

전도성 고분자의 다양한 특성 및 이를 이용한 에너지 하베스팅 연구

Research of Various Properties of Conducting Polymer and Its Application for Energy Harvesting

김소연 · 김지원 · 임동찬 · 임재홍 | Soyeon Kim · Jiwon Kim · Dongchan Lim · Jae-Hong Lim

Electrochemistry Department, Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science(KIMS),
797 Changwondaero, Seongsangu, Changwon, Gyeongnam 51508, Korea
E-mail: lim@kims.re.kr

1. 서론

전도성 고분자(conductive polymer)란 대부분의 고분자들이 절연(insulating) 특성을 갖는 것과 달리 금속과 같은 높은 전기전도도를 가지거나 반도체(semiconductor)의 전기적 특성을 나타낼 수 있는 고분자를 말한다. 전도성 고분자는 C-C 결합과 C=C 결합이 교대로 존재하는 공액(conjugation) 구조를 가짐으로써(π -전자 밀도의 비편재화(delocalization)에 의해 전기적 특성을 가질 수 있게 된다. 이러한 전도성고분자는 도핑(doping) 공정을 통해 전하량을 조절될 수 있으며, 이를 통해 전기적 특성이 제어될 수 있다. 대표적인 전도성 고분자로는 폴리아세틸렌, 폴리피롤(polypyrrole), 폴리싸이오펜(polythiophene), poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT), 폴리아닐린(polyaniline)이 있다. 그 중에서 특히 PEDOT을 중합시키는 과정에서 PSS라는 이온성 전해질을 사용하여 도핑 및 분산안정성을 높인 PEDOT:PSS는 전기 전도도가 높고, 안정성이 뛰어나며 공정성이 좋아 가장 널리 사용되는 물질이다. 본 특집에서는 이러한 PEDOT:PSS의 다양한 특성에 대한 기본적 논의와 이를 바탕으로 한, 열전과 태양전지와 같은 에너지 하베스팅 소자로의 응용에 관하여 기술하고자 한다.² 본 글에서는 분자각인 전도성 고분자 제조를 위한 다양한 합성방법과 더불어 화학/바이오 센서 응용으로의 최신 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 열적 안정성

PEDOT:PSS 필름의 큰 장점 중의 하나가 열적 안정성이라고 말할 수 있다. 이러한 열적 안정성은 그림 1a와

Author



김소연

2011 건양대학교 화학생명학과 (학사)
2017 연세대학교 화학생명공학과 (박사)
2017-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 (Post-Doc.)



김지원

2010 한양대학교 화학공학과 (학사)
2015 UC Riverside CEE (박사)
2015-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 (Post-Doc.)



임동찬

2001 성균관대학교 화학과 (학사)
2003 성균관대학교 화학과 (석사)
2007 Konstanz Univ, 물리과 (박사)
2007-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 책임연구원



임재홍

1999 연세대학교 세라믹공학과 (학사)
2002 연세대학교 세라믹공학과 (석사)
2007 광주과학기술원 신소재공학과 (박사)
2010-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 책임연구원

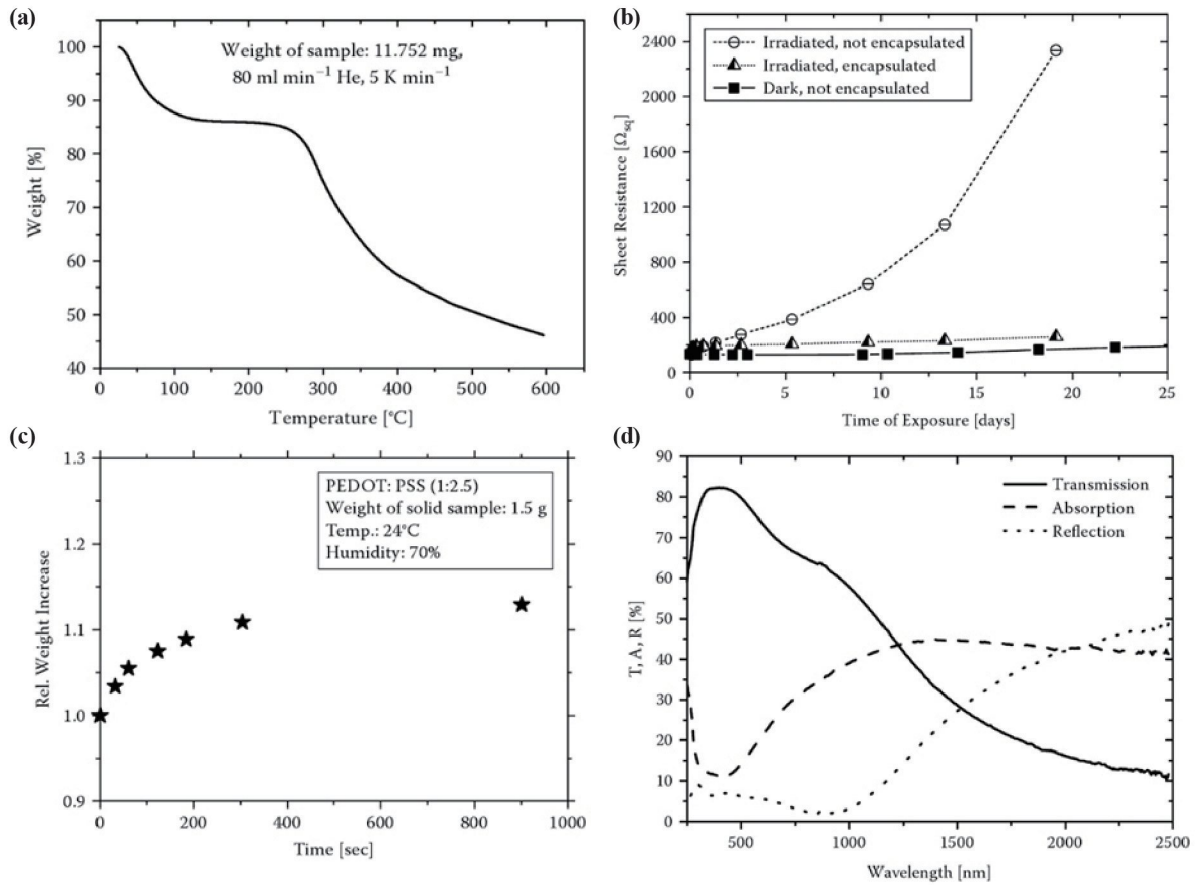


그림 1. (a) PEDOT:PSS의 Thermogravimetric analysis(TGA)(베이어(Bayer) 기술 서비스, 레버쿠첸, 독일), (b) PEDOT:PSS의 Xe lamp 조사 시간에 따른 면저항(Sheet resistance) 변화(A. Elschner, H.C. Starck Clevios GmbH.), (c) 상대습도 70% 조건하에서의 PEDOT:PSS의 무게 증가율(베이어(Bayer) 기술 서비스, 레버쿠첸, 독일), (d) PEDOT:PSS의 광 투과, 흡수, 반사율 곡선(A. Elschner, H.C. Starck Clevios GmbH.)

같이 PEDOT:PSS 필름의 thermogravimetric analysis(TGA) 분석을 통해 확인할 수 있다. 100 ~ 200 °C 사이에서의 중량 변화는 샘플 내 남아있는 수분의 증발과정에 따른 것으로, 250 °C에서의 샘플의 급격한 중량이 감소되는 것을 알 수 있다.

2.2 UV 안정성

대부분의 다른 고분자와 같이 PEDOT:PSS 필름은 자외선(UV) 빛에 의해 노출이 되면, 분해될 수 있다. 그림 1b는 PEDOT:PSS 필름을 유리 기판에 형성한 후, Xe 램프에 노출 시키면서 필름의 면저항(sheet resistance) 변화율을 살펴본 것이다. 대기 중에 encapsulation을 하지 않은 PEDOT:PSS 필름은 빛에 의해 급격히 저항이 올라가는 것을 볼 수 있다. 반면, 마찬가지로 encapsulation을 하지 않았지만 대기 중에 Dark 상태일 때는 저항변화율이 거의 없는 것으로 볼 수 있다. 이러한 빛에 의한 분해 메커니즘은 산소(oxygen)로 인한 산화(oxidation)로 보여진다. 이는 그림 2에서 보는 바와 같이, 싸이오펜(thiophene ring)의 황(sulfur) 원자를 공격함으로써 전류가 흐르지 않는 sulfoxide와 sulfone 구조로 바뀔 수 있는 것으로 설명할 수 있다.

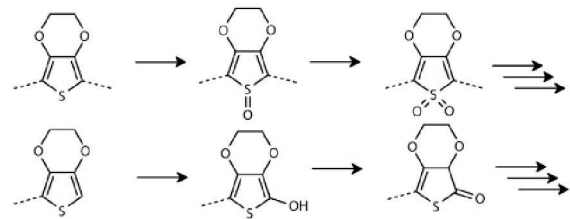


그림 2. PEDOT의 분해 메커니즘.

2.3 수분 흡수 특성

술폰산(sulfonic acid) 그룹을 포함하는 다른 고분자들과 마찬가지로, PEDOT:PSS는 수분 흡수 특성을 갖는다. 이는 그림 1c와 같이, 일정 중량의 PEDOT:PSS는 상대습도 70% 조건하에서 중량 증가로부터 확인할 수 있다. 이러한 중량 증가는 흡습 특성에 의한 것으로, 습한 조건하에서의 PEDOT:PSS 필름 두께 증가하는 것과 유사하게 설명될 수 있다. 이러한 PEDOT:PSS의 수분 흡수 특성은 수분 감지 센서로의 응용 뿐만 아니라, 자가치유(self-healing) 전도체(conductor)로의 응용으로도 가능성을 보여주고 있다.

표 1. 다양한 첨가제와 그에 따른 PEDOT:PSS의 전기적 특성

물질분류	물질	전도도 증가	참고문헌
1가 Alcohol	Methanol	None	1
	Ethanol	5	2, 3
	Heptanol	500	4
Polyol	Glycerol	45	5
	Ethylene glycol	100	6
	Sorbitol meso-Erythritol	50	7
Hydroxylated ether	Diethylene glycol	5	
Hydroxylated thioether	Thiodiethanol	5	7
Ethers	Tetrahydrofurane	5	
Amine	Pyridine	None	6
Amide	N,N-Dimethylformamide	40	7
	N,N-Dimethylacetamide	100	6
	N-Methylpyrrolidone	100	8
Imide	Succinimide	330	9
Sulfoxide	Dimethyl sulfoxide	800	6, 10
	Cyclohexanone		
Ketone	Acetonitrile	None	6
Nitrile	Nitromethane	None	7
Anionic surfactant	Dodecylbenzosulfonate	500	6
Ionic liquid	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	10	11
Salt	Copper(II) chloride	700	12

2.4 광학 특성

그림 1d는 PEDOT:PSS 필름의 투과율(transmission), 흡수율(absorption), 반사율(reflection)을 나타낸 것이다. 193 ~ 225 nm 영역에서 강한 흡수 스펙트럼을 볼 수 있는데, 이는 PEDOT:PSS 내 PSS의 benzene ring의 파이(π)-파이(π) transition에 의한 것으로 설명할 수 있다. 또한 흡수 스펙트럼의 경우, 가시광(visible)과 적외선(IR) 영역에서 넓은 형태를 볼 수 있는데, 이는 자유 전하 캐리어(free charge carrier) 또는 미드갭 상태(midgap state)(polaron 또는 bipolaron)의 여기(excitation)에 의한 것으로 해석할 수 있다.

2.5 전기적 특성

현재까지도 PEDOT:PSS의 전기전도도를 높이기 위해 다양한 용매 및 산(acid) 도핑을 통한 방법과 PSS 제거를 통한 방법 등 많은 연구들이 진행되고 있다. 표 1은 다양한 첨가제에 의한 PEDOT:PSS 필름의 전기전도도 영향을 비교한 것이다. 이를 통해 첨가제의 종류에 따라 전기전도도 변화는 크게 달라질 수 있다는 것을 알 수 있다.

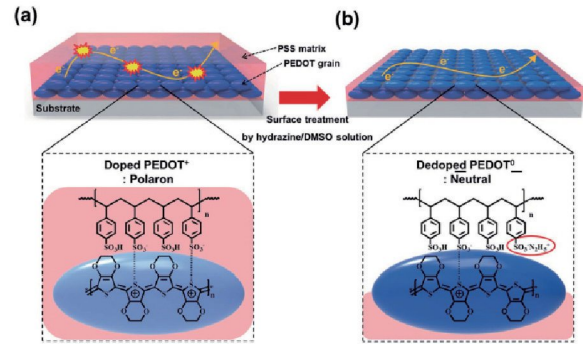


그림 3. PEDOT:PSS 박막의 도핑 및 디도핑을 이용한 열전 소자 응용.

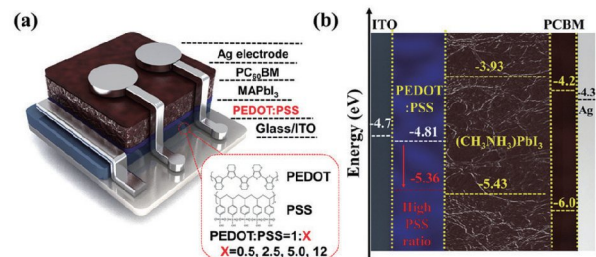


그림 4. 유기태양전지 내 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 응용.

2.6 에너지하베스팅 응용 연구

에너지 하베스팅(energy harvesting)이란 태양과 바람과 같은 주변의 환경에너지를 이용하여 에너지를 얻는 기술을 말하는 것으로, 태양전지, 열전소자, 압전 소자 등의 다양한 종류가 있다. 이 중 본문에서는 태양전지와 열전소자에 대해서만 간략히 소개하고자 한다.

2.6.1 열전소자(Thermoelectric)

열전소자란 열에너지를 전기에너지로 바꾸는 기능을 하는 소자를 말한다. 전도성고분자를 이용한 유기 열전소자의 응용에 있어서, 전기전도도와 제백계수(Seebeck coefficient)를 조절하는 과정은 필수적이다. 따라서 대표적인 PEDOT:PSS를 이용한 열전소자 응용은 그림 3에서 보는 바와 같이 화학적으로 산화제 및 환원제를 이용하여 제백계수와 전도도를 조절함으로써 최적의 ZT(figure of merit)를 찾는 것이다.¹³

2.6.2 태양전지(Photovoltaic)

태양전지란 태양에너지를 전기로 바꾸는 소자를 말하는 것으로, 유기 태양전지는 기존의 무기물 기반 태양전지에 비해 유연성, 대면적화 가능성, 저가 공정의 도입 가능성 등의 장점이 있다. 이러한 유기 태양전지에는 오래전부터 PEDOT:PSS가 정공수송층으로 사용되어 왔다. 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS는 전기전도도 특성과는 별개로 일함수(work function)와 관련된 것으로, 그림 4에서 보는 바와 같이 PEDOT과 PSS의 비율 조절¹⁴이나 대표적으로 Nafion과 같

은 fluoro 계열의 첨가제를 이용한 연구를 예로 들 수 있다. 이와 더불어 PEDOT:PSS의 전기적 특성을 더 향상시켜 투명전극으로 사용되는 ITO를 대체하기 위한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다.

3. 결론

지금까지 PEDOT:PSS의 다양한 특성에 대해 간략하게 알아보았다. 유기 전자 소자에서 다방면으로 사용되는 PEDOT:PSS는 전기적 물성 뿐만 아니라, 광학적 특성 및 수분 흡수성 등의 다양한 특성을 제어할 수 있는 기술을 통해 여러 분야에 응용가능성을 넓힐 수 있다. 이에 향후 PEDOT:PSS의 여러가지 특성 조절 및 이를 이용한 응용 연구가 더욱 가속화될 것으로 전망된다.

참고문헌

1. F. Jonas and W. Krafft, EP 440957(Bayer AG), Prior: December 20 (1990).
2. F. Jonas, A. Karbach, B. Muys, E. van Thillo, R. Wehrmann, A. Elschner, and R. Dujardin, EP 686662(Bayer AG), Prior: May 6, (1994).
3. Manufacturer: H.C.Stack Clevios GmbH, Leverkusen, Germany, www.clevios.com.
4. B. D. Martin, N. Nikolov, S. K. Pollack, A. Sapragin, R. Shashidhar, F. Ahang, and P. A. Heiney, *Synth. Met.*, **45**, 8443 (2004).
5. J. Quyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, *Polymer*, **45**, 187 (2004).
6. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, *Synth. Met.*, **126**, 311 (2002).
7. X. Cripin, F. L. E. Jakobsson, A. Cripspin, P. C. M. Grim, P. A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W. R. Salaneck, and M. Berggren, *Chem Mater*, **18**, 4354(2006).
8. J. Quyang, C. -W. Chu, F.-C. Chen, Q. Xu, and Y. Yang., *Adv Funct Mater*, **15**, 203 (2005).
9. S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, M. M. De Kok, and S. Schrader, *Chem Phys Lett*, **394**, 339 (2004).
10. M. Satoshi, Y. Kazuyoshi N. Hiromichi A. Toshika, and N. Mitsuaki, JP204704(Shin Etsu Polymer Co. Ltd) (2007).
11. F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, *Synth. Met.*, **135**, 115 (2003).
12. H. Yasushi, M. Yasushi, Y. Kazyoshi, N. Hiromichi, and A. Toshika, JP 328276 (2006).
13. S. H. Lee, H. Park, S. Kim, W. Son, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7288 (2014).
14. W. Kim and S. Kim, S. U. Chai, M. S. Jung, J. K. Nam, J. H. Kim, and J.H. Park, *Nanoscale*, **9**, 12677 (2017).