

제자리 화학중합을 통한 그래핀 옥사이드를 포함하는 전도성 고분자 나노복합체의 제조와 특성 분석

정연준 · 문병철 · 장민채 · 김양수[†]

인제대학교 나노공학부, 고안전차량핵심기술연구소

(2013년 9월 26일 접수, 2013년 11월 6일 수정, 2013년 11월 8일 채택)

Preparation and Characterization of Conducting Polymer Nanocomposites Including Graphene Oxide via *In-situ* Chemical Polymerization

Yeonjun Jeong, Byung-Chul Moon, Min-Chae Jang, and Yangsoo Kim[†]

Department of Nanoscience and Engineering, High Safety Vehicle Core Technology Research Center,
Inje University, Gimhae 621-749, Korea

(Received September 26, 2013; Revised November 6, 2013; Accepted November 8, 2013)

초록: 그래핀옥사이드(GO)와 전도성 고분자(PPy, PANI, PEDOT)로 이루어진 나노복합체를 제자리 화학중합을 통하여 제조하였으며, 전도성 고분자의 함량 증가에 따른 특성변화를 분석하였다. GO에 존재하는 반응성 그룹 그리고 GO-poly(4-styrene sulfonic acid)(PSSA) 복합체 및 세 종류 나노복합체에서 고분자의 존재를 확인하였으며, GO와 PSSA 또는 전도성 고분자 사이의 상호작용이 제안되었다. GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 PEDOT 함량이 증가함에 따라 라만 스펙트럼의 I_D/I_G 값이 감소하였으며 특정 피크 위치도 크게 변화하였다. GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 PEDOT이 GO-PSSA 층을 박리시켜 그들 분자층 사이로 내부 삽입되어 있는 형태를 취하며 GO 또는 GO-PSSA 분자층이 열차단층으로 작용하게 되어 나노복합체는 GO 또는 GO-PSSA보다 열안정성이 향상되었다. 또한 GO-PSSA와 PEDOT 사이에 형성된 균일한 hybridization 모폴로지를 확인하였으며, GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 가장 우수한 전기전도성을 보여 주었다.

Abstract: Nanocomposites including graphene oxide (GO) and conducting polymers (PPy, PANI and PEDOT) were prepared via an *in-situ* chemical polymerization process, and their characteristic properties depending upon the change of conducting polymer (CP) content were analyzed. A confirmation was made on not only the functional groups formed in GO but also the presence of CP existent in the nanocomposites. The molecular interaction between GO and poly(4-styrene sulfonic acid) (PSSA) or CP in the nanocomposites was proposed. With the increase of PEDOT content in the GO-PSS/PEDOT nanocomposite, the estimated value of I_D/I_G regarding the Raman analysis of them was decreased and a major change of their Raman spectra characteristic peaks was observed. In the GO-PSS/PEDOT nanocomposite, PEDOT molecules made an exfoliation of GO-PSSA layers and thus they were intercalated among layers. Such a unique molecular morphology induced the highest electrical conductivity for the GO-PSS/PEDOT nanocomposite among three kinds of nanocomposites prepared in this study. It is also noted that the uniform morphology confirmed in this study helped a thermal stability improvement in the nanocomposite due to the presence of GO or GO-PSSA acting as a thermal barrier.

Keywords: graphene oxide, *in-situ* chemical polymerization, conducting polymers, nanocomposites.

서 론

그래핀과 전도성 고분자(conducting polymer, CP)로 이루어진 나노복합체(nanocomposites)는 우수한 전기적, 광학적, 기계적 물성을 나타내며, 초고용량 축전지(supercapacitor),¹ 전자파차폐,² 가스센서³ 그리고 바이오센서⁴ 및 중금속센서⁵

등의 화학센서, 고분자태양전지,⁶ 투명 디스플레이⁷ 등과 같은 첨단 나노소자에 응용하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 그래핀은 그들끼리 쉽게 응집하는 경향을 나타내며 또한 sp^2 혼성화 카본 원자 단일 층으로 이루어진 방향족 공액구조 존재로 인하여 용해도가 크게 감소하여 나노복합체 내에서 분산상태가 매우 나빠지므로 응용하는데 많은 제약을 갖고 있다. 따라서 이를 해결하기 위한 방안의 하나로 그래핀을 화학적으로 처리하여 카복실산 기, 하이드록시기 또는 에폭시기 등 다양한 반응성 특성그룹을 포함하고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cheykim@inje.ac.kr

있는 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)를 그래핀 대체 물질로 사용하여 분산성을 개선할 수 있으며, 이후 환원과정을 거침으로써 반응성 그룹이 거의 제거된 환원 GO(reduced GO: rGO)로 전환하는 방법을 사용하고 있다.⁴

최근 GO 또는 rGO와 전도성 고분자로 이루어진 나노복합체를 제조하여 다양한 분야에 응용하고자 하는 연구가 특별히 관심을 끌고 있다. 특히 GO와 전도성 고분자로 이루어진 나노복합체를 제조하기 위하여 GO 존재 하에서 제자리 화학중합 공정(*in-situ* chemical polymerization process)을 통해 전도성 고분자를 중합시켜 얻어진 나노복합체를 바이오센서,⁴ 초고용량 축전기,⁸⁻¹¹ 가스센서¹² 및 유연전자(flexible electronics)¹³ 등에 응용하는 연구가 보고되었다. 한편, 제자리 화학중합 공정을 통해 얻어진 GO/전도성 고분자 나노복합체에서 전도성 고분자의 종류를 변화시키는 경우와 아울러 나노복합체를 구성하는 전도성 고분자 함량도 함께 변화시킬 경우 나노복합체의 모폴로지와 물성이 어떻게 달라지는지에 대한 연구는 거의 보고된 바 없다.¹² 이는 본 연구 수행의 동기이며, 또한 얻어지는 결과는 본 연구그룹에서 다년간 수행하고 있는 포름알데하이드 감지용 센서개발의 기초자료로 활용하고자 한다.

본 연구에서는 서로 다른 전도성 고분자를 주요 성분으로 하면서 GO 또는 GO-PSSA와 결합된 나노복합체 제조를 시도하였으며, GO 존재 하에서 피롤의 제자리 화학중합을 수행하여 제조한 GO/폴리피롤(PPy) 나노복합체 그리고 GO와 PSSA를 결합시켜 GO-PSS 복합체를 제조한 후 GO-PSSA 존재 하에서 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT) 또는 aniline의 제자리 화학중합을 통하여 얻어진 GO-PSS/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) 및 GO-PSS/폴리아닐린(PANI) 등 세 종류의 나노복합체를 제조하였다. 제자리 화학중합을 통하여 나노복합체를 제조할 때 사용한 피롤, 아닐린 및 EDOT 등의 함량을 GO 또는 GO-PSSA를 포함하는 전체 대비 50, 80 및 90 wt% 등으로 변화하였으며, 본 연구에서 이들 단량체는 산화 화학중합에 의하여 모두 고분자로 전환되어 나노복합체를 구성한다고 가정하였다. 전도성 고분자의 종류 및 함량에 따른 나노복합체의 형태 변화는 TEM(transmission electron microscopy) 그리고 특성분석은 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy), Raman spectroscopy, XRD(X-ray diffraction), TGA(thermogravimetric analysis), four-probe resistivity meter 등을 사용하여 수행하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 출발물질로 그라파이트(<20 μm , Sigma-Aldrich)를 사용하여 GO를 제조하였으며, 황산(H_2SO_4) (J.T.Baker), sodium nitrate(NaNO_3)(Sigma-Aldrich), 과산화수소(H_2O_2)(30 wt% 수용액, Sigma-Aldrich), potassium perma-

nganate(KMnO_4)(Sigma-Aldrich) 등을 사용하여 graphite를 GO로 전환하였다. PPy, PEDOT 및 PANI 등 전도성 고분자에 해당하는 단량체들인 피롤(Sigma-Aldrich), EDOT(Sigma-Aldrich), 아닐린(Sigma-Aldrich)을 사용하였으며, 산화 화학중합 공정에서 산화제로는 iron(III) chloride(FeCl_3)(Sigma-Aldrich), ammonium peroxydisulfate($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS, Sigma-Aldrich) 등을 사용하였다. 또한 본 연구에서는 PSSA($M_w = 75000$; 18 wt% 수용액; Sigma-Aldrich), 염산(HCl)(37%, Sigma-Aldrich), 에탄올(Sigma-Aldrich) 등을 함께 사용하였으며, 사용한 모든 약품들은 분석급 시약으로 별도의 추가 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

GO 제조. GO는 변형된 Hummer 방법을 응용하여 제조하였다. 둥근 플라스크에 황산(80 mL)과 NaNO_3 (0.5 g)를 넣고 5 °C 이하 온도에서 5분 동안 교반하여 혼합액을 제조하였다. 5 °C 이하로 차갑게 유지된 혼합액에 그라파이트(1 g)을 천천히 교반하면서 넣어주고, 이어서 KMnO_4 (4 g)를 다시 천천히 첨가한 후 30분 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. 교반이 끝난 용액을 차가운 상태 하에서 15분 동안 초음파 처리한 후, 이어서 3시간 동안 교반하였다. 이렇게 제조한 용액을 탈이온수(600 mL)와 30 wt% H_2O_2 (300 mL)가 혼합된 용액에 첨가한 후 5분 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. 그 후 용액은 여과과정을 거친 후 탈이온수를 사용하여 pH 7이 되도록 중화될 때까지 여러 번 세척하였으며 이렇게 하여 얻어진 검은 분말을 실온에서 24시간 동안 진공 건조함으로써 GO를 얻었다.

GO/PPy 나노복합체 제조.¹⁴ 둥근 플라스크에 탈이온수(400 mL)와 GO(0.3 g)를 넣은 뒤 30분 동안 초음파 처리하여 GO가 분산된 수용액을 제조하였다. 탈이온수와 에탄올 1:1(v/v) 혼합액에 피롤(40.2 mmol)과 FeCl_3 (96.2 mmol)을 함께 넣어 Fe^{3+} /피롤 몰비를 2.4로 조정된 용액을 GO가 분산된 수용액에 첨가한 후 온도를 0–4 °C로 유지하면서 24시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였으며, 여과과정을 거친 후 탈이온수를 사용하여 여러 차례 세척하고 실온에서 24시간 동안 진공 건조하여 GO/PPy 나노복합체를 제조하였다.

GO-PSSA 복합체 시료 제조. 둥근 플라스크에 탈이온수(400 mL)와 GO(0.2 g)를 넣은 뒤 1시간 동안 초음파 처리하여 GO가 분산된 수용액을 제조하였다. GO가 분산된 수용액에 PSSA(1.5 g)를 첨가하고 30분 동안 질소 분위기 하에서 교반하였으며 여과과정을 거친 후 탈이온수를 사용하여 여러 차례 세척하고 실온에서 24시간 동안 진공 건조하여 GO-PSSA 복합체를 제조하였다. 이렇게 얻어진 GO-PSSA 복합체는 물에 재분산이 가능하며 분산된 수용액은 3주가 경과한 후에도 침전되지 않았다. 본 연구에서는 GO-PSSA 복합체를 제조하기 위하여 매우 높은 농도(88.2 wt%)의 PSSA를 사용하였으며, GO 사이의 응집을 억제하면서 물에 분산되는 안정한 GO-PSSA 복합체를 제조하기 위하여 술포네이트기를

갖는 고분자 계면활성제가 과잉량 첨가되어야 한다는 연구보고가 발표된 바 있다.¹⁵

GO-PSS/PEDOT 나노복합체 제조.¹⁶ 둥근 플라스크에 DI-water(300 mL)와 GO-PSSA 복합체 시료(0.3 g)를 넣은 뒤 30 분 동안 초음파 처리하여 GO-PSSA 복합체가 분산된 수용액을 제조하였다. 여기에 EDOT(19.0 mmol)과 PSSA(3.8 g)를 첨가하고 교반상태를 유지하면서 APS(19.0 mmol)를 첨가하고 실온에서 24시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. 교반 종료 후 여과과정 그리고 DI-water를 사용한 세척과정을 여러 번 수행하였으며, 실온에서 24시간 동안 진공 건조 과정을 거쳐 GO-PSS/PEDOT 나노복합체를 제조하였다.

GO-PSS/PANI 나노복합체 제조.¹⁷ 둥근 플라스크에 물과 에탄올 1:1(v/v) 혼합액 400 mL에 GO-PSSA 복합체 시료(0.3 g)를 함께 넣고 1시간 동안 초음파 처리하여 GO-PSSA 복합체가 분산된 수용액을 제조하였다. 1 M HCl(70 mL)에 아닐린(29.0 mmol)을 첨가하여 녹인 용액을 앞에서 제조한 GO-PSSA 복합체가 분산된 수용액에 첨가한 후 30분 동안 교반하였다. 이어서 1 M HCl(70 mL)에 APS(14.5 mmol)를 녹인 용액을 첨가하여 혼합하였으며, 0~5 °C에서 6시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. 교반 종료 후 여과과정 그리고 탈이온수를 사용한 세척과정을 여러 번 수행하였으며, 실온에서 진공 건조를 24시간 동안 수행하여 GO-PSS/PANI 나노복합체를 제조하였다.

나노복합체 특성분석. 본 연구에서 제조한 GO, GO-PPy, GO-PSSA, GO-PSS/PEDOT, GO-PSS/PANI 등의 시료들에 대한 특성분석을 다음과 같이 수행하였다. 화학적 성분 분석을 위하여 KBr 디스크 방법을 응용한 FTIR(Varian 640-IR) 분광분석을 수행하였으며, 또한 라만 분광기(HORIBA Jobin Yvon, LabRAM HR 800 UV)를 사용하여 633 nm의 레이저 여기 조건 하에서 시료들에 대한 라만 스펙트럼을 얻었다. 결정구조 분석을 위하여 XRD(Philips Model X-pert APD)를 이용하여 스펙트럼(40 kV, 30 mA, Cu K α 복사)을 얻었으며, 탐지기는 6°/min 속도로 $2\theta=2\sim 40^\circ$ 걸쳐서 단계별($\Delta 2\theta=0.04\sim 0.05^\circ$)로 이동하면서 스펙트럼을 얻었다. 시료의 가열에 따른 무게감량은 TGA(TA Instrument Model Q50)를 이용하여 질소 분위기에서 10 °C/min 가열 속도로 thermogram을 얻었다. 모폴로지 분석은 TEM(Hitachi Model H-7500)을 이용하여 80 kV하에서 시료의 TEM image를 분석하였다. 나노복합체의 전기특성 분석을 위하여 four-probe resistivity meter(Mitsubishi Chemical Analytech Model Loresta-EP MCP-T360)를 사용하여 실온에서 면저항을 측정하였다.

결과 및 토론

GO 또는 GO-PSS/전도성 고분자 나노복합체 FTIR 분석. GO 또는 GO-PSSA 존재 하에서 제자리 화학중합 방법

을 통하여 얻어진 전도성 고분자 종류가 서로 다른 세 종류 나노복합체 그리고 나노복합체 제조에 사용한 GO 및 GO-PSSA 등에 대한 FTIR 분광분석 스펙트럼 결과는 Figure 1에 나타나 있다.

GO의 경우¹⁶ 1063, 1171 및 1221 cm⁻¹ 등에서 에폭사이드, 에테르 또는 알콕시 그룹 및 알콕사이드 등에 속한 C-O-C 결합의 존재를 보여주고 있으며, 1630 cm⁻¹에서 C-OH 기의 deformation, 1718 cm⁻¹에서 카보닐 그룹 및 카복실산 기에 속하는 C=O 결합의 존재, 그리고 3437 cm⁻¹에서 -OH 기의 신축진동을 보여주고 있다. 따라서 그라파이트가 성공적으로 GO로 전환되었음을 확인할 수 있었다.

GO/PPy(90 wt%) 나노복합체의 경우¹⁸ 1726 cm⁻¹에서 C=O 결합 존재가 약하게 나타나며 이와 함께 1047 cm⁻¹에서 C-H deformation 진동 또는 C-O-C 결합, 1180 cm⁻¹에서 C=N 결합 또는 C-O-C 결합, 1304 cm⁻¹에서 C-N 신축진동 그리고 1551 cm⁻¹에서 피롤환의 비대칭 신축진동 등을 보여준다. 따라서 산화 화학중합 반응에 의하여 PPy가 형성되었음을 확인할 수 있으며, 1304, 1551 및 908 cm⁻¹에서 나타나는 뚜렷한 PPy 특성 피크의 존재와 GO에 속하는 C-OH 기의 deformation 특성 피크가 1630 cm⁻¹에서 소멸되었음을 보여주고 있으므로 GO와 PPy 사이에 수소결합과 π - π stacking¹⁸ 등과 같은 상호작용에 의하여 PPy가 GO에 의하여 도핑된 상태를 보여준다.

GO-PSSA 복합체 시료의 경우¹⁶ 1578 cm⁻¹에서 C=C 결합, 1635 cm⁻¹에서 C-OH 기의 deformation, 1716 cm⁻¹에서 C=O 결합의 존재와 아울러 1034 및 1167 cm⁻¹에서 PSSA 고분자 전해질에 속하는 SO₃⁻ 기 특성 피크를 보여주고 있다. 따라서 PSSA의 방향족 환과 GO의 기본 평면 사이에 비공유 π - π 상호작용 또는 반 데르 발스 상호작용이 함께 형성되어 PSSA

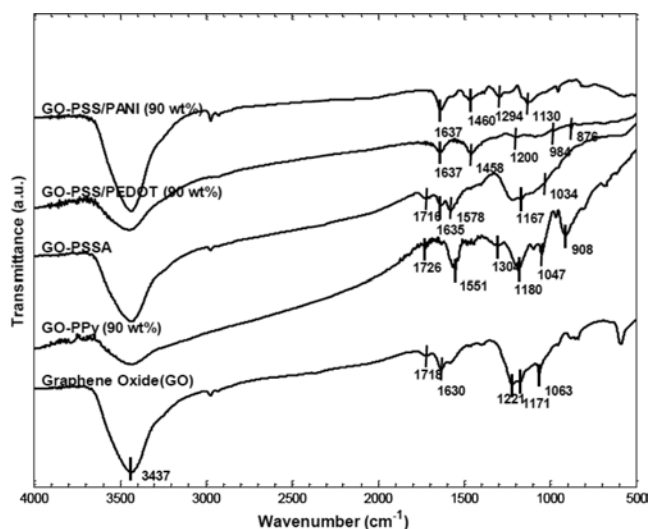


Figure 1. FTIR spectra of GO, GO/PPy (90 wt%), GO-PSSA, GO-PSS/PEDOT (90 wt%) and GO-PSS/PANI (90 wt%).

가 GO의 표면에 흡착되어 있는 상태로 존재하고 있으며, 이는 GO-PSSA 시료가 안정화된 수용성 분산액을 형성하는데 도움을 주고 있다고 판단된다.

GO-PSS/PEDOT(90 wt%) 나노복합체의 경우¹⁶ 876 및 984 cm^{-1} 에서 싸이오펜 환의 C-S 결합과 S-O 결합을 각각 나타내고 있으며, 1200 cm^{-1} 에서 GO-PSSA의 PSSA에 속하는 특성 피크, 1458 cm^{-1} 에서 C=C 결합 그리고 1637 cm^{-1} 에서 C-OH 기의 deformation을 나타내고 있다. 그러나 GO-PSSA C=O 결합에 속하는 1716 cm^{-1} 의 특성 피크가 소멸되었음을 보여주고 있으므로 PEDOT가 GO-PSSA에 의하여 도핑되어 있음을 나타낸다.

GO-PSS/PANI(90 wt%) 나노복합체의 경우¹⁷ 1130 cm^{-1} 에서 N=Q=N(Q: 퀴노이드) 결합, 1294 cm^{-1} 에서 C-N 결합 신축진동, 1460 cm^{-1} 에서 벤조이드 환에 속하는 C=C 결합 신축진동 및 1637 cm^{-1} 에서 GO-PSSA의 특성 피크인 C-OH 기의 deformation 등을 나타낸다. 그러나 GO-PSSA가 갖고 있는 1716 cm^{-1} 에서의 C=O 결합 특성 피크가 소멸되었으며 PANI 역시 GO-PSSA에 의하여 도핑되어 있는 상태이다.

GO 또는 GO-PSS/전도성 고분자 나노복합체 라만 분석. 그래핀 또는 카본나노튜브 등의 카본 나노소재를 기반으로 하는 고분자 나노복합체에 대한 라만 분광분석은 구성 성분 사이에 형성되는 공유^{19,20} 혹은 비공유 결합 특성을 규명하는데 효과적인 분석방법으로 알려져 있다. GO 또는 GO-PSSA 존재 하에서 제자리 화학중합을 통하여 제조된 세 종류 나노복합체 그리고 그래파이트, GO 및 GO-PSSA 등에 대한 라만 분광분석 스펙트럼 결과는 Figure 2에 나타나 있다.

그래파이트에 대한 스펙트럼은 1332 cm^{-1} 에서 D-밴드와 1575 cm^{-1} 에서 G-밴드를 각각 보여주고 있으며, 여기에서 D-밴드는 그래파이트를 구성하는 C-C 결합의 defect 또는

disorder에 의하여 발생된 모드 그리고 G-밴드의 경우 그래파이트의 기본 구조인 tangential C-C 결합 신축진동 움직임을 나타낸다. 한편, GO 스펙트럼은 1333 및 1592 cm^{-1} 에서 각각 D-밴드와 G-밴드를 보여주고 있다. 그래파이트와 GO에 대한 라만 스펙트럼에서 D-밴드와 G-밴드 피크의 상대적인 강도 비율 즉, I_D/I_G 값을 비교하면, 0.40(그래파이트)에서 1.28(GO)로 크게 증가하므로 그래파이트를 구성하고 있는 sp^2 탄소가 GO로 전환되면서 형성된 다양한 반응성 그룹들이 sp^2 carbon과 공유결합을 형성함으로써 sp^3 -혼성탄소로 전환되었음을 보여준다.

GO/PPy(90 wt%) 나노복합체의 경우¹⁸ 932와 1054 cm^{-1} 에서 PPy에 해당하는 상대적으로 작은 특성 피크가 나타나고 있으며, D-밴드는 1336 cm^{-1} 에서 G-밴드는 1595 cm^{-1} 에서 분명하게 GO의 존재를 나타내고 있으며 I_D/I_G 값은 1.16을 갖는다.

GO-PSSA 시료의 경우 D-밴드는 1330 cm^{-1} 그리고 G-밴드는 그래파이트의 G-밴드 위치(1575 cm^{-1}) 보다 15 cm^{-1} 위로 상승한 1590 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며 I_D/I_G 값은 GO(1.28)와 유사한 1.22를 갖는다. 따라서 PSSA가 GO 표면에 비공유성 π - π 상호작용 또는 반 테르 발스 상호작용이 형성되어 있다고 판단된다.

GO-PSS/PEDOT(90 wt%) 나노복합체의 경우 1367 cm^{-1} 에서 단일 C-C 결합의 신축진동, 1437 cm^{-1} 에서 방향족 C=C 결합의 대칭 신축진동 그리고 1484 및 1566 cm^{-1} 에서 싸이오펜 환의 C=C 결합 비대칭 신축진동 등과 같은 PEDOT에 속하는 특성 피크가²¹ 나타나고 있으며, GO-PSSA에 해당하는 D-밴드 및 G-밴드 피크들은 PEDOT의 특성 피크들과 중첩되어 있어 드러나지 않고 있다.

GO-PSS/PANI(90 wt%) 나노복합체의 경우²² 1463 cm^{-1} 에서 PANI에 속하는 준퀴논 라디칼의 C-H 진동 특성 피크가 약하게 나타나고 있으며, GO-PSSA에 해당하는 D-밴드와 G-밴드 피크들은 각각 1329 및 1587 cm^{-1} 에서 뚜렷하게 나타나며 I_D/I_G 값은 1.17을 갖는다.

본 연구에서 제조한 GO/PPy, GO-PSS/PANI 및 GO-PSS/PEDOT 등 세 종류 나노복합체에서 주요 구성성분인 전도성 고분자의 함량을 0, 50, 80 및 90 wt% 등으로 증가함에 따른 각각의 라만 스펙트럼에서 I_D/I_G 값의 변화는 Figure 3에 나타나 있다. 주목되는 것은 GO/PPy와 GO-PSS/PANI의 경우 전도성 고분자 함량이 80 wt%까지 I_D/I_G 값은 거의 일정하며 90 wt%로 증가할 경우 약간 감소하는 경향을 보여 주었다. 그러나 GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 PEDOT 함량이 증가함에 따라 I_D/I_G 값은 1.25(50 wt%)에서 1.02(80 wt%) 그리고 1.07(90 wt%) 등으로 크게 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 따라서 GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 분자구조는 GO/PPy 및 GO-PSSA와는 다른 모양을 형성하고 있다고 판단된다.

Figure 4는 GO-PSSA 없이 산화 화학중합 방법으로 얻어

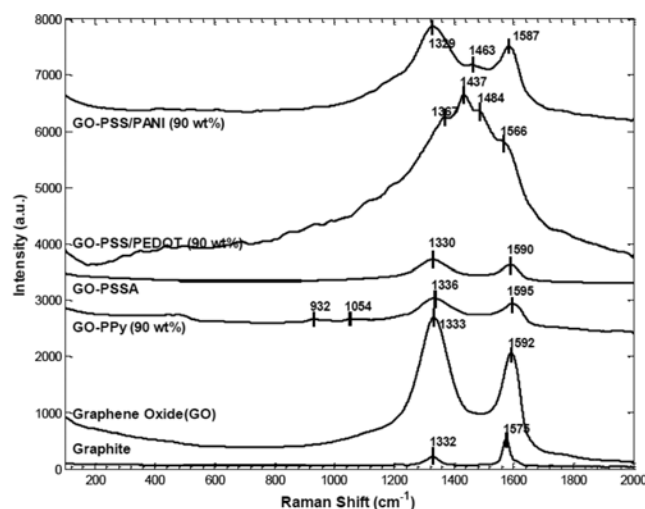


Figure 2. Raman spectra of graphite, GO, GO/PPy (90 wt%), GO-PSSA, GO-PSS/PEDOT (90 wt%) and GO-PSS/PANI (90 wt%).

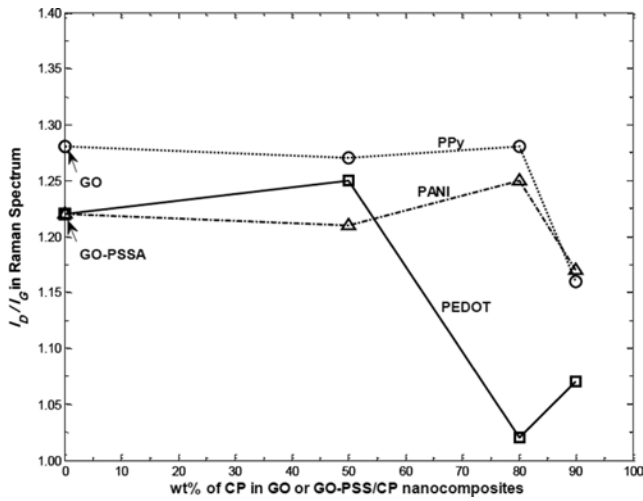


Figure 3. Change of I_D/I_G in the respective Raman spectrum for GO/PPy, GO-PSS/PEDOT and GO-PSS/PANI depending on the composition of conducting polymer comprising the nanocomposites.

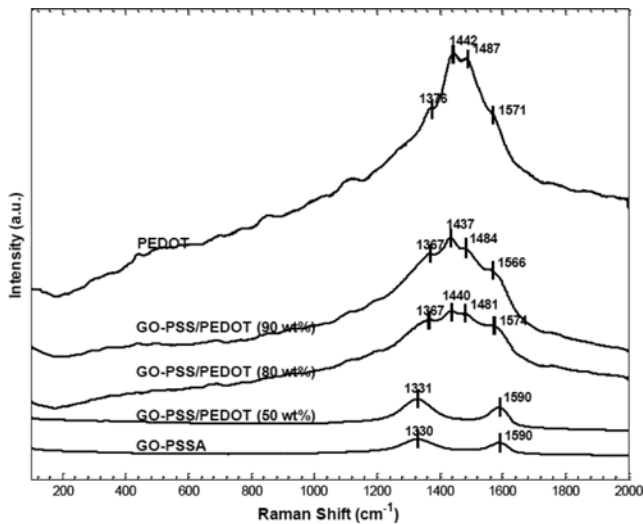


Figure 4. Raman spectra of PEDOT, GO-PSSA and GO-PSS/PEDOT nanocomposites for 50, 80, 90 wt% of PEDOT.

진 순수한 PEDOT과 GO-PSSA 그리고 PEDOT 함량이 50, 80, 90 wt%를 갖는 GO-PSS/PEDOT 나노복합체 등에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다. 순수한 PEDOT의 라만 특성 피크 즉, 단일 C-C 결합 신축진동(1376 cm^{-1}), 방향족 C=C 결합 대칭 신축진동(1442 cm^{-1}) 그리고 싸이오펜 환 C=C 결합 비대칭 신축진동(1487 및 1571 cm^{-1}) 등에 대한 라만 이동의 위치들은 Sheng과 Shi의 연구보고와²¹ 일치한다. GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 PEDOT 함량 50 wt% 시료의 라만 스펙트럼에서는 GO-PSSA에 속하는 D-밴드 및 G-밴드가 각각 1331 과 1590 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며 PEDOT에 속하는 특성 피크들은 전혀 나타나지 않으나, 80 wt% 이상으로 증가하면 뚜렷한 PEDOT 특성 피크 존재로 인하여 GO-PSSA

의 D-밴드와 G-밴드가 이들과 중첩되어 있어 겹으로 드러나지 않고 있다.

GO-PSS/PEDOT 나노복합체 XRD 분석. 라만 분석에서 지적하였듯이 GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 분자구조 상태가 GO-PSS/PANI 및 GO/PPy와 다르다는 것을 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다.

Figure 5는 산화 화학중합을 통하여 얻어진 순수한 PEDOT 그리고 GO-PSSA 또한 PEDOT 함량이 50, 80, 90 wt%로 조절된 GO-PSS/PEDOT 나노복합체에 대한 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 본 연구에서 사용한 그래파이트의 경우 $2\theta=26.45^\circ$ 에서 하나의 강한 X-ray(002) 결정 피크(층간 간격 $d=0.34\text{ nm}$)가 나타나고 있으나 GO-PSSA의 경우 그래파이트에 비해 상대적으로 폭이 넓고 강도가 뚜렷하게 감소한 두 개의 피크가 $2\theta=23.7^\circ$ 및 11.65° (층간 간격 $d=0.76\text{ nm}$)에서 나타난다. 한편, Jeong 등은²³ 분석결과와 유사하게 GO-PSSA의 XRD 분석에서 $2\theta=10.9^\circ$ 에서 뚜렷한 피크와 $2\theta=22.2^\circ$ 에서 상대적으로 강도가 약한 X-ray 회절 패턴 등 두 개의 피크가 존재하고 있음을 보여주었다. 전도성 고분자 PEDOT의 경우 $2\theta=25.7^\circ$ 에서 거의 무정형 상태에 가까운 폭이 넓은 X-ray 산란 피크를 보여 준다. GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 $2\theta=11.65^\circ$ 에 해당하는 X-ray 피크들은 거의 소멸되어 매우 완만한 무정형 스펙트럼을 보이고 있으나, $2\theta=23.7^\circ$ 의 피크는 $24.25^\circ(50\text{ wt}\%) \rightarrow 25.1^\circ(80\text{ wt}\%) \rightarrow 25.65^\circ(90\text{ wt}\%)$ 등과 같이 PEDOT 함량이 증가함에 따라 $2\theta=25.7^\circ(\text{PEDOT})$ 를 향하여 오른쪽으로 이동하며 동시에 피크의 강도 또한 증가하고 있음을 보이고 있다. 이러한 XRD 스펙트럼 변화는 EDOT의 제자리 화학중합에 의하여 PEDOT이 GO-PSSA 표면에 성장하면서 GO-PSSA가 갖고 있는 결정구조가 완전히 무너지고 PEDOT 매트릭스 안에서 GO-PSSA의 박리현상이 일어났

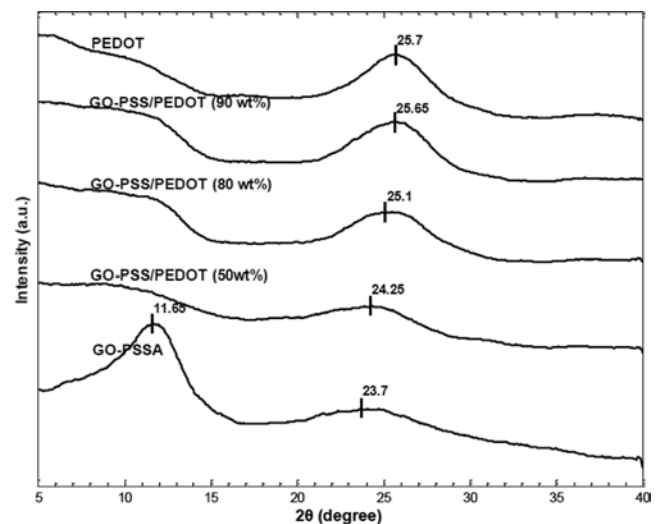


Figure 5. X-ray diffraction spectra of PEDOT, GO-PSSA and GO-PSS/PEDOT nanocomposites including 50, 80, 90 wt% of PEDOT.

음을 나타내고 있다. 이와 같은 X-선 회절 스펙트럼 피크의 이동 및 강도 증가 현상은 GO-PSS/PANI 및 GO/PPy 나노복합체의 경우에는 뚜렷한 변화가 발견되지 않았다.

GO-PSSA는 그래핀 단일층 사이에 존재하는 OH, CO 및 COO 그룹 등의 산소를 포함하고 있는 반응성 그룹의 존재와 아울러 GO와 PSSA 사이에 나타나는 π - π 상호작용 또는 반 데르 발스 상호작용으로 인하여 PSSA가 그래핀 층 사이에 삽입되는 현상으로 인하여 층간 간격이 0.34에서 0.76 nm로 증가하였음을 보여주고 있으며, 또한 PEDOT과 GO-PSSA 분자층 사이에 상대적으로 보다 강한 π - π stacking 상호작용이 일어남으로써 분자구조의 큰 변화가 일어났음을 확인할 수 있었다.

GO 또는 GO-PSS/전도성 고분자 나노복합체 TGA 분석.

Figure 6은 그래파이트, GO, GO/PPy(90 wt%), GO-PSSA, GO-PSS/PANI(90 wt%) 및 GO-PSS/PEDOT(90 wt%) 시료들의 온도 증가에 따른 무게감량 비율을 나타내는 thermogram을 보여주고 있으며 상대적인 열안정성을 비교 검토할 수 있다. 전도성 고분자가 90 wt% 포함되어 있는 세 종류 나노복합체에 대하여 열분해가 처음으로 급격하게 일어나는 온도를 비교하여 보면, GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 323 °C이며 GO-PSS/PANI와 GO/PPy 나노복합체는 170 °C임을 보여주고 있으므로 상대적으로 GO-PSS/PEDOT이 다른 두 종류 나노복합체에 비하여 열안정성이 월등하게 우수함을 나타내고 있다.

GO는 170 °C에서 1차 열분해와 180 °C에서 약 10% 무게감량이 일어남을 보여주고 있으며, 초기 단계의 열분해는 GO가 갖고 있는 OH, CO 및 COO 그룹 등의 산소를 포함하고 있는 반응성 그룹이 열분해되어 소멸되는 것에 기인한다. 그라파이트와 GO의 800 °C에서 잔존 무게는 각각 98.4 wt%와

53.5 wt%이며 따라서 GO에는 약 44.9 wt% 정도의 반응성 그룹이 존재하고 있음을 보여준다.

본 연구결과에서 나타난 것과 같이 GO 존재 하에서 제자리 화학중합을 통하여 얻어진 GO/PANI 나노복합체의 열안정성이 GO 보다 우수하다는 TGA 분석결과는 다른 그룹에 의하여 보고된^{10,13,24} 바와 일치하나, 동일한 방법으로 얻어진 GO/PPy의 경우 이와는 반대의 현상이 나타난다는 연구결과도 보고되어¹⁴ 있다.

본 연구에서 제조한 GO/PPy, GO-PSS/PANI 및 GO-PSS/PEDOT 등 세 종류 나노복합체에서 전도성 고분자의 함량을 50, 80 및 90 wt% 등으로 증가함에 따라 나타나는 TGA thermogram 변화로부터 300 °C에서 질량손실(%) 즉, 각 시료의 초기질량 대비 열분해를 통하여 소멸되는 시료질량 백분율은 Figure 7에 나타나 있다. 열분해 온도 300 °C에서 GO는 35.6%, GO-PSSA는 21.0% 질량손실을 보여주고 있으므로 GO와 PSSA 사이에 효과적인 분자간 상호작용이 형성됨으로써 GO-PSSA는 GO에 비하여 열안정성이 증대되었음을 나타내고 있다.

한편, 제자리 화학중합에 의하여 PPy, PANI 및 PEDOT 등이 GO 또는 GO-PSSA와 나노복합체를 형성함으로써 순수한 GO 혹은 GO-PSSA 보다 열안정성이 향상된다는 사실은 전도성 고분자가 GO 또는 GO-PSSA 분자층 사이로 내부 삽입되어 있음을 보여주는 것이며 이 경우 GO 또는 GO-PSSA 분자층이 열차단층으로 작용하게 된다. 또한 세 종류 나노복합체 중에서 GO-PSS/PEDOT 나노복합체가 가장 낮은 열분해 현상이 일어난다는 것은 라만 및 XRD 분석결과에서 보여주듯이 GO-PSSA는 PEDOT과 효율적인 hybridization이 형성되었음을 보여주는 간접적인 결과이며 또한 PEDOT과 GO-PSSA 분자층 사이에 상대적으로 보다 강한 π - π stacking

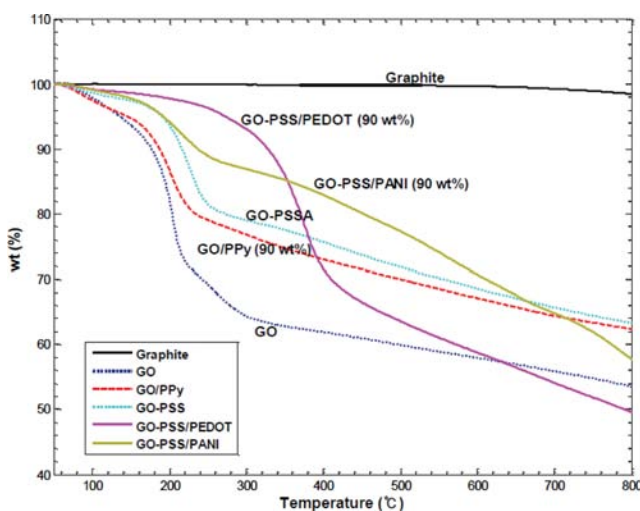


Figure 6. TGA thermograms of graphite, GO, GO/PPy (90 wt%), GO-PSSA, GO-PSS/PEDOT (90 wt%) and GO-PSS/PANI (90 wt%).

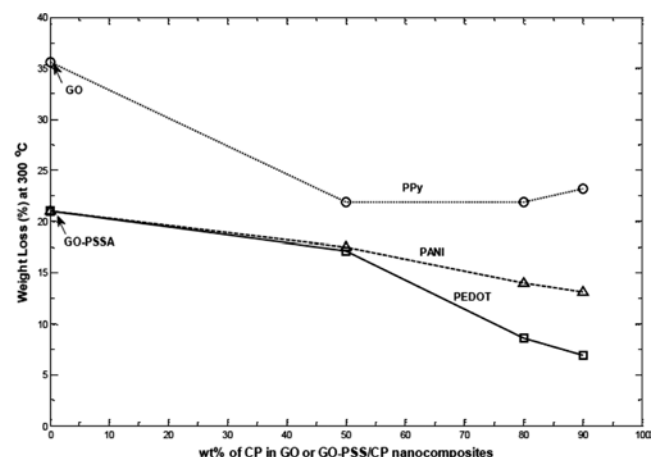


Figure 7. Change of weight loss (%) at 300 °C in the respective TGA thermogram for GO/PPy, GO-PSS/PEDOT and GO-PSS/PANI depending on the composition of conducting polymer comprising the nanocomposites.

상호작용이 발생하여 PEDOT 매트릭스 안에서 GO-PSSA의 효과적인 박리현상이 일어났다는 라만 및 XRD 분석결과와 일치한다.

GO 또는 GO-PSS/전도성 고분자 나노복합체 모폴로지 분석. 본 연구에서 제조한 GO 그리고 동일하게 90 wt% 전도성 고분자를 포함하고 있는 GO-PSS/PEDOT, GO-PSS/PANI 및 GO/PPy 등 나노복합체 세 종류의 TEM 분석결과는 Figure 8에 나타나 있다. GO(Figure 8(a))는 그래핀 나노층이 굴곡된 상태로 여러 층 쌓여 있으며 대략 5~20 nm 정도의 두께를 형성하고 있음을 보여주고 있다. 세 종류 나노복합체에 대한 TEM 사진들을 비교하여 보면 GO-PSS/PEDOT(Figure 8(b))의 경우 PSSA와 PEDOT 고분자들이 상대적으로 보다 균일하게 GO sheet 위에 덮여 있으며 제자리 화학중합에 의하여 PEDOT이 GO-PSSA 단일 층들 사이에 삽입되어 균일한 모폴로지를 갖는 나노복합체를 형성하고 있음을 나타내고 있다. GO-PSS/PANI(Figure 8(c)) 및 GO/PPy(Figure 8(d)) 등의 경우 PANI 및 PPy 등의 전도성 고분자가 GO-PSSA 및 GO 층 사이에 삽입되어 있으나 부분적으로 뭉쳐있어 균일하지 못한 상태를 보여주고 있다.

GO 또는 GO-PSS/전도성 고분자 나노복합체 전기특성 분석. Table 1은 GO-PSS/PEDOT, GO-PSS/PANI 및 GO/PPy 등 세 종류 나노복합체에 대하여 측정된 면저항 수치를 보여주고 있으며, 이들 모두 전도성 고분자의 함량이 증가함에 따라 면저항이 크게 감소하였다. 이러한 실험결과는 GO/전도성 고분자 나노복합체에서 GO가 전기 부도체에 가까운 낮은 전기전도도 즉, $2.74 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 을 나타내므로,²² 나노복합체를 구성하는 전도성 고분자의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가한다는 보고와²⁵ 일치하고 있다. 또 다른 주목할 만한 것은 본 연구에서 제조한 세 종류 나노복합체 중에서 GO-PSS/PEDOT 나노복합체가 가장 낮은 면저항 수치 즉, 가장 우수한 전기전도성을 나타낸다는 점이며 이러한 전

Table 1. Sheet Resistance ($k\Omega/\square$) Values of GO-PSS/PEDOT, GO-PSS/PANI and GO/PPy Depending on the Composition of Conducting Polymer Comprising the Nanocomposites

	80 wt%	90 wt%
GO-PSS/PEDOT	3.55	0.08
GO-PSS/PANI	25.14	2.84
GO/PPy	29.11	16.26

기특성 결과는 PEDOT과 GO-PSSA 분자층 사이에 상대적으로 보다 강한 π - π stacking 상호작용이 발생하여 PEDOT 매트릭스 안에서 GO-PSSA의 박리현상이 효과적으로 일어나서 그로 인하여 매우 균일한 모폴로지를 형성한다는 라만, XRD 및 TEM 분석결과와 상호 일치하는 결과이다.

결론

본 연구에서는 GO 또는 GO-PSSA 존재 하에서 제자리 화학중합을 통하여 GO/PPy 및 GO-PSS/PEDOT, GO-PSS/PANI 등 세 종류 나노복합체를 제조하였으며 구성성분인 전도성 고분자의 함량을 50, 80 및 90 wt% 등으로 변화하였다. GO에는 OH, CO 및 COO 등의 반응성 그룹이 존재하고 있으며 반응성 그룹의 함량은 44.9 wt% 정도에 해당하였다. GO-PSSA 시료의 경우 GO와 PSSA 사이에 비공유 π - π 상호작용 또는 반 데르 발스 상호작용이 형성되어 PSSA가 GO의 표면에 흡착되어 있는 상태로 존재하며 따라서 물에 분산시키면 침전되지 않는 수용성 분산액을 형성하였다. GO/PPy 및 GO-PSS/PEDOT, GO-PSS/PANI 등 세 종류 나노복합체의 경우 전도성 고분자는 GO 또는 GO-PSSA에 의하여 도핑되어 있는 상태이다. GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 다른 두 종류 나노복합체와는 다르게 전도성 고분자(PEDOT) 함량이 증가함에 따라 라만 스펙트럼의 I_D/I_G 값이 1.25 (50 wt%), 1.02(80 wt%), 1.07(90 wt%) 등으로 감소하였으며, 라만 스펙트럼의 특성 피크 위치도 크게 변화하였다. GO-PSSA는 그래핀 단일층 사이에 OH, CO 및 COO 등의 반응성 그룹과 PSSA가 존재하므로 층간 간격이 0.76 nm 정도로 그래파이트(0.34 nm)에 비하여 증가하였다. GO-PSS/PEDOT 나노복합체의 경우 PEDOT이 GO-PSSA 표면 위에서 성장하면서 PEDOT 매트릭스 안에서 GO-PSSA가 박리되었으며, 이러한 모폴로지 변화는 X-선 회절 스펙트럼에서 GO-PSSA의 $2\theta=23.7^\circ$ 해당하는 피크가 나노복합체에서 PEDOT 함량이 증가함에 따라 24.25° (50 wt%), 25.1° (80 wt%), 25.65° (90 wt%) 및 25.7° (PEDOT) 등과 같이 이동하면서 아울러 피크 강도 역시 증가하는 XRD 스펙트럼 변화를 일으켰다. TGA 분석을 통한 열안정성 비교 검토 결과 GO 보다 GO/PPy (90 wt%)가 열안정성이 우수하며 아울러 GO-PSS/PANI (90 wt%)와 GO-PSS/PEDOT(90 wt%) 모두 GO-PSSA 보다

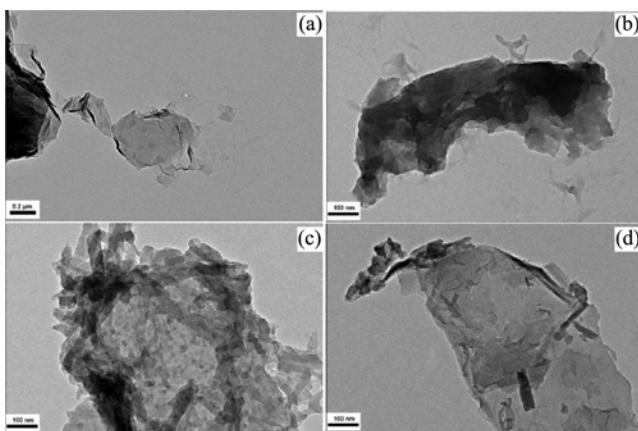


Figure 8. TEM images of (a) GO; (b) GO-PSS/PEDOT (90 wt%); (c) GO-PSS/PANI (90 wt%); (d) GO/PPy (90 wt%).

열안정성이 우수하였다. 이것은 전도성 고분자가 GO 또는 GO-PSSA 분자층 사이로 내부 삽입되어 있으며 이로 인하여 GO 또는 GO-PSSA 분자층이 나노복합체에서 열차단층으로 작용한 것에 기인한다. GO-PSS/PEDOT 나노복합체가 세 종류 나노복합체 중에서 가장 우수한 열안정성 및 전기전도성을 함께 나타내었으며, 이것은 PEDOT과 GO-PSSA 분자층 사이에 상대적으로 보다 강한 π - π stacking 상호작용이 발생하여 PEDOT 매트릭스 안에서 GO-PSSA의 박리현상이 충분히 일어나서 GO-PSSA와 PEDOT 사이에 hybridization이 효과적으로 일어났음을 보여주는 간접적인 결과이다. 또한 GO-PSS/PEDOT 나노복합체에서 나타나는 이와 같은 모폴로지는 TEM 분석결과를 통하여 확인되었다.

감사의 글: 본 논문은 2013학년도 인제대학교 학술연구비 보조에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. T. Lee, T. Yum, B. Park, B. Sharma, H. K. Song, and B. S. Kim, *J. Mater. Chem.*, **22**, 21092 (2012).
2. T. T. Tung, J. F. Feller, T. Y. Kim, H. Kim, W. S. Yang, and K. S. Suh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 927 (2012).
3. X. Huang, N. Hu, R. Gao, Y. Yu, Y. Wang, Z. Yang, E. S. W. Kong, H. Wei, and Y. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 22488 (2012).
4. T. Qian, S. Wu, and J. Shen, *Chem. Commun.*, **49**, 4610 (2013).
5. Z. Q. Zhao, X. Chen, Q. Yang, J. H. Liu, and X. J. Huang, *Chem. Commun.*, **48**, 2180 (2012).
6. B. Yin, Q. Liu, L. Yang, X. Wu, Z. Liu, Y. Hua, S. Yin, and Y. Chen, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 1934 (2010).
7. S. H. Domingues, R. V. Salvatierra, M. M. Oliveira, and A. J. G. Zarbin, *Chem. Commun.*, **47**, 2592 (2011).
8. S. Konwer, R. Boruah, and S. K. Dolui, *J. Electronic Mater.*, **40**, 2248 (2011).
9. H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 821 (2010).
10. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, and J. Wu, *Chem. Mater.*, **22**, 1392 (2010).
11. H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1158 (2009).
12. H. Bai, K. Sheng, P. Zhang, C. Li, and G. Shi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 18653 (2011).
13. U. Rana and S. Malik, *Chem. Commun.*, **48**, 10862 (2012).
14. B. Saner, S. A. Gürsel, and Y. Yürüm, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **21**, 233 (2013).
15. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
16. Le K. H. Trang, T. T. Tung, T. Y. Kim, W. S. Yang, H. Kim, and K. S. Suh, *Polym. Int.*, **61**, 93 (2012).
17. N. T. Tung, T. V. Khan, M. Jeon, Y. J. Lee, H. Chung, J. H. Bang, and D. Sohn, *Macromol. Res.*, **19**, 203 (2011).
18. D. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, P. Yu, C. Wang, and Y. Ma, *J. Power Sources*, **196**, 5990 (2011).
19. Y. T. Joo, K. H. Jung, M. J. Kim, and Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1508 (2013).
20. Y. T. Joo, K. H. Jung, and Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 395 (2011).
21. K. Sheng and G. Shi, *Synt. Met.*, **160**, 1354 (2010).
22. A. Grinou, Y. S. Yun, and H. J. Jin, *Macromol. Res.*, **20**, 84 (2012).
23. H. K. Jeong, M. H. Jin, K. H. An, and Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13060 (2009).
24. Li Q. Xu, Yi L. Liu, K. G. Neoh, E. T. Kang, and G. D. Fu, *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 684 (2011).
25. C. Basavaraja, W. J. Kim, P. X. Thinh, and D. S. Huh, *Polym. Compos.*, **32**, 2076 (2011).