

III-V족 반도체 InP 양자점 및 전도성 하이브리드화 기반 TPU 나노복합체 전극을 이용한 슈퍼카페시터 성능 향상 연구

고이제 · 최종섭[†] · 임진형[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2025년 9월 23일 접수, 2025년 11월 14일 수정, 2025년 12월 10일 채택)

III-V Semiconductor Quantum Dot-Engineered TPU Nanocomposites: Synergistic Enhancement of Supercapacitor Performance

Eje Ko, Jong Seob Choi[†], and Jin-Heong Yim[†]

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

(Received September 23, 2025; Revised November 14, 2025; Accepted December 10, 2025)

초록: 본 연구는 3D 프린팅된 열가소성 폴리우레탄(TPU) 기판에 III-V족 반도체 기반 인듐 포스파이드 양자점(indium phosphide quantum dots, InP QDs)과 전도성 첨가제인 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 또는 폴리피롤(polypyrrole, PPy)을 복합화하여 슈퍼카페시터(SC) 전극으로서의 전기화학적 성능을 향상시키고자 하였다. 복합체의 기계적 및 전기화학적 특성을 비교한 결과, GO의 풍부한 표면 작용기가 제공하는 계면 결합력 및 전하 이동성 증진 효과로 인해 TPU-GO-QD 복합체가 가장 우수한 특성을 나타냈다. 해당 복합체는 300% 이상의 인장률과 함께 상대적으로 높은 인장강도 및 영률을 보였으며, 정전용량 측정 결과 54.09 mF/cm²로 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 우수한 사이클 안정성도 확인되었다. 한편, TPU-QD 복합체에서는 InP QD의 함량 증가에 따라 정전용량이 향상되는 경향을 보였으며, 특히 25 wt% 첨가 시 정전용량이 147.04 mF/cm²까지 증가하고 사이클릭 안정성(충-방전 6000회 이후 진준 정전용량률: 91%)도 우수하였다. 이러한 결과는 전도성 첨가제와 InP QD의 최적 조합이 슈퍼카페시터 전극의 성능을 결정짓는 핵심 인자임을 시사한다.

Abstract: We are focusing on a substantial electrochemical enhancement of the supercapacitor (SC) electrodes, by an addition of III-V semiconductor-based indium phosphide quantum dots (InP QDs) together with the conductive additives including graphene oxide (GO) or polypyrrole (PPy) onto a 3D-printed thermoplastic polyurethane (TPU) material. Comparative studies of mechanical and electrochemical properties showed that the TPU-GO-QD composites exhibited superior performance, due to the rich surface active groups of GO for improving interfacial secondary bonds and fast charge transfer. The elongation at break of this composition significantly exceeded 300%, while tensile strength and Young's modulus showed fairly high values. The sample also demonstrated the highest areal capacitance of 54.09 mF/cm² with good cycling stability. The capacitance of the TPU-QD composite was highly dependent on the InP QD content. The maximum areal capacitance achieved could be as high as or 147.04 mF/cm² along with excellent cycling stability and maintaining 91% of its initial capacitance after 6000 cycles at 25 wt% loading. The findings of this study suggest that the optimal combination of the conductive additive and InP QDs is a key factor determining the performance of supercapacitor electrodes.

Keywords: 3D printer, thermoplastic polyurethane, polypyrrole, graphene oxide, indium phosphide quantum dot, supercapacitor.

서 론

[†]To whom correspondence should be addressed.
choijongseob@kongju.ac.kr, ORCID 0000-0003-1621-1497
jhyim@kongju.ac.kr, ORCID 0000-0002-3557-9564
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

과도한 화석연료 사용에서 유래된 온실가스 배출은 세계적 지구 온난화의 가속화를 초래하였다. 이를 해결하기 위한 방안으로 친환경적 에너지와 지속 가능한 저장 에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 슈퍼카페시터(SC)는 리튬 이온

배터리의 대체 방안으로 제안되어 연구되었고, 차세대 에너지 저장 시스템으로 주목받고 있다.^{1,2} 특히 높은 전력 밀도와 빠른 충방전 속도, 긴 수명, 뛰어난 열적, 기계적 안정성과 같은 장점을 가지고 있으며, 다양한 원료와 공정을 통해 제작할 수 있다.³ 이러한 장점을 슈퍼커패시터가 휴대용 전자기기, 차세대 에너지 수집 및 변환 장치, 전기차 분야와 같은 분야에 널리 사용될 수 있도록 한다. 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능은 내부 전극의 활물질로 사용된 재료의 물리-화학적 특성에 영향을 받는다. 다시 말해, 슈퍼커패시터의 효율 및 성능은 활성 전극 재료의 특성에 따라 달라지므로 적절한 전극 재료를 찾는 것이 중요하다는 것이다.

탄소 재료, 전이 금속 산화물, 전도성 고분자(CP)를 기반으로 한 복합 나노 재료가 SC의 전극에 적용되어 왔고 높은 비표면적과 우수한 전기 전도성을 가진 복합체 기반 나노 재료에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 황화물계 재료는 저비용과 높은 이론적 비정전용량 덕에 저렴한 고용량 전극 재료로 주목을 받고 있다.⁴ 또한, 탄소 소재인 그래핀 산화물(GO)은 우수한 기계적 강도와 전기 전도성 덕분에 잠재적인 전극 재료로 여겨진다.⁵ 하지만, 그래핀 유래 재료는 이나노 시트의 장벽으로 인해 이온이 침투하는 것을 방해하여 전기화학적 성능의 방해요소가 될 수 있다. 이 문제를 해결하기 위해 나노 구조 분산 조작/복합 접근법이 필요하다.⁶

상기 이유로 0차원 구조를 가지는 양자점(QDs)은 차세대 전극 재료로서 대안이 될 수 있다. QDs는 수 나노 미터 크기의 나노 결정으로 높은 표면적, 우수한 안정성 및 전기화학적 활성을 가지고 있다. QDs의 결정 크기는 매우 미세한 영역에의 활성 사이트 생성에 큰 기여한다. 그러나 실제 실험을 진행할 경우, QDs 입자의 재응집 및 재적층이 발생하는 것을 알 수 있다. 이는 이상적인 전기화학적 성능에 도달하는 것을 방해한다. 따라서 QDs의 실험적 한계를 개선하기 위해 QDs의 표면 개질에 관한 연구가 진행되고 있다.⁷

QDs의 나노 결정 크기는 전극 복합체 내의 적용을 통한 전기화학 장치 활용가능성 측면에서 주목받았다. QDs는 디스플레이, 바이오센서, 광전자 장치 및 정전기 방지 필름을 위한 발광 재료 등의 분야에서 활발히 연구되고 있다.⁸⁻¹⁴ 특히, 인듐인화물(InP)형 III-V족 QDs는 환경 친화적인 QDs로, 낮은 독성과 우수한 광전기화학적 성능을 가진다. III-V족 반도체의 경우, 우수한 전하/정공 이동성과 전하 저장 능력을 가진다는 점에서 다양한 전도성 매체와의 복합화를 통한 성능 향상을 기대할 수 있다. QDs는 넓은 비표면적 덕분에 표면 산화-환원 반응이 가능하며, 양자 구속 효과로 인한 빠른 전하 전달이 가능하다. 또한 ZnSeS와 같은 물질로 캡슐화된 셀(shell) 또는 표면 리간드(ligand) 교환을 통해 전해질 내에서 전기 전도성과 안정성을 촉진할 수 있다.^{15,16} 따라서 InP QDs와 GO 및 CP의 조합을 통해 제작된 전극은 서로 시너지를 발휘하며 상호 보완적 효과를 통해 우수한 전기화학적 성능을 보일 것으로 예상된다.

이 연구에서는 열가소성 폴리우레탄(TPU) 3D 프린팅을 통해 유연하고 다공성 TPU 기판을 만들고 GO 또는 CP와의 조합을 통해 InP QDs를 로딩하여 기계적 강도와 전기화학적 특성의 관계를 보여주고자 했다. TPU는 우수한 기계적 유연성과 내열성을 가지고 있지만, 원래의 전기화학적 특성은 미흡하다. 이를 InP QDs 및 GO 또는 polypyrrole(PPy)를 포함한 CP와 같은 전도성 보조제를 도입하여 전기화학적 특성을 더욱 개선하고자 하였다. 전도성 첨가제는 전기화학적 성능 향상, 양자점 농도의 존적 전기화학적 성능, 복합 전극의 기계적/전기적 안정성 측면에서 연구되었다.

실 험

시약 및 재료. 3D 프린터 필라멘트로는 eSUN사(중국)의 eTPU-95A(직경 = 1.75 mm)를 사용하였으며 Sigma Aldrich사(미국)의 iron(III)-*p*-toluenesulfonate hexahydrate(FTS)를 기상증합(vapor phase polymerization, VPP)의 산화제 및 도핑제로 사용하였다. 산화제 용액 제조 과정에서는 Merck사(독일)의 ethanol을 용매로 사용하였다. PPy의 단량체로 Acrose사(미국)의 pyrrole(Py)을 사용하였다. GO 혼탁액(5 g/L)은 Grapheneall사(대한민국)에서 구입하여 사용했다(Lot. No. 20200205). QD 첨가에 따른 성능 비교를 위해 InP QD는 양자효율의 극대화를 위하여 표면에 ZnSeS가 코팅되어 있고 oleic acid로 캡핑되어 보호된 구조로 10 wt%로 헥산에 분산된 용액을 (주)Uniam(대한민국)에서 구입하여 사용하였다.

전도성 TPU 복합체의 제조. AEP II 3D printer(ROKIT사, 대한민국)를 사용하여 fused deposition modeling(FDM) 방식을 활용해 다공성 3차원 TPU 구조체를 제작하였다. 구조 제어 소프트웨어로 ROKIT사(대한민국)의 NewCreatorK 프로그램을 사용하였다. 3D 프린터 출력 시 노즐 직경 0.4 mm를 사용하였고, 소프트웨어 설정은 이전 연구에 따랐다.¹⁷ 기공 모양이 마름모 구조로 이루어지는 50%의 기공률을 가지는 연질 TPU 구조체를 채움 밀도를 조절하여 제조하였다. TPU 필라멘트는 인쇄 중에 뜨거운 노즐을 통해 녹여 압출되었다. 제조된 복합체의 크기는 Figure 1(a)에 나타낸 것과 같이 다공성 직육면체의 구조로 가로 4 cm, 세로 1 cm, 높이 0.2 cm로 설계하였다. 3D 프린터를 이용해 기판 각도 60°, 채움 밀도(infill density) 50%의 조건으로 TPU 매트릭스를 설정하였고 첨가제의 유무 및 종류를 달리하여 여러 복합체를 제작해 성능을 비교하였다. TPU-GO는 GO solution에 매트릭스를 30분 동안 함침시킨 후 6시간 상온 건조를 진행해 제작하였고, TPU-GO-QD는 GO solution에 매트릭스를 30분 함침시킨 후 6시간 상온 건조를 시켜 완전건조 상태를 확인한 후에 다양한 농도(5, 10, 15, 25 wt%)의 QD solution 1 mL을 올려 20분 건조를 통해 제작하였다. TPU-PPy-QD는 ethanol을 용매로 한 10 wt%의 Iron(III) *p*-toluenesulfonate(FTS, Sigma-Aldrich), 이하 FTS

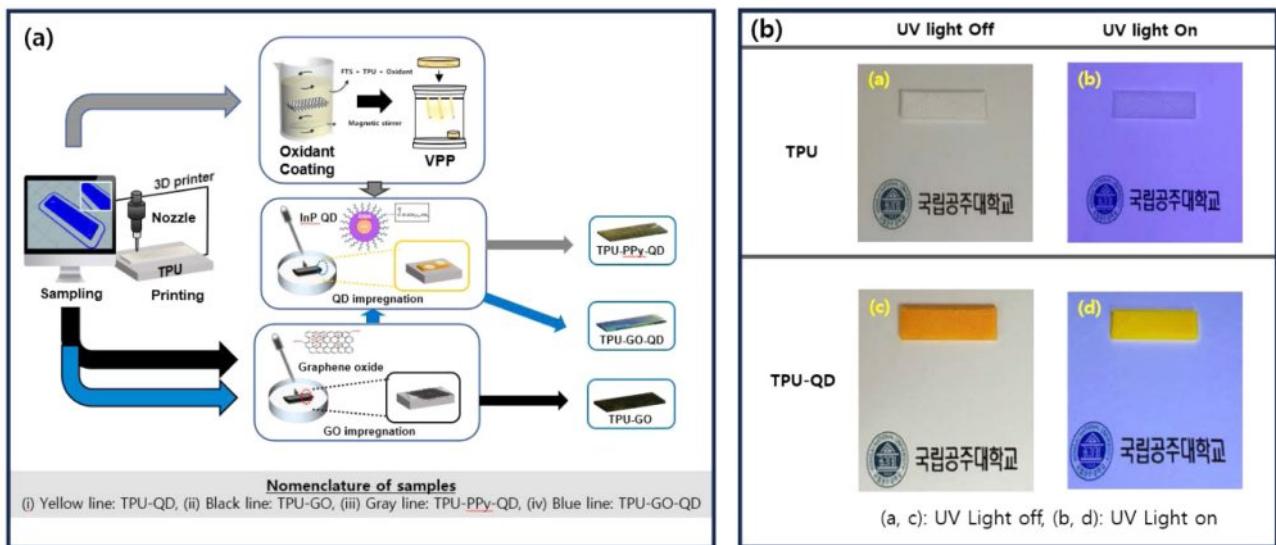


Figure 1. (a) fabrication process of various 3D printed TPU based functional composites; (b) photographs of quantum dot emission with UV light turned ON and OFF.

용액을 제조하여 30분 동안 혼침을 진행한 후 상온 30분 건조를 진행하였다. 이를 3 mL의 Py 단량체를 장착한 질소 분위기의 중합반응기 내에 넣은 후 6시간 VPP를 진행하였고, 20분 가량 다시 상온에서 건조한 후 ethanol에 세척하여 미반응 산화제 및 잔류물을 제거하는 방식으로 TPU-PPy를 제작하였다. 그리고 TPU-PPy 위에 QD solution 1 mL를 올려 상온 건조를 하는 것으로 TPU-PPy-QD 제작을 하였다. Figure 1(b)에서 보이듯이 QD가 도입된 TPU계 복합체는 자외선에서 노란색의 빛(570-590 nm)을 발광한다는 것이 유판상 확인 가능하다.

전도성 TPU 복합체의 특성 분석. InP QD 분석에는 투과 전자 현미경(HR-TEM, JEOL, JEM-2100) 장비, 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR, Perkin-Elmer, 일본) 장비가 사용되었다. 복합체 제작 여부를 확인하기 위해 FTIR spectrometer(FTIR, PerkinElmer, 미국)을 이용해 분석을 진행하였고, 복합체에 따른 표면과 단면의 형태 변화를 보기 위해 20 kV 전압 하에서 field emission-scanning electron microscopy(FE-SEM, TESCAN, MIRA LMH, 영국)을 이용하였으며, Universal Testing Machine (UTM, QMESYS, QM100T, 대한민국)을 이용해 5 cm/min의 인장속도로 기계적 특성을 분석하였다. UTM 시험에 사용된 샘플의 크기는 3.5×1×0.2 cm였다.

샘플의 SC로서의 성능을 분석하기 위해 Workstation(SP-150, BioLogic, 프랑스)을 사용하였고 6M KOH 염기성 전해질 용액을 상온 상태로 사용하였다. 전극의 경우, 제작한 복합체를 1×1×0.2 cm의 크기로 절단해 whatman 여과지를 기준으로 샌드위치 형식같이 포갠 형태로 two-electrode split cell에 사용하였다. 전해질을 도입한 후, 기포에 의한 실험값 오차 발생 방지를 위해 진공 상태에서 기포를 제거하고 전해질을 보충하는 준비과정을 거쳤다. Electrochemical impedance spectroscopy

(EIS), 25-250 mV/s의 스캔 속도로 cyclic voltammetry(CV), 0.25-2.0 mA의 전류밀도로 galvanostatic charge-discharge(GCD), 그리고 6000번의 충·방전 설정으로 cyclic stability를 측정 및 분석하였다.

결과 및 토론

InP QD 기반 전도성 TPU 복합체의 형태학 및 광-화학적 특성 분석. Figure 2는 200 kV의 전압에서 HR-TEM을 이용해 InP QD를 50만배로 확대하여 촬영한 사진이다. Figure 2(a)를 통해 각각의 QD가 원 형태를 띠며 약 5.5-6.9 nm의 분포로 존재하는 것을 확인할 수 있다. Figure 2(b, c)를 통해 확대된 InP QD를 분석하였을 때, 직경이 6.10 nm, 격자 사이 간격이 0.348 nm의 뚜렷한 격자 무늬(lattice fringes)를 가지고 있어 견고한 결정 배열을 가지는 것을 알 수 있다.

Figure 3은 다양한 3D 출력된 TPU 기반 복합체들의 화학적 조성을 조사하기 위하여 FTIR 분석을 수행한 결과이다. 매트릭스인 TPU의 특성 피크 3349 cm⁻¹(N-H stretching), 2926 cm⁻¹(C-H stretching), 1725 cm⁻¹(C=O), 1528 cm⁻¹(absorption of benzene), 1217 cm⁻¹(C-O)을 확인하였다.¹⁸ GO 함침을 진행한 복합체에서는 3400 cm⁻¹(O-H stretching), 2927, 2849 cm⁻¹(asymmetric and symmetric CH₂ stretching), 1720 cm⁻¹(C=O stretching from carboxyl group), 1619 cm⁻¹(C=C stretching from unoxidized graphitic domain), 1080 cm⁻¹(C-O-C)의 특성 피크를 확인하였다.¹⁹ 이를 통해 TPU 기반 복합체 내에 GO 함침이 진행되었다는 것을 확인할 수 있다. QD의 FTIR 피크 분석을 위해 제작한 InP QD가 첨가된 TPU-QD 복합체에서는 InP QD의 특성 피크인 2928, 2853 cm⁻¹(asymmetric and symmetric

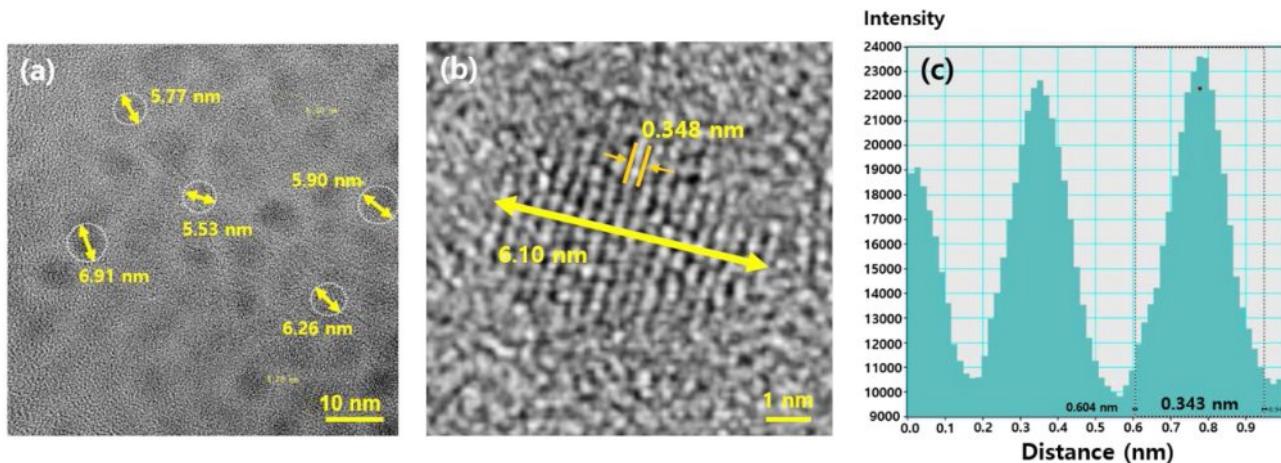


Figure 2. HRTEM images of prepared InP QD with various magnification: (a) 500 k; (b) 5000 k; (c) lattice spacing measurement with digital micrograph (USA, Gatan).

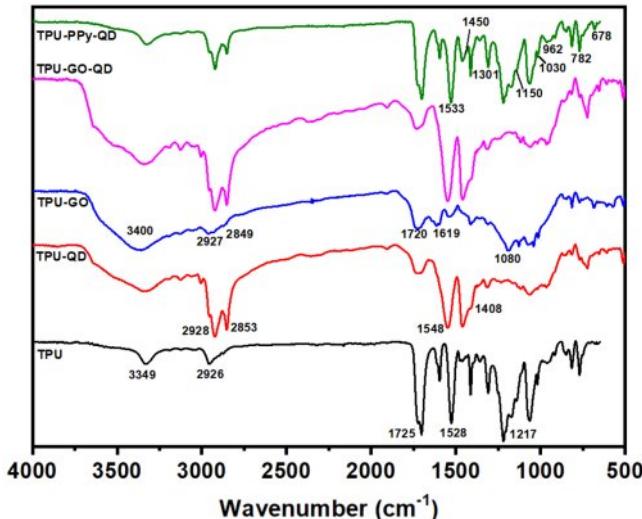


Figure 3. FTIR spectra of prepared hydrophilic nitrogen-doped InP QD with various synthesis time.

CH₂ stretching), 1548 cm⁻¹(asymmetric COO-), 1408 cm⁻¹(symmetric COO-)가 확인되었다.²⁰ 이는 주로 표면 리간드의 유기물 진동 특성에 의해 관찰되는 특성 피크들로, 무기 금속화합물들의 진동 특성에 의한 피크의 경우에는 대체로 400-600 cm⁻¹에서 나타나나 ATR 장비 특성상 이 부분에 대한 측정을 진행할 수 없기 때문에 측정되지 않은 것으로 판단되어 추후 SEM-EDS 분석에서 내부 무기 금속화합물을 확인하였다.²¹ PPy 기상중합이 진행된 TPU-PPy-QD 복합체의 경우, PPy의 특성피크인 1533, 1450 cm⁻¹(Py ring stretching vibration), 1301 cm⁻¹(C-N stretching vibrations), 1150, 1030, 782 cm⁻¹(aromatic ring bending vibrations), 962 cm⁻¹(C-C deformation), 678 cm⁻¹(out-of-plane pyrrole ring deformation)가 확인되었다.^{22,23}

그리고 위의 결과 중 InP QD가 포함된 복합체에서의 InP QD의 특성 피크에 중첩 혹은 이동(shift)현상 발생 여부 판단을 통해 복합체 내 상호작용을 이해하고자 하였다. TPU-GO-QD 복합체의 경우, InP QD의 특성 피크가 각 위치에서 또렷하게 나타나는 것을 보아 복합체 내 상호작용이 존재한다고 보기

Table 1. Comparisons of the Elemental Analysis for Various TPU Based Composites Prepared with Different Fabrication Processes

Atomic concentration (wt%)	TPU	TPU-GO	TPU-GO-QD	TPU-PPy-QD
C	76.74	62.37	46.93	44.84
O	18.62	34.05	7	6.64
N	3.86	2.22	2.85	5.04
In	0	0.01	0.77	0.8
P	0.73	0.17	3.99	3.55
Zn	0.02	0	21.53	21.87
Se	0	0.13	11.21	11.98
S	0.03	0.5	5.71	5.25
Fe	0	0.54	0.01	0.03

어렵다고 분석하였다. TPU-PPy-QD 복합체의 경우, 1548 cm^{-1} 에 해당하는 InP QD 특성 피크가 관찰되지 않았다. 또한 1548 cm^{-1} 의 asymmetric COO⁻ 피크의 경우 비슷한 영역대에서 나타나는 PPy의 ring stretching vibration peak에 의해 피크가 가려진 것으로 분석하였다. 또한 전체적인 InP QD 피크가 TPU-QD, TPU-GO-QD와 비교하였을 때 전반적으로 약하게 나타나는 것을 미루어 보아 PPy의 강한 흡광도에 QD의 피크가 전체적으로 약하게 나타난 것으로 생각된다. 이에 SEM의 EDS 분석을 통해 InP QD의 존재를 추가로 입증하고자 하였다.

앞서 언급한 내부 무기 금속화합물의 확인 및 InP QD 존재의 입증을 위해 EDS 원소분석을 수행하였다. Table 1은 FE-SEM을 통한 복합체 별 분석 결과이다. InP QD가 첨가된 복합체의 경우, InP QD 구조에서 core 구성 원소인 In, P와 shell을 구성하는 원소인 Zn, S, Se의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. GO가 첨가된 복합체의 경우 O 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, PPy가 첨가된 복합체의 경우 Fe의 양이 소량 증가한 것을 확인할 수 있다. 상대적으로 값이 작아 보이는 이유는 첨가된 순서에 영향을 받은 것으로 분석하였다. 복합체의 이름은 첨가한 물질 순으로 작성하였다. QD이 첨가되며 매트릭스의 표면을 뒤덮음에 따라 표면 원소 분석에서 상대적으로 양이 적어 보이게 측정된 것으로 판단하나 FTIR과 EDS 결과를 통해 각 첨가물(GO, QD, PPy)의 고유 특성 피크가 명확히 확인되어 의도한 복합체가 성공적으로 합성되었다고 판단할 수 있다.

표면 또는 단면 형태는 복합체의 다양한 기계-전기적 특성을 평가하는 데 중요한 요소이다. Figure 4는 20 kV 전압에서 FE-SEM을 이용해 촬영한 제조된 전도성 TPU 복합체(TPU, TPU-GO, TPU-GO-QD, TPU-PPy-QD)의 표면, 단면 사진이다. TPU와 비교해 첨가제 유무에 따른 표면, 단면의 차이를

비교 및 분석하였으며, 초기 TPU 매트릭스는 매끄러운 표면을 보였으며, TPU 매트릭스에 GO 시트를 함침한 TPU-GO 복합체의 경우 GO 함침으로 물결모양의 얇은 층이 표면에 주름이 있는 형태로 InP QD가 포함된 전도성 TPU 복합체들(TPU-GO-QD, TPU-PPy-QD)에 비해서는 상대적으로 매끄러운 모양을 유지하였다(Figure 4(b)).^{24,25} 반면에 TPU-GO-QD의 경우에는 GO층 위로 QD가 적층되어 다소 불규칙한 층이 형성되어 있으며(Figure 4(c)), TPU-PPy-QD의 경우에는 PPy층이 QD층에 가려져 보이지 않았으나(Figure 4(d)), EDS 원소분석(Table 1)을 통해 N의 함량이 올라간 것을 통해 PPy 샘플에 중합되었음을 알 수 있다. 이를 통해 TPU 매트릭스 위에 다양한 첨가물들이 성공적으로 포함되었음을 형태학적으로 알 수 있다. 이러한 표면면의 변화가 제조된 전도성 TPU 복합체의 기계적 및 전기적 특성에 영향을 미칠 것이라 예상할 수 있다.

InP QD 기반 전도성 TPU 복합체의 기계/전기적 특성. Figure 5는 첨가물의 여부 및 종류에 따른 기계적 물성 특성 분석을 UTM을 통하여 분석한 결과이다. Figure 5(a)는 TPU 매트릭스와 제조된 전도성 TPU 복합체의 응력-변형률 곡선을 보여준다. 최대 응력, 최대 변형률 및 탄성률은 응력-변형률 곡선을 기반으로 계산되었으며 Figure 5(b-d)에 나타내었다. GO, QD를 코팅한 TPU-GO-QD 복합체는 파단 시 높은 신장률과 인장 강도를 보였다. 이것은 이전의 연구 결과와 유사한 경향이며, GO 및 QD에 있는 카르보닐기와 TPU 내의 아민기와의 수소 결합과 같은 2차 결합에 의한 물리적 가교 특성 때문이다.²⁴ 이는 InP QD의 표면에 존재하는 작용기와의 자가 조립에 대한 시너지 효과를 강화하고, 이러한 보강 효과에 의해 TPU 매트릭스와 InP QD 사이의 상호작용이 수많은 지점에서 형성되며 보다 효율적인 응력 전달을 돋고 기계적

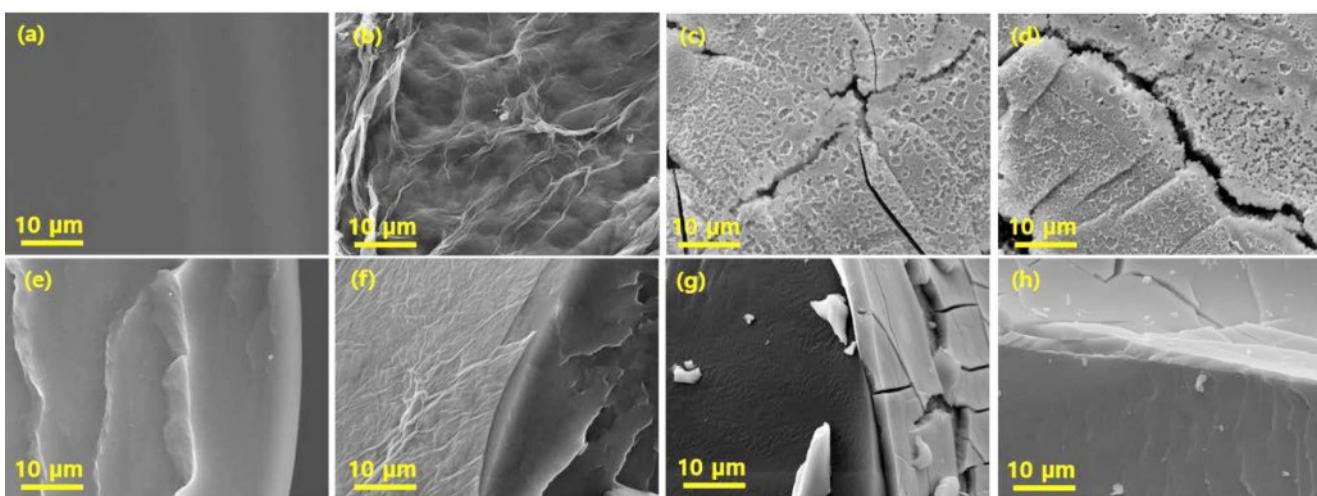


Figure 4. SEM images of various TPU-based composite filaments: [up panel] (a, b, c, d, e) – Surface of TPU, TPU-QD, TPU-GO, TPU-GO-QD, TPU-PPy-QD; [down panel] (f, g, h, i, j) – Cross-section of TPU, TPU-QD, TPU-GO, TPU-GO-QD, TPU-PPy-QD.

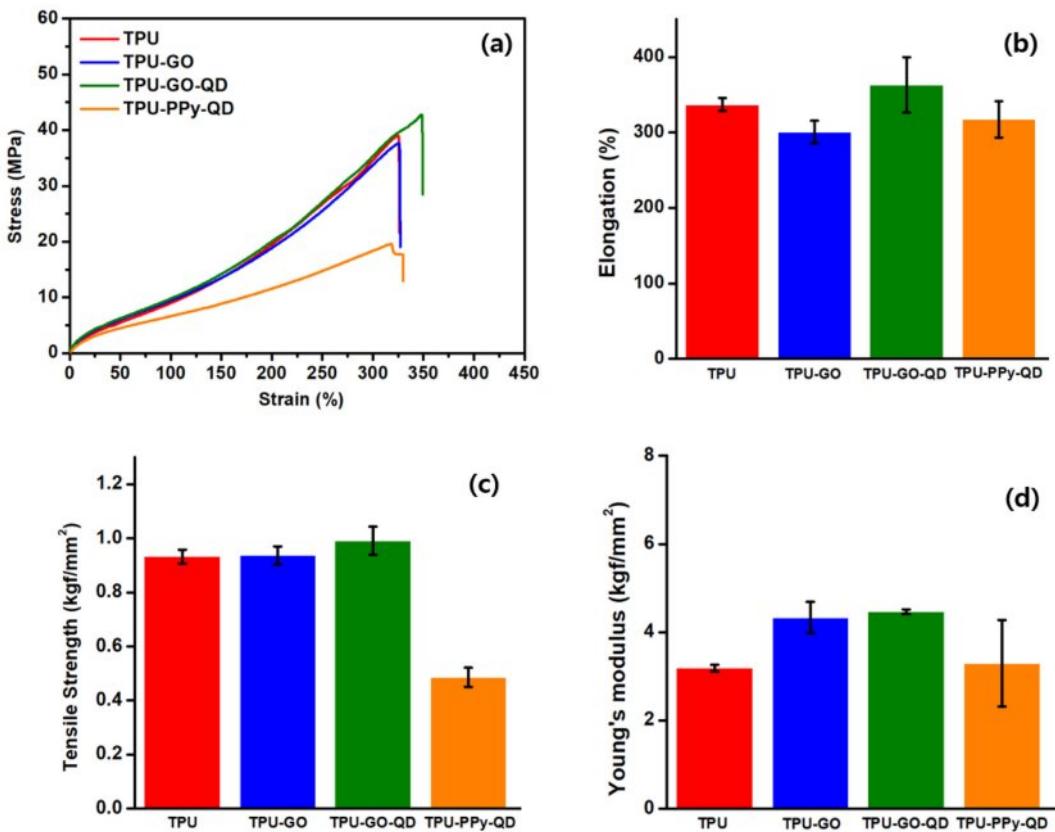


Figure 5. Stress–strain curves of the various TPU-based composites: (a) S–S curves for various TPU based composites with prepared different fabrication process; (b) elongation; (c) tensile strength; (d) Young's modulus.

특성을 향상시키는 효과를 가져온다고 판단한다.^{9–12} 따라서 InP QD가 첨가된 샘플들은 InP QD의 보강효과에 의해 기계적 특성이 향상된 것으로 보인다. 그러나 TPU-PPy-QD의 경우, InP QD가 첨가된 다른 샘플들과는 달리 기계적 특성이 감소한 결과값이 측정되었다. 이것은 전도성 고분자인 PPy의 brittle 한 물성과 VPP 시에 들어가는 FTS계 산화제가 TPU의 주체에 일부 열화를 야기했기 때문이라고 판단되며 이는 기존의 문헌에 잘 알려져 있다.^{26,27} 이를 통해 기계적 특성 관점에서는 전도성 층으로 도입된 GO와 PPy와의 비교는 GO가 상대적 우위를 가진다고 평가된다. 종합적으로 제조된 전도성 TPU 복합체의 기계적 특성 분석을 통하여 신장률, 인장강도, 영률 측면에서 TPU-GO-QD가 가장 우수하였다.

Figure 6은 제조된 복합체 각각에 대한 슈퍼커패시터로서의 전기화학적 특성을 나타내는 EIS, CV, GCD 그래프이다. 특성 분석에 사용한 전극은 각 복합체를 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 크기로 잘라 Whatman 여과지를 분리막으로 사용하여 샌드위치 형태로 전극을 제작하여 사용하였다. Figure 6(a)는 EIS 측정을 통해 복합체의 전극/전해질 계면 전하 이동과정과 저항을 분석한 결과이다. EIS 곡선은 고주파 영역에서 반원 형태, 저주파 영역에서 45° 보다 큰 기울기의 직선 혹은 곡선 형태를 가질 때

양호한 정전용량 거동을 보이며 제조된 복합체 모두 TPU 매트릭스에 비해 전기전도도가 좋은 물질로 간주할 수 있다. 고주파 영역대 내에서 EIS 곡선(Figure 6(a)의 삽입 그림)의 x 절편값은 재료의 표면저항을 의미하며 복합체 모두 비슷한 표면저항 값을 가지는 것으로 판단된다.

Figure 6(a)를 통해 각 복합체의 EIS 데이터를 분석한 결과, 전자 이동 경로의 품질, 계면 활성도, 확산 저항 요소가 복합체 구성에 따라 뚜렷한 차이를 보였다.²⁸ 우선 Nyquist plot에서 고주파 영역의 실수축 교점을 통해 산출한 용액/전극 저항은 TPU-GO-QD가 0.335Ω 로 가장 낮았으며, 전하 이동이 가장 원활한 전극–전해질 계면을 형성하는 것으로 분석하였다. 반면 TPU-PPy-QD(0.6128Ω)는 이에 비해 상대적으로 높은 저항을 보였는데, 이는 PPy 코팅에 따른 계면 비균일성에 의한 것으로 판단하였다.

확산 저항을 비교했을 때에도 TPU-GO-QD가 $48 \Omega \cdot \text{s}^{(1/2)}$ 로 가장 낮은 값을 가져 이온 확산에 가장 이점이 큰 복합체로 분석하였다. TPU-PPy-QD($108 \Omega \cdot \text{s}^{(1/2)}$)는 상대적으로 높은 확산 저항을 보였으며, 이는 PPy의 치밀한 코팅층 형성 또는 단일 QD 기반 복합체의 내부 확산 경로 제한과 연관된 것으로 보인다.

계면 활성/반응성을 나타내는 계면 지수 또한 TPU-GO-QD

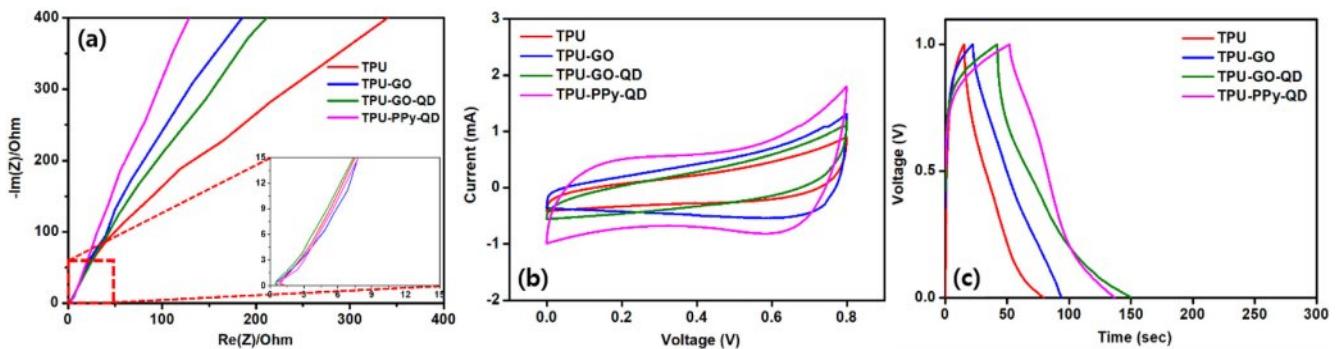


Figure 6. Comparisons of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of various TPU composites prepared with different fabrication processes: (a) full range of EIS; (b) extended range of EIS from 0 to 15; (c) cyclic voltammetry curve in 250 mV/s; (d) galvanostatic charge-discharge profile in 0.25 mA.

(0.726)가 가장 낮은 값을 보였으며, 이는 GO의 높은 표면적과 산소 작용기들이 전극-전해질 접촉 정도의 향상 및 균일한 반응계를 제공하기 때문에 분석하였다. 반대로 TPU-PPy-QD(0.869)는 상대적으로 높은 계면 지수를 보였는데, 이는 계면 비균일성 및 반응성 저하에 의한 것으로 판단하였다.

다음의 요소들을 종합적으로 보았을 때, TPU-GO-QD 복합체는 전자 이동, 이온 확산, 계면 활성 측면에서 가장 우수한 전기화학적 환경을 제공할 수 있는 복합체라 판단하였다. 반면 TPU-PPy-QD 복합체의 경우, 전도성 측면에서 우수한 성능을 보이나 계면 안정성과 확산 경로 확보 측면에서 TPU-GO-QD보다 불리한 구조적 특성을 가지는 것으로 분석하였다.

Figure 6(b, c)는 다양한 스캔속도에 대한 CV, 전류 밀도에 대한 GCD 실험 결과이다. CV 실험은 전극 전위를 일정 범위 내에서 특정 주사 속도로 왕복하는 방식으로 진행하며, 이를 통해 물질의 산화-환원 반응에 대한 반응 전류를 측정할 수 있다. 0~0.8 V까지 산화 반응을 진행시키고 0.8~0 V로 환원 반응을 진행시키는 것을 한 사이클로 설정하였고 그 과정에서 피크가 나타나는 지점이 산화, 환원이 일어나는 지점이다. 피크가 관찰되는지의 여부에 따라 반응이 일어났는지를 확인할 수 있으며 산화-환원 피크가 모두 관찰되었을 경우 가역적인 반응, 한쪽 피크만 관찰되었을 경우 비가역적 반응이라 볼 수 있다. 일반적으로 CV 그래프의 면적은 복합체의 산화-환원 가능한 표면적 증가에 따라 비례하는 경향을 가진다. 가장 높은 스캔 속도인 250 mV/s를 기준으로 복합체를 비교할 경우 QD가 포함된 복합체가 넓은 면적을 보이며, TPU 표면의 전도성 침가제(GO, PPy)가 QD가 매트릭스 사이의 공간에 들어가는 양을 감소시켰기 때문이라 판단된다. Figure 6(c)는 0.25 mA의 전류 밀도로 정전류 충방전 실험을 진행한 결과 그래프이다. GCD 그래프는 충전 시간이 방전시간보다 길 경우 배터리로서의 성능이 높다고 평가할 수 있는데, 복합체 모두 방전 시간이 충전 시간에 비해 긴 형태를 가지는 것을 통해 CV와 같은 경향의 성능을 나타낸다고 할 수 있다. 정량적인 정전 용량은 정전류 충-방전 곡선에서 다음의 식 (1)과 같이 계산

가능하다.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{A \times V} \quad (1)$$

단위는 mF/cm^2 이며, I 는 전류 밀도, Δt 는 방전 시간, A 는 사용한 전극의 단면적, V 는 전압을 의미한다. 다음과 같은 계산식을 활용해 0.25 mA의 전류 밀도에서의 정전 용량은 Figure 7(c)에서 확인할 수 있으며, TPU-GO-QD가 가장 우수한 전기적 성능을 가지고 있음을 보여준다. Figure 7(a, b)는 7.0 mA의 전류밀도로 6000번의 충방전을 설정해 슈퍼카페시터의 안정성 평가를 위한 사이클 안정성 실험을 진행한 결과이다. QD가 포함된 복합체(TPU-GO-QD, TPU-PPy-QD)가 90% 이상의 우수한 값을 보이며, 기본 매트릭스로 설정한 TPU와 비교할 경우 복합체 모두 전기화학적 안정성이 크게 향상되었다는 것을 볼 수 있으며 특히 본 연구의 목적인 InP 계 반도체 QD의 도입이 슈퍼카페시터의 전극의 정전용량뿐만 아니라 충방전 사이클 안정성에도 크게 기여한다는 것을 알 수 있다. 이러한 QD의 전기화학적인 특성 관점에서 상승 효과를 확인하기 위해 제조 시의 QD 농도 함량을 5-25 wt%까지 증가시켜 제조한 복합체의 전기화학적 성능을 EIS, CV, GCD 측면에서 비교하였다. 예상하였던 것처럼 QD함량의 증가가 전하이동성(a), 충방전 용량(b, c) 및 안정성(d)의 증가로 이어짐을 Figure 8에서 알 수 있다. 복합체 제조시에 QD 25 wt%의 농도로 제조된 TPU 복합체는 정전용량 147 mF/cm^2 과 6000회 충방전 이후에도 91%의 잔존 정전용량률을 보이는 우수한 결과를 보였다.

Figure 9에서 QD가 TPU 매트릭스 위에 생성된 GO 또는 PPy 전도층과 상호 작용하여 전자 전달 경로를 개념화하여 보여준다. P-doping되어 산화된 PPy나 사용된 GO 층은 전자의 전달이 용이한 다층 하부에 형성되어 있을 것으로 생각되며 상부에 형성된 III-V 족 반도체 InP QD들은 서로 응집하여 결집된 형태로 코팅되어 있으리라 생각된다. 전술한 전기화학 특성분석에서 TPU-GO와 TPU-GO-QD 복합체의 비교 및 QD의 함량의 증가가 정전용량 증가에 미치는 현상으로부터 응

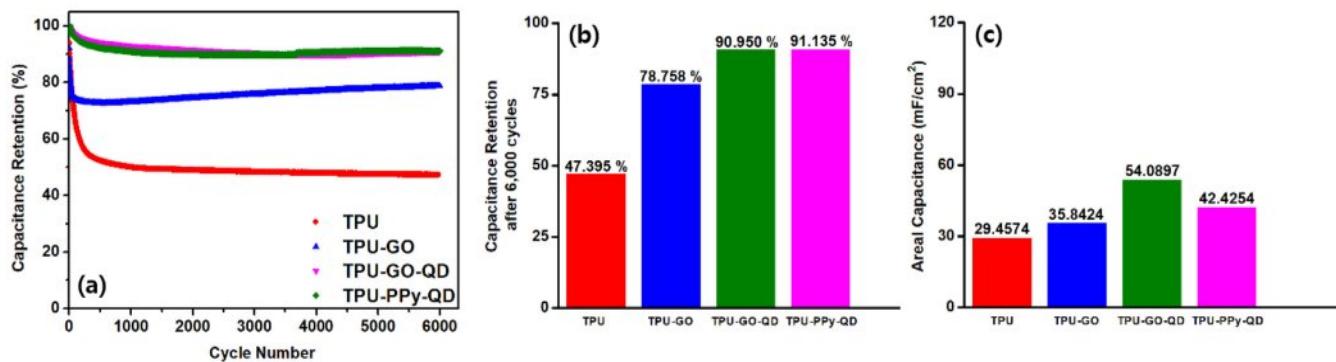


Figure 7. Comparisons of Electrochemical stability, Capacitance Retention, Areal Capacitance of various TPU composites prepared with different fabrication processes. Time measured during capacitance retention for 6000 cycles.

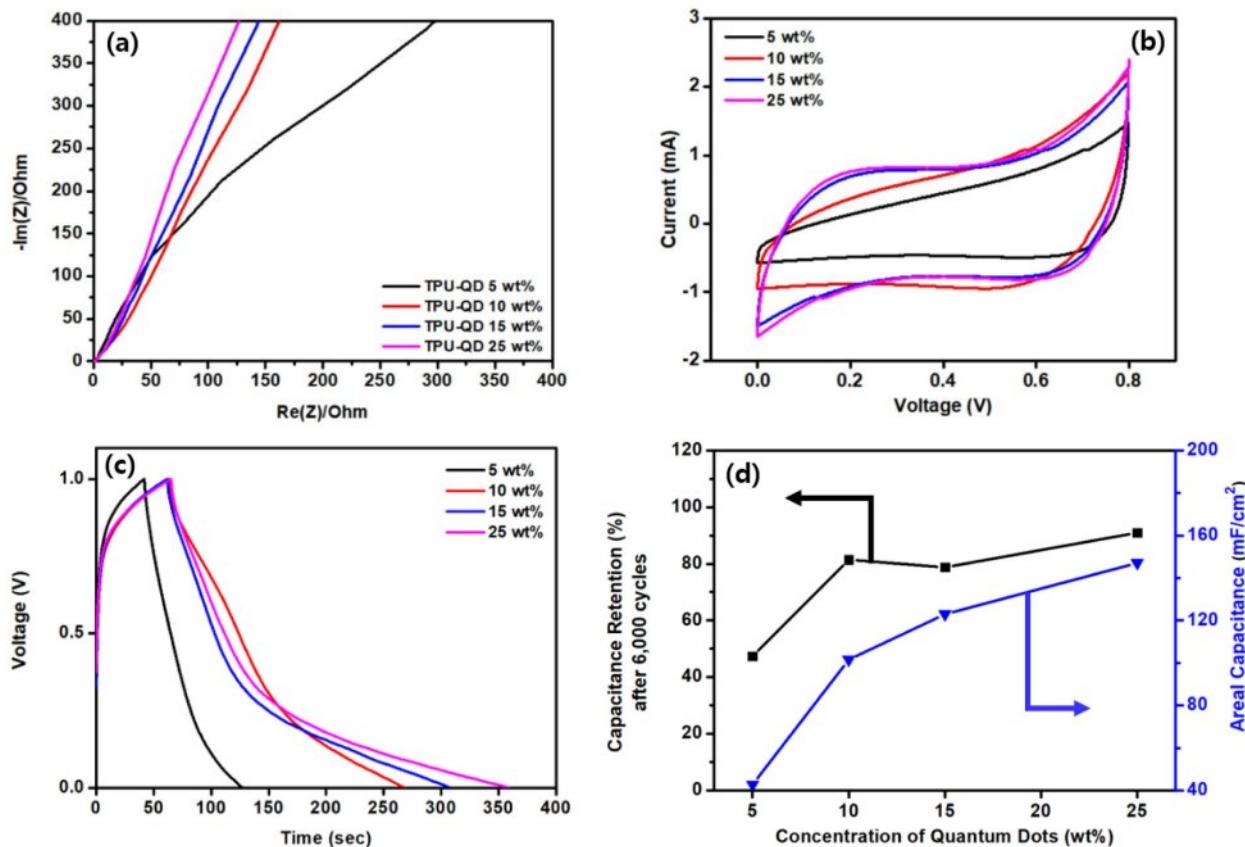


Figure 8. Behaviors of electrical and electrochemical analysis of various TPU based composites with prepared with different QD concentration: (a) electrochemical impedance spectroscopy curve; (b) cyclic voltammetry curve @250 mV/s; (c) galvanostatic charge-discharge profile @0.25 mA; (d) electrochemical stability.

집된 QD층은 전극 충전시에 전하들의 효과적인 저장층으로 활용되었다고 판단한다. VPP로 인한 PPy 층의 형성은 기존에 알려진 것처럼 그래뉼 형태의 다소 불규칙적인 미세 형상을 띠며 형성되나, GO층은 상대적으로 평坦하게 펴져 있는 균일한 구조를 보인다.^{24,25} 따라서 Figure 9에 표현된 것처럼 TPU-GO-QD 복합체가 TPU-PPy-QD 복합체에 비해 정

전용량이 우수한 것은 다층구조 하부의 균일한 전도성 층이 형성되어 있기 때문이라 판단하였다. 또한 GO와 InP QD가 첨가된 복합체의 경우 각각의 표면에 존재하는 카르보닐기 또는 하이드록실기가 매트릭스인 TPU의 아민기와 수소 결합을 통해 밀접한 상호 작용을 할 수 있기 때문에 전기화학적 특성이 향상되었다고 해석된다.

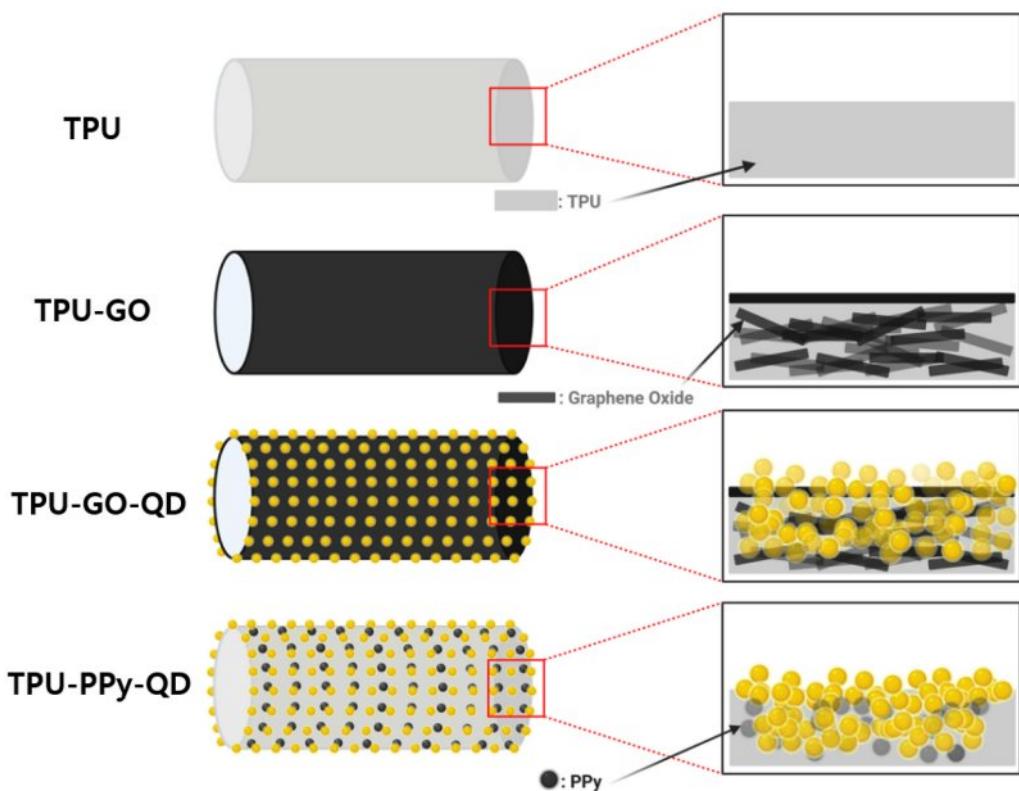


Figure 9. Illustration of the role of InP QD in the various TPU composites prepared with different fabrication processes.

결 론

이 연구에서는 서로 다른 활성 화학 조성물층을 가지는 3D 프린팅된 연질 TPU 매트릭스에 GO 또는 VPP 기반 PPy 전도성 층의 형성과 III-V 반도체 InP QD의 함침법을 이용하여 전기전도성을 부여한 세 가지의 전극 복합체(TPU-GO, TPU-GO-QD, TPU-PPy-QD)를 제조하였다. 화학적인 조성과 형태학적 및 기계적, 전기적 특성 분석을 수행하여 설계된 복합체의 확인 및 슈퍼카파시터 전극으로의 응용 가능성 평가가 조사되었다. 전도성 TPU 복합체에 InP QD가 첨가됨에 따라 기계적, 전기화학적 특성이 향상되는 결과를 보였다. 기계적 특성 분석인 신장률, 인장강도, 영률 측면과 전기화학적 특성인 정전용량과 사이클 안정성의 측면에서 TPU-GO-QD가 가장 우수하였다. 특히 InP QD의 함량이 증가될수록 이러한 전기적 특성의 향상을 뚜렷하였으며 25 wt%의 QD를 제조 시 사용한 복합체의 경우 정전용량 147 mF/cm^2 과 6000회 충방전 이후에도 91%의 잔존 정전용량률을 보이는 우수한 결과를 보였다. 이를 통해 설계된 III-V 반도체 QD계 복합체의 구조가 2차결합을 통한 각 나노 구조체들의 상호 작용으로 인하여 기계적 및 전기화학적 특성(전자 전달 경로 및 전하저장 효과)을 향상에 기여한다고 판단한다.

감사의 글: 이 논문은 2025년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었습니다. 또한 한국연구재단(NRF)을 통해 한국정부(과학기술정보통신부, MSIT)가 지원하는 기초연구사업의 지원을 받았습니다(과제번호: RS-2023-00221237). 아울러 본 연구는 한국정부(과학기술정보통신부, MSIT)가 지원하는 한국연구재단(NRF) 연구과제(과제번호: RS-2024-00335799)의 지원을 받아 수행되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Bhosale, V. S.; Bhosale, S. V. Advancements in Supercapacitors: Breaking Barriers and Enabling Amazing Applications. *Chem. Sci.* **2025**, 16, 10159-10227.
2. Dzikunu, P.; Appiah, E. S.; Arthur, E. K.; Akinwamide, S. O.; Gikunoo, E.; Fangnon, E. A. K.; Mensah-Darkwa, K.; Andrews, A.; Vilaça, P. Waste-to-carbon-based Supercapacitors for Renewable Energy Storage: Progress and Future Perspectives. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **2025**, 14, 8.
3. Sharma, S.; Chand, P. Supercapacitor and Electrochemical Techniques: A Brief Review. *Results Chem.* **2023**, 5, 100885.
4. Christ, J.; Aliheidari, N.; Ameli, A.; Pötschke, P. 3D Printed Highly

- Elastic Strain Sensors of Multiwalled Carbon Nanotube/thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. *Mater. Des.* **2017**, 131, 394-401.
5. Sahoo, P. K.; Kumarcg, N.; Jena, A.; Mishra, S.; Lee, C.-P.; Lee, S.-Y.; Park, S.-J. Recent Progress in Graphene and Its Derived Hybrid Materials for High-performance Supercapacitor Electrode Applications. *RSC Adv.* **2024**, 14, 1284-1303.
 6. Manfo, T. A.; Laaksonen, H. A Review of Carbon-based Hybrid Materials for Supercapacitors. *New Carbon Mater.* **2025**, 40, 81-110.
 7. Li, Y.; Shi, G.; Xu, C.; Zhang, Y.; Liu, B.; Huo, P. A Review of the Improved Electrochemical Property Achieved by the Incorporation of Transition Metal-based Quantum Dots Applied in Supercapacitors. *J. Power Sources* **2024**, 619, 235200.
 8. Suman; Rani, G.; Ahlawat, R.; Kumar, H. Green Source-based Carbon Quantum Dots, Composites, and Key Factors for High-performance of Supercapacitors. *J. Power Sources* **2024**, 617, 235170.
 9. Navidfar, A.; Peker, M. I.; Budak, E.; Unlu, C.; Trabzon, L. Carbon Quantum Dots Enhanced Graphene/carbon Nanotubes Polyurethane Hybrid Nanocomposites. *Compos. B. Eng.* **2022**, 247, 110310.
 10. Seibert, J. R.; Keleş, Ö.; Wang, J.; Erogogbo, F. Infusion of Graphene Quantum Dots to Modulate Thermal Conductivity and Dynamic Mechanical Properties of Polymers. *Polymer* **2019**, 185, 121988.
 11. Gobi, N.; Vijayakumar, D.; Keleş, Ö.; Erogogbo, F. Infusion of Graphene Quantum Dots to Create Stronger, Tougher, and Brighter Polymer Composites. *ACS Omega* **2017**, 2, 4356-4362.
 12. Jiang, W.; He, H.; Wang, C.; Zhang, Y.; Lu, Y.; Zhang, Q.; Wang, S.; Zhang, X.; Hao, X.; Sun, M. Preparation of Coal-based Carbon Quantum Dots and Their Fluorescence Properties. *Microchem. J.* **2024**, 207, 111818.
 13. Li, S.; Li, L.; Tu, H.; Zhang, H.; Silvester, D. S.; Banks, C. E.; Zou, G.; Hou, H.; Ji, X. The Development of Carbon Dots: From the Perspective of Materials Chemistry. *Mater. Today* **2021**, 51, 188-207.
 14. Ozyurt, D.; Kobaisi, M. A.; Hocking, R. K.; Fox, B. Properties, Synthesis, and Applications of Carbon Dots: A Review. *Carbon Trends* **2023**, 12, 100276.
 15. Wang, S.; Li, Y.; Chen, J.; Lin, O.; Niu, W.; Yang, C.; Tang, A. Development and Challenges of Indium Phosphide-based Quantum-dot Light-emitting Diodes. *J. Photochem. Photobiol. C* **2023**, 55, 100588.
 16. Park, J.; Kim, T.; Kim, D. Charge Injection and Energy Transfer of Surface-engineered InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots. *Nanomaterials* **2023**, 13, 1159.
 17. Kim, Y. J.; Kim, D.-H.; Choi, J. S.; Yim, J.-H. A Multi-functional Ammonia Gas and Strain Sensor with 3D-printed Thermoplastic Polyurethane-polypyrrole Composites. *Polymer* **2022**, 240, 124490.
 18. Tong, L.; Wang, X.-X.; He, X.-X.; Nie, G.-D.; Bin, Z.; Guo, W. Z.; Long, Y. Z. Electrically Conductive TPU Nanofibrous Composite with High Stretchability for Flexible Strain Sensor. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, 13, 86.
 19. Emiru, T. F.; Ayele, D. W. Controlled Synthesis, Characterization and Reduction of Graphene Oxide: A Convenient Method for Large Scale Production. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* **2017**, 4, 74-79.
 20. Chen, P.-R.; Hoang, M.-S.; Lai, K.-Y.; Chen, H.-S. Bifunctional Metal Oleate as an Alternative Method to Remove Surface Oxide and Passivate Surface Defects of Aminophosphine-based InP Quantum Dots. *Nanomaterials* **2022**, 12, 573.
 21. Baruah, J. M.; Kalita, S.; Narayan, J. Green Chemistry Synthesis of Biocompatible ZnS Quantum Dots (QDs): Their Application as Potential Thin Films and Antibacterial Agent. *Int. Nano Lett.* **2019**, 9, 149-159.
 22. Turczyn, R.; Kruckiewicz, K.; Katunin, A.; Sroka, J.; Sul, P. Fabrication and Application of Electrically Conducting Composites for Electromagnetic Interference Shielding of Remotely Piloted Aircraft Systems. *Compos. Struct.* **2020**, 232, 111498.
 23. Omastová, M.; Trchová, M.; Kovářová, J.; Stejskal, J. Synthesis and Structural Study of Polypyrrroles Prepared in the Presence of Surfactants. *Synth. Met.* **2003**, 138, 447-455.
 24. Choi, J. S.; Han, S. J.; Yim, J.-H. Effects of Fabrication Process of Conductive TPU Composites on Dual-function Gas Sensor and Energy Devices. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2024**, 6, 658-668.
 25. Cho, H.-J.; Noh, Y.-J.; Jin, E.-Y.; Yim, J.-H. Study on the Hybrid Dual-functioning Application of Urethane Foam Modified with Graphene Oxide and Polypyrrrole for an Electrode Scaffold as Well as Chemical Sensor. *Polym. Korea* **2023**, 47, 453-462.
 26. 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. Chem.* **2021**, 344, 130269.
 27. Fernandez, F. D. M.; Khadka, R.; Yim, J.-H. A Comparative Study Between Vapor Phase Polymerized PPy and PEDOT-Thermoplastic Polyurethane Composites for Ammonia Sensing. *Polymer* **2021**, 217, 123463.
 28. Sharma, R. K.; Singh, A.; Shon, H. K.; Balasubramanian, R. Effect of Polymer Thickness on Ion Diffusion in Polypyrrrole-based Electrodes. *J. Power Sources* **2017**, 342, 394-404.

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