

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)을 이용한 Core/Shell 나노입자와 원자이동 라디칼중합 공정에 의한 다중벽 탄소나노튜브 나노복합체 제조

주영태* · 진선미* · 김양수***†

*인제대학교 나노공학부, **인제대학교 고안전 차량핵심기술연구소
(2009년 4월 13일 접수, 2009년 5월 18일 수정, 2009년 5월 27일 채택)

Preparation of Core/Shell Nanoparticles Using Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites via an Atom Transfer Radical Polymerization

Young Tae Joo*, Seon Mi Jin*, and Yangsoo Kim***†

*School of Nano Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

**High Safety Vehicle Core Technology Research Center, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

(Received April 13, 2009; Revised May 18, 2009; Accepted May 27, 2009)

초록: 다중벽 탄소나노튜브 및 전도성 고분자인 PEDOT으로 이루어진 하이브리드 나노재료를 제조하였다. 다중벽 탄소나노튜브 표면에 처리반응을 수행함으로써 -Br 특성기를 갖는 다중벽 탄소나노튜브를 제조하였으며, 이를 중합반응의 개시제로 사용하였다. 이와 함께 MMA를 사용하여 촉매와 리간드 존재 하에서 원자이동 라디칼중합 공정을 수행함으로써 다중벽 탄소나노튜브 표면에 PMMA가 공유결합된 나노복합체를 제조하였다. 미니에멀전 중합공정을 통하여 제조된 PS 수용성 에멀전에 EDOT과 산화제를 투입하여 산화중합을 수행함으로써 core-shell 구조를 갖는 PEDOT/PS 나노입자를 제조하였다. 실란화합물로 표면 처리한 silica 입자를 PEDOT:poly(styrene sulfonate)(PSS) 수용성 분산액에 투입한 후 표면화학 반응과정을 수행함으로써 silica 외벽에 PEDOT:PSS가 코팅된 나노입자를 제조하였다. 하이브리드 나노재료들은 TEM, FE-SEM, TGA, EDX, UV 그리고 FT-IR 등을 사용하여 분석되었다.

Abstract: Hybrid nanomaterials consisting of multi-walled carbon nanotube (MWNT) and/or PEDOT of conductive polymer were prepared in this study. In the presence of catalyst and ligand, the MWNT-Br compound prepared by the successive surface treatment reaction was mixed with MMA to initiate the atom transfer radical polymerization process. PMMA was covalently linked to the surface of MWNT for the formation of MWNT/PMMA nanocomposites. The EDOT and oxidant were added in the aqueous emulsion of PS produced via a miniemulsion polymerization process and then it proceeded to carry out the oxidative chemical polymerization of EDOT for the preparation of PEDOT/PS nanoparticles with the core-shell structure. The aqueous dispersion of PEDOT:poly(styrene sulfonate) (PSS) was mixed with the silica particles treated with a silane compound and thus PEDOT:PSS-clad silica nanoparticles were prepared by the surface chemistry reaction. The hybrid nanomaterials were analyzed by using TEM, FE-SEM, TGA, EDX, UV, and FT-IR.

Keywords: hybrid nanomaterials, multi-walled carbon nanotube, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), nanocomposites, nanoparticles.

서 론

나노재료는 그 재료 자체만으로도 이용 분야가 광범위하여 현재 많은 분야에서 응용되고 있으며 또한 성형성이 뛰어나고 경량성까지 갖고 있는 고분자 소재와 결합된 하이브리드 나노재료는 smart nano-device 개발에 없어서는 안될 필수적인 소재로서 연구되고 있다. 특히, 탄소나노튜브의 경우 1991년 Iijima에 의해 처음으로 발견된 이후, 우

수한 기계적/전기적 특성 및 열안정성 등으로 인하여 하이브리드 나노재료의 구성 성분의 하나로 많이 사용되고 있다. 한편, 전도성 고분자는 Shirakawa, MacDiarmid, Heeger 등에 의해 polyacetylene이 발견된 이후 여러 종류의 전도성 고분자에 대한 연구가 이루어져 왔으며, 그 중에서 매우 높은 전기전도도(대략 300 S/cm)를 나타내는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 대표적인 thiophene계 고분자로서 thiophene 단량체의 3, 4번 위치가 ethylenedioxy기로 치환되어 있어 전자공여 효과에 의해 상대적으로 낮은 bandgap을 가지고 있다. 따라서, 고분자 흡수밴드가 적외선 영역(760~780 nm)에 존

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

재하기 때문에 가시광선 영역에서 투명하고 산화된 상태에서 매우 높은 안정성을 보여 주고 있어 디스플레이, 투명전극, 전기변색소자 등에 응용되고 있는 하이브리드 나노재료의 핵심 구성 성분으로서 응용 가치가 높은 재료이다.³

다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWNT)를 사용한 하이브리드 나노재료 중에서 고분자재료와 공유결합을 형성시켜 얻어진 MWNT/polymer 나노복합체는 고분자재료와의 혼화도를 증진시킴으로써 MWNT가 갖고 있는 분산성 문제를 해결하는 효과적인 방안이다. Kong 등은⁴ 동시중합(*in situ* polymerization) 방법으로 원자이동 라디칼중합(atom transfer radical polymerization; ATRP) 공정을 응용함으로써 고분자재료를 공유결합시켜 MWNT 표면의 기능성을 용이하게 조절할 수 있다고 보고하였다. 이들은 MWNT 기능화 방법으로 ATRP 공정을 적용함으로써 styrene계, acrylate계 또는 acrylamide계 중합체를 MWNT 표면에 grafting 시킬 수 있는 가능성을 제시하였다.

Smart nanodevice에 사용되는 하이브리드 나노재료로서 PEDOT을 핵심성분으로 사용하는 많은 연구들이 보고되고 있다. Han과 Foulger는⁵ 먼저 폴리스티렌(PS) 입자에 계면활성제를 흡착시킨 후 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT)과 산화제를 투입하여 PS 입자 외벽에서 산화중합을 수행함으로써 core-shell 구조의 결정성 콜로이드 입자를 제조할 수 있음을 보고하였으며, 또한 Norton 등은⁶ silica 졸에 EDOT을 용해시킨 methanol 혼합액을 첨가한 후 산화제 수용액을 투입하여 산화중합을 수행하였으며 PEDOT이 코팅된 silica 입자(평균 직경 147 nm)를 얻었다고 보고하였다.

본 연구에서는 MWNT와 PEDOT을 핵심 구성성분으로 갖는 세 가지 종류의 하이브리드 나노재료를 제조하는 구체적인 실험방법을 제시하였다. 첫째, MWNT에 산처리 반응을 수행하여 -COOH 특성을 표면에 도입시킨 MWNT-COOH로부터 시작하여 MWNT-COCl, MWNT-OH 그리고 MWNT-Br 등으로 순차적으로 MWNT의 표면 특성을 전환 도입시킨 후, MWNT-Br을 개시제로 사용하여 단량체 methyl methacrylate(MMA)를 ATRP 공정을 통하여 중합함으로써 최종적으로 poly(methyl methacrylate)(PMMA)가 MWNT 표면에 grafting된 MWNT/PMMA 나노복합체를 제조하였다. 둘째, 미에멀전 중합을 통하여 얻어진 PS 수용성 에멀전을 별도의 처리 과정 없이 에멀전 상태로 사용하고 EDOT과 산화제를 함께 첨가하여 산화중합을 수행함으로써 PEDOT이 외벽을 구성하는 core-shell 구조의 PEDOT/PS 나노입자를 제조하였다. 셋째, silica 입자에 알칼리 수용액 처리반응을 수행하여 표면에 -OH 특성을 도입시켜 얻어진 silica-OH 고체시료와 실란계 화합물을 첨가하여 혼합 처리반응을 추가로 수행한 후 고형분 시료를 얻었으며, PEDOT:poly(styrene sulfonate)(PSS) 수용성 분산액과 고형분 시료를 함께 혼합한 후 초음파 처리 및 결합 반응을 수행함으로써 PEDOT:PSS/silica로 이루어진 core-shell 구조의 나노입자를 제조하였다.

실 험

ATRP 공정을 응용한 MWNT/PMMA 나노복합체 제조. MWNT/PMMA 나노복합체를 제조하기 위하여 먼저 MWNT를 산처리하여 표면에 -COOH 특성을 도입한 후 일련의 표면처리 반응을 수행하

여 얻어진 MWNT-Br 시료를 ATRP 공정의 개시제로 이용하여 MMA를 MWNT 표면에서 중합시킴으로써 MWNT/PMMA 나노복합체를 제조하였다.

ATRP 개시제로 사용되는 MWNT-Br 제조.

MWNT-COOH 제조: 60% HNO₃ 10 mL에 MWNT(Hanhwa, CM-95) 0.3 g을 넣은 후 30분간 초음파(Branson Model 450; duty cycle 40, output 5) 처리하고 24시간 동안 교반하였다. 혼합용액을 deionized(DI)-water로 충분히 희석시킨 후 0.22 μm nylon membrane을 사용하여 걸러낸 후 DI-water로 세척한다. 12시간 동안 60 °C에서 진공 건조하여 MWNT-COOH 샘플을 얻었다.

MWNT-COCl 제조: SOCl₂ 20 mL에 MWNT-COOH 샘플 610 mg을 넣은 후 65 °C에서 24시간 동안 교반하고 고체 성분을 회수 분리한 후 tetrahydrofuran(THF)로 세척하였으며 2시간 동안 상온에서 진공 건조시킴으로써 MWNT-COCl 샘플을 얻었다.

MWNT-OH 제조: MWNT-COCl 샘플 502 mg을 ethylene glycol 20 mL에 넣은 후 120 °C에서 48시간 동안 교반 혼합한 후 고체 성분을 걸러내면서 THF로 반복적으로 세척하였으며 24시간 동안 진공 건조한 후 MWNT-OH 샘플을 얻었다.

MWNT-Br 제조: MWNT-OH 샘플 403 mg을 CHCl₃ 10 mL에 첨가한 후 4-(dimethylamino)pyridine 15.93 mM와 triethylamine 199.69 mM를 추가하여 MWNT-OH 혼합용액을 준비하였다. CHCl₃ 5 mL부피에 2-bromo-2-methylpropionyl bromide 111.12 mM를 녹여 브롬 용액을 준비한 후 0 °C에서 60분 동안 앞에서 준비한 MWNT-OH 혼합용액에 브롬 용액을 한방울씩 첨가하였으며, 마지막으로 혼합액을 3시간 동안 5 °C에서 교반 혼합시킨 후 48시간 동안 상온에서 교반하였다. CHCl₃ 100 mL를 사용하여 5회 세척하면서 고체 성분을 걸러낸 후 40 °C 진공상태에서 24시간 동안 건조하여 MWNT-Br 샘플을 얻었다.

MWNT/PMMA 나노복합체 제조: MWNT-Br 252 mg, 촉매 CuBr 72 mg, ligand *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine 87 mg 그리고 *N,N*-dimethylformamide 2.5 mL를 10 mL 크기의 플라스크 안에 함께 넣고 교반 혼합한 후 고무마개로 막은 후 플라스크는 질소 가스를 3회에 걸쳐 purge함으로써 질소분위기 상태를 유지하였다. 중합억제제가 제거된 MMA 256 mg을 주사기를 이용하여 플라스크 안으로 주입한 후 60 °C에서 20시간 동안 교반 혼합하였으며 혼합물을 CHCl₃로 희석시킨 후 nylon membrane으로 3회 반복하여 고체 성분을 걸러내었다. 최종적으로 얻어진 고체 성분은 CHCl₃ 5 mL에 재분산 시키고 methanol 100 mL에 침전시킨 후 걸러내어 24시간동안 진공상태 하에서 건조시켜 MWNT/PMMA 나노복합체를 제조하였다.

PEDOT이 외벽에 코팅된 PEDOT/PS 나노입자 제조.

폴리스티렌 수용성 에멀전 제조: Polystyrene 수용성 에멀전은 miniemulsion 중합공정을 응용함으로써 다음과 같이 제조하였다. 폴리스티렌 에멀전을 제조하기 위하여 유화제로써 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 사용하였으며 중합 개시제로서 potassium persulfate(KPS)와 hydrophobe로서 hexadecane(HD)을 사용하였다. DI-water 10 mL에 KPS 13.72 mM를 투입하여 중합 개시제 수용액을 미리 준비한 후 DI-water 140 mL와 SDS 23.30 mM를 혼합하여 aqueous phase를 준비하였으며, 스티렌 1.61 M와 HD 29.68 mM를

혼합하여 organic phase를 준비하였다. 준비한 aqueous phase와 organic phase 두 혼합액을 함께 비이커에 넣어 교반한 후 혼합액이 담긴 비이커를 충분히 차가워질 때까지 얼음이 채워진 보다 큰 용기에 담가둔 후 얼음이 채워진 그대로 교반하면서 ultrasonifer로 초음파 처리하였다. 수조 안의 물의 온도를 반응온도(60 °C)로 조절한 후 수조 안에 250 mL 반응플라스크를 집어 넣고 두 혼합액을 반응플라스크에 투입한 후 반응플라스크 내 혼합액의 온도가 반응온도에 도달하도록 하였다. 주사기를 사용하여 앞에서 준비한 개시제(KPS) 수용액을 반응플라스크 안으로 투입하고 교반함으로써 중합반응을 시작하였다. 중합반응은 3시간 동안 지속시키며 중합반응이 일어나는 동안 지속적으로 질소가스를 반응플라스크 내에 공급함으로써 질소 분위기를 유지하도록 하였다.

PEDOT/PS 나노입자 제조: PEDOT이 외벽에 코팅된 PS 나노입자를 제조하기 위하여 EDOT과 함께 산화제로서 ammonium persulfate(APS)와 KPS 두 종류를 사용하였다. 고형분인 PS가 약 0.4242 g이 포함되어 있는 PS 에멀전 2.5 mL를 DI-water 40 mL에 희석한 후 5분 동안 초음파 처리하였다. 그 후 EDOT 36.96 mM를 첨가하고 1시간 동안 실온에 놓아두었다. DI-water 5 mL에 APS 84.63 mM를 용해시켜 준비한 산화제 수용액을 반응혼합액에 첨가한 후 실온에서 20시간 동안 교반 혼합하여 EDOT의 산화화학 중합반응을 수행하였으며 그 후 반응을 종료한 후 원심분리기를 이용하여 속도 6000 rpm으로 90분 동안 원심분리하여 고형분을 회수하였다. 얻어진 고형분을 다시 DI-water에 첨가하여 교반한 후 3분 동안 초음파처리하여 고형분을 재분산하였으며 원심분리 및 재분산 과정을 3회 반복하였다. 산화제의 양과 PS 에멀전 양을 다음과 같이 변화시켜 반응실험을 수행하였다.

- ① PS emulsion 2.5 mL, APS 84.63 mM
- ② PS emulsion 2.5 mL, KPS 35.91 mM
- ③ PS emulsion 1.2 mL, APS 84.59 mM

Core-Shell 구조를 갖는 PEDOT:PSS/Silica 나노입자 제조.

Silica-OH 제조: DI-water 30 mL와 KOH 15 g을 혼합하여 KOH 수용액을 준비하고, silica(로디아실리카코리아, Zeosil 155) 25 g을 첨가한 후 20분 동안 교반하였다. 반응 처리된 시료를 DI-water로 세척하면서 nylon membrane을 이용하여 고형분을 걸러낸 후 24시간 동안 상온에서 진공 건조하여 silica-OH 샘플을 제조하였다.

Silane/Silica-OH 제조: DI-water와 ethanol의 중량비가 3:7인 혼합액을 제조한 후 acetic acid를 첨가하여 pH를 4~5 사이로 맞춘 후, silica-OH sample 57.5 mg과 실란화합물 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate 28.1 mg을 ethanol 수용액에 함께 넣은 후 65 °C에서 9시간 동안 교반하였다. 고형분을 걸러낸 후 ethanol로 2회 이상 세척한 다음 65 °C에서 12시간 진공 건조하여 silane/silica-OH 샘플을 제조하였다.

PEDOT:PSS/Silica 나노입자 제조: Silane/silica-OH 33 mg과 PEDOT:PSS 수용성 분산액 2.538 g을 섞은 후 5분 동안 초음파 처리한 후 50 °C에서 1시간 동안 교반하고 얻어진 고형분을 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 PEDOT:PSS/silica 나노입자를 제조하였다.

결과 및 토론

MWNT/PMMA 나노복합체. ATRP 방법을 응용하여 MWNT/PMMA 나노복합체를 제조하는 과정에서 매개 화합물로 사용된 MWNT-COCl 및 MWNT-Br 샘플 제조 여부를 확인하기 위하여 Energy Dispersive X-Ray(EDX) spectroscopy를 사용하였으며 Figure 1 및 Figure 2는 각각 -Cl 및 -Br 두 원소가 MWNT 표면에 존재하고 있음을 보여주고 있다.

MWNT/PMMA 나노복합체를 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)으로 관측한 Figure 3((a)는 12만배, (b)는 30만배 확대)에서 MWNT 표면은 이물질로 표면이 덮여 있음을 뚜렷하게 보여주고 있으며 이는 PMMA가 MWNT 표면에서 중합되어 나타난 것으로 판단된다.

Figure 4(a)는 실험에서 사용한 별도로 처리하지 않은 순수한 MWNT(Hanhwa, CM-95)의 transmission electron microscope(TEM) 사진이며 MWNT는 약 10~13 nm 정도의 직경을 갖고 있는 것으로 확인되었다. MWNT/PMMA 나노복합체를 TEM으로 관측한 Figure 4(b)에서 MWNT 직경이 약 28~35 nm로 증가하였고 PMMA가 MWNT 표면에 중합됨으로써 직경이 증가하였다. 그러나, 제조된 MWNT/PMMA 나노복합체 시료 전체에 대하여 다양한 TEM 분석을 수행한 결과 PMMA가 MWNT 표면에 중합되어 직경이 증가된 시료의 수량에 비하여 순수한 MWNT와 직경 차이가 거의 없는 시료의 수량이 TEM 분석 시료의 상당 부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다. 따라서, ATRP 중합 공정의 개시제로 사용된 MWNT-Br 시료

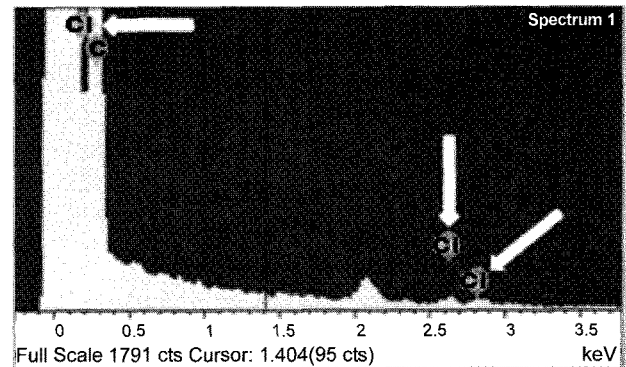


Figure 1. EDX spectrum of MWNT-COCl sample.

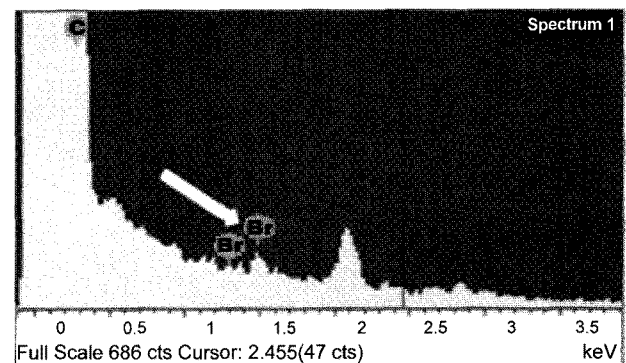


Figure 2. EDX spectrum of MWNT-Br sample.

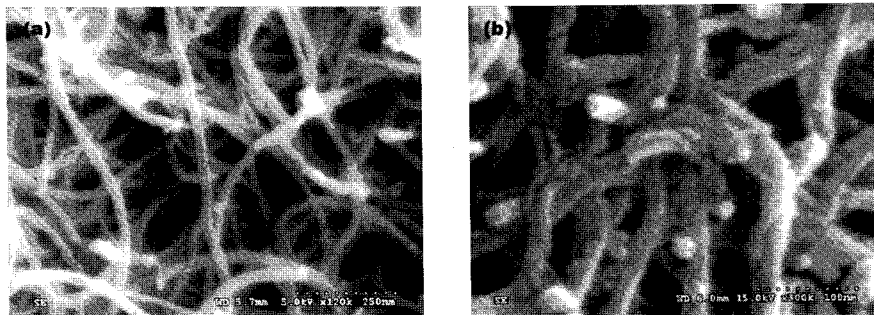


Figure 3. SEM images of MWNT/PMMA nanocomposites: (a) magnification of 120 K; (b) magnification of 300 K.

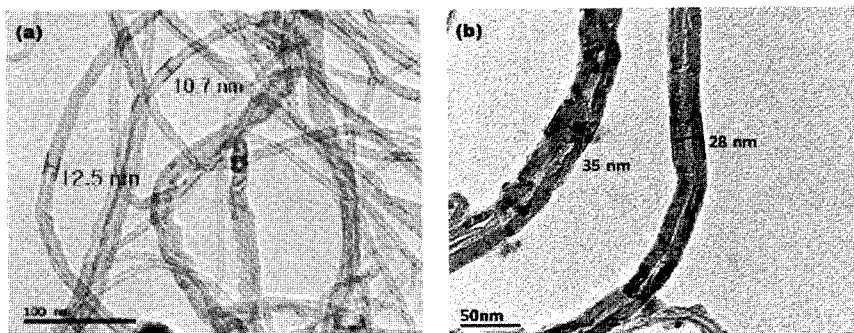


Figure 4. TEM images of pristine MWNT (a) (Hanhwa, CM-95); MWNT/PMMA nanocomposites (b).

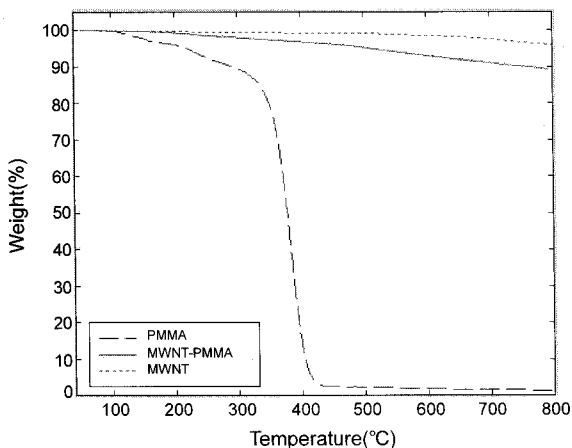


Figure 5. TGA profiles for PMMA, MWNT, and MWNT/PMMA nanocomposites.

량 대비 생성물 MWNT/PMMA 나노복합체의 반응수율은 매우 낮다고 판단된다.

Figure 5는 PMMA와 MWNT 그리고 제조한 MWNT/PMMA 나노복합체의 thermogravimetric analyzer(TGA) thermogram을 나타낸다. MWNT는 고유의 높은 열안정성을 갖고 있어 800 °C까지 질량 감소가 약 5% 정도 밖에 일어나지 않았고 PMMA의 경우는 약 300 °C 이후로 급격한 질량 감소를 보여주었으며, 제조된 MWNT/PMMA 나노복합체의 경우 무게감량 변화곡선은 MWNT와 PMMA 사이에 나타나고 있으나 순수한 MWNT의 thermogram 쪽으로 치우쳐 있어 ATRP 공정에 의하여 제조된 MWNT/PMMA 나노복합체 반응수율은 높지 않다고 판단된다.

제조된 MWNT/PMMA 나노복합체 10 mg을 CHCl₃ 10 mL에 넣은 후 1시간 동안 초음파 처리한 후 1000 rpm에서 반복적으로 스펀 코팅하여 얻어진 시료를 4-point probe를 이용하여 면저항을 측정 한 결과 약 75.7 Ω/sq이었다.

PEDOT/PS 나노입자. PEDOT이 외벽에 코팅된 PS 나노입자를 제조하는 과정에서 EDOT의 산화중합을 수행하기 위하여 첨가되는 산화제 APS의 사용량(84.6 mM 및 35.9 mM)과 그의 종류(APS 및 KPS)를 바꾸어 실험하였으며 또한 나노입자의 core를 이루는 PS의 정량적인 변화를 위하여 반응에 사용한 PS 에멀전 첨가량을 변화시켜 (2.5 mL 및 1.2 mL) 실험을 수행하였다. 한편, PS 에멀전 존재 하에서 EDOT의 산화중합 반응을 수행할 때 PS 에멀전에는 계면활성제인 SDS가 포함되어 있으므로 계면활성제를 별도로 추가하여 첨가하지 않았으며, 본 연구에서 시도한 PS 고체 입자를 회수하지 않고 수용성 에멀전 상태 하에서 EDOT를 동시중합하는 제조방법은 기존의 Han과 Foulger가⁵ 제시한 PEDOT/PS 콜로이드 입자 제조공정과 비교할 때 보다 용이한 제조공정이라는 특징을 갖고 있다.

Figure 6은 구성 성분이 PS로 이루어진 나노입자(Figure 6(a))와 PEDOT이 외벽에 코팅된 PEDOT/PS 나노입자(Figure 6(b), 6(c) 및 6(d))의 FE-SEM 사진이다. 산화제로 APS를 사용하여 얻어진 PEDOT/PS 나노입자(Figure 6(b) 및 6(d))의 경우, PS 나노입자(Figure 6(a))에 비하여 상대적으로 직경이 크게 증가된 입자들이 존재하고 있으며 이는 PS 외벽에 PEDOT이 코팅되어 입자들의 직경이 증가되었다고 판단된다. 실험에서 사용된 PS 에멀전 첨가량 (즉, PS 나노입자 첨가량) 대비 APS 첨가량의 비율(즉, APS 농도/PS 에멀전 부피)이 Figure 6(b)와 비교하여 2배 증가한 Figure 6(d)의 경우 직경이 증가된 입자들의 숫자가 상대적으로 더욱 많이 존재하였다. 따라

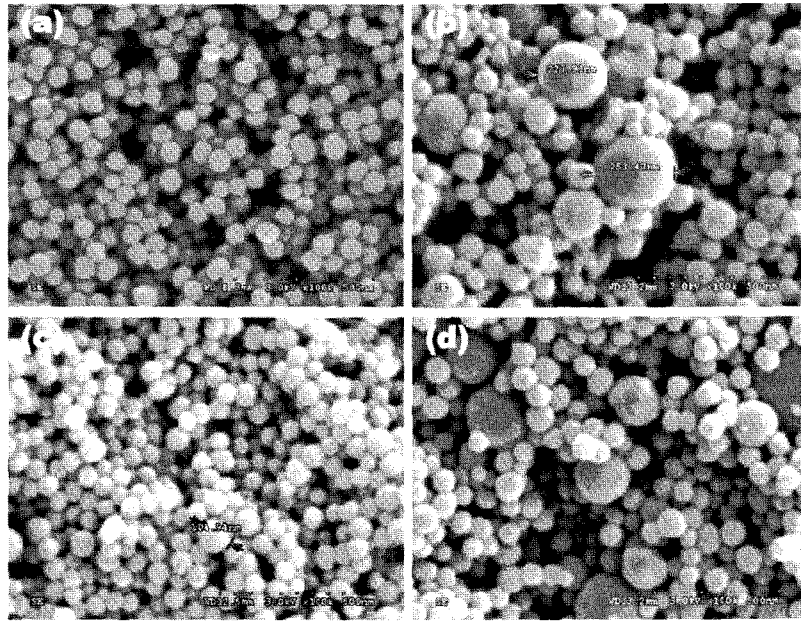


Figure 6. SEM images of PEDOT-coated PS nanoparticles: (a) PS emulsion as a starting material; (b) PS emulsion 2.5 mL, APS 84.63 mM; (c) PS emulsion 2.5 mL, KPS 35.91 mM; (d) PS emulsion 1.2 mL, APS 84.59 mM.

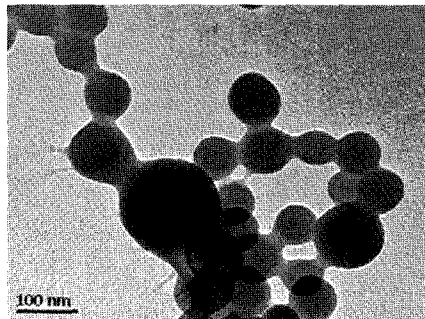


Figure 7. TEM image of PEDOT-coated PS nanoparticles.

서, 산화제 APS 사용량이 증가함에 따라 PS 외벽에 코팅되는 PEDOT의 두께가 증가되었다고 판단된다. 그러나, 산화제로 KPS를 사용하여 얻어진 PEDOT/PS 나노입자(Figure 6(c))의 경우, PS 나노입자에 비하여 직경이 크게 증가된 입자들은 뚜렷하게 존재하지 않았으며, 따라서 산화제로서 KPS를 사용한 경우 PEDOT/PS 나노입자 수율은 낮다고 판단된다.

Figure 7은 실험에서 얻어진 PEDOT이 외벽에 코팅된 PS 나노입자의 TEM 사진이며 이로부터 직경이 크게 증가된 입자들은 core-shell 구조를 갖고 있으며 이들 입자들은 core 부분은 PS이고 shell 부분은 PEDOT으로 이루어진 PEDOT/PS 나노입자라는 것을 확인할 수 있었다.

PEDOT/PS 나노입자가 포함된 수용성 분산액에 대하여 ultraviolet (UV)-visible spectroscopy를 사용함으로써 얻어진 absorbance spectrum은 Figure 8에 나타나 있으며 DI-water에 분산되어 있는 입자들의 농도를 다르게 하여 분석하였다. 수용성 분산액에 포함된 PEDOT/PS 나노입자의 농도가 증가됨에 따라 파장 775 nm에서 피크가 뚜렷하게 나타났으며 이는 산화제에 의하여 doping된 공액구조의

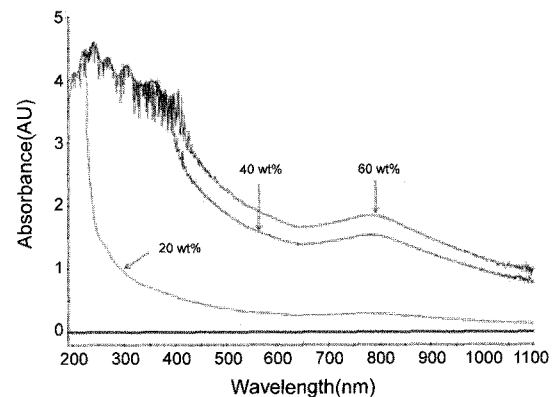


Figure 8. Change of UV-visible absorbance profiles of PEDOT-coated PS nanoparticles with the variation of sample concentration.

고분자들이 valence와 conduction band 사이에서 charge-carrying state가⁷ 일어남을 보여주고 있다.

PEDOT:PSS/Silica 나노입자. Figure 9는 silica-OH 시료가 실란화합물에 의하여 개질되었는지 여부를 확인하기 위하여 수행한 Fourier transform-infrared (FT-IR) spectrum 비교 결과이다. Silica-OH sample(Figure 9(a))과 실란 처리된 silane/silica-OH sample(Figure 9(b))을 비교하면 silane/silica-OH sample의 경우 2900 cm^{-1} 영역에서 나타나는 특성 피크($-\text{CH}_2$)가 사라졌으며 이로부터 silica-OH가 silane/silica-OH로 전환되었음을 알 수 있었다.

실험에서 얻어진 PEDOT:PSS/silica 나노입자의 TEM 사진(Figure 10) 분석 결과 직경 약 200 nm의 core-shell 구조를 갖는 입자가 관측되었으며 core는 silica이고 shell은 PEDOT:PSS로 이루어져 있다. PEDOT:PSS 수용성 분산액을 실란 처리한 silica 입자와 혼합처리함으로써 core-shell 구조의 PEDOT:PSS/silica 나노입자를 제조하는

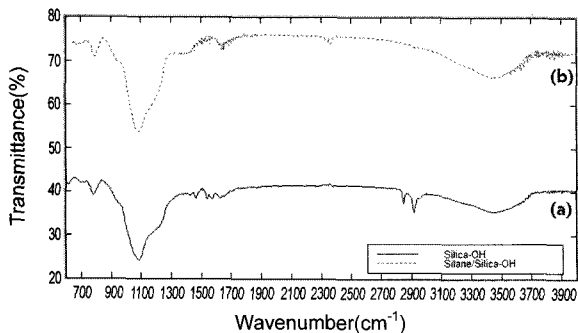


Figure 9. FT-IR spectra of silica-OH sample (a) and silane/silica-OH sample (b).

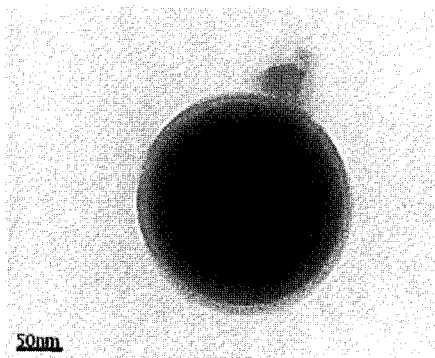


Figure 10. TEM image of PEDOT:PSS/silica nanoparticle.

방법은 Norton 등에⁶ 의하여 제시된 EDOT 산화중합 방법과 다른 단순 혼합처리 공정이라는 점이 특징이 있다.

결 론

본 연구에서는 ATRP 공정을 응용함으로써 MWNT와 PMMA로 이루어진 나노복합체, 그리고 PEDOT이 외벽에 중합 코팅된 core/shell 구조의 PEDOT/PS 나노입자 그리고 PEDOT:PSS와 silica가 각각 shell과 core를 이루고 있는 PEDOT:PSS/silica 나노입자 등 서로 다른 구성 재료로 이루어진 세 가지 종류의 하이브리드 나노 재료를 성공적으로 제조하였다.

ATRP 공정의 중간 매개 화합물 중에서 가장 중요한 MWNT-COCl과 MWNT-Br 샘플이 얻어졌는지 여부는 EDX spectroscopy 분석을 통하여 확인되었으며 최종적으로 얻어진 MWNT/PMMA 나노복합체의 면저항은 75.7 Ω/sq를 나타내었다. 이로부터 ATRP 공정은 MWNT에 polymer를 공유 결합시켜 전도성 나노복합체를 제조하는데 매우 효과적인 방법이었다.

PS 에멀전을 시작물질로 하고 여기에 EDOT과 산화제인 APS를 첨가하여 miniemulsion 중합공정을 응용함으로써 PS 외벽에 EDOT이 산화중합되어 PEDOT으로 코팅된 PEDOT/PS 나노입자를 얻을 수 있었다. 반응에 투입한 PS 에멀전 첨가량 대비 산화제 APS 사용량의 비율이 증가함에 따라 PS로부터 PEDOT/PS 나노입자로 전환되는 반응수율이 증가할 뿐만 아니라 외벽에 코팅된 PEDOT의 두께도 동시에 증가됨을 알 수 있었으며, EDOT의 산화중합을 위하여 첨가된 산화제의 종류에 따라 반응수율이 크게 변화하였다. PEDOT:PSS 수용성 분산액을 실란 처리한 silica 입자와 단순 혼합시킴으로써 silica 외벽에 PEDOT:PSS가 코팅된 core-shell 구조를 갖는 PEDOT:PSS/silica 나노입자를 얻을 수 있었다. PEDOT/PS 및 PEDOT:PSS/silica 나노입자의 경우 각각의 core 부분을 구성하는 PS와 silica를 적절한 용매를 사용하여 용해 제거하면 PEDOT으로 이루어진 속이 비어있는 PEDOT 나노입자를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580 (1977).
3. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
4. H. Kong, C. Gao, and D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 412 (2004).
5. M. G. Han and S. H. Foulger, *Adv. Mater.*, **16**, 231 (2004).
6. J. C. S. Norton, M. G. Han, P. Jiang, G. H. Shim, Y. Ying, S. Creager, and S. H. Foulger, *Chem. Mater.*, **18**, 4570 (2006).
7. D. D. Longchamp and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **13**, 1455 (2001).