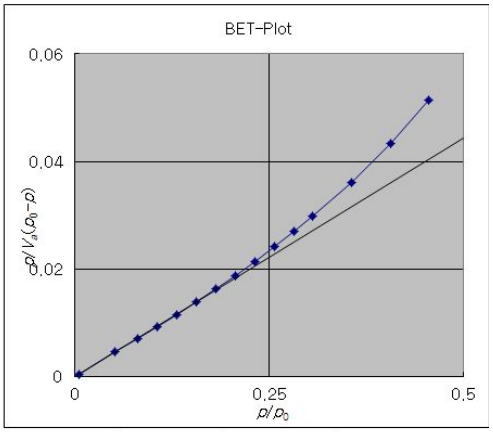


Starting point	1	
End point	4	
Slore	0.3093	
Intercept	0.00006507	
Correlation coefficient	1	
Vm	3.2327	[cm³(STP) g⁻¹]
as.BET	14.07	[m² g⁻¹]
C	4753.9	
Total pore volume (p/p_0=0.990)	0.065538	[cm³ g⁻¹]
Average pore diameter	18.631	[nm]

No	p/p_0	$p/V_a(p_0-p)$
1	0.0010374	0.00044189
2	0.050568	0.015666
3	0.08058	0.024838
4	0.1059	0.032934

Figure 27. Graphite BET data





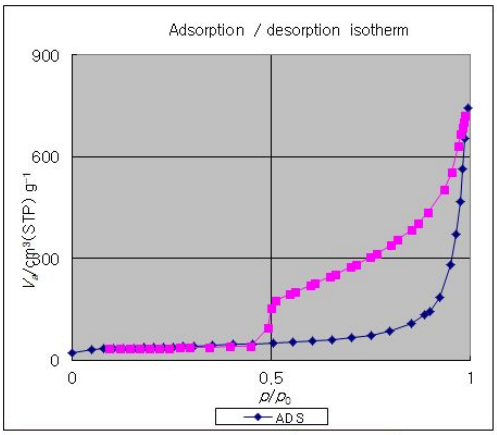
Starting point	1	
End point	6	
Slore	0.088582	
Intercept	4.1909E-06	
Correlation coefficient	0.9999	
Vm	11.288	[cm³(STP) g⁻¹]
as.BET	49.133	[m² g⁻¹]
C	21138	
Total pore volume (p/p_0=0.990)	0.1077	[cm³ g⁻¹]
Average pore diameter	8.7684	[nm]

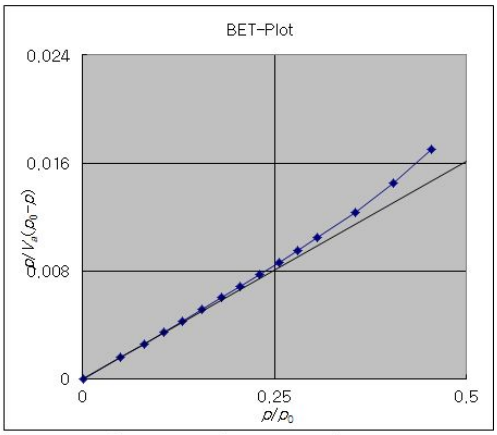
No	p/p_0	$p/V_a(p_0-p)$
1	0.0049184	0.00051025
2	0.051412	0.0045541
3	0.080301	0.0070504
4	0.1054	0.0092512
5	0.1307	0.011546
6	0.1558	0.013923

Figure 28. Milling graphite BET data

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY





Starting point	1	
End point	4	
Slore	0.032314	
Intercept	5.1008E-06	
Correlation coefficient	1	
Vm	30.941	[cm^3(STP) g^{-1}]
$a_{s,BET}$	134.67	[m^2 g^{-1}]
C	6336.1	
Total pore volume (p/p_0=0.990)	1.0721	[cm^3 g^{-1}]
Average pore diameter	31.844	[nm]

No	p/p_0	$p/V_a(p_0-p)$
1	0.00091469	0.000042045
2	0.049768	0.0016057
3	0.080685	0.0025984
4	0.1057	0.0034335

Figure 29. Microwave - Exfoliated graphene oxide BET data

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Sample	Surface area (m^2/g)	Surface area (m^2/g)
Graphite	14.07	13.0346
Milling Graphite	49.133	43.337
Microwave-Exfoliated Grapene Oxide	134.67	124.99

Table 1. BET data of Graphite, Milling Graphite and Microwave - Exfoliated Grapene Oxide

Table 1을 보면 순수한 그라파이트보다 밀링이 된 그라파이트가 훨씬 비표면적이 증가하는 것을 볼 수 있었고 이 밀링된 그라파이트를 이용하여 마이크로웨이브로 박리를 시킨 그라핀 옥사이드는 이보다 비표면적이 더 많이 증가 했다는 것을 알 수 있었다. 이로 인해 그래핀 옥사이드를 마이크로웨이브 오븐을 이용하면 더 효과적으로 박리가 된 다는 것을 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

Modified Hummer's 방법을 이용하여 성공적으로 합성된 GO를 이용해 Super Capacitor를 만들기 위해서 표면적을 증가시키기 위해 Microwave를 사용하여 MEGO를 제작 하였다. GO가 합성이 되었는지 확인은 흑색인 Graphite 가 갈색으로 변화하는 것으로부터 알 수 있었다. 같은 무게에서 GO와 MEGO가 부피 차이를 보이는 것으로 GO 보다 MEGO의 한층 간의 간격이 훨씬 멀다는 것을 알 수 있었다. 또한 FE-SEM 을 통하여 GO 보다 MEGO가 훨씬 층간의 간격이 넓은 것을 확실히 확인 할 수 있었다. 이렇게 눈이나 전자 현미경을 이용하여 MEGO가 GO보다 얼마나 더 표면적이 더 늘어났는지 확인하기 위해 비표면적 분석기를 이용하여 BET를 측정 하였다. 비표면적 측정을 BET 로 하였더니 GO는 기존의 Graphite 보다 비표면적이 약 3.5배 증가 하였고, MEGO는 Graphite 보다 약 9.5배 증가하는 것을 확인 하여서 Microwave로 효과적으로 박리가 되어 비표면적이 증가 했다는 것을 알 수 있었다. 우리는 이렇게 효과적으로 비표면적이 늘어난 MEGO를 이용하여 저장할 수 있는 전기용량이 큰 Supercapacitor로서 활용을 할 수 있을 것이라고 생각 되어 진다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] J. Biscoe and B. E. Warren, *J. Appl. Phys., 13, 364* (1942).

[2] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev., 39, 228* (2010).

[3] Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Pine RD, Dommett GHB, Evmenenko G, Nguyen ST, Ruoff RS, Nature., 448, 457, (2007).

[4] Park S, Lee KS, Bozoklu G, Cai W, Nguyen ST, Ruoff RS, ACS Nano., 2, 572, (2008).

[5] Becerril HA, Mao J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y, ACS Nano., 2, 463, (2008).

[6] Park S, An J, Jung I, Piner RD, An SJ, Li X, Velamakanni A, Ruoff RS, Nano Lett., 9, 1593, (2009).

[7] Yanga D, Velamakannia A, Bozoklub G, Park S, Stollera M, Pinera RD, Stankovichc S, Junga I, Fieldd DA, Ventrice CA, Ruoff RS, Carbon., 47, 145, (2009).

[8] Park S, An J, Piner RD, Jung I, Yang D, Velamakanni A, Nguyen ST, Ruoff RS, Chem. Mater., 20, 6592, (2008).

[9] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials, 6, 183* (2007).

[10] Y. Zhang, Y. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, *Nature, 438, 201* (2005).

[11] K. S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature, 438, 197* (2005).

[12] Novoselov KS, Science., 306, 666, (2004).

[13] Novoselov KS, Proc. Natl Acad. Sci., 102, 10451, (2005).

[14] Novoselov KS, Nature., 438, 197, (2005).

[15] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone. Science, 321, 385 (2008).

[16] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff, Adv, Mater., 22, 3906 (2010).

Collection @ chosun