

공-증발 기상중합을 이용한 그래핀 에어로젤-폴리피롤 전도성 복합체의 제조

Frances Danielle M. Fernandez · 고영수* · 임진형[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부, *공주대학교 공과대학 화학공학부
(2018년 3월 6일 접수, 2018년 3월 17일 수정, 2018년 3월 17일 채택)

Preparation of Graphene Aerogel-Polypyrrole Conductive Composite by Using Simultaneous Co-vaporized Vapor Phase Polymerization

Frances Danielle M. Fernandez, Young Soo Ko*, and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University,
1223-24 Cheoandaero, Cheonan, Chungnam 31080, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kongju National University,
1223-24 Cheoandaero, Cheonan, Chungnam 31080, Korea

(Received March 6, 2018; Revised March 17, 2018; Accepted March 17, 2018)

초록: 본 연구에서는 우수한 전기적/기계적 성질을 가지는 탄소-전도성 고분자(polypyrrole, PPy) 복합체의 제조를 위해서 동결구조법과 열환원을 통하여 환원된 그래핀 옥사이드 에어로젤(reduced graphene oxide aerogel; rGOA) 구형체를 만들고 공-증발 기상중합법(simultaneous co-vaporized vapor phase polymerization; SC-VPP) 공정으로 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 제조를 수행하였다. rGOA 구형입자의 표면 모폴로지는 환원된 GO 슈트들이 막을 형성하여 매끄러운 형상을 하고 있다. 단면의 경우, 동결 구조공정에서 GO 수용액의 액적의 온도구배로 인하여 rGOA 구형입자의 반경방향으로 방사형 기공구조가 채널형태로 형성되었다. SC-VPP 공정을 사용하여 제조된 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 모폴로지는 rGOA-PPy 복합체보다는 전체적으로 표면의 굴곡을 가지며 열린 기공이 표면에 노출되어 있어, 표면적이 넓었고, 단면의 기공의 배향구조가 잘 발달되어 있었다. 또한 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 표면의 열린 기공에 의해서 입자 표면의 표면적이 커짐으로 인해서 전극과의 접촉면적이 넓어지고, 이로 인해서 rGOA 또는 rGOA-PPy 복합체보다 향상된 비 정전용량 특성을 보여주었다.

Abstract: In this study, we fabricated spherical reduced graphene oxide aerogels (rGOA) through freeze casting and thermal reduction for the fabrication of carbon-conducting polymer (polypyrrole, PPy) composites with excellent electrical/mechanical properties. The rGOA-PPy or rGOA-PPy-SiO₂ composites were prepared by a simultaneous co-vaporized vapor phase polymerization (SC-VPP) process. The surface area of the rGOA-PPy-SiO₂ composites prepared using the SC-VPP process was expected to be larger than that of the rGOA-PPy composites, because the surface of the rGOA-PPy-SiO₂ composites was entirely curved and the open pores were exposed on the surface. The orientation of pore structure was well developed. In addition, the surface area of the particle increased due to the open pores on the surface of the rGOA-PPy-SiO₂ composite, thereby widening the contact area with the electrode, resulting in showing improved specific-capacitance over rGOA or rGOA-PPy composite.

Keywords: conducting polymer, polypyrrole, graphene aerogel, simultaneous co-vaporized vapor phase polymerization, electrical property.

서 론

탄소원자가 벌집모양과 같은 육각형의 격자를 가지며 2차원 구조를 이루는 그래핀(graphene)은 기계적 강도, 열전도도

뿐만 아니라 전기전도도 측면에서 우수한 물성을 가지고 있어, 2004년 처음으로 소개된 이후,^{1,2} 다양한 분야에 응용연구가 되어 있다. 전형적으로, 그래핀은 휴머스법(Hummer's method)으로³ 팽창된 흑연의 박리에 의해 분산된 그래핀 산화물(graphene oxide; GO)의 대량 생산이 가능하다. 이를 화학적 환원 또는 열환원을 하면 높은 전기 전도도를 가지는 환원된 그래핀(reduced graphene oxide; rGO)을 얻을 수 있다. rGO는 전기적 성질이 우수하지만, 그래핀간의 Van der

[†]To whom correspondence should be addressed.
jhyim@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-3557-9564
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

Waals 힘 때문에 응집이 잘 일어난다. 이러한 문제점을 해결하고자 그래핀의 기능기 조절을 통한 다양한 용매 또는 고분자에 균일한 분산을 위한 연구들이 진행되어 왔다.⁴⁻⁶ 최근, 3차원적으로 그래핀의 판상 구조가 네트워크화된 그래핀계 에어로겔(graphene aerogel; GA)의 합성과 응용에 많은 관심을 가지고 있다.⁷⁻⁹ 다공성 전도성 네트워크로 형성된 GA는 흡착, 복합체, 전극, 센서물질로의 응용과 같은 환경/에너지 분야에 널리 활용되고 있다.^{10,11} GA는 GO 분산 수용액을 액체질소 하에서 동결시키고, 동결 건조를 통하여 그래핀 옥사이드 에어로겔(graphene oxide aerogel; GOA)로 제조되며, GO 쉬트의 자가 조립 및 동결-건조 공정 동안 상호 연결된 기공 골격의 형성으로 인해 다공성 구조를 가지게 된다.¹² GOA를 화학적 또는 열적 환원을 통하여 높은 전기전도도를 가지는 환원된 그래핀 옥사이드 에어로겔(reduced graphene oxide aerogel; rGOA)을 제조한다. 일반적으로 GA의 기공 벽은 매우 얇고 유연한 GO 쉬트의 적층으로 이루어져 외부의 스트레스에 복원력이 우수한 탄성체와 같은 특성을 지닌다. 하지만, 다양한 응용에 필요한 충분한 기계적 강도와 화학적 안정성을 지니지 못하기 때문에, 성능향상을 위해서 다른 고분자 또는 탄소소재와의 복합소재가 필요하다.¹³⁻¹⁵ 예를 들어, 탄소나노튜브(CNT) 골격이 기공 벽에 묻혀있는 CNT-rGOA 복합체는 rGOA에서 발견되는 소성 변형과 비교하여 큰 변형 압축 후 탄성부피 회복을 나타낸다.¹³ 또한 rGOA에 유기 고분자를 코팅하여 만들어진 복합체는 비 정전용량이 개선된 압축 내성 수퍼 커패시터 전극으로서 활용이 가능하다.^{14,15}

한편, 전도성 고분자 polyacetylene의 발견¹⁶ 이후 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT), polypyrrole(PPy), polyaniline(PANi)과 같은 전도성 고분자의 연구가 지속적으로 연구되어 왔다. 이러한 전도성 고분자와 rGOA 소재의 복합화를 통한 에너지 분야의 디바이스의 성능을 향상시키는 연구가 보고되고 있다.^{14,15,17} A. Ouyang 등은 rGOA에 PANi를 전기화학적 방법으로 증착시켰다. rGOA의 기공구조의 골격을 구성하는 GO 쉬트의 양면에 부드러운 PANi 층으로 코팅되어 샌드위치된 기공 벽 구조를 형성하는 rGOA-PANi 구형복합체를 만들었다.¹⁷ 이러한 rGOA-PANi 구형복합체는 비 정전용량이 669 F/g까지 향상되었으며, 우수한 주기 안정성을 보였다.¹⁷ 전도성 고분자와 유-무기 소재와의 하이브리드화는 습식법으로 다양하게 이루어 질 수 있다.^{18,19} 최근에는 본 연구진은 기상중합을 이용한 유-무기 하이브리드 소재를 연구하여 오고 있다.²⁰⁻²⁶ 공-증발 기상중합(simultaneous co-vaporized-vapor phase polymerization; SC-VPP)은 단순한 용액-용액 또는 고체-용액 혼합으로는 달성할 수 없는, 분자 수준에서 균일한 다기능의 유기-무기 복합체(PEDOT-SiO₂^{21,22} 또는 PPy-SiO₂²³)를 제조할 수 있다. 기상중합을 하게 되면 기체상의 단량체가 고체의 계면에 쉽게 접근하여 균일하게 중합 층을 형성할 수 있어, 복잡한 형상을 가진 다양한 피착체에 코팅이 용이

하다.^{24,25,27-29} 특히, PPy는 PEDOT에 비해 단량체 비용이 낮고, 합성이 용이하며, 전도성을 조절할 수 있고, 가역적인 산화 환원에서 전기 변색 작용을 하며, 환경 안정성 때문에 유망한 전도성 고분자 중 하나로 간주되어 왔다.

본 연구에서는 우수한 전기적/기계적 성질을 가지는 탄소-전도성 고분자 복합체의 제조를 위해서 동결구조법과 열환원을 통하여 rGOA 구형체를 만들고 기상중합을 통하여 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체의 제조를 수행하였다. rGOA와 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체의 형태학적, 화학적 조성 및 기공구조를 비교/분석하였다. 또한 다양한 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체의 임계전압, 전기저항, 및 정전용량과 같은 전기적 특성을 비교하였다.

실 험

시약. PPy의 합성 단량체인 pyrrole(Py, MD Bros.)와 산화제와 도판트 역할을 하는 Iron(III) *p*-toluenesulfonate(FTS, ALDRICH), 산화제의 용매인 1-butanol(JUNSEI, Japan)는 정제없이 사용하였다. Graphene oxide solution(5 g/L, GO-A400, GRAPHENE ALL, Korea)과 바인더인 sodium carboxymethyl cellulose(SCC, ALDRICH)는 rGOA 구형입자 제조를 위해 사용하였다. Ethanol(ALDRICH)은 rGOA-PPy계 하이브리드 구형복합체 제조 후 미반응 반응물의 세척을 위해 사용하였다. Tetraethyl orthosilicate(TEOS, SAMCHUN, Korea)는 기상중합 시에 SiO₂의 단량체로 정제 없이 사용하였다.

rGO Beads의 제조. 10 mL의 GO 수분산 용액(5 g/L)에 입자의 바인더로 SCC 1 wt%를 용해시켰다. 완전히 용해된 GO와 SCC 혼합 수용액을 3 mL 용량의 침관 주사기(침관 직경: 0.7 mm)에 넣어 준비하였다. 액체질소가 채워진 저온 비이커에 침관 주사기를 시린지 펌프(Model: LEGATO200, KdScientific Co.)로 일정한 속도로 GO 수분산 용액을 천천히 방울로 적하하였다. 저온 비이커에 있는 내용물을 액체질소와 함께 동결건조를 할 100 mL 플라스크 안에 넣었다. 플라스크를 0 °C로 유지한 채, 진공 펌프를 이용하여 4시간 동안 감압하여 동결 건조를 실시하였다. 얻어진 GOA 구형입자를 도가니에 넣고, 400 °C furnace에서 5분 동안 열 환원시켜 1~2 mm의 직경을 가지는 rGOA 구형입자를 제조하였다.

rGO-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체 제조. rGO-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체는 SC-VPP을 통해 제조되었다. 1-Butanol이 있는 3개의 비이커에서 산화제인 FTS를 각각 10, 20, 30 wt%로 넣고 교반을 통해 완전히 용해시켰다. 상기에서 제조된 FTS 용액(10, 20, 30 wt%)에 rGOA 구형입자 0.1 g을 30분 동안 담근 후, rGOA 입자 내부의 기공까지 충분히 FTS를 침투시키기 위해서 초음파 세척기(Power Sonic 410, 화신테크)에서 초음파 처리하였다. 세척과정 없이

필터만 하여 60 °C 오븐에 10분 동안 건조 후 바로 VPP 반응기 안으로 이동하였다. 이 때 단량체(EDOT)도 같이 반응기 하부의 페트리 디쉬에 넣어준다. 반응기의 내부는 FTS의 재결정화를 억제하기 위해 중합 30분 전부터 질소를 10 mL/s의 유속으로 흐르게 하여 질소분위기로 조성한 상태였다. 중합이 일어나는 30분 동안 반응기의 내부 온도는 60 °C를 유지시켰다. 기계적 물성을 향상된 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체 제조 시에는 EDOT과 TEOS를 1:1의 중량비로 혼합하여 반응기 하단의 페트리 디쉬에 넣었으며, FTS 용액이 함유된 rGOA 구형입자는 반응기 내부의 메쉬 포켓에 위치시켰다. 30분간의 중합이 완료되면 세척은 에탄올에 1시간 이상 담근 후 여과장치를 이용해 에탄올로 세척한다. 세척 후 60 °C 오븐에서 건조하여 하이브리드 복합체를 얻었다.

rGO-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체의 분석 및 전기적 특성 분석. 동결 주조법을 사용하여 제조한 rGOA의 형상학적 특징을 확인하기 위하여 구형입자의 표면과 단면을 주사 전자 현미경(SEM, TESCAN, VEGA3)을 사용하여 관찰하였다. rGOA, rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂의 표면과 단면의 모폴로지를 SEM을 사용하여 조사하였다. 입자의 형태로 주조한 GOA가 rGOA로의 열 환원 여부를 조사하기 위해 Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR, Thermo Scientific, NICOLET 6700)을 사용하여 분해능을 4 cm⁻¹로 하여 4000~500 cm⁻¹의 영역에서 측정하였다. 중합 전 후의 구형입자의 화학적 조성을 분석하기 위해서 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS, BRUKER, X FLASH, U.S.A.)의 포인트 및 mapping 분석 및 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, MultiLab. ESCA 2000) 분석을 하였다. XPS는 0~1200 eV binding energy를 0.05 eV의 step으로 scanning하였다. 1개의 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형입자의 전기적 성질을 조사하기 위해서 측정 디바이스를 제조하였다. 열 증착기를 사용하여 유리기판상에 200~250 nm 두께의 silver line을 증착했다. 증착된 silver line과 제조된 하이브리드 구형 입자를 silver paste를 사용하여 동일한 접촉면적으로 연결시켜 측정 디바이스를 완성하였다. 구형입자의 점등 실험을

위해 LED 전구와 전선을 이용하여 power supply (EXSO®, DC power supply K6133A)에 상기 디바이스를 연결하여 전압을 미세하게 올리며 임계전압을 확인하였다. LCR meter(GW INSTEK, LCR-6100)에 만들어진 측정 디바이스를 연결한 뒤 비 정전용량과 저항값을 병렬모드로 측정했다.

결과 및 토론

rGOA 및 rGOA-PPy 복합체의 물리화학적 구조 분석. 본 연구에서는 세라믹³⁰ 또는 유기 고분자로부터^{31,32} 동결 주조법으로 다공성 에어로젤을 만드는 방법을 GO 수용액에 적용하면 GO와^{12,17} 같은 다공성 탄소 소재를 만들 수 있다. 그 후 박리공정에서 저하된 그래핀의 전기적 성질을 복원하고자 열 환원처리를 하면 rGOA를 제조할 수 있다. 최근 A. Ouyang 등이¹⁷ 보고한 GO 수용액을 액체질소에 적하하여 구형입자를 만드는 방법의 결과와는 달리, 본 실험결과에서는 GO간의 응집력이 충분하지 못하여 구형입자를 형성하지 못하였다(Figure 1(a)). GO 수용액에 천연 고분자인 SCC를 1 wt% 첨가하여 동결주조하자 균일한 표면을 가지는 구형입자를 만들 수 있었다(Figure 1(b)). GOA 및 rGOA 구형 입자의 표면의 모폴로지는 환원된 GO 슈트들이 막을 형성하여 매끄러운 형상을 하고 있다. GOA의 단면에서 볼 때, 구면 중심에서 표면까지 방사형 기공 채널이 명확하게 구별될 수 있다(Figure 1(c)). 이것은 기존의 문헌에서^{12,17} 보고된 결과와 일치한다. 이러한 모폴로지를 가지는 이유는 동결 주조 동안 GO 용액은 액적으로 공급되기 때문에, 액체 질소에 잠기고 둘러싸인 직후에 각 액적은 큰 온도 구배를 받는다. 이 온도차는 구형 표면에서 중심을 향한 얼음 결정의 성장을 촉진하여 방사형 채널을 연결하는 열린 구멍으로 생성된다. 즉, 액체질소로 인해 GO 액적 내의 급냉된 물이 저온감압 과정에서 빠져나가게 되면서 넓은 표면적의 마이크로미터 사이즈의 기공을 가지게 된다. Figure 2는 GOA와 rGOA 입자의 화학적 환원을 확인하기 위해서 FTIR 분석 결과이다. GOA에서는 -OH, C-O-C, C=O의 기능기와 대응되는 3338, 1033,

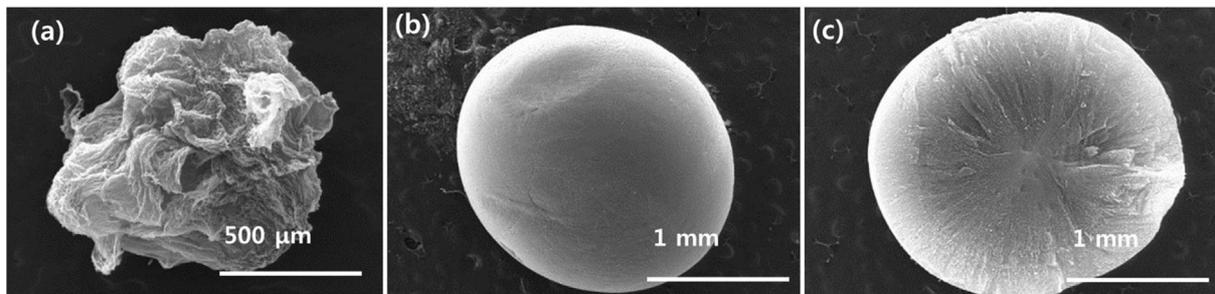


Figure 1. Morphology of GOA bead: (a) SEM image of GOA beads prepared without SCC, SEM of image of GOA beads prepared with SCC; (b) surface images; (c) cross sectional images.

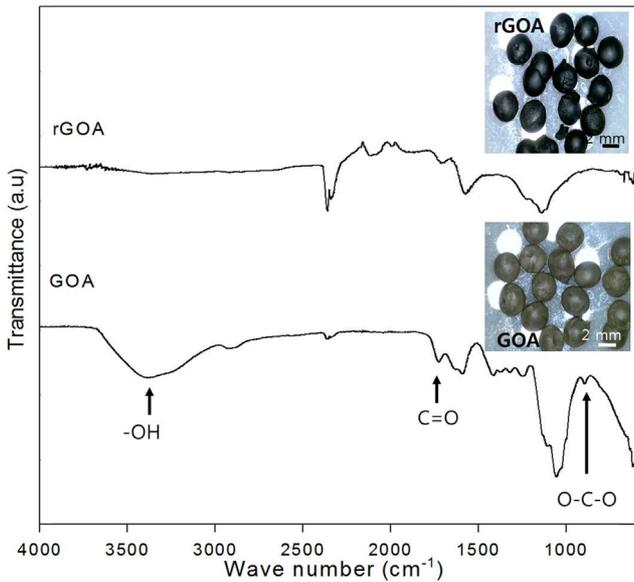


Figure 2. Comparison of FTIR curves of GO and rGO bead, inset image: optical images of GO and rGO bead.

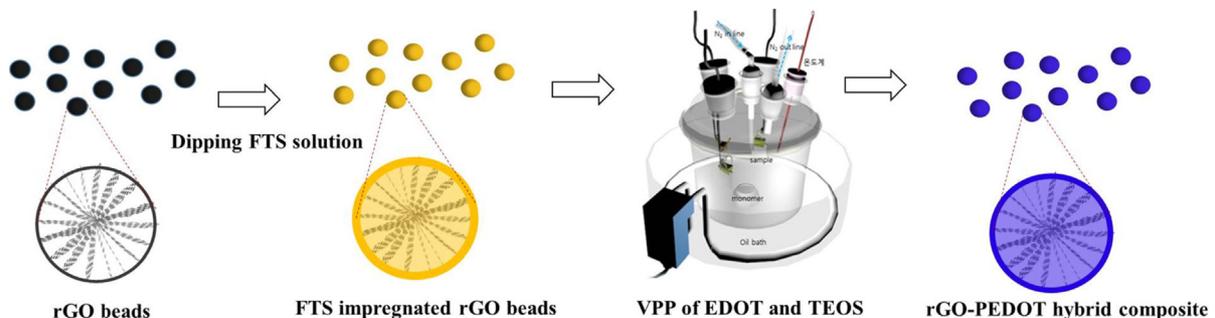
1716 cm^{-1} 피크들이 뚜렷하게 나타났으나 400 °C에서 열처리를 진행한 후의 rGOA에는 -OH와 C-O-C는 사라졌으며, C=O 피크는 거의 줄어들어 환원이 효과적으로 진행되었다는 것을 알 수 있다. GOA는 연한 카키색을 띠지만, 열 환원된 rGOA 입자는 검은 색깔을 보여주었다(Figure 2 내부 광학 이미지 사진).

우수한 전기적/기계적 성질을 가지는 탄소-전도성 고분자 복합체의 제조를 위해 상기에서 제조된 rGOA 구형입자를 만들고 VPP 공정을 통하여 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 구형복합체의 제조를 수행하였다(Scheme 1). 열 환원을 시킨 rGOA에 FTS를 함침한 후에 VPP를 사용하여 PPy를 중합한 rGOA-PPy 복합체는 중합 전의 구형입자와 비슷한 구형을 유지하였다(Figure 3(b)).

우리는 이전의 연구들에서 PEDOT-SiO₂ 또는 PPy-SiO₂

hybrid 2D 필름의 기계적 강도의 급격한 증가와 골격 구조의 안정성을 확인했다.²¹⁻²³ PPy과의 하이브리드화 공정 동안 높은 기계적 강도를 얻기 위해, EDOT 및 TEOS를 동시에 공-증발시키는 SC-VPP를 사용하여 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체를 제조하였다(Figure 3(c), (f), (i)). rGOA-PPy-SiO₂ 복합체도 rGOA-PPy 복합체와는 달리 상대적으로 수축하며 찌그러진 형태로 구형을 유지하지 못했으나(Figure 3(c)), 단면기공의 배향구조는 잘 유지되었다(Figure 3(i)). Figure 3(f)는 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 표면 모폴로지를 보여준다. rGOA-PPy-SiO₂ 복합체 표면은 찌그러진 구조로 이루어져 상대적으로 높은 표면적을 형성하고 있었다. 최근에 본 연구진이 보고한 다공성 PEDOT-SiO₂ 혼성 전도성 미립자에서는 전도성의 입자의 표면적을 증대시켜 입자 하나의 전기전도도와 정전용량이 향상되었음을 보고한 바 있다.³³ 이러한 표면의 굴곡 정도를 조절하기 위해서 Figure 4에서는 SC-VPP 공정에서 FTS 산화제의 양을 늘려가며 제조한 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체들의 표면 모폴로지를 관찰하였다. FTS 10 wt%에서는 평평하던 rGOA 입자표면이 쭈글쭈글해진 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체 표면 모폴로지로 바뀌고 FTS의 함량이 증가함에 따라 표면의 굴곡은 더욱 심화되었다.

rGOA와 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 PPy와 SiO₂의 생성여부, 함량과 같은 화학적 조성을 비교하기 위해서 EDS 분석을 수행하였다(Figure 5). EDS 스펙트럼의 경우, 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 철(Fe), 나트륨(Na), 실리콘(Si), 및 황(S) 피크가 각각 0.28, 0.40, 0.52, 0.71, 1.04, 1.60, 및 2.30 keV에서 나타난다. rGOA에서 나타나는 Na 원소는 rGOA 구형입자 제조 과정에서 바인더의 역할로 첨가한 SCC에서 나타난 것이다. 복합체에서 발견된 Fe 원소는 VPP를 위한 산화제로 사용된 FTS에 기인한 것으로 복합체 입자 세척 공정에서 기공 내에 함침된 FTS가 완전히 제거되지 못했기 때문이라고 생각한다. rGOA-PPy, rGOA-PPy-SiO₂ 복합체는 rGO에 비해 PPy 층이 코팅되어 질소의 피크가 커지는 것을 볼 수 있다. rGOA-PPy, rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 질소 함량은 각각 6.80, 7.29 at%였다. 또한 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의



Scheme 1. Preparation route of rGOA-PPy, rGOA-PPy-SiO₂ composite by using SC-VPP process.

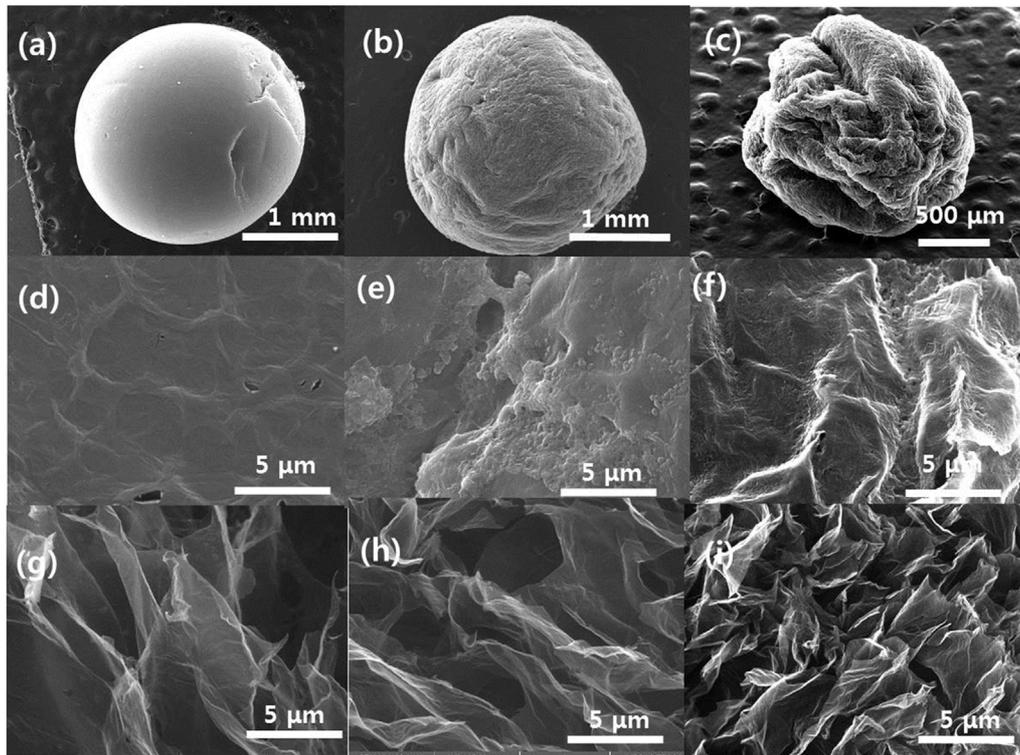


Figure 3. Morphology of (a) rGO bead; (b) rGO-PPy hybrid bead; (c) rGO-PPy-SiO₂ hybrid bead; (d) surface image of rGO; (e) surface image of rGO-PPy hybrid; (f) surface image rGO-PPy-SiO₂ hybrid; (g) cross sectional image of rGO; (h) cross sectional image of rGO-PPy hybrid; (i) cross sectional image of rGO-PPy-SiO₂ hybrid.

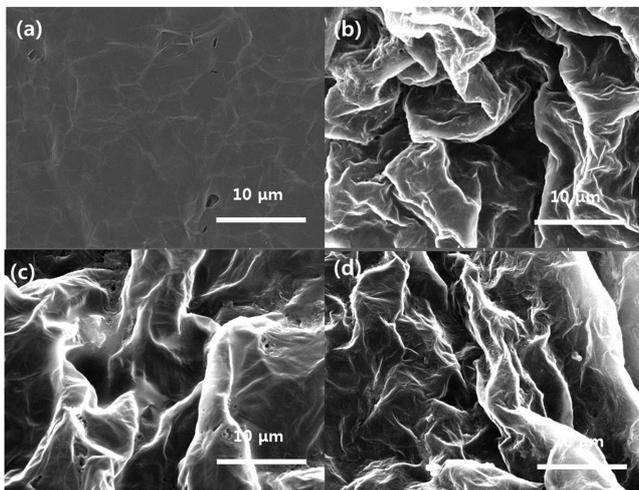


Figure 4. Surface morphology of changes of rGO-PPy-SiO₂ hybrid bead: (a) rGO; (b) rGO-PPy-SiO₂ prepared with FTS 10 wt%; (c) rGO-PPy-SiO₂ prepared with FTS 20 wt%; (d) rGO-PPy-SiO₂ prepared with FTS 30 wt%.

경우에는 Si 원소의 피크가 4.15 at%로 커졌다. rGO-PPy-SiO₂ 복합체 표면에서 PPy와 SiO₂의 분포를 살펴보기 위해서 질소와 실리콘 원자의 EDS mapping을 실시하였다(Figure

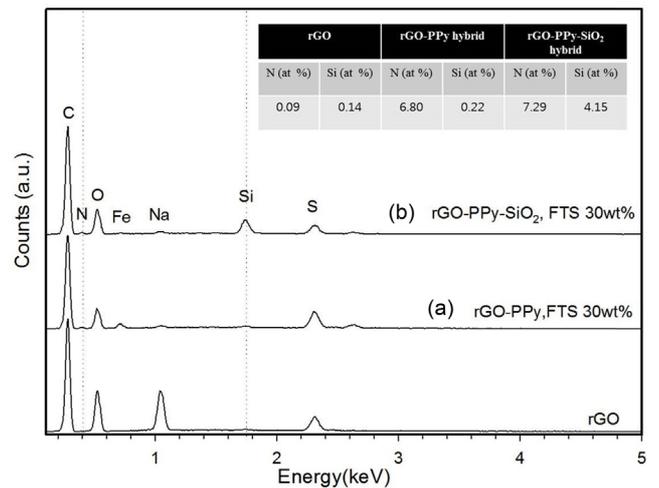


Figure 5. EDS spectra for various rGO based composite: (a) rGO-PPy hybrid; (b) rGO-PPy-SiO₂ hybrid.

6(a), (b)). 질소와 실리콘의 분포가 균일하게 분포함을 확인하여 복합체가 매우 homogeneous하게 복합화되어 있다고 생각된다. 한편, rGO에서도 S의 피크가 관찰되는데 이것은 휴머스법으로 제조된 GO 제조 과정에서 사용된 황산에서 기인

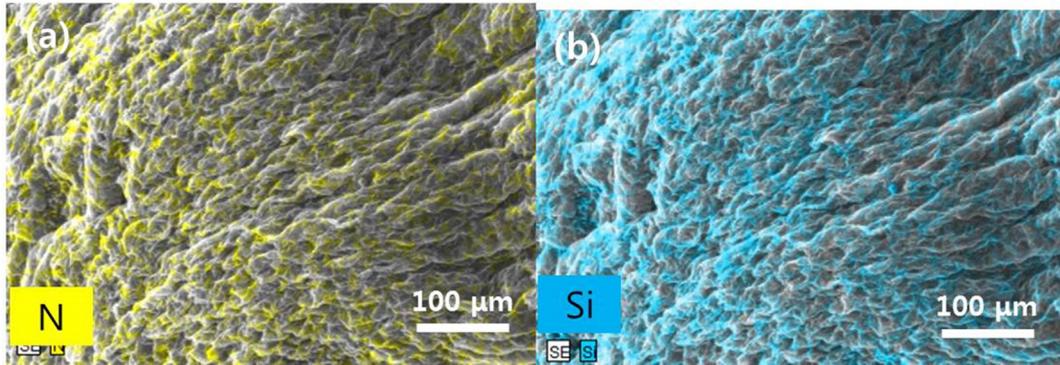


Figure 6. EDS mapping for rGO-PPy-SiO₂ hybrid composite: (a) N; (b) Si.

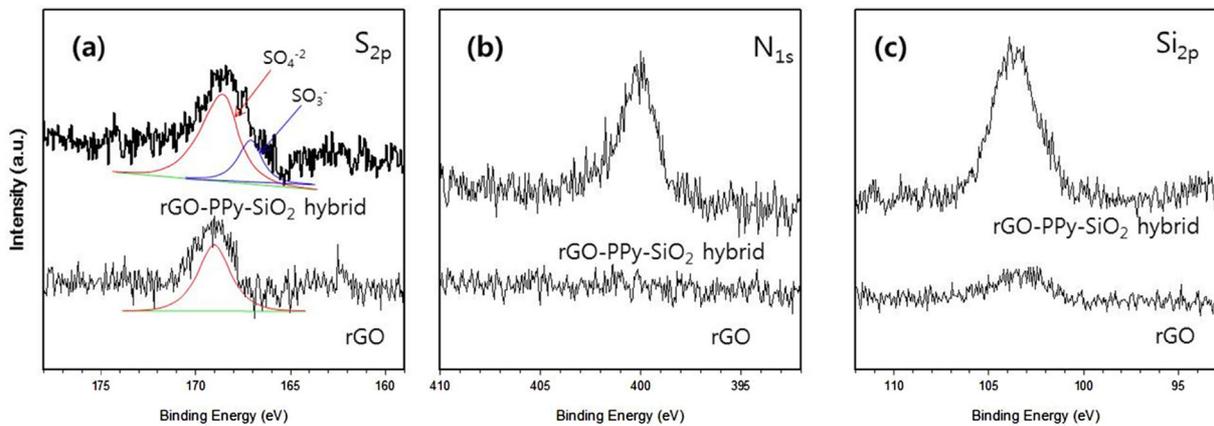


Figure 7. XPS spectra for various rGO-PPy based composite: (a) S_{2p}; (b) N_{1s}; (c) Si_{2p}.

된 것으로 추정되었다. 이것을 확인하기 위해서 다음에서의 XPS 분석을 수행하였다. XPS 조사 스펙트럼에서 102, 165, 400 eV 근방에서 나오는 피크들은 각각 Si_{2p}, S_{2p}, N_{1s}에 대응하는 것이다. Figure 7(a)는 rGOA 구형입자와 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 S_{2p} 스펙트럼을 비교해놓았다. 168.9 eV의 피크는 황산의 피크로 rGOA 구형입자와 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체에 동일하게 나타났다. 하지만, rGOA-PPy-SiO₂ 복합체에서 나오는 167 eV 피크는 PPy에 SO₃로 FTS가 도핑되어 나타나는 피크이다. Figure 7(b), (c)는 N_{1s}와 Si_{2p} 피크로 rGOA에서는 보이지 않던 400.0, 103.6 eV의 PPy와 SiO₂ 피크가 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체에서는 뚜렷하게 나타나 PPy와 SiO₂의 생성을 확인할 수 있었다.

rGOA-PPy 복합체의 전기적 특성분석. rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 전기적 특성을 조사하기 위해서, 열 증착기를 사용하여 유리기판상에 silver line을 증착하고, 제조된 하이브리드 구형 입자를 silver paste를 사용하여 동일한 접촉면적으로 연결시켜 측정 디바이스를 제조하였다(Figure 8(a)). 구형입자의 최소점등전압을 확인하기 위하여, LED 전구와 전선을 상기 디바이스에 연결하고 power supply의 전압을 미세하게 올

리며 점등시켰다. FTS 10 wt%를 사용하여 제조된 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체를 가지고 최소점등전압을 확인하였을 때 임계 전압은 1.4 V였다. LCR meter에 만들어진 측정 디바이스를 연결한 뒤 저항과 비 정전용량 값을 병렬모드로 측정했다. rGO에 비해서 PPy이 하이브리드된 rGOA-PPy, rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 저항이 낮았다(Figure 8(b)). 이는 rGOA 입자 표면에 전도성이 뛰어난 높은 표면적을 가지는 PPy 층이 존재하여 계면에서의 접촉특성이 향상되어 낮은 저항값을 보인다고 생각된다. rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 저항값이 rGOA-PPy 복합체보다 저항이 컸는데, 이것은 절연체로 작용하는 SiO₂가 존재하기 때문이라고 생각된다. FTS 함량에 따른 각 복합체의 저항은 크게 변하지 않아 PPy 층의 두께가 전기저항에 미치는 영향은 크지 않았다. 비 정전용량의 경우 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체가 가장 높았고, FTS 함량 증가에 따라 커지는 경향이 있었다(Figure 8(c)). 이것은 Figure 4(b), (c), (d)에서 보았듯이 FTS 함량증가에 의해서 입자의 표면의 굴곡이 심화되고 이로 인해 표면적이 증가한다. 일반적으로, 재료의 비 정전용량은 유전 상수 및 접촉 면적에 비례하며, 전극 사이의 거리에 반비례한다. FTS 함량의 증가에 따라 제조

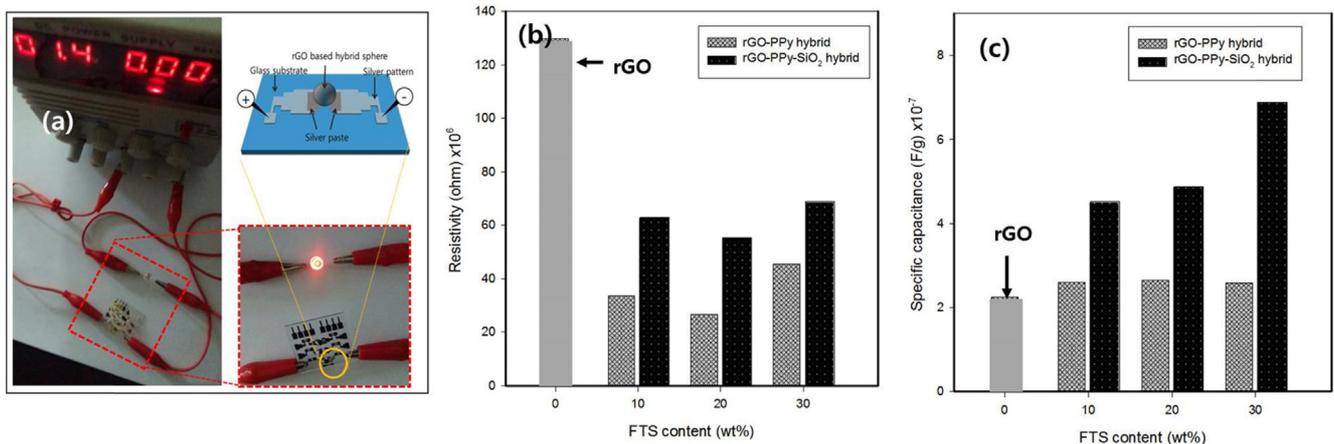


Figure 8. Comparisons of electrical properties of rGO based composite: (a) turn on of LED diode; (b) resistance; (c) specific capacitance.

된 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체 입자의 직경 및 유전 상수가 유사하다고 가정하면, 비 정전용량은 물질의 표면에 비례할 수 있다. 따라서 FTS 함량의 증가에 따라 복합체입자의 표면적이 증가하고 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 비 정전용량이 증가한다고 판단된다.

결론

동결주조법과 열환원을 통하여 환원된 GOA 구형입자를 만들고 SC-VPP 공정으로 rGOA-PPy 또는 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체를 성공적으로 제조하였다. rGOA 구형입자의 표면 morphology는 환원된 GO 쉬트들이 막을 형성하여 매끄러운 형태를 하고 있다. EDS XPS 분석에서 질소 및 실리콘 원자의 존재와 균일한 분포로 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체를 확인할 수 있었다. 동결 주조공정에서 GO 수용액의 액적의 온도구배로 인하여 rGOA 구형입자의 단면 중심에서 반경방향으로 방사형 기공구조가 채널형태로 발달해 있었다. SC-VPP 공정을 사용하여 제조된 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 morphology는 rGOA-PPy 복합체보다는 전체적으로 표면의 굴곡을 가지며 열린 기공이 표면에 노출되어 있어, 표면적이 넓은 것으로 예상되었고, 단면의 기공도 배향구조가 잘 발달되어 있었다. 또한 rGOA-PPy-SiO₂ 복합체의 표면의 열린 기공에 의해서 입자 표면의 표면적이 커짐으로 인해서 전극과의 접촉면적이 넓어지고, 이로 인해서 rGOA 또는 rGOA-PPy 복합체보다 향상된 비 정전용량 특성을 보여주었다. 본 연구에서 제시한 SC-VPP 공정을 통한 탄소소재와 전도성 고분자와의 복합화는 전기적 특성의 조절이 필요한 다양한 디바이스에 적용되는 소재로 활용될 수 있으리라 기대한다.

감사의 글: 이 논문은 2018년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **22**, 666 (2004).
2. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
3. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
4. L.-C. Tang, Y.-J. Wan, D. Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai, *Carbon*, **60**, 16 (2013).
5. A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, and J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5422 (2011).
6. L. Guardia, M. J. Fernández-Merino, J. I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, *Carbon*, **49**, 1653 (2011).
7. Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, and H.-M. Cheng, *Nat. Mater.*, **10**, 424 (2011).
8. M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher Jr., and T. F. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14067 (2010).
9. H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, and J. Qiu, *Adv. Mater.*, **25**, 2219 (2013).
10. S. Kabiri, D. N. H. Tran, T. Altalhi, and D. Losic, *Carbon*, **80**, 523 (2014).
11. S. Bose, T. Kuila, A. K. Mishra, R. Rajasekar, N. H. Kim, and J. H. Lee, *J. Mater. Chem.*, **22**, 767 (2012).
12. A. Ouyang, C. Wang, S. Wu, E. Shi, W. Zhao, A. Cao, and D. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 14439 (2015).
13. H. Sun, Z. Xu, and C. Gao, *Adv. Mater.*, **25**, 2554 (2013).
14. Y. Zhao, J. Liu, Y. Hu, H. Cheng, C. Hu, C. Jiang, L. Jiang, A. Cao, and L. Qu, *Adv. Mater.*, **25**, 591 (2013).
15. Q. Zhou, Y. Li, L. Huang, C. Li, and G. Shi, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 17489 (2014).
16. C. K. Ching, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H.

- Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
17. A. Ouyang, A. Cao, S. Hu, Y. Li, R. Xu, J. Wei, H. Zhu, and D. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 11179 (2016).
18. Y. Wei, J.-M. Yeh, D. Jin, X. Jia, J. Wang, G.-W. Jang, C. Chen, and R. W. Gumbs, *Chem. Mater.*, **7**, 969 (1995).
19. A. G. Sommers, World Patent WO 99/58464 (1998).
20. Y.-H. Han, J. T.-Sejdic, B. Wright, and J.-H. Yim, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 521 (2011).
21. J.-H. Yim, *Compos. Sci. Tech.*, **86**, 45 (2013).
22. R. Khadka and J.-H. Yim, *Macromol. Res.*, **23**, 559 (2015).
23. Y. S. Ko and J.-H. Yim, *Polymer*, **93**, 167 (2016).
24. S. W. Kim, S. W. Lee, J. Kim, J.-H. Yim, and K. Y. Cho, *Polymer*, **102**, 127 (2016).
25. J. S. Choi, J. S. Park, B. Kim, B.-T. Lee, and J.-H. Yim, *Polymer*, **120**, 95 (2017).
26. J. Ahn, S. Yoon, S. G. Jung, J.-H. Yim, and K. Y. Cho, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21214 (2017).
27. J. Lock, S. Im, and K. Gleason, *Macromolecules*, **39**, 5326 (2006).
28. S. G. Im and K. K. Gleason, *Macromolecules*, **40**, 6552 (2007).
29. A. Asatekin, M. C. Barr, S. H. Baxamura, K. K. S. Lau, W. Tenhaeff, J. Xu, and K. K. Gleason, *Materials Today*, **13**, 26 (2010).
30. S. Deville, E. Saiz, E. R. K. Nalla, and A. P. Tomsia, *Science*, **311**, 515 (2006).
31. A. Ouyang and J. Liang, *RSC Adv.*, **4**, 25835 (2014).
32. M. Klotz, I. Amirouche, C. Guizard, C. Viazzi, and S. Deville, *Adv. Eng. Mater.*, **14**, 1123 (2012).
33. S. G. Jung, K. Y. Cho, and J.-H. Yim, *J. Ind. Eng. Chem.*, in press.