

# 전도성 P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS 복합재료의 제조와 특성연구

박장혁, 박연흡\*, 이영관\*\*, 손용근\*\*\*

효성생활산업, 성균관대학교 섬유공학과\*, 화학공학과\*\*, 화학과\*\*\*

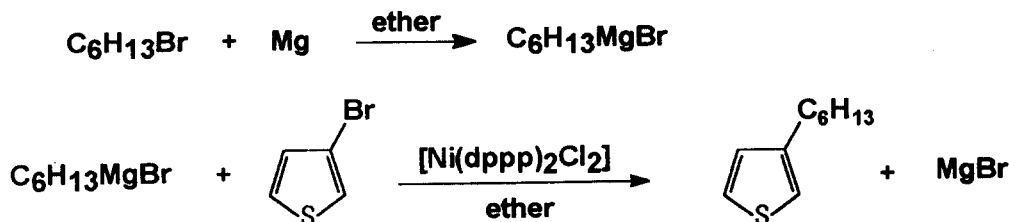
## 1. 서 론

고분자 재료는 경량성, 가공성, 강도 등의 장점으로 일상생활에서뿐만 아니라 특수 분야에 이미 널리 사용되고 있다. 고분자의 특징 중에서 금속 재료와 구분되는 가장 큰 것은 전기를 통하지 않는 것이다. 그러나 1964년 W. A. Little에 의해 공액이중결합 구조를 가진 화합물은 기존의 고분자와는 달리 상당한 정도의 전기를 흐르게 할 수 있다는 내용<sup>1)</sup>이 보고되면서부터 기존의 고분자와는 달리 전기를 통하는 이른바 전도성 고분자에 대한 관심이 매우 높아지게 되었다. 또한 이들 물질들에 대한 연구와 더불어 방전 소재, 미세 가공용 도선 소재, 플라스틱 축전지와 같은 전지 분야, p-n junction, 비선형 광학 소자, 태양 전지, 스마트 윈도우, 센서, EMI차폐제, display device 등에의 응용가능성에 대한 연구도 진행되고 있다. 전도성 고분자는 전기적 성질은 우수하지만, 기존의 고분자에서 기대되는 성형 가공성, 유연성, 용해성 등의 물리적 성질이 취약하여 실제 응용에 제한을 받고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 단량체를 개질하거나 용해성이 있는 전구체를 이용하는 방법<sup>2,3)</sup>, 기계적 성질이 우수한 범용성 고분자와의 복합체를 만드는 방법<sup>4,5)</sup> 등의 연구가 보고되었다.

본 연구에서는 위에서 언급된 난가공성 및 대기중 불안정성과 같은 문제점들을 해결하고자 대기중에서 안정하지만 가공성이 없는 polythiophene에 측쇄로 hexyl기를 도입시켜 용해성을 부여한 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)을 화학적인 방법으로 제조하였고, 기존의 음이온 도핑과는 달리 산화·환원시 도판트로 Li 양이온이 삽입/이탈될 수 있도록 Li<sup>+</sup>-sulfonated polystyrene (Li<sup>+</sup>-SPS)와 복합체를 제조하였다. 이 복합체는 내부에 Li<sup>+</sup>SO<sub>3</sub>기가 있어서 전해질 용액상에서 전기화학적으로 산화·환원시킬 경우 복합체가 안정된 상태인 중성을 유지하기 위해 Li<sup>+</sup>이온이 용액상으로 빠져나오거나 복합체 안으로 들어가게 될 것이다. 또한 산화되었을 시 P3HT의 주쇄와 SO<sub>3</sub>기가 정전기적인 상호작용에 의한 기계적 물성의 향상도 기대할 수 있다.

## 2. 실험

### 2.1 3-hexylthiophene의 합성



P3HT의 단량체인 3-hexylthiophene을 합성하기 위하여 diethylether와 1-bromohexane과 마그네슘을 반응시켜 1-hexylmagnesium bromide를 합성하고, 이 1-hexylmagnesium bromide와 3-bromothiophene을 니켈 촉매를 사용하여 3-hexylthiophene을 합성하였다.

## 2.2 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)의 합성

Chloroform 용매상에서 산화제인 FeCl<sub>3</sub>를 이용하여 3-hexylthiophene을 oxidative-coupling 방법으로 반응시켜 P3HT를 합성하였다.



## 2.3 P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS 복합체의 제조

Li<sup>+</sup>-SPS의 리튬염 술포산의 치환율은 몰비로 10%이므로 기본단위 10개당 1개의 리튬염 술포산이 있다. P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS 복합체의 경우 P3HT의 단량체 몰비에 리튬염 술포산의 비율이 10, 15, 20, 25, 30%에 해당되는 양의 Li<sup>+</sup>-SPS를 THF에 함께 넣어 교반시켜 녹였다. 이때의 농도는 5wt.%로 하였다.

## 2.4 분광학적 분석

단량체와 고분자가 의도했던 대로 합성되었는지를 확인하기 위하여 출발 물질인 3-bromothiophene, 단량체인 3-hexylthiophene, 고분자인 P3HT에 대해 UNICAM사의 mattson 5000 FT-IR 분광기를 사용하여 2cm<sup>-1</sup>의 분해능(resolution)으로 32회 scan하여 IR 스펙트럼을 얻었다.

## 2.5 전기 화학적 측정

BAS사의 BAS 100W 전압 조절기(potentiostat)를 사용하였으며 이를 컴퓨터와 연결하여 제어하였다.

전해질로는 lithium perchlorate(LiClO<sub>4</sub>)와 tetrabutylammoniumperchlorate (TBAPC), tetraethylammonium perchlorate(TEAPC), tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB), tetraethylammoniumtetrafluoroborate(TEATFB), tetraethylammonium p-toluene sulfonate(TEA p-TS)를 사용하였고 전해질 용매로는 acetonitrile를 사용하였다. 작업전극으로는 Pt(platinum)전극(0.11cm<sup>2</sup>)을 사용하였으며 기준전극으로는 Ag/Ag<sup>+</sup>(0.01M AgNO<sub>3</sub>), 상대전극으로는 Pt wire를 이용하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 P3HT 합성의 확인

Fig. 1의 (a)스펙트럼에서는  $3106\text{cm}^{-1}$ 에서의 aromatic C-H stretching vibration과  $585\text{cm}^{-1}$ 에서의 C-Br stretching vibration peak를 확인할 수 있는데, 이것을 1-hexylmagnesium bromide와 반응시킨 (b)의 스펙트럼에서는  $2956, 2925, 2857\text{cm}^{-1}$ 의 aliphatic C-H stretching vibration peak이 관찰되고  $585\text{cm}^{-1}$ 의 C-Br에 의한 peak는 사라지므로 단량체인 3-hexylthiophene이 합성되었음을 확인할 수 있었다. (c)는 P3HT의 FT-IR로  $819\text{cm}^{-1}$ 의 peak는 2번, 3번, 5번 탄소 세개가 모두 치환되어 있는 thiophene ring의 C-H out of plane 진동에 의한 흡수 peak가 나타남을 확인할 수 있다.

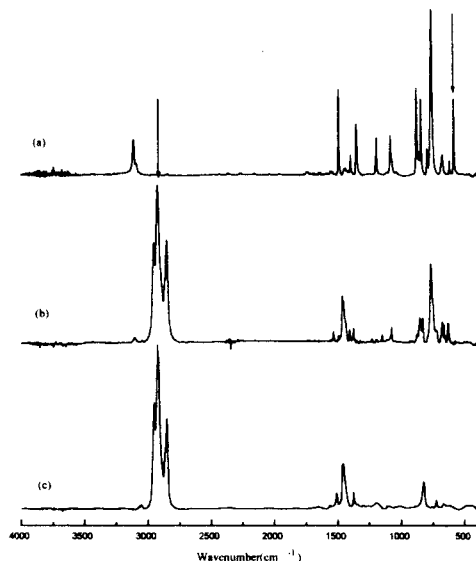


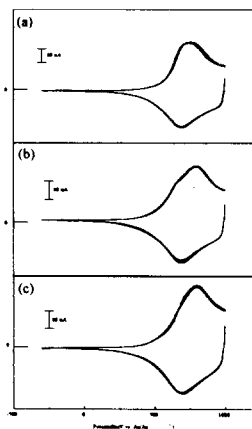
Fig.1 FT-IR spectra of (a)3-bromothiophene, (b)3-hexylthiophene, (c)poly(3-hexylthiophene).

### 3.2 P3HT의 전기화학적 특성

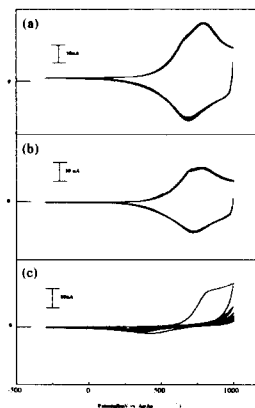
Fig. 2와 Fig. 3은 물질의 전해질 의존도를 알아보기 위해 각기 다른 전해질을 사용하여 0.1M acetonitrile용액에서 전위 주사 속도를  $30\text{mV/s}$ 로 했을 때 P3HT의 CV를 비교한 것이다. Fig. 2는 전해질의 음이온이 동일하고 양이온의 크기가 다른 LiPC, TEAPC, TBAPC를 사용하였을 경우 산화·환원이  $700\text{mV}$ 에서  $800\text{mV}$ 사이에서 가역적으로 잘 일어남을 확인할 수 있다. 세가지 전해질에서의 전기화학 거동이 유사하게 나타나는 것으로 보아 이들의 도핑작용이 음이온에 의한 것임을 알 수 있다. Fig. 3은 양이온이 동일하고 음이온의 크기가 다른 전해질들을 사용하여 얻은 P3HT의 CV를 비교한 것이다.

### 3.3 P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS 복합체의 전기화학적 특성

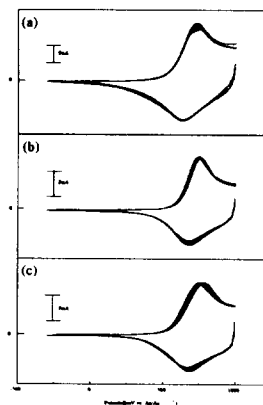
Fig. 4는 P3HT에 대해 술폰산기의 비율이 단량체의 몰비로 25%가 되도록 제조한 P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS 복합체를 음이온이 동일하고 양이온의 크기가 다른 전해질 용액에서 농도 0.1M, 전위 주사 속도를  $30\text{mV/s}$ 로 하여 CV를 관찰한 결과이다. 전체적으로 P3HT의 경우



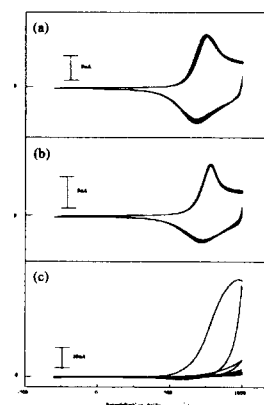
**Fig.2.** Cyclic voltammograms of P3HT on Pt electrode in acetonitrile of (a)0.1M LiPC, (b)0.1M TEAPC, (c)0.1M TBAPC.



**Fig.3.** Cyclic voltammograms of P3HT on Pt electrode in acetonitrile of (a)0.1M TEAPC, (b)0.1M TEATFB, (c)0.1M TEA p-TS.



**Fig.4.** Cyclic voltammograms of P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS(25%) on Pt electrode in acetonitrile of (a)0.1M LiPC, (b)0.1M TEAPC, (c)0.1M TBAPC.



**Fig.5.** Cyclic voltammograms of P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS(25%) on Pt electrode in acetonitrile of (a)0.1M TEAPC, (b)0.1M TEATFB, (c)0.1M TEA p-TS.

보다  $\Delta E_p$ 값이 크게 나타나는 것으로 보이는데 이는 복합체 형성시 전도도 문제로 인하여 더욱 높은 과전위가 필요하기 때문인 것으로 사료된다. 앞에서 살펴본 바와 같이 P3HT의 경우는 음이온이 동일하고 양이온의 크기가 다른 전해질에서 산화 피크의 이동이 없이 모두 가역적인 산화·환원 거동을 보인다. P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS 복합체는 LiPC의 경우는 피크의 이동 없이 가역적인 산화·환원 거동을 보이는데 반해 TEAPC와 TBAPC의 경우는 산화 피크가 우측으로 점점 이동하는 현상이 관찰된다. 이는 양이온이 도판트로 참여함을 암시하며 Li<sup>+</sup>이온에 비해 tetrabutylammonium과 tetraethylammonium이온이 대단히 크므로 산화·환원시 overpotential이 크게 필요한 것으로 보인다. 산화시 피크전위의 이동이 환원경우보다 뚜렷한 이유는 회합된 경우에 양이온을 용액상으로 배출하는 것이 이완된 상태에서 용액상에 있는 양이온을 받아들이는 것보다 더욱 어렵기때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS에 대해 양이온은 동일하고 음이온의 크기가 다른 전해질에서 농도 0.1M, 전위 주사 속도를 30mV/s로 하였을 때의 CV 거동을 나타낸 것이다. 양이온에 의한 도핑이 일어나게 되면 3가지 전해질이 비슷한 거동을 나타낼 것으로 예상하였으나 TEA p-TS의 경우 거의 반응이 일어나지 않았다. 이는 산화·환원 반응시 P3HT가 산화되는 양과 Li<sup>+</sup>-SPS의 술폰산기와의 균형이 맞지 않으면 부족한 전하의 균형을 맞추기 위해 용액상의 양이온의 확산과 동시에 음이온이 필름 내부로 확산되어 도판트로 작용하는 것으로 생각되며 음이온의 크기가 큰 p-TS의 경우 이러한 음이온이 필름 내부에서 가역적으로 필름 밖으로 배출되지 못하기 때문에 이와 같은 거동을 보이는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

산화중합 방법을 사용하여 합성한 P3HT는 FT-IR스펙트럼에 의해 부반응이나 불순물이 없이 합성되었음을 확인하였다. P3HT의 산화·환원은 acetonitrile 용액에서 LiPC, TBAPC, TEAPC, TEATFB를 사용하였을 때 Ag/Ag<sup>+</sup>에 대해 가역적인 산화·환원 곡선을 얻었으며, 전위 주사 속도를 변화시켰을 때  $I_p$ 값과 속도의 제곱근이 비례하는 가역적인 산화·환원 반응을 하였다.

P3HT/Li<sup>+</sup>-SPS복합체를 전해질의 종류를 변화시키면서 CV 거동을 관찰한 결과 양이온에 의한 도핑이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. W. A. Little, *Phys. A*, **314**, 1416(1964).
2. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., chem. Commun.*, 873(1986).
3. K. Y. Jen, G. G. Miller, and R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1346(1986).
4. M. Morita, I. Hashida, and M. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1639(1988).
5. X. Bi and Q. Pei, *Synth. Met.*, **22**, 145(1987).