

그래핀 옥사이드와 폴리피롤로 개질된 우레탄 폼의 전극 지지체 및 화학 센서로 하이브리드 이중 기능화 연구

조현진 · 노영주 · 진은영 · 임진형[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2023년 2월 15일 접수, 2023년 4월 19일 수정, 2023년 4월 19일 채택)

Study on the Hybrid Dual-functioning Application of Urethane Foam Modified with Graphene Oxide and Polypyrrole for an Electrode Scaffold as Well as Chemical Sensor

Hyeon-Jin Cho, Young-Ju Noh, Eun-Young Jin, and Jin-Heong Yim[†]

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

(Received February 15, 2023; Revised April 19, 2023; Accepted April 19, 2023)

초록: 폴리우레탄폼(polyurethane foam, PUF)에 피롤 단량체의 기상 중합 및 graphene oxide(GO) 함침 유무를 달리 하여 유연하고 전기 전도성을 가지는 세가지 PUF 복합체(PUF-GO, PUF-PPy, PUF-PPy-GO)를 제조하였다. 전도성 PUF 복합체를 제조하는 공정에 따라 전도층의 형태가 다르게 형성되어 복합체의 전기-기계적 특성을 조절할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 PUF 복합체는 다양한 응용분야의 적용가능성을 살펴보기 위하여 화학센서와 슈퍼커패시터의 전극 지지체로서의 성능을 고찰해 보았다. 제조된 PUF 복합체 중에서 PUF-PPy-GO 복합체가 화학 센서로서 가장 우수한 NH₃ 가스의 감지 특성을 보여주었으며 다른 전자공여 화학가스에 대한 선택도도 뛰어났다. 이것은 다공성 복합체 내부 표면에 PPy와 GO로 구성된 전기전도층이 균일하게 형성되어 있기 때문이라고 판단된다. 또한, 슈퍼 커패시터의 전극 지지체로 응용해 본 결과, PUF-PPy-GO의 비면적 정전용량(22.2 mFcm⁻²)이 가장 컸으며 PUF-GO의 경우(2.5 mFcm⁻²)보다 10배가량 높았다. 이것은 높은 전도도를 가지는 PUF-PPy-GO 복합체가 충·방 전시에 전해질 이온과의 교류를 원활하게 하기위한 경로를 제공하기 때문이라고 생각된다.

Abstract: In this study, three kinds of flexible and electrically conductive polyurethane foam (PUF) composites (PUF-GO, PUF-PPy, PUF-PPy-GO) were prepared using vapor phase polymerization of pyrrole and the impregnation of graphene oxide (GO) processes. It was confirmed that control of the electro-mechanical properties of the composite by changing the shape of the conductive layer was formed differently depending on the manufacturing process of the conductive PUF composites. The prepared PUF composites were evaluated for hybrid dual-functional applications (chemical sensors and supercapacitance electrode supports) to investigate potentials for various application fields. PUF-PPy-GO composite shows good performance as a chemical sensor, showing the best ammonia gas sensing characteristics and excellent selectivity for other electron-donating chemical gases. It is believed that this is because the electrically conductive layer composed of PPy and GO is uniformly formed on the inner surface of the porous composite. In addition, as a result of application as an electrode support for supercapacitors, the specific area capacitance (22.2 mFcm⁻²) of PUF-PPy-GO was the highest, which was about 10 times higher than that of the PUF-GO composite (2.5 mFcm⁻²). It is considered that the PUF-PPy-GO composite would provide a facile path for smooth exchange with electrolyte ions during the charging·discharging process.

Keywords: supercapacitor, chemical sensor, vapor phase polymerization, urethane foam, graphene oxide.

서 론

화학센서는 특정 공간 내에서의 화학물질의 양과 종류에 관한 화학적 신호를 측정 가능한 전기적 신호로 변환하여 감지하는 장치를 이르는 것으로 주로, 폭발물, 오염 및 유독 가

[†]To whom correspondence should be addressed.
jhyim@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-3557-9564
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

스를 저 농도에서도 감지 및 정량화 할 수 있는 성능을 개선해 오고 있다.¹⁵ 암모니아(NH_3) 가스는 대표적인 유해한 가스 중 하나로 혐기성 소화를 통해 화학, 비료 및 음식물 쓰레기와 같은 산업에서 광범위하게 생성된다.⁶ 낮은 농도에서도 NH_3 가스에 노출되면 천식, 심한 호흡기 염증, 피부 화상, 영구적인 눈 손상 또는 실명을 유발할 수 있다.⁷ 따라서 현재 상업적으로 이용 가능한 다양한 유형의 NH_3 가스 센서가 있다. NH_3 가스 센서 제작은 레이저 기반 분광법, 수정 미세 천칭 및 전극 배열과 같은 다양한 기술을 이용하여 왔다.⁸⁻¹¹ 최근 신축성과 유연성을 가지는 전자 장치들이 발전되어 오면서, 유연한 소재에 잘 복합화할 수 있는 유기 소재 기반 전기화학 센서에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.¹²⁻¹⁵ 이러한 유기 소재는 전도성 고분자(conductive polymer; CP),¹⁶ 탄소나노튜브,¹⁷ 그래핀,¹⁸ 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO)¹⁹와 같은 다양한 탄소기반 유기소재가 화학물질 및 바이오센서로 유용하다는 것이 알려져오고 있다. 직접적인 화학 반응에 의한 표면 개질. 탄소 기반 센서는 짧은 반응 응답, 기계적 안정성, 선택성 및 감도를 제공할 수 있다.^{20,21} 아주 최근에는 이러한 센서의 기계적 유연성을 높이기 위해 피부와 같은 신축성 센서를 위해 탄소나노튜브/폴리아닐린(PA)과 혼합된 전도성 polyurethane foam(PUF) 복합체를 보고했다.²² PA와 같은 CP는 독특한 NH_3 가스 감지 능력으로 인해 센싱 활성 재료로 널리 적용되어왔다.²³ 또한 전도성 PUF복합체는 전기적 안정성과 기계적 유연성을 증가시킬 것으로 예상되어 본 연구 그룹에서는 전기-기계적으로 물성이 PUF-폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 전도성 폼을^{24,25} 보고한 바 있다. PUF에서 PEDOT의 vapor phase polymerization(VPP)을 활용하여 CP의 전도성과 기계적 특성의 동시 증가를 확인하였다.^{26,27}

최근, 의료용 웨어러블 센서 시장이 수십 년 동안 증가함에 따라 증가하는 시장 수요를 충족시키기 위해 센서에 효과적으로 에너지를 공급할 수 있는 유연 에너지 장치가 중요한 부분으로 대두되고 있다. 이러한 에너지 저장 장치로는 이차 전지, 연료전지, 슈퍼커패시터와 같은 다양한 디바이스들에 대한 연구가 지속되어오고 있다.²⁸⁻³⁰ 이 중에서 슈퍼커패시터는 기존의 에너지 저장장치들에 비해 비교적 수명이 길고, 급속 충·방전이 가능한 장점을 가지고 있어 다양한 응용 분야로의 연구들이 이루어지고 있다.³¹⁻³² 이러한 슈퍼커패시터의 전극 물질은 electrochemical double layer capacitor 특성을 지니는 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소기반 재료와 pseudo-capacitor 특성을 지니는 MnO_2 ,³³ V_2O_5 ,³⁴ Co ³⁵ 등의 금속산화물(metal oxide), polypyrrole(PPy),³⁵ polythiophene,³⁶ PA³⁷ 등의 CP가 복합화된 형태로 사용되어오고 있다.

본 연구에서는 화학센서의 기능을 할 수 있으면서 슈퍼커패시터의 전극 스킴으로도 활용할 수 있는 하이브리드화된 다중기능을 가지는 전도성 다공 복합 소재를 개발하고자 하였다. 이를 위해서 VPP 방법으로 중합하는 PPy과 GO를 다

공성 PUF에 복합화시켜 유연하고 전기 전도성을 가지는 세 가지 복합체를(PUF-GO, PUF-PPy, PUF-PPy-GO)제조하였다. PUF-PPy-GO 전도성 복합체는 PPy를 VPP 공정으로 PUF에 복합화(PUF-PPy)한 다음, PUF-PPy 표면에 물에 분산된 GO를 합침시킴으로써 제조되었다. 제조된 유연하고 전기 전도성이 있는 PUF 복합체는 field emission-scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, 푸리에 변환 적외선 분광학(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 분석을 통하여 전도성 복합체의 모폴로지 특성 및 화학적 조성을 비교 분석하였다. 또한, 상기 복합체들의 전기-기계적 특성 분석 및 비교를 전류-전압 곡선과 만능 물질 시험분석기를 통한 응력-인장 곡선의 해석을 통하여 수행하였다. PUF-PPy-GO를 NH_3 가스 환경에 노출시켜 NH_3 가스 분자에 대한 검출 능력을 조사했으며, 검출 민감도, 다른 화학물질과의 선택성, 습도에 대한 영향을 살펴보았다. 또한 슈퍼커패시터의 전극 스킴으로도 응용가능성을 살펴보기 위하여 제조된 전도성 PUF 복합체들의 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 정전류 충-방전(galvanostatic charge/discharge, GCD) 특성 분석을 수행하였다.

실 험

재료 및 시약. PUF제작을 위한 isocyanate로 methylene diphenyl diisocyanate(PMDI, Sigma-Aldrich, 미국), polyol로 polytetramethylene ether glycol(PTMEG, Sigma-Aldrich, 미국)을 사용하였다. VPP를 위한 산화제로 iron(III) *p*-toluenesulfonate (FTS, Sigma-Aldrich, 미국)를 사용하였으며, 산화제의 용매로 methanol(Samchun Pure Chemical, 대한민국)을 사용하였다. CP인 PPy의 단량체로 pyrrole(Py, ACROSE, GEEL, 벨기에)를 사용하였으며, 탄소계 전도성 물질로 GO solution(Grapheneall, 5 g/L in water, 대한민국)를 사용하였다. 가스 센서 적용시에 사용된 시약으로는 ammonia(NH_3 , JUNSEI, 일본), triethylamine (Showa Chemical industry, 일본), ethanol(Samchun, 대한민국)을 사용하였다.

PUF 합성 및 다양한 PUF-PPy-GO 기반 복합체의 제조. PMDI와 PTMEG를 반응하여 PUF를 제조한다. PMDI와 PTMEG : PMDI = 1 : 0.35 비율로 1000 rpm, 30초 동안 교반하였다. 교반 후에 발포시키기 위해 distilled water 1 mL를 넣어주면서 추가로 30초 동안 교반시켜 PUF을 합성하였다 (Figure 1(a)).

FTS를 용매인 methanol에 녹여 10 wt% 산화제 용액을 준비한다. 다음 합성한 PUF를 실험에 필요한 크기로 잘라 30분 동안 침지시킨 후 상온에서 12시간 이상 건조하였다. 잔여물을 제거하기 위해 60 °C로 설정한 오븐에서 5분 동안 추가로 건조시킨다. 그 후 FTS를 함유한 PUF를 중합 챔버로 옮겨 2 mL의 Py를 중합챔버의 바닥에 놓고 단량체와 FTS사이의 기상

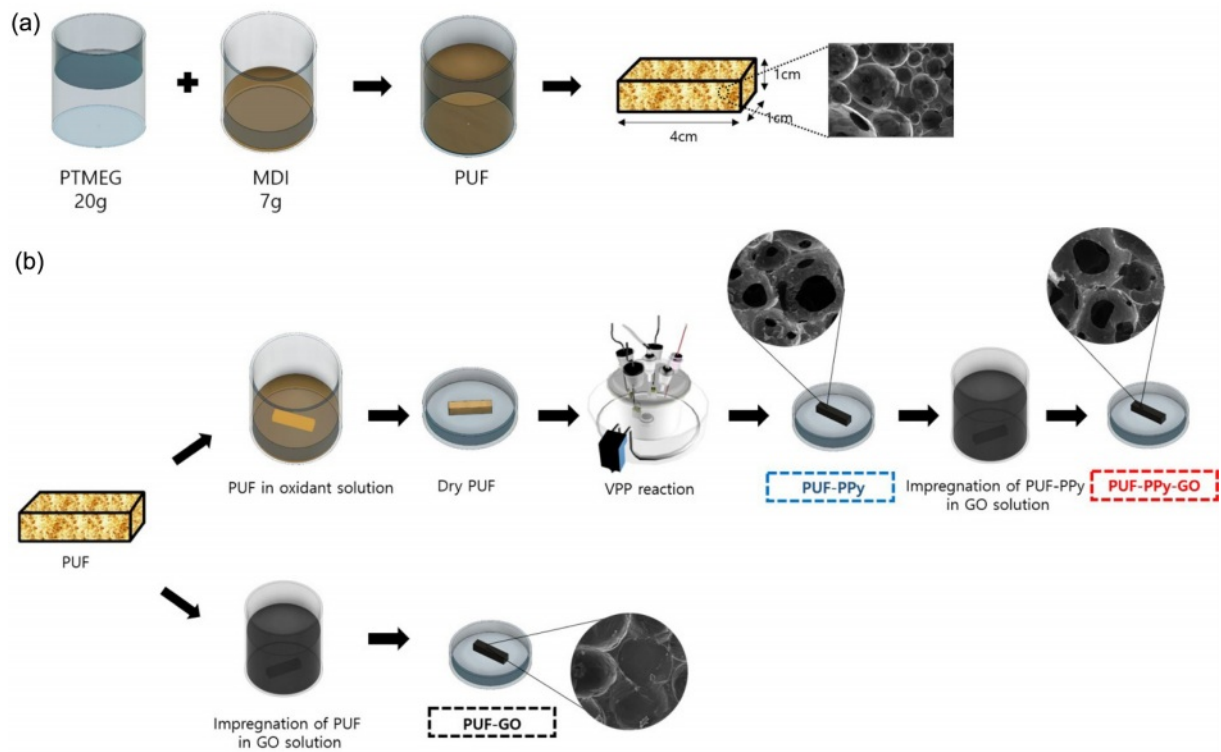


Figure 1. Fabrication process of urethane form based composite: (a) preparation of PUF; (b) preparation of various conductive PUF composites.

중합 공정을 위해 천천히 증발시켰다. 12시간 중합을 한 뒤 미반응 잔류물을 증류수와 에탄올에 세척하였다. 제조된 PUF-PPy 복합체에 GO solution에 10분 동안 함침 후 PUF-PPy-GO를 상온에서 2시간 70 °C 진공오븐에서 3시간 건조하였다. 마지막으로 PUF-PPy-GO 복합체를 증류수로 세척해 잔류물을 제거하였다. 상기에서 제조된 PUF-PPy-GO 기반 복합체의 제조 과정을 Figure 1(b)에서 정리하였다.

다양한 PUF 전도성 복합체의 모폴로지/기계/전기적 특성 분석. MIC사의 optical microscope(OM, S39B, 대한민국)를 5 배율의 대물렌즈를 사용해 OM 이미지 분석을 진행하였다. TESCAN사의 field emission-scanning electron microscope(FE-SEM, MIRA LMH, 체코)를 가속전압 10 kV를 가해 FE-SEM 이미지 분석을 진행하였다. Bruker사의 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS, XFlash detector 5010, 독일)을 통하여 EDS mapping 및 원소분석을 진행하였다. PUF와 PUF 복합체의 화학구조는 fourier transform infrared(FTIR, NICOLET 6700, Thermo Scientific, 미국)으로 분석되었다. Qmesys사의 universal testing machine(UTM, QM100T, 대한민국)를 10 mm/min 만큼의 변형 속도를 가해 scaffold의 기계적 물성 분석을 진행하였다. GW Instek 사(대한민국)의 LCR-6100를 사용하여 시료의 전기저항을 측정하였고, 전류-전압(I-V) 커브 특성 분석을 위해 probe station(Agilent Technologies, E5270A, -10 ~ 10 V, 미국)을 이용하였다.

NH₃ 가스 센서 특성 분석. 이전에 보고한 문헌의³⁸ 성능 평가를 위하여 제작된 맞춤형 실험 set-up에 GW Instek 사의 LCR-6100을 연결하여 PUF-GO, PUF-PPy와 PUF-PPy-GO의 저항 변화를 측정하여 평가하였다. NH₃ 가스에 주입에 따른 반복성을 확인하기 위해 반복성 실험과 NH₃의 농도에 따른 저항 변화를 확인하기 위해 민감성 실험, 다른 가스에 따른 NH₃의 선택성을 확인하기 위해 선택성 실험, 상대 습도에 따른 저항 변화를 확인하기 위해 습도 변화 실험을 포함하는 총 4 가지의 실험을 진행하였다. 반복성 실험의 경우, 15분 간격으로 7.5 ppm의 NH₃를 30 μL 주입하여 그에 따른 저항 값을 측정하였다. 민감성 실험의 경우 1.5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5 ppm의 NH₃를 각각 15분 간격으로 30 μL 주입한 후 그에 따른 저항값을 측정하였다. 선택성 실험의 경우, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5 ppm의 triethyl amine, ethanol을 각각 15분 간격으로 30 μL 주입한 후 그에 따른 저항값을 측정하였다. 습도 실험의 경우, 가스 챔버 안의 습도를 높인 뒤 질소를 주입하여 습도를 낮추면서 10% 간격으로 저항값을 측정하였다. 센서 응답은 다음 식 (1)을 사용하여 계산되었다.

$$\text{센서 응답} = (R - R_0) / R_0 \quad (1)$$

여기서 R₀는 초기 저항을 나타내고 R은 NH₃ 노출 시 저항을 나타낸다.

슈퍼커패시터 전극 지지체 응용을 위한 특성 분석. 전기적

특성인 슈퍼커패시터 성능 확인을 위해 Biologic사(프랑스)의 potentiostat workstation(SP-150)을 이용하여 전해질로 6M KOH 용액하에서 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 다양한 스캔 속도(10-200 mV/s)로 CV 전류 밀도(1.0 mA)로 GCD와 같은 전기적 특성 분석을 수행하였다.

결과 및 토론

모폴로지 및 화학적 특성 분석. 본 연구에서 제조된 PUF와 전도성 PUF 복합체의 합성에 대한 개략도를 Figure 1에서 나타내었다. 상호 연결된 다공성 PUF를 생성하기 위해 이전 연구에서와 같이 물과 이소시아네이트의 반응 중에 발생하는 이산화탄소 가스 버블을 기공 형성 매개체로 채택하였다.²⁴ 물과 이소시아네이트 사이의 반응에서 생성된 아민 그룹은 이소시아네이트 그룹과 추가로 반응하여 PUF에서 요소 결합을 생성하며, 이는 PUF 기공벽을 형성하는 폴리우레탄의 가교도를 증가시킨다. 폴리올과 이소시아네이트와의 단계 중합을 통해 고분자량 PU를 생성하고, 이산화탄소 기포는 합성된 PU 매트릭스에 갇혀 결국 미세 기공으로 변환된다. 이산화탄소를 매개로 하는 PUF 형성은 무독성의 기체를 사용한다는 것과 상호 연결된 기공구조(interconnected pore structure)를 형성시켜 다양한 기체 센서 또는 전극 스펙트럼의 매트릭스로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 세 가지의 전도성 PUF 복합체(PUF-PPy, PUF-GO, PUF-PPy-GO)를 GO 함침 순서와 PPy 기상중합 과정을 조합하여 Figure 1(b)에 나타난 것처럼 제조하였다.

PUF와 PUF-GO, PUF-PPy, PUF-PPy-GO의 다공성 구조와

표면 모폴로지 분석을 알아보기 위해 복합체 표면/단면의 SEM 분석을 실시하였다(Figure 2). PUF 복합체들의 단면구조 비교에서 보듯이 PUF, PUF-GO, PUF-PPy, PUF-PPy-GO 미세기공의 구조는 구형기공들이 상호 연결된 개방형 상호 연결 구조이다(Figure 2 상단 패널). 흥미롭게도, 원래의 PUF에서 불규칙한 주름진 표면이 관찰되었고 이것은 PPy가 VPP된 PUF-PPy 복합체에서도 같은 형상을 보였다. 한편, PUF 및 PUF-PPy 복합체의 주름진 표면은 GO 함침 후에 매끄러운 표면으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었다(Figure 2 하단 패널). 이것은 GO 시트가 PUF의 주름진 PUF 표면을 덮어, GO 시트로 구성된 평평한 층이 형성되기 때문이라고 생각된다.³⁹ PUF-PPy와 같은 전도성 PUF도 GO 함침 후 유사한 경향을 보였다.

본 연구에서 제조된 PUF와 전도성 PUF 복합체의 화학적 조성 분석을 위해서 EDS 원소분석과 FTIR 분석을 수행하였다. 먼저, 전도성 PUF 복합체에서 PPy의 합성 여부와 원소 분포를 조사하기 위하여 EDS 원소 mapping을 수행하였다(Figure 3). EDS 매핑에는 매트릭스를 이루고 있는 탄소(C)와 질소(N) 그리고 PPy에 사슬 내부에 도핑되어 있을 tosylate group에 포함된 황(S)에 대하여 mapping 분석을 진행하였다. Mapping 사진을 확인해보면 PUF 및 PUF-GO 복합체의 매트릭스 내부 단면에 황이 존재하고 기공에는 황이 존재하지 않는 것을 볼 수 있다. TPU 내부에 존재하는 황은 TPU의 제조시에 사용된 황계 산화방지제에 기인한 것이다.⁴⁰ 한편 PPy가 기상중합한 PUF-PPy, PUF-PPy-GO 복합체의 경우 복합체 내부 단면에 황 원소의 밀도가 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 PPy의 중합에 필요한 FTS에서 기인한 tosylate group이 PPy에 도핑되었기 때문이다. 이것은 TPU에 PEDOT

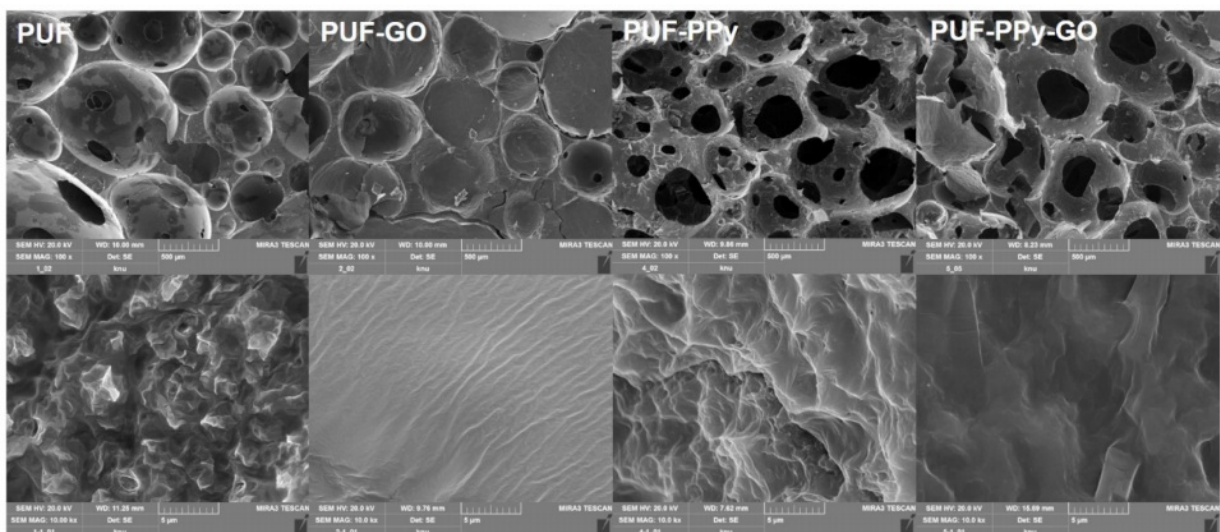


Figure 2. Morphology characterization of various TPU form composites. Upper panel: SEM images of surface, lower panel: SEM images of cross-section.

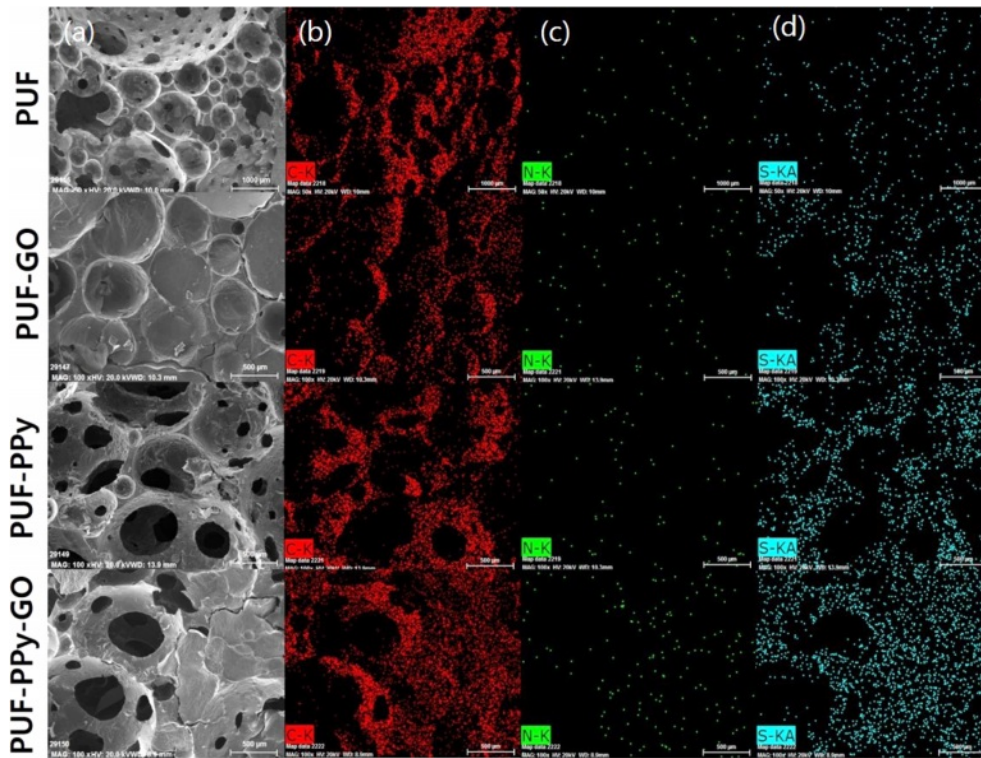


Figure 3. Chemical composition distribution in the various TPU form composites: (a) column: SEM images; (b) column: carbon atom; (c) column: nitrogen atom; (d) column: sulfur atom.

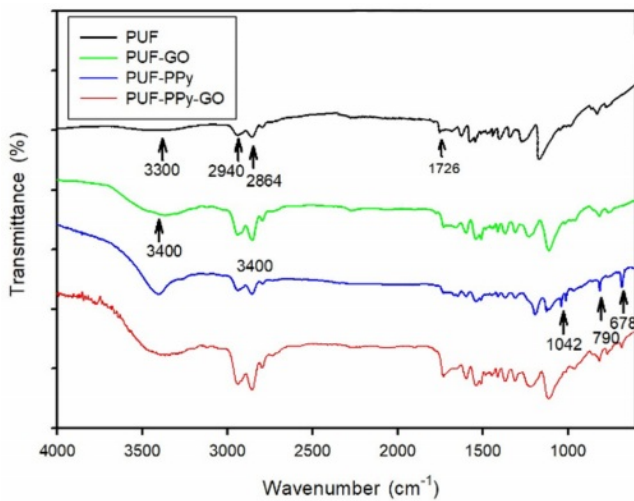


Figure 4. FTIR spectra of various TPU form composites.

또는 PPy와 같은 CP를 VPP 공정으로 복합을 하였던 본 연구 그룹의 이전 결과들과 일치한다.^{24,25,38} 상기의 결과들로 PUF 다공성 구조체에 VPP 공정을 통하여 PPy가 성공적으로 중합되었다는 것을 알 수 있다.

Figure 4는 PUF 및 전도성 PUF 복합체의 600-4000 cm^{-1} 의 파수 범위에서 FTIR 스펙트럼을 보여 준다. 폴리우레탄에서부터 나오는 3300 cm^{-1} (N-H 신축진동 피크), 2940 cm^{-1} 및

2864 cm^{-1} (C-H 신축진동 피크), 1726 cm^{-1} 및 1698 cm^{-1} (각각 자유 및 수소 결합된 C=O 신축진동 피크)와 같은 다양한 특성 피크들을 확인하였다. 또한 GO에 존재하는 -OH 및 -COOH와 같은 산소 분자에 해당하는 FTIR 투과율 피크는 PUF에 비해 3400 cm^{-1} 부근에서 나타났다.⁴¹ 한편, PPy에서 1042 cm^{-1} 피크는 =C-H 벤딩 피크이며 788과 678 cm^{-1} 에서 나타나는 두 피크는 피롤링의 C-H 면외(out of plane) 변형 신축 피크에 기인한 것이다.⁴² 상기 EDS, FTIR 결과로부터 GO 함침과 PPy의 기상 중합을 이용한 복합화에서 GO와 PPy의 존재를 확인할 수 있었다.

기계-전기적 특성 분석. Figure 5에서 PUF와 전도성 PUF 복합체 사이의 응력-변형률 곡선을 비교하였고 Table 1에서 계산된 기계적 특성치를 비교하였다. 최대 응력, 탄성계수(Young's modulus) 및 신장률은 이러한 응력-변형률 곡선을 기반으로 계산할 수 있으며 Figure 5에서 비교하였다. PUF는 가장 낮은 최대 응력, 탄성계수 및 신장율을 나타내었지만 GO의 함침으로 최대 응력, 탄성계수가 크게 상승하였다(Table 1). 이는 기계적 강도가 우수한 GO가 PUF 내부기공에 코팅되어 PUF-GO 복합체의 물성이 크게 증가한 것으로 이전에 연구에 보고된 것과 같은 결과를 보였다.³⁸ 이러한 PUF-GO 복합체에 PPy와가 VPP 공정으로 복합화가 일어나면 PUF보다 우수한 기계적 물성(최대 응력, 탄성계수)을 가지는 전도성 복합체를 얻을 수 있었다(Table 1).

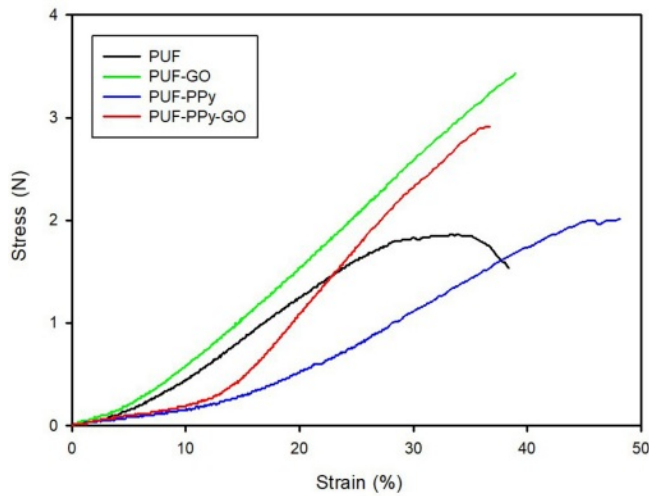


Figure 5. Stress-strain curves for various TPU form composites.

Table 1. Summary of Mechanical Properties of Various TPU Form Composites

	Max stress (MPa)	Young's modulus (Kg/mm ²)	Strain (%)
PUF	1.865	0.058	38.35
PUF-GO	3.450	0.094	38.97
PUF-PPy	2.015	0.068	48.11
PUF-PPy-GO	2.145	0.063	38.90

Figure 6(a)는 시간의 함수로 저항 변화를 나타내었다. PUF-GO는 시간이 지남에 따라 저항 변화가 매우 불안정하였으나 PUF-PPy, PUF-GO-PPy는 안정적인 저항을 나타내었고 특히 PUF-GO-PPy의 저항이 가장 낮음을 보여주었다. 이는 PUF-

GO 복합체의 경우 PUF 표면에 GO가 불균일하게 코팅되어 안정적인 전기전도를 저해하는 결함이 존재하나, 이것을 VPP 공정을 이용한 PPy로 복합화하면 균일한 전도성 경로를 형성시킬 수 있는 것으로 추정된다. PUF-PPy 및 PUF-PPy-GO에 대한 I-V 곡선은 Figure 6(b)에 나타내었다. 제조된 전도성 PUF 복합체의 I-V 커브는 전형적인 전형적인 옴의 거동을 나타냄을 보여준다. PUF-PPy-GO의 커브 기울기는 PUF-GO 보다 높았으며, 이는 더 높은 전도성을 가지고 있음을 나타낸다. 이는 VPP 공정으로 중합된 PPy가 불균일한 코팅을 형성한 GO 그래인들을 잘 채워주어 전기적 특성이 향상되었다고 생각된다.

PUF-PPy-GO 복합체의 NH₃ Sensor로의 성능 평가.

Figure 7은 NH₃ 7.5 ppm에서 PUF-PPy와 PUF-PPy-GO의 NH₃ 가스 감지 성능을 시간에 따라 평가하기 위한 저항 변화를 보여준다. PUF-PPy-GO는 PUF-PPy에 비해서 NH₃ 가스의 반복 주입에 따른 상대적으로 높은 저항변화를 안정적으로 보임에 따라 효과적인 검출 성능을 가지고 있다고 판단된다(Figure 7(a)). PUF-PPy는 불안정한 NH₃ 검출 성능으로 이어지는 상당한 신호 잡음이 있었으나, PUF-PPy-GO는 명확한 전기 저항 변화 신호를 나타내었다. PUF-PPy와 PUF-PPy-GO의 NH₃ 검출 성능의 민감도를 비교하였다(Figure 7(b)). PUF-PPy에 GO를 함침하면 NH₃ 검출 신호가 증폭되고 NH₃ 농도의 증가에 따라 검출 특성이 PUF-PPy에 비해 3 배이상 증가하였다. PPy 기반 물질의 전류 감소에 상응하는 전기 저항의 증가는 NH₃의 전자 공여 특성 때문으로,⁴² 초기에 산화된 PPy에 쉽게 공여될 수 있는 질소 원자의 비공유전자 쌍으로 인해 NH₃ 가스에 노출되면 전류가 감소하게 된다.⁴³ 이것은 NH₃ 분자가 양전하를 띤 PPy 양이온을 중화하게 되고 이로 인하여 캐리어 수가 감소하여 전기 저항이 증가하기

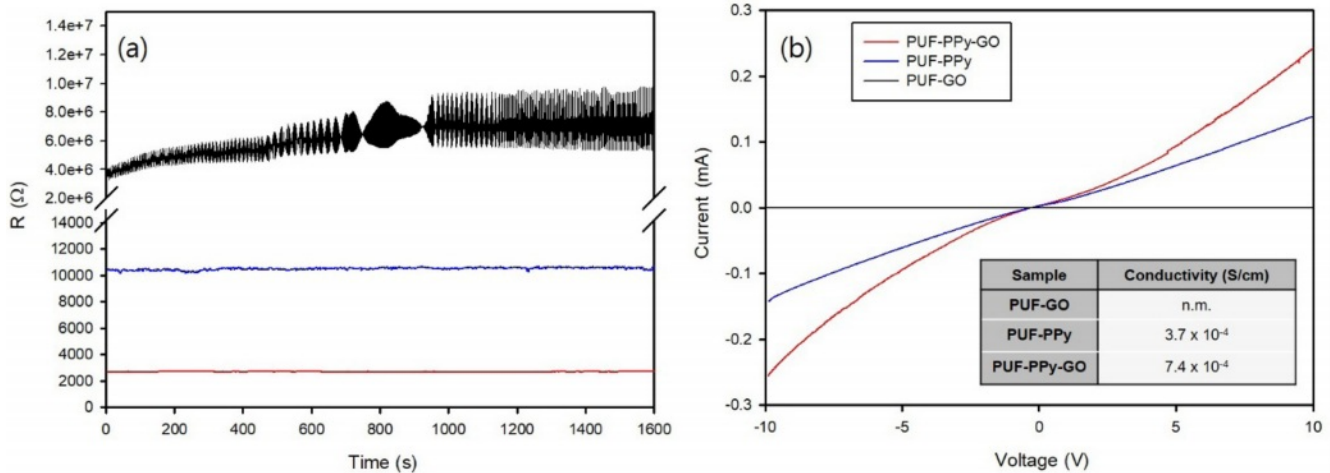


Figure 6. Electrical properties of various TPU form based composites: (a) resistance variation as a function of time; (b) I-V curve for various composites.

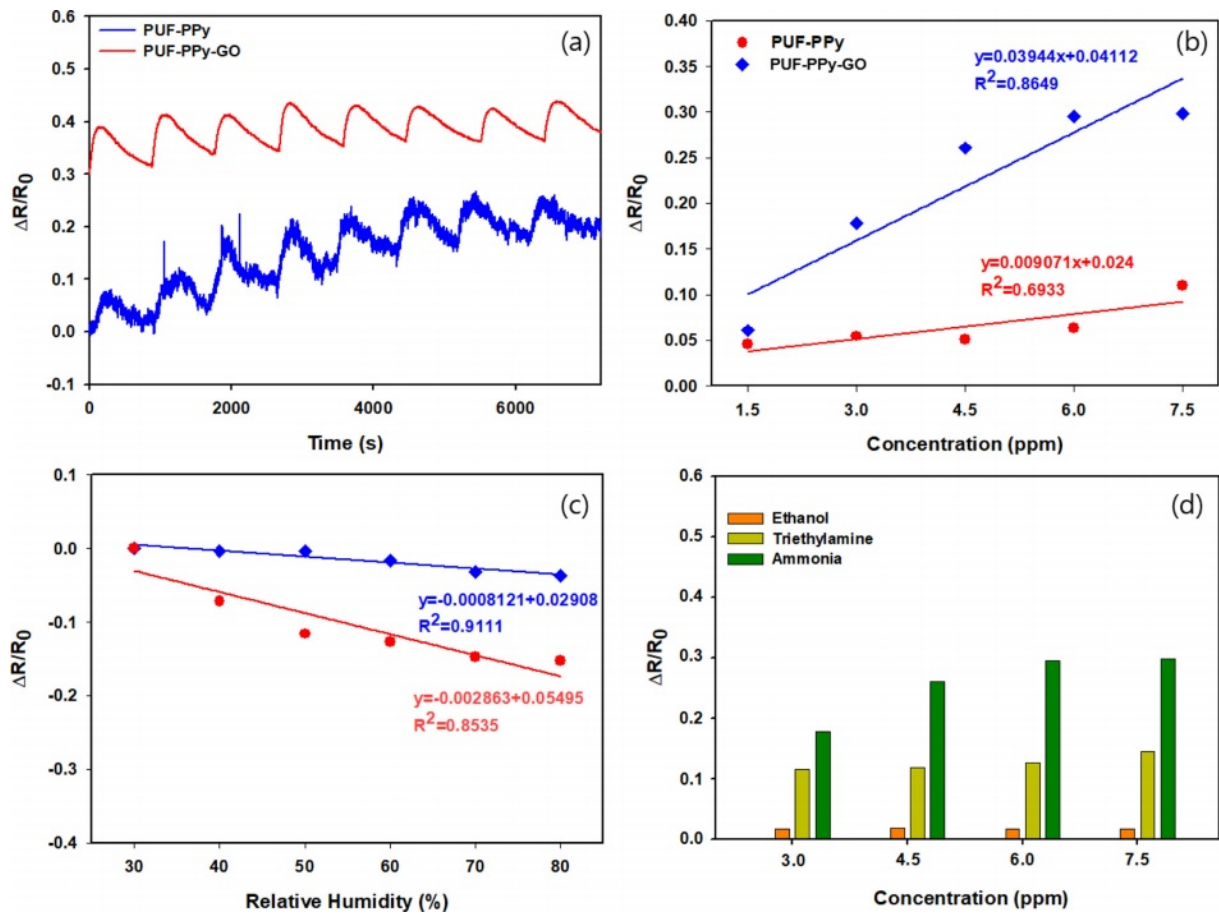


Figure 7. Behaviors of gas sensor made of TPU form based composites: (a) repeatability of detection response of different TPU composites at 7.5 ppm; (b) linear response range as a function of concentration; (c) sensor response in ammonia sensing with respect to relative humidity; (d) selectivity of TPU-PPy-GO for ammonia sensing towards other reducing gases.

때문이다. PUF-GO-PPy는 낮은 농도의 NH_3 에 대한 센서의 응답을 추가로 조사한 결과 결정 계수가 0.8649로 우수한 선형성을 가졌다(Figure 7(b)). 상대 습도 조건은 NH_3 가스 감지 매개변수에서 중요한 요소이다. Figure 7(c)에서 상대 습도에 대한 PUF-PPy-GO, PUF-PPy의 저항 응답 특성을 살펴본 결과, NH_3 가스 반응이 상대 습도에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 확인하여 다른 습도 조건에서도 신뢰성 있는 NH_3 가스 감지가 가능하다는 것을 확인하였다.^{44,45} 또한 에탄올과 트리에틸아민과 같은 다른 전자 공여성 환원 가스에 대한 NH_3 가스의 선택성도 살펴보았다. 전도성 복합체의 가스 화학센서의 선택적 거동을 연구하기 위해 다양한 농도(3.0, 4.5, 6.0 및 7.5 ppm)에서 가스 감지 측정을 수행했다. Table 2는 검출된 화학물질 농도의 함수로 센서의 NH_3 가스의 검출 상대 선택 계수를 계산하여 정리하였다. NH_3 에탄올 및 트리에틸아민과 같은 다른 환원 가스에 대한 NH_3 가스의 감지 비율로 정의되는 상대 선택 계수는 각각 트리에틸아민 1.5-2.3, 에탄올 10.3-17.3의 범위로 NH_3 가스는 에탄올에 대한 상대

Table 2. Summary of the Selectivity of NH_3 Gas Detection as Compared with Alcohol, Amine Based Gases

Concentration (ppm)	Selectivity (ratio)	
	$[\Delta R/R_0(\text{NH}_3)]/[\Delta R/R_0(\text{Trimethylamine})]$	$[\Delta R/R_0(\text{NH}_3)]/[\Delta R/R_0(\text{Ethanol})]$
3.0	1.5	10.3
4.5	2.2	14.4
6.0	2.3	17.1
7.5	2.1	17.3

적인 선택성이 뛰어났다. 선택 계수 값이 크다는 것은 센서가 에탄올 및 트리에틸아민에 비해 NH_3 가스를 감지하는 성능이 뛰어나다는 것을 의미한다. 그러나 트리에틸아민에 대한 NH_3 가스 검출 계수는 전자 공여특성이 뛰어난 같은 질소 중심 원자의 존재로 인해 에탄올에 비해서는 상대적으로 낮았다.

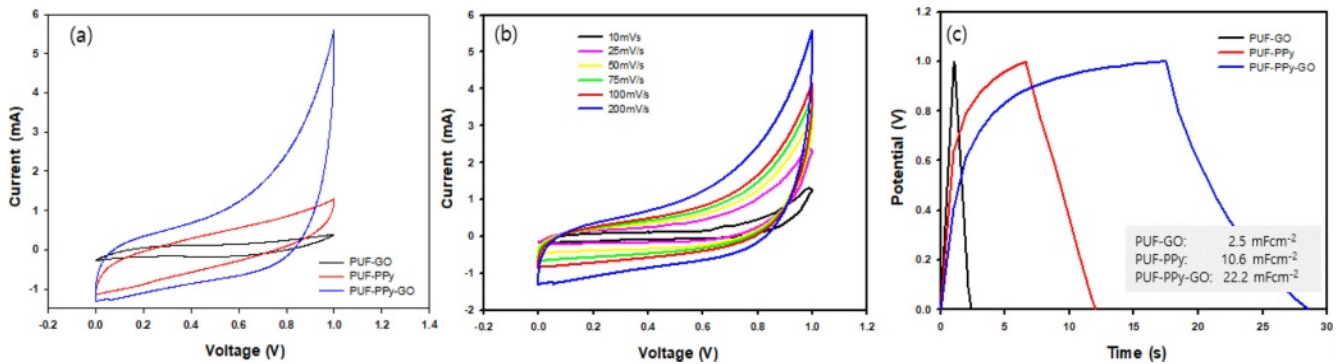


Figure 8. Behaviors of electrochemical analysis of TPU form based composites: (a) C-V curves for different TPU composites; (b) C-V curves for TPU-PPy-GO composites as a function of scanning speed; (c) Galvanostatic charge-discharge profiles for different TPU composites.

PUF-PPy-GO 복합체의 전기화학적 특성 분석. 다공성 PUF 복합체의 슈퍼커패시터에서의 전극 scaffold로 응용을 위한 전기화학적 특성을 Na_2SO_4 전해질에서 평가하였다. Figure 8(a)에서 다양한 다공성 PUF 복합체들의 CV 프로파일을 비교하였다. 정전용량을 나타내는 산화-환원 면적은 $\text{PUF-PPy-GO} > \text{PUF-PPy} > \text{PUF-GO}$ 순이었다. 이것은 전기전도성 특성이 가장 우수한 PUF-PPy-GO 복합체가 전해질 이온과의 교류가 가장 원활하여 높은 면적 값을 보인다고 생각된다. Figure 8(b)에서 다양한 스캔 속도에서 PUF-PPy-GO 복합체의 CV 프로파일을 보여주었다. 0-1.0 V의 전위 범위하에 다양한 스캔 속도에서 얻은 모든 CV curve의 산화-환원 영역은 pseudo-capacitance 특성을 지니며, 스캔 속도를 10 mV/s에서 200 mV/s로 증가시키더라도 동일한 특성을 유지하였다.

Figure 8(c)에는 다른 전도성 PUF 복합체들의 GCD는 1.0 mA/cm²의 전류밀도에서 얻어진 것을 나타내었다. GCD 곡선은 비대칭 삼각형태를 지니어 일반적인 전기화학적 충·방전 특성 결과를 보였다. 산화-환원 경향의 변화는 시간에 따른 곡선 기울기의 차이로 표시된다. TPU-PPy 샘플의 정전용량을 계산하기 위해 아래와 같은 식이 사용되었다.

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

여기서 C 는 비정전용량이며, m 는 활성물질의 질량, t 는 방전 전류, I 와 V 는 방전 시간 및 전위를 나타낸다. PUF-PPy-GO의 비면적 정전용량(22.2 mFcm⁻²)이 가장 컸으며 PUF-GO 복합체의 정전용량(2.5 mFcm⁻²)보다 10배 가량 높았다. 이것은 전도성 복합체의 전기전도도에 관련된 것으로 전기전도도가 커질수록 전해질 이온과의 교류를 원활하게 하기 위한 경로를 제공하여 더 높은 정전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 3D 프린터로 다양한 구조체를 슈퍼커패시터의 전극 스케폴드로 응용하기 위한 우리의 이전 연구와도 일치하는 결과이다.⁴⁶

결론

본 연구에서는 VPP와 GO 함침의 순차적 처리 과정을 변경하여 유연하고 전기전도성을 가지는 PUF-GO, PUF-PPy, PUF-PPy-GO를 성공적으로 합성하였다. 먼저, PTMEG와 PMDI를 중합하고 CO₂ 기포 생성을 채택하여 다공성 상호 연결된 PUF 발포체를 제조했다. 합성된 PUF 매트릭스에서 PPy를 VPP하였다. 그런 다음 PUF-PPy 표면에 GO를 함침시켜 PUF-PPy-GO를 제조하였다. PUF-GO, PUF-PPy, PUF-PPy-GO의 기계적, 열적 및 전기적 특성은 제조공정에 따라 조절가능하였다. PUF에 CP 및 GO를 복합화시키면 PUF의 기계적 특성을 높일 수 있었다. PUF-PPy-GO는 반복된 NH₃ 가스의 투입주기에 따라 반복적이고 안정한 저항 변화를 나타내었다. 특히, PUF-PPy-GO는 높은 감도와 선택 계수를 갖는 NH₃ 가스 감지 소재로서의 가능성을 보여주었다. 또한, 슈퍼커패시터의 전극 지지체로 응용해 본 결과, PUF-PPy-GO의 비면적 정전용량이 가장 컸다. 이것은 높은 전도도를 가지는 PUF-PPy-GO 복합체가 충·방전시에 전해질 이온과의 교류를 원활하게 하기 위한 경로를 제공하기 때문이라고 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 2022년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Su, Y.; Wang, J.; Wang, B.; Yang, T.; Yang, B.; Xie, G.; Zhou, Y.; Zhang, S.; Tai, H.; Cai, Z.; Chen, G.; Jiang, Y.; Chen, L.-Q.; Chen, J. Alveolus-inspired Active Membrane Sensors for Self-powered Wearable Chemical Sensing and Breath Analysis. *ACS Nano*. **2020**, *14*, 6067-6075.
2. Su, Y.; Yang, T.; Zhao, X.; Cai, Z.; Chen, G.; Yao, M.; Chen, K.; Bick, M.; Wang, J.; Li, S.; Xie, G.; Tai, H.; Du, X.; Jiang, Y.;

- Chen, J. A Wireless Energy Transmission Enabled Wearable Active Acetone Biosensor for Non-invasive Prediabetes Diagnosis. *Nano Energy*. **2020**, 74 104941.
- Su, Y.; Xie, G.; Chen, J.; Du, H.; Zhang, H.; Yuan, Z.; Ye, Z.; Du, X.; Tai, H.; Jiang, Y. Reduced Graphene Oxide-polyethylene Oxide Hybrid Films for Toluene Sensing at Room Temperature. *RSC Adv*. **2016**, 6, 97840-97847.
 - Wen, Z.; Chen, J.; Yeh, M.-H.; Guo, H.; Li, Z. Fan, X.; Zhang, T.; Zhu, L.; Wang, Z. L., Blow-driven Triboelectric Nanogenerator as An Active Alcohol Breath Analyzer. *Nano Energy*. **2015**, 16, 38-46.
 - He, Y.; Shi, X.; Chen, K.; Yang, X.; Chen, J. Titanium-doped P-Type WO₃ Thin Films for Liquefied Petroleum Gas Detection, *Nanomaterials*. **2020**, 10, 727.
 - Serna-Maza, A.; Heaven, S.; Banks, C. J. Ammonia Removal in Food Waste Anaerobic Digestion Using a Side-stream Stripping Process, *Bioresour. Technol.* **2014**, 152, 307-315.
 - Health, N. Y. S. D. O. New York State Department of Health the Facts about Ammonia, Facts About Ammon. *Tech. Inf.* **2004**.
 - Manne, J.; Sukhorukov, O.; Jäger, W.; Tulip, J. Pulsed Quantum Cascade Laser-based Cavity Ring-down Spectroscopy for Ammonia Detection in Breath, *Appl. Opt.* **2006**, 45, 9230.
 - Ogimoto, Y.; Selyanchyn, R.; Takahara, N.; Wakamatsu, S.; Lee, S.-W. Detection of Ammonia in Human Breath Using Quartz Crystal Microbalance Sensors with Functionalized Mesoporous SiO₂ Nanoparticle Films, *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, 215, 428-436.
 - Güntner, A. T.; Righettoni, M.; Pratsinis, S. E. Selective Sensing of NH₃ by Si-doped α -MoO₃ for Breath Analysis, *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, 223, 266-273.
 - Hibbard, T.; Crowley, K.; Kelly, F.; Ward, F.; Holian, J.; Watson, A.; Killard, A. J. Point of Care Monitoring of Hemodialysis Patients with a Breath Ammonia Measurement Device Based on Printed Polyaniline Nanoparticle Sensors, *Anal. Chem.* **2013**, 85 12158-12165.
 - Kotani, A.; Wakabayashi, Y.; Kohama, M.; Kusu, F. Determination of Ammonia in Exhaled Breath by Flow Injection Analysis with Electrochemical Detection, *Electrochemistry*. **2012**, 80, 340-344.
 - Ji, X.; Banks, C. E.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Electrochemical Ammonia Gas Sensing in Nonaqueous Systems: a Comparison of Propylene Carbonate with Room Temperature Ionic Liquids, *Electroanalysis*. **2007**, 19, 2194-2201.
 - Oudenhoven, J. F. M.; Knoblen, W.; van Schaijk, R. Electrochemical Detection of Ammonia Using a Thin Ionic Liquid Film as the Electrolyte, *Procedia Eng.* **2015**, 120, 983-986.
 - Aarya, S.; Kumar, Y.; Chahota, R. K. Recent Advances in Materials, Parameters, Performance and Technology in Ammonia Sensors: a Review, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, 30, 269-290.
 - Chen, S.; Sun, G.; High Sensitivity Ammonia Sensor Using a Hierarchical Polyaniline/poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) Nanofibrous Composite Membrane, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2013**, 5, 6473-6477
 - Panes-Ruiz, L. A.; Shaygan, M.; Fu, Y.; Liu, Y.; Khavrus, V.; Oswald, S.; Gemming, T.; Baraban, L.; Bezugly, V.; Cuniberti, G. Toward Highly Sensitive and Energy Efficient Ammonia Gas Detection with Modified Single-walled Carbon Nanotubes At Room Temperature, *ACS Sens.* **2018**, 3, 79-86.
 - Mackin, C.; Schroeder, V.; Zurutuza, A.; Su, C.; Kong, J.; Swager, T. M.; Palacios, T.; Chemiresistive Graphene Sensors for Ammonia Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, 10, 16169-16176.
 - Huang, S.; Panes-Ruiz, L. A.; Croy, A.; Löffler, M.; Khavrus, V.; Bezugly, V.; Cuniberti, G. Highly Sensitive Room Temperature Ammonia Gas Sensor Using Pristine Graphene: the Role of Biocompatible Stabilizer, *Carbon*. **2021**, 173, 262-270.
 - Bezzon, V. D. N.; Montanheiro, T. L. A.; de Menezes, B. R. C.; Ribas, R. G.; Righetti, V. A. N.; Rodrigues, K. F.; Thim, G. P. Carbon Nanostructure-based Sensors: a Brief Review on Recent Advances, *Adv. Mater. Sci. Eng. Int. J.* **2019**, 1-21.
 - Kour, R.; Arya, S.; Young, S.-J.; Gupta, V.; Bandhoria, P.; Khosla A. Review—recent Advances in Carbon Nanomaterials as Electrochemical Biosensors, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 037555.
 - Hong, S. Y.; Oh, J. H.; Park, H.; Yun, J. Y.; Jin, S. W.; Sun, L.; Zi, G.; Ha, J. S. Polyurethane Foam Coated with a Multi-walled Carbon Nanotube/polyaniline Nanocomposite for a Skin-like Stretchable Array of Multi-functional Sensors, *NPG Asia Mater.* **2017**, 9, e448.
 - Ly, T. N.; Park, S. Highly Sensitive Ammonia Sensor for Diagnostic Purpose Using Reduced Graphene Oxide and Conductive Polymer, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 18030.
 - Park, J. S.; Kang, H. J.; Lee, B.-T.; Choi, J. S.; Yim, J.-H. Mechanically and Electrically enhanced Polyurethane-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Conductive Foams with Aligned Pore Structures Promote MC3T3-E1 Cell Growth and Proliferation, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 1482-1490.
 - Park, J. S.; Kim, B.; Lee, B.-T.; Choi, J. S.; Yim, J.-H. Fabrication of and Electroconductive, Flexible, and Soft Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-thermoplastic Polyurethane Hybrid Scaffold by in situ Vapor Phase Polymerization, *J. Mater. Chem. B.* **2018**, 6, 4082-4088.
 - Choi, J. S.; Park, J. S.; Kim, B.; Lee, B.-T.; Yim, J.-H. In Vitro Biocompatibility of Vapour Phase Polymerised Conductive Scaffolds for Cell Lines, *Polymer*, **2017**, 124, 95-100.
 - Choi, J. S.; Cho, K. Y.; Yim, J.-H. Micro-patterning of Vapor-phase Polymerized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Using Ink-jet Printing/soft Lithography, *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 389-396.
 - Li, Q.; Horn, M.; Wang, Y.; MacLeod, J.; Motta, N.; Liu, J. A Review of Supercapacitors Based on Graphene and Redox-Active Organic Materials. *Materials*. **2019**, 12, 703.
 - Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. Challenges in the Development of Advanced Li-ion Batteries: A Review. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3243-3262.
 - Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845-854.

31. González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain Energy Rev.* **2016**, *58*, 1189-1206.
32. Lu, X.; Yu, M.; Wang, G.; Tong, Y.; Li, Y. Flexible Solid-state Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2160-2181.
33. Duay, J.; Gillette, E.; Hu, J.; Lee, S. B. Controlled Electrochemical Deposition and Transformation of Hetero-nanoarchitected Electrodes for Energy Storage, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1200-1214.
34. Saravanakumar, B.; Purushothaman, K. K.; Muralidharan, G. High Performance Supercapacitor Based on Carbon Coated V₂O₅ Nanorods, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *758*, 111-116.
35. Zhou, C.; Zhang, Y.; Li, Y.; Liu, J. Construction of High-capacitance 3D CoO@ Polypyrrole Nanowire Array Electrode for Aqueous Asymmetric Supercapacitor, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2078-2085
36. Lu, Q.; Zhou, Y. Synthesis of Mesoporous Polythiophene/MnO₂ Nanocomposite and Its Enhanced Pseudocapacitive Properties, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4088-4094.
37. Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/polyaniline Nanofiber Composite Films, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1963-1970.
38. Kim, Y. J.; Kang, H. J.; Moerk, C. T.; Lee, B.-T.; Choi, J. S.; Yim, J. H. Flexible, Biocompatible, and Electroconductive Polyurethane foam Composites Coated with Graphene Oxide for Ammonia Detection. *Sens. Actuators, B.* **2021**, *344*, 130269.
39. Choi, K. S.; Liu, F.; Choi, J. S.; Seo, T. S. Fabrication of Free-standing Multilayered Graphene and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composite Films with Enhanced Conductive and Mechanical Properties, *Langmuir.* **2010**, *26*, 12902-12908.
40. Gray, R. L.; Lee, R. E. Scorch Inhibitors for Flexible Polyurethanes. *Plastics Additives* **1998**, 537-575.
41. Sudesh; Kumar, N.; Das, S.; Bernhard, C.; Varma, G. D. Effect of Graphene Oxide Doping on Superconducting Properties of Bulk MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.* **2013**, *26*, 095008.
42. Ahmad, S.; Khan, I.; Husain A.; Khan A.; Asiri, A. M. Electrical Conductivity Based Ammonia Sensing Properties of Polypyrrole/MoS₂ Nanocomposite. *Polymers.* **2020**, *12*, 3047.
43. Fernandez, F.D.M.; Khadka, R.; Yim, J.-H. Highly Porous, Soft, and Flexible Vaporphase Polymerized Polypyrrole-styrene-ethylene-butylene-styrene Hybrid Scaffold as Ammonia and Strain Sensor, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 22533-22541.
44. Bhat, N. V.; Gadre, A. P.; Bambole, V. A. Structural, Mechanical, and Electrical Properties of Electropolymerized Polypyrrole Composite Films, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2511-2517.
45. Huang, Y.; Jiao, W.; Chu, Z.; Wang, S.; Chen, L.; Nie, X.; Wang, R.; He, X. High Sensitivity, Humidity-independent, Flexible NO₂ and NH₃ Gas Sensors Based on SnS₂ Hybrid Functional Graphene Ink, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2020**, *12*, 1997-2004.
46. Kim, Y. J.; Selvam, S.; Yim, J.-H. Preparation of Porous TPU-PPy Flexible Composite Using 3D Printer and Its Application as Electrode Scaffold for Energy Storage Devices. *Polym. Korea.* **2022**, *46*, 389-396.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.